NNT: 2016SACLX078

Thèse de Doctorat

de

L'Universite Paris-Saclay

preparee a

L'Ecole Polytechnique

Ecole Doctorale n° 573

Interfaces: approches interdisciplinaires / fondements, applications et innovation

Spécialité de doctorat: Physique

Par

Lucie Sabaut

Cathode commutable à nanotubes de carbone pour les tubes à rayons X

Thèse soutenue à Palaiseau, le 24 novembre 2016, devant le jury composé de:

M. Daniel Bouchier,	IEF, Université Paris Sud	Président
M. Thomas Ernst,	CEA-LETI, Grenoble	Rapporteur
M. Stephen Purcell,	ILM, Université de Lyon	Rapporteur
Mme. Valérie Kaftandjian,	LVA, INSA Lyon	Examinateur
M. Jean-Luc Maurice,	LPICM, Ecole Polytechnique	Directeur de thèse
M. Pascal Ponard,	TED, Thonon	Co-Directeur de thèse
M. Jean-Paul Mazellier,	TRT, Palaiseau	Encadrant

Remerciements

La page des remerciements est sans nul doute l'une des plus difficiles à écrire puisqu'elle annonce la fin d'une magnifique aventure de trois ans au sein de deux merveilleuses équipes de Thales, le groupe Nanocarb à TRT et le groupe des tubes RX de TED. Ce n'est donc pas sans une pointe de tristesse que j'écris ces lignes, et que je remercie chaleureusement Pascal Ponard, Michel Caplot, Pierre Legagneux et Jean-Paul Mazellier, de m'avoir fait confiance pour contribuer à ce projet ambitieux, prémices d'une révolution technologique j'en suis certaine.

Je remercie également mon directeur de thèse Jean-Luc Maurice du LPICM, qui, bien que loin de mon travail quotidien, a toujours su faire preuve d'intérêt à mon égard. Je remercie également Pere Roca ainsi qu'Arnaud Brignon et Daniel Dolfi pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire ou groupe respectifs.

Qu'est-ce qu'il s'en est passé des choses durant ces 3 ans ! Des moments de désespoir avec des équipements en panne, des nanotubes têtus, des claquages électriques et autres pétages de fusible et tirs laser (intentionnels ceux-là)... mais heureusement vite effacés par la joie de voir ces "bébés cathodes" enfin isolés après des heures, que dis-je, des jours de chouchoutage ! et qui finissent par récompenser nos efforts en démontrant des rapports On/Off inespérés à TRT, conclus en beauté par des simili tomographies et contrôles de dose à Thonon. Bref, ça valait le coup !

Je tiens d'ailleurs à remercier les équipes de TED Thonon-Les-Bains, qui m'ont accueillie avec enthousiaste lors de mes visites, et plus particulièrement Pascal, Grégory, Christophe et Nicolas, sans qui ce travail se serait arrêté à de simples courbes I-V en couleur, alors qu'un bon contraste noir et blanc en sortie de tube est parfois beaucoup plus excitant. Merci aussi à Bernadette, qui a su gérer mes missions à distance avec une efficacité redoutable.

Evidemment, l'intégration des cathodes à Thonon n'aurait pas été possible sans le travail crucial de fabrication des plaques à Palaiseau. Je remercie donc Stéphane pour son travail fastidieux en salle blanche, qui nous aura parfois étonné il faut l'avouer ! Un grand merci également à Dominique Carisetti, qui en plus de m'avoir fourni les outils déterminants dans ce travail, a toujours été d'une bienveillance sans égal. Je regrette de ne pas avoir su trouver l'occasion de jouer un ou deux morceaux de rock à faire vibrer les murs de TRT ensemble. J'en profite pour remercier Claude Prevot, que j'ai connu lors de mes nombreuses journées de réparations laser, et dont la gentillesse m'a profondément touchée. Sans oublier notre chère Christine bien sûr.

Je suis également reconnaissante à Christian Lucas pour m'avoir accordé son attention et sa confiance, et nous avoir fourni des montages de haute qualité tout en nous faisant pâlir d'envie en nous racontant ses voyages aux quatre coins du monde.

Arrive le tour de Nanocarb, Sana la seule autre présence féminine dans ce monde de testostérone, Florian notre rayon de soleil à l'immuable sourire, Pierre-Louis à qui je souhaite bien du courage pour la suite, Alberto notre italien qui n'aime pas le foot mais pour qui "la pasta" est sacrée, Laurent le bricolo rigolo et Pierre. J'ai vécu de vrais moments de détente et de rigolade en votre compagnie, en attendant le bus pour la cantine, autour d'un repas, d'un café, d'un molki ou d'un baby-foot. Ajoutons Colin à la liste (même s'il ne fait pas partie de l'équipe à proprement parler) avec qui cela toujours été un plaisir de discuter ou de boire des bières. Une pensée, bien sûr, pour ceux qui ne sont passés furtivement que quelques mois, mais qui n'en ont pas moins marqué nos esprits tant par leur bonne humeur et leur jovialité débordante que par leurs habitudes culinaires surprenantes : Robin, Florian R., les bretons Pauline et Hugo, Julie et Julien dont l'aide a été précieuse sur la technologie nanodiamant.

Last but not least, le meilleur pour la fin, la crème de la crème, mes co-bureaux Jean-Paul et Sylvain. Je ne trouve pas les mots pour exprimer l'immensité de ma reconnaissance pour tous les moments partagés ensemble. Entre les chansons improbables, les blagues douteuses mais tellement drôles, les cinq paniers de basket à la suite de Jean-Paul (étant la seule témoin, je me devais de marquer ce record à l'encre indélébile ici), les matchs de badminton (qui a parlé de raclées ?), les prises de ninja, la course à pied... ah non c'est vrai que j'y ai échappé ! j'ai vraiment pris plaisir à venir tous les matins au bureau, décoré par Jean-Paul à base de posters geek sensationnels (ouf on a échappé aux films de requins !), de sorte qu'on s'y sentait presque comme à la maison. Grâce à vous, les déceptions et les petites baisses de moral ont vite été reléguées au placard au profit d'une nouvelle énergie revitalisante. Un très grand merci !

Enfin, une thèse demande un engagement personnel intense au travail certes, mais elle peut être encore plus éprouvante pour les autres qui nous supportent une fois rentré chez soi. Pour tout cela, à mes parents, à ma sœurette, à mon partenaire de bad préféré, merci.

Table des matières

Remerciements i

Introduction 1

1 Les sources électroniques pour les tubes à rayons X 3
- 1.1 Les tubes à rayons X . . . 4
  - 1.1.1 Spécifications . . . 5
  - 1.1.2 Evolution technologique . . . 7
- 1.2 Vers des tubes RX à cathodes froides . . . 9
  - 1.2.1 Les cathodes thermoïoniques . . . 10
  - 1.2.2 Les cathodes froides . . . 11
- 1.3 Les cathodes à émission de champ . . . 13
  - 1.3.1 Les bases de la théorie de l'émission de champ . . . 13
  - 1.3.2 Autres propriétés . . . 15
  - 1.3.3 L'effet de pointe . . . 17
  - 1.3.4 Les cathodes à pointes dites cathodes Spindt . . . 19
  - 1.3.5 Les cathodes à nanofils et assimilés . . . 24
- 1.4 Les cathodes à nanotubes de carbone . . . 25
  - 1.4.1 Les nanotubes de carbone . . . 25
  - 1.4.2 Méthodes de fabrication des nanotubes de carbone . . . 26
    - 1.4.2.1 Les techniques à haute température . . . 27
    - 1.4.2.2 Les techniques à moyenne température . . . 27
  - 1.4.3 Des nanotubes aux cathodes à émission de champ . . . 29
  - 1.4.4 Résumé de la cathode idéale . . . 32
- 1.5 Intérêt de la triode pour les tubes à rayons X . . . 33
  - 1.5.1 Grille externalisée . . . 33
  - 1.5.2 Grille de type Spindt . . . 35
  - 1.5.3 Grille planaire . . . 35
- 1.6 Conclusions et proposition d'une nouvelle structure de cathode à grille . 39

2 Modélisation des cathodes à grille 43
- 2.1 Modélisation analytique de la cathode à grille planaire . . . 43
  - 2.1.1 Calcul du champ local dans un système multi-électrodes . . . 44
    - 2.1.1.1 Modèle de la sphère flottante . . . 44
    - 2.1.1.2 Cas d'un nanotube . . . 46
  - 2.1.2 Modélisation des électrodes surfaciques . . . 49
  - 2.1.3 Modélisation de la triode planaire à CNT . . . 53

2.2 Simulations électrostatiques de la cathode à grille 54
2.2.1 Validation du modèle 54
2.2.2 Influence du désalignement 57
2.3 Effet de la modulation en émission de champ 59
2.3.1 Emission d'une population uniforme idéale 59
2.3.2 Emission d'une population réelle non uniforme 61
2.3.2.1 Effet de la distribution de géométrie sur le courant d'émission d'une cathode 62
2.3.2.2 Effet de la distribution de géométrie sur la modulation 65
2.4 Optimisation du design 72
2.4.1 Influence de l'isolant 72
2.4.1.1 Cas de l'isolation volumique ou structure de grille enterrée 72
2.4.1.2 Cas de l'isolation mixte ou structure à micro-via 74
2.4.1.3 Effet de charge dans l'isolant 75
2.4.2 Ecrantage des électrodes 80
2.5 Etude des trajectoires 81
2.5.1 Equations du mouvement 82
2.5.2 Simulations des trajectoires 84
2.5.2.1 Paramètres de simulation 84
2.5.2.2 Validation des modèles 85
2.5.2.3 Influence du champ extérieur 85
2.5.2.4 Influence de la polarisation 87
2.5.2.5 Influence de la taille d'électrode 88
2.5.3 Vers des nanotubes courts et fins 90
2.5.4 Focalisation magnétique 91
2.6 Principaux résultats de modélisation 94

3 Fabrication des cathodes commutables **97**
3.1 Fabrication des substrats 97
3.1.1 Substrat intégrant les micro-vias 97
3.1.2 Structuration surfacique 100
3.2 Croissance de nanotubes sur les cathodes à grille 104
3.2.1 Le réacteur PECVD 105
3.2.2 Processus de croissance spécifique aux cathodes à grille 105
3.2.3 Remarques générales sur le design des cathodes à grille 107
3.2.4 Cas des réseaux denses 110
3.3 Recuit des nanotubes 113
3.4 Isolation électrique 116
3.4.1 Retrait des fusibles 117
3.4.2 Isolation post-retrait du fusible 118
3.4.2.1 Méthodes d'analyse de défaillance 119
3.4.2.2 Thermographie infrarouge 122
3.4.2.3 Méthodes de réparation des défauts 128
3.4.2.4 Résumé des résultats de détection/correction 132
3.5 Principaux résultats de fabrication et de croissance 136

4 Caractérisation en émission de champ des cathodes à grille à micro-vias 137
4.1 Principe d'une mesure en émission de champ . . . 137
4.1.1 Introduction aux bancs de caractérisation d'émission de champ . 137
4.1.2 Traitement des courbes *I-V* . . . 139
4.2 Mesure individuelle d'émetteurs . . . 140
4.2.1 Présentation du SAFEM . . . 140
4.2.2 Détermination des paramètres SAFEM . . . 142
4.2.3 Propriétés d'émission intrinsèques au nanotube . . . 143
4.2.4 Modulation de l'émission d'un nanotube . . . 145
4.3 Mesure collective d'émetteurs . . . 149
4.3.1 Présentation du montage . . . 149
4.3.2 Caractérisation des cathodes sans polarisation . . . 150
4.3.3 Caractérisation de la modulation de courant . . . 154
4.4 Stabilité et régulation . . . 161
4.4.1 Mesures de vieillissement . . . 162
4.4.2 L'hystérésis dans les courbes *I-V* . . . 165
4.4.3 Influence de l'environnement d'émission . . . 168
4.4.3.1 Influence de la température . . . 169
4.4.3.2 Influence des gaz . . . 171
4.4.4 Régulation du courant . . . 173
4.4.4.1 Principe de la régulation . . . 174
4.4.4.2 Régulation sous variations de paramètres extérieurs . . . 176
4.4.5 Influence du régime de fonctionnement sur la stabilité . . . 179
4.4.6 Conclusion et principaux résultats de stabilité . . . 181
4.5 Intégration en tube RX . . . 182
4.5.1 Présentation du tube RX . . . 182
4.5.2 Système de commande de la grille . . . 183
4.5.3 Mesures d'émission en tube RX . . . 186
4.6 Résultats fondamentaux d'émission . . . 190

5 Cathodes à grille enterrée 191
5.1 Fabrication et caractérisation des cathodes à grille enterrée . . . 191
5.1.1 Intérêt de la grille enterrée . . . 192
5.1.2 Préparation des cathodes . . . 193
5.1.2.1 Fabrication des électrodes . . . 193
5.1.2.2 Isolation des cathodes à grille enterrée . . . 194
5.1.2.3 Résumé de la fabrication des cathodes à grille enterrée 199
5.1.3 Caractérisation en émission de champ sous polarisation . . . 199
5.1.3.1 Modulation . . . 199
5.1.3.2 Comportement hystérétique de l'émission . . . 200
5.1.3.3 Régulation du courant . . . 204
5.1.4 Résumé des performances . . . 204
5.2 Des nanodiamants pour des nanotubes courts et fins . . . 205
5.2.1 Synthèse des nanodiamants . . . 206
5.2.2 Dépôt des nanodiamants . . . 208
5.2.3 Gravure et nettoyage des nanodiamants . . . 210

5.2.4 Croissance de nanotubes courts et fins . . . 213
5.3 Intégration sur des cathodes à grille enterrée . . . 214
5.3.1 Fabrication et croissance . . . 214
5.3.2 Caractérisation de l'émission de champ . . . 215
5.4 Résultats du chapitre . . . 216

6 Conclusion et perspectives 219
6.1 Conclusion . . . 219
6.2 Pour aller plus loin . . . 221

A L'émission de champ 223
A.1 Loi de Fowler-Nordheim . . . 223
A.2 Distribution en énergie . . . 227
A.2.1 Calcul de la distribution en énergie . . . 227
A.2.2 Propriétés électroniques . . . 228

B La charge dans les isolants 231
B.1 Comment se forme la charge dans les isolants ? . . . 231
B.1.1 Injection de charges . . . 231
B.1.2 Propagation des charges . . . 233
B.1.3 Cas de la silice . . . 234
B.1.4 Application aux cathodes à grille . . . 235
B.2 Quelles sont les conséquences de l'accumulation de charges et comment l'éviter ? . . . 235
B.2.1 Claquage de la structure . . . 235
B.2.2 Ecrantage électrostatique . . . 236
B.2.3 Comment éviter l'accumulation de charges ? . . . 237
B.2.4 Application aux cathodes à grille . . . 237

C Croissance PECVD des nanotubes de carbone 239
C.1 Rôle des différentes couches et choix des matériaux . . . 239
C.1.1 Le catalyseur . . . 240
C.1.2 La barrière de diffusion . . . 241
C.2 Mécanismes de croissance et influence des différents paramètres . . . 244
C.2.1 La mise en forme du catalyseur . . . 244
C.2.2 La nucléation . . . 246
C.2.3 La croissance . . . 249

D Les parasites 257
D.1 Prévention des parasites (avant croissance) . . . 258
D.2 Traitement des parasites (après croissance) . . . 263
D.2.1 Destruction des parasites . . . 263
D.2.2 Inhibition de l'émission . . . 265

Bibliographie 267

Introduction

Dans le sillage des développements technologiques sur la miniaturisation et la volonté de rendre toujours mieux compte de la réalité, nous observons depuis une dizaine d'années la démocratisation de la tomographie 3D à rayons X, c'est-à-dire la reconstruction 3D, de la structure externe mais également interne des sujets d'étude, à partir de radiographies 2D. Ces systèmes d'imagerie sont des appareils volumineux et complexes qui en font des technologies coûteuses réservées à quelques acteurs privilégiés sur le marché. Afin d'adresser plus largement ce secteur, les fabricants de tubes à rayons X sont confrontés à de nouveaux défis, de taille, de vitesse, et de qualité qu'ils devront résoudre.

La génération des rayons X dans les tubes électroniques sous vide fait intervenir les très hautes tensions (jusqu'à plusieurs centaines de kilovolts) qui impliquent des précautions particulières au niveau des matériaux et des systèmes électroniques de contrôle. De plus, les électrons à l'origine des rayons X sont conventionnellement produits par effet thermoïonique. Ces sources d'électrons sont certes fiables et peuvent délivrer de forts courants, mais leur fonctionnement à haute température limite leur temps de réponse tout en imposant des fortes contraintes de dimensionnement sur les tubes. Les solutions choisies par les industriels devront donc, d'une part, simplifier les conditions d'opération du tube pour permettre sa miniaturisation. D'autre part, elles devront garantir une qualité de faisceau supérieure, notamment grâce à plus de flexibilité pour un meilleur contrôle.

Au confluant des connaissances du Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces sur les nanostructures, du savoir-faire de Thales Research & Technology pour la croissance industrielle de nanotubes de carbone pour l'émission de champ, et de l'expertise de Thales Electron Devices pour la fabrication des tubes électroniques, ce travail se concentre sur le renouvellement d'un élément spécifique du tube sous vide : la source d'électrons, aussi appelée cathode. Il s'inscrit dans une démarche de rupture technologique, en abandonnant la filière historique des cathodes thermoïoniques pour adopter celle des cathodes à émission de champ à nanotubes de carbone.

L'idée ici est de profiter de cette émission dite "froide" (car elles peuvent être mises en œuvre à température ambiante, contrairement aux sources thermoïoniques qui requièrent des températures de fonctionnement de 1000 °C typiquement), pour faciliter l'intégration des cathodes en tube compact et proposer de nouvelles fonctionnalités. En utilisant les nanotubes de carbone, reconnus comme des émetteurs prometteurs [1, 2],

l'objectif est multiple : réduire la taille de la zone émettrice pour atteindre des tailles de faisceau submicroniques, améliorer la qualité du faisceau, augmenter la robustesse de la cathode, simplifier les procédés de fabrication pour être compatible avec une industrialisation.

Un premier pas a été réalisé en ce sens par Thales, avec la démonstration de fortes densités de courant par des cathodes à nanotubes de carbone en tube électronique [3]. Dans la continuité de ces résultats, les développements menés dans ce travail visent à renforcer la valeur ajoutée des cathodes à nanotubes de carbone en les dotant d'une nouvelle fonctionnalité, la possibilité d'autoréguler ou de moduler le courant émis. Ces cathodes intelligentes seront alors elles-mêmes capables de réguler leur courant d'émission pour garantir une meilleure stabilité, voire à termes réguler la dose de rayons X émis. Offrant la possibilité de moduler le courant à basse tension, elles deviennent des sources à rayons X commutables, idéales pour une approche innovante de système multi-sources compact pour l'imagerie 3D.

Ce manuscrit s'articulera autour de cinq grands axes, qui traiteront des principales étapes de développement effectuées.

Le premier chapitre introduira les sources électroniques pour les tubes à rayons X. Il abordera notamment les contraintes que devront résoudre les nouvelles cathodes à émission de champ. Après avoir rappelé l'état de l'art des cathodes à nanotubes de carbone, nous présenterons la structure innovante de nos cathodes froides à grille intégrée et montrerons leur intérêt par rapport aux systèmes triodes existants.

Le deuxième chapitre traitera de la modélisation des cathodes à grille intégrée. Associés à des simulations, ces éléments théoriques nous permettront d'optimiser leurs dimensions caractéristiques pour les deux sous-catégories de cathodes, à micro-vias et à grille enterrée. Enfin, nous apporterons des considérations sur la modification des trajectoires électroniques dues à la structure de cathode à grille.

Le troisième chapitre retracera le procédé de fabrication d'une cathode à grille à micro-vias, depuis l'élaboration des substrats jusqu'à l'isolation des cathodes en passant par la croissance des nanotubes.

Le quatrième chapitre abordera la caractérisation en émission de champ des cathodes à micro-vias. Nous présenterons notamment les résultats de modulation de courant, l'utilisation des cathodes en régulation de courant et leur intégration en tube à rayons X.

Le cinquième chapitre élargira les études précédentes de fabrication et de caractérisation aux cathodes à grille enterrée. Ces structures alternatives aux cathodes à micro-vias nous serviront de support pour implémenter une nouvelles méthode de fabrication par dépôt de nanodiamants pour la croissance de nanotubes courts et fins.

Finalement, le dernier chapitre de conclusion rappellera les résultats marquants de ce travail. Il ouvrira sur des perspectives d'améliorations de la fabrication des cathodes et de la croissance des nanotubes.

Chapitre 1

Les sources électroniques pour les tubes à rayons X

Les rayons X désignent une catégorie particulière d'ondes du spectre électromagnétique, dans les hautes énergies, de la centaine d'électron-volt (eV) au MeV. De par leur faible longueur d'onde, entre 10^{-11} et 10^{-8}m, soit de l'ordre de grandeur de la taille des atomes, ils ont la propriété d'interagir avec le cœur de la matière. Ils sont donc utilisés dans divers techniques d'analyse, pour la caractériser à l'échelle micro, voire nanoscopique. Ils permettent par exemple d'identifier la nature chimique des éléments (spectrométrie photoélectronique X ou XPS, analyse dispersive en énergie ou EDX) ou de déterminer l'agencement cristallin (diffraction X, voir Figure 1.1.a). Toutefois, c'est le contexte même de leur découverte qui incarne le mieux l'application pour lesquels ils sont les plus connus : l'imagerie.

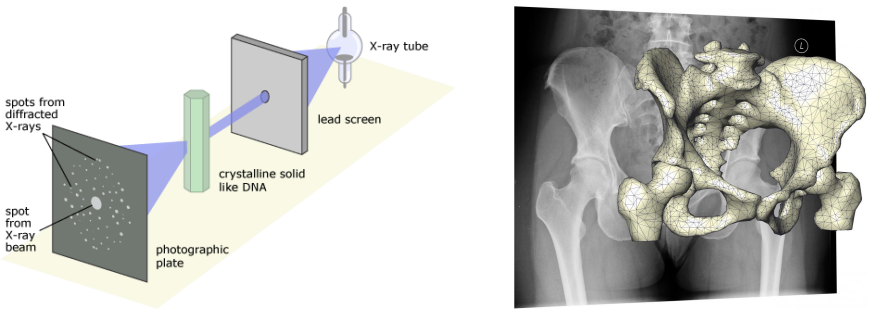


FIGURE 1.1: Exemples d'applications des rayons X : a) technique de diffraction à rayons X ; b) radiographie et reconstruction 3D de l'os du bassin.

En 1895, M. Röntgen travaillait sur le rayonnement cathodique des tubes électroniques, mis en évidence par Crookes quelques années plus tôt. A cette époque, M. Röntgen n'hésitait pas à mettre ses mains dans les entrailles de son téléviseur – littéralement – jusqu'au jour où il vit sa main apparaître à l'écran, ou plutôt, les os qui la composent. Cette découverte lui valut le prix Nobel de Physique, et marqua le début de l'imagerie par rayons X (RX).

Qu'il s'agisse du médical, du contrôle non destructif pour l'inspection des bagages ou le contrôle alimentaire, l'imagerie par rayons X envahit notre quotidien. La radiographie (image en deux dimensions) et la tomographie (reconstitution 3D d'un objet à partir de radiographies prises à différents angles de vue, Figure 1.1.b) sont des outils devenus banals.

Ce chapitre présente les évolutions technologiques des tubes à rayons X qui nous ont permis d'en arriver là aujourd'hui. L'attention sera portée plus particulièrement sur une partie du tube, la cathode. A partir du cahier des charges d'un tube à rayons X de nouvelle génération, nous verrons comment ce composant fondamental est contraint de se transformer, en passant de cathode thermoïonique à cathode à émission de champ. Nous exposerons les principales caractéristiques de ces cathodes froides et nous nous attarderons sur le cas des cathodes à nanotubes de carbone pour les tubes RX. Enfin, après avoir souligné les limites des dispositifs actuels, y compris les triodes, nous introduirons notre objet d'étude, la cathode à grille planaire à base de nanotubes de carbone.

1.1 Les tubes à rayons X

Un tube à rayons X se compose de deux électrodes, portées à la haute tension (de quelques dizaines à quelques centaines de kilovolts), dans une enceinte scellée sous vide (à une pression de 10^{-6} mbar). La cathode émet des électrons, accélérés par le fort champ électrique qui règne dans le tube, qui sont finalement collectés par l'anode. Lors de leur collision sur cette dernière, les électrons interagissent avec les atomes qui la compose pour générer des rayons X.

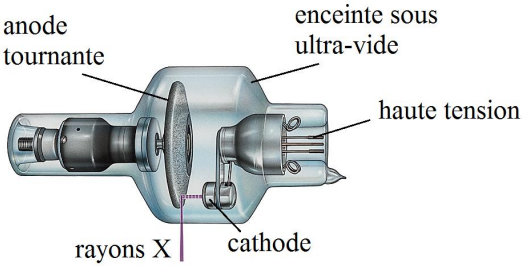


FIGURE 1.2: Schéma d'un tube à rayons X.

L'interaction du flux d'électrons avec l'anode provoque un échauffement non négligeable qui nécessite la conception spéciale d'un système de refroidissement de l'anode pour limiter sa dégradation et son efficacité de conversion. Une fois les rayons X générés, ils sortent du tube par une fenêtre, qui peut directement intégrer certains traitements du faisceau, tels que des filtres en énergie par exemple. Dans ce travail, nous nous concentrerons sur la partie cathode du tube RX et nous nous intéresserons à la réalisation de nouvelles sources électroniques.

1.1.1 Spécifications

Les spécifications de l'imagerie RX peuvent se résumer à deux points essentiels : la qualité de l'image formée et la dose absorbée par l'échantillon (en particulier pour le médical). Ces deux propriétés dépendent intrinsèquement des mêmes paramètres (tension, courant et temps d'exposition), souvent de manière opposée. Ainsi, augmenter la dose améliore la qualité de l'image mais peut être nocif pour le patient. Il revient généralement au technicien d'optimiser les paramètres de contrôle pour obtenir le meilleur compromis selon la situation (précautions sur la dose maximale à envoyer, type de tissu ou matériau à imager, épaisseur etc.).

Nous tentons ici de dresser un cahier des charges (non exhaustif) des spécifications requises aujourd'hui [4], du point de vue du constructeur du tube RX, en se focalisant sur l'émission, autrement dit, la partie cathode du tube :

- **la tension d'accélération du tube (ou kVp)** : elle détermine l'énergie cinétique des électrons frappant l'anode et par suite celle des photons en sortie du tube. Dans un tube RX conventionnel, le spectre des rayons X présente des raies d'intensités correspondant aux transitions électroniques des niveaux de cœur des atomes de la cible, sur un fond continu résultant du freinage des électrons dans la cible (Bremsstrahlung). Ainsi, le faisceau RX recouvre une large gamme d'énergie, dont la valeur maximale correspond à l'énergie du faisceau électronique incident (cas où l'électron cède toute son énergie cinétique). L'énergie moyenne détermine la qualité de l'image (contraste, puissance de pénétration). Elle est fixée par les besoins de l'application, selon la nature des tissus ou des matériaux à imager par exemple. Dans le secteur médical, les tensions d'accélération varient de 30 kV pour la mammographie à 150 kV pour les clichés pulmonaires. Elles peuvent atteindre les 300 kV dans le cadre de la radiothérapie oncologique. Dans l'industrie, pour le contrôle alimentaire ou le contrôle de qualité, la tension dépend de la densité du matériau à imager et peut monter jusqu'à 500 kV.

  Par ailleurs, le faisceau RX émis est toujours filtré, par des fenêtres en Cuivre ou Aluminium par exemple. En imagerie médicale, il s'agira essentiellement de filtrer les plus basses énergies qui irradieraient le patient inutilement car les photons seraient absorbés mais n'atteindraient pas le détecteur. On peut aussi filtrer les hautes énergies pour rendre le faisceau le plus monochromatique possible avec le *K-edge filtering* en mammographie, et en diffraction RX où seules les raies de la cible sont conservées.

- **l'intensité du courant émis** : la dose absorbée par le patient et celle reçue sur le détecteur, est proportionnelle au produit du courant et du temps d'exposition. Pour des soucis de flou cinétique (mouvement du patient, cadence d'observation sur une chaîne industrielle), il est préférable de minimiser le temps d'exposition. La conséquence directe est donc de fournir un courant électrique suffisamment important pour apporter la bonne dose. Pour de l'imagerie médicale, les courants

demandés peuvent varier entre 1-3 mA pour la fluoroscopie et de 50 mA à 1 A pour les autres applications.

- **une résolution spatiale** micro voire nanoscopique : les rayons X sont principalement utilisés comme outil de diagnostic et de traitement. La qualité des analyses effectuées dépend donc drastiquement du pouvoir de résolution permis par le faisceau, c'est à dire de la plus petite distance existante entre deux points voisins de l'échantillon qui permet toujours de les distinguer sur la radiographie. Dans un tube RX, cette propriété est intrinsèquement liée à la taille du spot électronique créé par la cathode sur l'anode, donc notamment à la taille de la cathode. La géométrie de l'anode permet de modifier la géométrie de la tache électronique (un faisceau rond sur une anode inclinée de quelques degrés donnera un spot elliptique) tandis qu'un système de lentilles magnétiques peut aider à la convergence du faisceau et diminuer sa taille.
- **une grande stabilité** : comme tout appareil de mesure, l'émission de rayons X et donc du flux électronique sur la cible, doit être stable dans le temps pour espérer faire une analyse quantitative pertinente. Les traitements médicaux peuvent durer plusieurs heures, de même que l'imagerie de contrôle dans l'industrie, qui fonctionne en continu pendant des jours.
- **une grande durée de vie** : la fabrication des tubes sous vide est délicate et nécessite un vrai savoir-faire. Une fois le tube monté et mis sous vide, il est définitivement scellé (à l'exception des tubes démontables utilisés comme banc de test par exemple) et ne pourra plus être ouvert pour changer des pièces défectueuses. Il faut donc s'assurer en amont que toutes les pièces insérées dans le tube fonctionnent parfaitement, et qu'elles dureront le plus longtemps possible puisqu'elles fixent la durée de vie du tube. Actuellement les tubes RX ont une durée de vie assurée d'une dizaine d'années.
- **la commutabilité** : l'apparition de la tomographie (imagerie 3D à partir de clichés 2D) a engendré un besoin fort de fonctionnement fréquentiel des tubes RX. Afin de limiter la dose absorbée par l'échantillon entre les différents clichés lorsque l'on prend une image sous un angle différent, le flux de rayons X doit être coupé entre chaque prise. Ceci peut être réalisé soit en pulsant la haute tension (ce qui pose des limitations techniques), soit en contrôlant l'émission directement à partir de la cathode.
- **la compacité** : les appareils d'imagerie X peuvent être extrêmement encombrants, en particulier à cause des hautes tensions utilisées qui nécessitent des isolations électriques et thermiques conséquentes. Il est pourtant nécessaire de réduire leur taille si l'on souhaite faire des sources RX portables, faciliter l'intégration des systèmes dans une chaîne de production, ou même améliorer la qualité des images en permettant un rapprochement entre le dispositif de source/détecteur et l'échantillon à observer.

– **simplicité et coût de fabrication** : le tube RX fabriqué est un appareil scientifique mais il n'en reste pas moins un produit commercial dont on cherche à réduire les coûts de fabrication.

Ces spécifications forment un cahier des charges assez exigeant. A titre de comparaison, les écrans plats à émission de champ (*Field Emission Display* ou FED) ne requièrent que de relativement faibles tension d'anode et densité de courant (10 kV et 10 μA.cm^{-2}) ; mais ils mettent en place de grands réseaux d'émetteurs pour commander des millions de pixels sur de longues périodes de temps et sous un vide médiocre.

1.1.2 Evolution technologique

Une large partie de ces besoins est d'ores et déjà satisfaite avec les technologies existantes. Néanmoins, pour se tourner vers de nouvelles perspectives d'applications et notamment développer l'utilisation de l'imagerie 3D, il est indispensable d'améliorer certaines caractéristiques telles que la commutabilité ou la compacité. Outre le secteur médical, de plus en plus de domaines sont intéressés par l'imagerie 3D à haute résolution, notamment pour le contrôle de qualité sur les chaînes de production (Figure 1.3). Aujourd'hui, deux verrous technologiques principaux s'opposent à sa démocratisation dans l'industrie : la lenteur de la reconstruction 3D (de l'ordre d'une minute) et une résolution insuffisante.

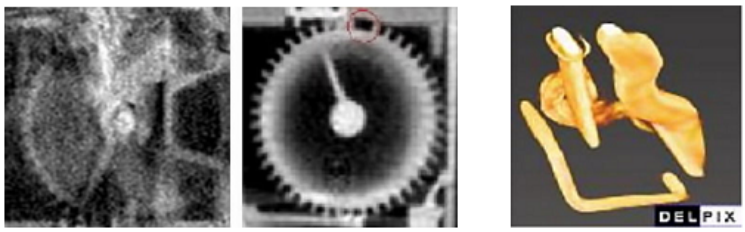


FIGURE 1.3: Exemple de nouvelle imagerie 3D dans l'industrie développé par le projet Delpix (rassemblant notamment Thales et Trixell). A gauche une image acquise en 3 secondes et reconstruite en 3D en 1 minute par les anciens systèmes. Au milieu une image acquise et reconstruite en 3 secondes par Delpix. A droite, exemple de reconstruction 3D d'une pièce industrielle par Delpix

Le problème de la vitesse de reconstruction peut bien sûr être résolu du point de vue *software*, en améliorant les algorithmes de reconstruction, mais aussi du côté *hardware*, en augmentant la fréquence de prise d'image, par exemple en améliorant la fréquence de commutation des sources électroniques. En ce qui concerne la résolution de l'image, elle peut être améliorée en rapprochant la source et le détecteur de l'objet. Ceci permet non seulement une plus petite tâche focale (le faisceau RX est divergent) mais aussi une diffusion des photons moins importante. Ceci nécessite donc de diminuer l'encombrement des systèmes. Pour des petites dimensions (contrôle alimentaire, petites pièces industrielles), il est possible de faire tourner l'objet sur lui-même en laissant la source et le détecteur fixes. En revanche, pour des pièces plus grandes (ailes d'avion, missiles

etc.) ou pour des patients (humains ou animaux), les équipements de tomographie commercialisés privilégient une rotation mécanique de l'ensemble source/détecteur autour de la cible. Le système d'imagerie peut donc vite s'avérer massif et encombrant.

Les appareils de tomographie ont déjà subi plusieurs évolutions majeures (Figure 1.4), notamment avec l'utilisation d'un faisceau non plus parallèle avec un détecteur unique, mais en éventail (*fan-beam*) ou en cône (*cone-beam*) avec une barrette de détecteurs (utilisé dans les structures de type C-arm par exemple, Figure 1.5). Les algorithmes

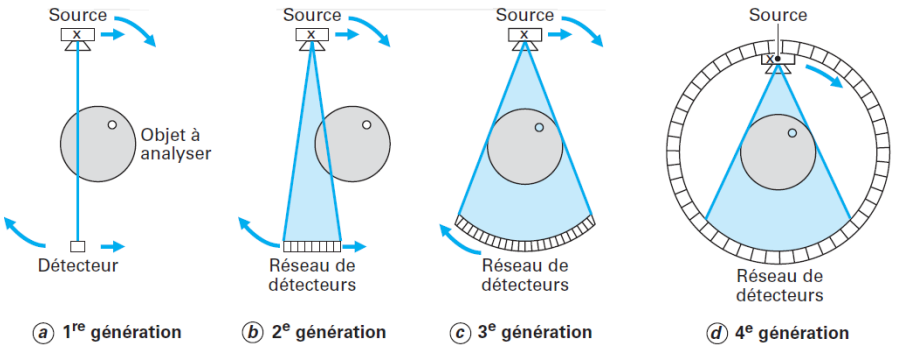


FIGURE 1.4: Les quatre première générations d'appareils de tomographie : a) faisceau parallèle, b) faisceau en éventail, c) faisceau en cône, d) système à détecteur fixe (tiré de [5]).

de reconstruction 3D en ont été complexifiés pour tenir compte de la contribution géométriquement différente de chaque détecteur. La nouvelle génération extrapole ce concept de barrette de détecteurs à un anneau entier, ce qui permet d'avoir simplement une source en rotation dans un anneau de détecteurs fixes (O-arm) contrairement aux précédents systèmes où à la fois la source, et le détecteur, tournaient en opposition.

Des systèmes fixes ou mobiles (sur roulettes) existent [6], mais quelle que soit la structure utilisée (arceau ou anneau), la rotation mécanique est complexe à réaliser avec précision et limitée en fréquence. Un CT-scan en anneau fixe peut peser jusqu'à 1 tonne, occupe plusieurs m^2, et tourne à quelques tours par seconde autour du patient. Les structures C-arm mobiles spécifiquement conçues pour la tomographie peuvent au mieux effectuer une rotation complète de 180 $^\circ$ en une minute. Montées sur roulettes, elles sont également très propices au flou cinétique.

Les systèmes actuels sont arrivés au bout de leurs possibilités. Il nous faut désormais rechercher des solutions innovantes, tant au niveau du principe de la prise d'image sous différents angles (suppression du système rotatif par exemple) que dans la nature des sources et détecteurs. Ces innovations peuvent se faire par le biais de nouvelles sources d'électrons qui apporteront la rupture technologique nécessaire pour remplir ces nouvelles exigences.



FIGURE 1.5: Exemple d'appareils de tomographie commerciaux : un CT-scan en anneau (par Toshiba, à gauche), un C-arm (par Siemens, à droite).

1.2 Vers des tubes RX à cathodes froides

Quel que soit le domaine, la tendance est aujourd'hui à la miniaturisation des systèmes. Dans le but de proposer de nouveaux types d'équipements, tels que des sources RX portables, ou des appareils multi-source pour l'imagerie 3D [7], les tubes RX doivent eux aussi devenir plus compacts (Figure 1.6). Malheureusement, cette réduction de taille ne se fait pas sans l'apparition de problèmes supplémentaires, en particulier thermiques et électriques.



FIGURE 1.6: Exemple d'appareil multi-source à rayons X combinant 14 tubes à rayons X et 14 détecteurs, pour de la reconstruction volumique dynamique [7].

Malgré les développements effectués pour améliorer la thermique de l'anode notamment (système d'anode rotative, anode refroidie, liquid-metal-jet [8]), les constructeurs se heurtent à une limite qui peut difficilement être franchie en gardant les cathodes thermoïoniques actuelles. D'autres sources d'électrons sont donc à l'étude, notamment des cathodes dites froides, qui émettent à température ambiante sous un fort champ électrique. Le tube RX nécessitant déjà un champ électrique pour accélérer les électrons et leur fournir l'énergie requise, il est envisageable d'utiliser ce même champ pour extraire les électrons. Dans ce contexte, la transition vers des cathodes à émission de champ devient pertinente.

1.2.1 Les cathodes thermoïoniques

Les cathodes thermoïoniques sont les sources historiques d'électrons dans les tubes sous vide (tubes RX, écrans cathodiques, tubes hyperfréquences etc.). Leur principe est simple : constituée d'un filament fin dans un matériau réfractaire (métal ou oxyde métallique), la cathode thermoïonique émet des électrons dans le vide lorsqu'elle atteint une température suffisante pour leur transmettre une énergie au moins égale au travail de sortie.

Pour un métal, le travail de sortie Φ_m est défini comme l'énergie qu'il faut donner à un électron au niveau de Fermi E_F au repos pour qu'il soit extrait dans le vide N_V (Figure 3.33). Dans l'absolu à une température de 0 K, tous les électrons situés au niveau de Fermi ont précisément l'énergie de Fermi E_F. Aucun électron ne peut sortir du métal. En revanche, sous l'influence de la température, la distribution en énergie des électrons du niveau de Fermi s'élargit de plus en plus. Elle obéit à la statistique de Fermi-Dirac (Eq. (1.1)) qui donne la probabilité d'occupation du niveau d'énergie E pour une température T (avec k_b la constante de Boltzmann).

$$f(E, E_F, T) = \left(1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_b T}\right)\right)^{-1} \tag{1.1}$$

Plus la température est élevée, plus le nombre d'électrons occupant des états d'énergie supérieure au niveau de Fermi augmente. Ceux d'entre eux occupant les états supérieurs à $E_F + \Phi_m$, c'est-à-dire ceux dont l'énergie cinétique normale à l'interface est supérieure au travail de sortie, sont extraits du métal vers le vide.

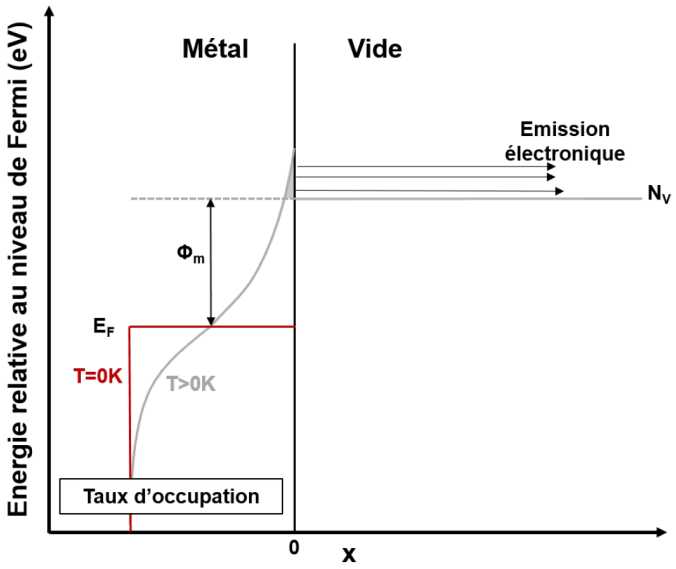


FIGURE 1.7: Principe de l'émission thermoïonique.

L'effet thermoïonique est modélisé par l'équation de Richardson-Laue-Dushman (RLD) [9, 10] qui lie la densité de courant émis J_{RLD} avec la température T selon le travail de sortie du matériau Φ_m (avec e la charge de l'électron, m sa masse et h la constante de

Planck) :

$$J_{RLD}(T) = 4\pi \frac{emk_b^2}{h^3} T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_m}{k_b T}\right) \tag{1.2}$$

Cette équation montre que pour limiter la température de fonctionnement, il est préférable d'utiliser des matériaux à faible travail de sortie Φ_m. Le tungstène est le matériau le plus utilisé pour l'émission thermoïonique car c'est le métal au plus haut point de fusion (3420 °C). Pourtant il possède un travail de sortie relativement élevé, Φ_m=4,5 eV, qui nécessite de chauffer la cathode à plus de 2500 °C. On voit donc apparaître, de plus en plus dans les microscopes électroniques, le LaB6 qui émet dès 1500 °C avec Φ_m=2,5 eV.

De nouvelles cathodes thermoïoniques se sont développées [11, 12], permettant d'abaisser leur température de fonctionnement autour de 1000 °C. Ainsi, les cathodes imprégnées (type B ou S) se composent généralement d'une matrice poreuse de tungstène dans laquelle est imprégné un mélange Aluminate-Baryum-Calcium. Le travail de sortie atteint alors 2,05 à 2,15 eV. Il est également d'usage de recouvrir le filament par un oxyde (Osmium-Ruthénium ou Osmium-Iridium) pour abaisser encore le travail de sortie à environ 1,85 eV et fonctionner à une température de 900 °C. De telles cathodes (dénommées de type M) peuvent délivrer une densité de courant de 1 A.cm^{-2} en régime continu, pour une durée de vie de 15 ans. Elles sont cependant coûteuses à fabriquer.

Malgré les améliorations apportées sur la température de fonctionnement, celle-ci n'en reste pas moins conséquente. Il est possible de trouver quelques tubes RX contenant deux sources thermoïoniques, activées chacune leur tour, et permettant différentes tailles de tache électronique ou l'utilisation de deux cibles différentes par exemple. Cependant, leur réalisation technologique est difficile, et se complexifie encore avec l'enjeu de la miniaturisation. Avec les cathodes thermoïoniques, le contrôle de la température, et donc de l'émission, se fait par effet Joule au moyen d'un fort courant électrique de 1 à 5 A. Il est inenvisageable de concevoir une technologie RX multi-source avec plusieurs cathodes thermoïoniques chauffées chacune à plus de 1000 °C, et qui demanderait d'évacuer des dizaines de watts.

Par ailleurs, le principe d'émission des cathodes thermoïoniques consiste à ajuster leur température pour contrôler l'émission d'électrons. Le changement de température est un phénomène lent (de l'ordre de la milliseconde) qui freine la dynamique d'émission de la cathode et limite son temps de commutation. Abandonner l'émission par activation thermique au profit d'une émission froide devient donc indispensable.

1.2.2 Les cathodes froides

L'émission d'électrons peut se faire par des processus physiques autres que l'émission thermoïonique, qui ne nécessiteraient pas d'apport thermique. Des mécanismes basés sur la photoémission ou sur l'émission de champ peuvent en effet se produire à température ambiante, d'où le nom d'émission froide et de cathodes froides.

Le mécanisme de photoémission permet aux matériaux à faible gap, métaux et semi-conducteurs, d'émettre des électrons sous illumination photonique. Il est basé sur les interactions rayonnement-matière (Figure 1.8). Lorsqu'un faisceau de photons rencontre un atome, les rayons peuvent être soit diffusés avec la même énergie (diffusion élastique de Rayleigh), soit diffusés avec perte d'énergie en émettant un électron des couches supérieures du nuage électronique (diffusion inélastique de Compton), soit être absorbés et provoquer un changement d'orbite d'un électron : c'est ce dernier cas qui nous intéresse. Lorsque l'énergie $h\nu$ du photon incident est suffisante ($> \Phi_m$ chez les métaux, ou $> \chi$, l'affinité électronique, équivalente au travail de sortie chez les semi-conducteurs), elle peut éjecter un électron vers le vide (à partir du niveau de Fermi pour les métaux ou de la bande de valence pour les semi-conducteurs). Il s'agit de l'effet photoélectrique qui a valu le Prix Nobel à Albert Einstein.

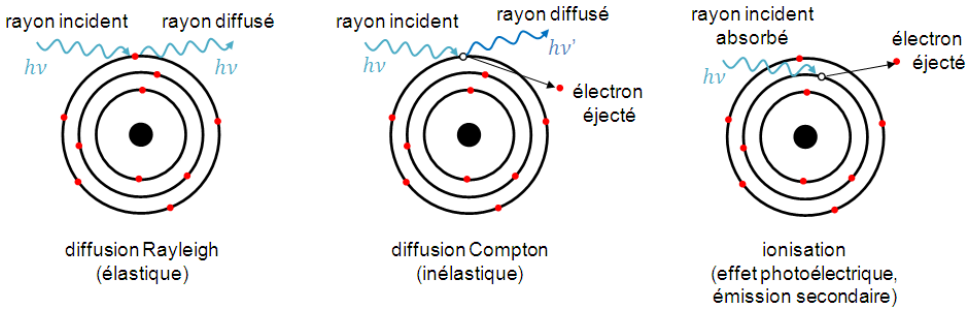


FIGURE 1.8: Les différents types d'interaction rayonnement-matière.

Parmi les matériaux photoémetteurs les plus utilisés on trouve : Cu, Mg, Y pour les métaux ; et Cs_2Te, GaAs, GaAsP, GaN pour les semi-conducteurs [13]. Les métaux ont un faible rendement quantique de conversion photon-électron (10^{-4} et 10^{-3} pour Cu et Mg) et nécessitent généralement un laser dans l'ultra-violet (typiquement 266 nm) obtenu par conversion sur des cristaux non linéaires et difficile à manipuler, ou des lasers excimers plus puissants mais très volumineux. Les semi-conducteurs ont une efficacité quantique beaucoup plus importante, jusqu'à 40%, et peuvent fonctionner avec un laser dans le visible. En revanche, ils sont plus sensibles aux contaminants de surface et requièrent des pressions inférieures à 10^{-7} mbar.

De par la physique même de leur fonctionnement, les photocathodes ont des propriétés de brillance [14, 15] et de temps de réponse exceptionnelles (quelques dizaines de fs [16]). Elles sont donc très étudiées comme nouvelles sources d'électrons pour la production de rayons X de très haute qualité [13] tel que les Lasers à Electrons Libres ou FEL (*Free Electron Lasers*) ou les accélérateurs linéaires à récupération d'énergie (*Energy Recovery Linacs*).

Cependant, afin d'atteindre les niveaux de courant requis en imagerie RX par exemple, les photocathodes nécessitent de très fortes puissances (pour compenser leur faible rendement de conversion). Elles fonctionnent donc généralement en mode pulsé (à des périodes inférieures à la picoseconde). En définitive les cathodes à photoémission ne sont pas adaptées pour un fonctionnement DC et une application d'imagerie.

Certains matériaux photoémetteurs, tels que le silicium ou le diamant [17], sont aussi capables d'émettre des électrons sous un fort champ électrique. On peut alors profiter de cette double casquette pour réaliser de la photoémission de champ (Figure 1.9), qui a l'avantage de rendre possible l'utilisation de laser infrarouge de 1 à 2 μm [18, 19].

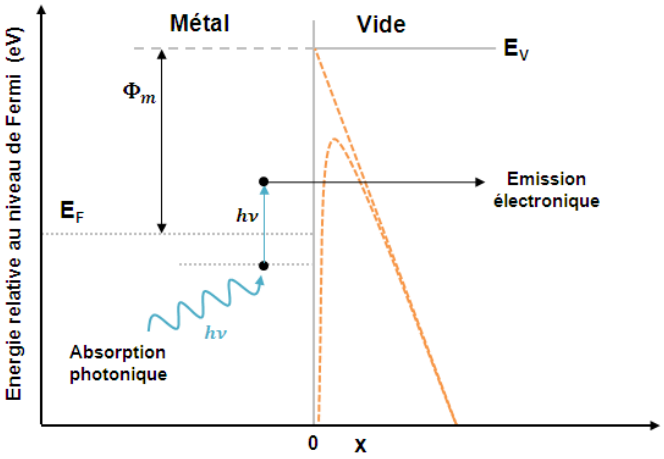


FIGURE 1.9: Principe de la photoémission de champ.

Avec l'émission de champ, il n'est plus question d'interaction rayonnement-matière ou d'effet thermique, mais d'un mécanisme quantique à l'interface vide-matériau. Le paragraphe suivant est entièrement dédié à l'étude des cathodes à émission de champ.

1.3 Les cathodes à émission de champ

Les cathodes à émission de champ sont aussi appelées cathodes froides car elles permettent l'émission d'électrons à température ambiante, sous la condition d'un champ électrique suffisamment intense. Il s'agit cette fois-ci d'un phénomène quantique, permettant le passage par effet tunnel des électrons du niveau de Fermi à la surface du matériau conducteur vers le vide.

De très nombreux matériaux ont été étudiés pour l'émission de champ, parmi lesquels on peut citer les nanostructures en silicium [20], les nanofils d'oxyde de zinc [21], carbonitrure de silicium [22], de nitride de carbure de silicium [23], les céramiques ferroélectriques [24], les fibres de carbone comme source explosive d'électrons [24], ou encore le graphène [25, 26]. Les émetteurs les plus répandus restent néanmoins les microcônes Spindt et les nanotubes de carbone. Ceux-ci ont su prouver leur valeur en tant que source d'électrons et sont aujourd'hui utilisés dans diverses applications.

1.3.1 Les bases de la théorie de l'émission de champ

Le travail de sortie d'un métal varie généralement entre 2 et 6 eV. A température ambiante, la distribution de Fermi-Dirac est trop étroite pour permettre aux électrons

de sauter la barrière de potentiel et transiter vers le vide. Le principe de l'émission de champ consiste alors à courber la barrière de potentiel de sorte qu'elle soit suffisamment étroite pour permettre le passage par effet tunnel des électrons vers le vide.

En physique quantique, on considère que tous les objets physiques peuvent présenter des propriétés d'onde, on parle de dualité onde-corpuscule. L'effet tunnel est basé sur la nature ondulatoire de l'électron, qui le caractérise par une densité de probabilité de présence (le carré de sa fonction d'onde). A l'interface entre les deux milieux (matériau ou vide), la fonction d'onde ne s'annule pas par respect de la continuité à l'interface, mais s'atténue de manière quasi exponentielle. Si la barrière est suffisamment étroite (< 1 nm), la fonction d'onde à la sortie de la barrière, donc la probabilité de présence de l'électron en sortie, n'est pas nulle et l'électron peut traverser la barrière. Un moyen de courber cette barrière de potentiel est d'appliquer un champ électrique à la surface du matériau.

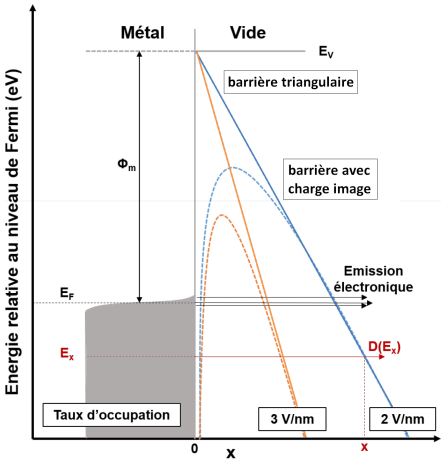


FIGURE 1.10: Principe de l'émission de champ. Plus le champ à la surface est fort, plus la largeur de la barrière est fine (courbes orange et bleue). Sans prendre en compte la force de rétention qui s'exerce sur le matériau lorsqu'il perd un électron, la barrière est triangulaire (courbes continues). En prenant en compte l'effet de cette charge image, la courbure de la barrière s'adoucit (courbes pointillées) et il est plus facile de la traverser.

C'est Fowler et Nordheim qui, les premiers, ont découvert et modélisé en 1928 le phénomène de l'émission de champ. Ils ont ainsi mis en évidence la relation exponentielle entre la densité de courant émis J et le champ présent à la surface émettrice F_{surf} (Eq. (1.3)). On remarquera l'analogie avec l'équation de Richardson-Laue-Dushman pour l'émission thermoïonique (Eq. (1.2)).

$$J(F_{surf}) = a_{FN} F_{surf}^2 \exp\left(-\frac{b_{FN}}{F_{surf}}\right) \tag{1.3}$$

Les coefficients de Fowler-Nordheim, a_{FN} et b_{FN}, dépendent du travail de sortie du

matériau Φ_m. On pourra trouver leur démonstration, ainsi que celle détaillée de l'expression de Fowler-Nordheim en annexe A.

$$a_{FN} = \frac{1,42 \times 10^{-6}}{\Phi_m} \exp\left(\frac{10,4}{\sqrt{\Phi_m}}\right) \qquad \text{et} \qquad b_{FN} = 6,56 \times 10^9 \Phi_m^{3/2} \tag{1.4}$$

Il est à noter que l'émission de champ profite systématiquement d'un phénomène qui assiste seulement parfois l'émission thermoïonique : l'effet Schottky. L'application d'un champ électrique à l'interface métal-vide n'a pas pour seule conséquence de triangulariser la barrière de potentiel, qui présente alors une largeur finie (courbes continues sur la Figure 1.10). En effet, lorsqu'un électron est émis, il laisse derrière lui une charge positive (charge image) qui polarise le matériau. Il en résulte alors une force de rétention, appelée force image, rappelant l'électron vers le métal, et qui vient s'ajouter à l'effet du champ externe. La barrière n'est donc plus triangulaire pure mais adoucie (courbes pointillées sur la Figure 1.10). Les calculs précédents (Eq. (1.4)) ont été réalisés en tenant compte de ce phénomène.

1.3.2 Autres propriétés

Un des avantages de l'émission de champ, mise à part toute considération thermique, est la qualité de faisceau qu'elle permet de produire. En effet, contrairement aux cathodes thermoïoniques, l'émission de champ autorise un faisceau à très faible dispersion en énergie et à forte brillance [1], deux propriétés extrêmement importantes pour les microscopes électroniques ou tout appareil d'analyse (HR-SEM, HR-TEM ou XPS, EDX etc).

Dispersion en énergie

L'émission thermoïonique est permise par l'élargissement de la distribution de Fermi-Dirac. La distribution en énergie des électrons émis est donc au moins aussi large que l'énergie du dernier état occupé. Par exemple, pour une température de 2500 K, les électrons occupent des états d'énergie à plus de 1 eV au-dessus du niveau de Φ_m, la distribution en énergie sera donc supérieure à 1 eV. On considère généralement que la dispersion (largeur à mi-hauteur de la distribution) pour des cathodes thermoïoniques peut atteindre plusieurs eV.

Au contraire, pour l'émission froide, la distribution de Fermi-Dirac à température ambiante est étroite. Seuls les électrons très proches du niveau de Fermi seront émis, se traduisant par une dispersion entre 0,2 et 0,5 eV (une dispersion de 0,11 eV a même été mesurée avec des nanotubes de carbone [27]). Une expression simplifiée de la densité de courant selon l'énergie est proposée ici (Eq. (1.5) où A est une constante). On trouvera l'expression détaillée en annexe A.

1. La brillance B d'une source électronique est définie comme le rapport du courant émis par la source au produit de la surface de la source par l'angle solide (en $A.m^{-2}.sr^{-1}$).

$$J(E) = B(F,\Phi) \times \frac{1}{1+\exp\left(\frac{E-E_F}{k_bT}\right)} \times \exp\left(A\frac{\sqrt{\Phi}}{F}(E-E_F)\right) \tag{1.5}$$

La Figure 1.11 représente les distributions en énergie des électrons émis pour un matériau de travail de sortie 4,9 eV, selon différentes conditions de champ électrique et de température.

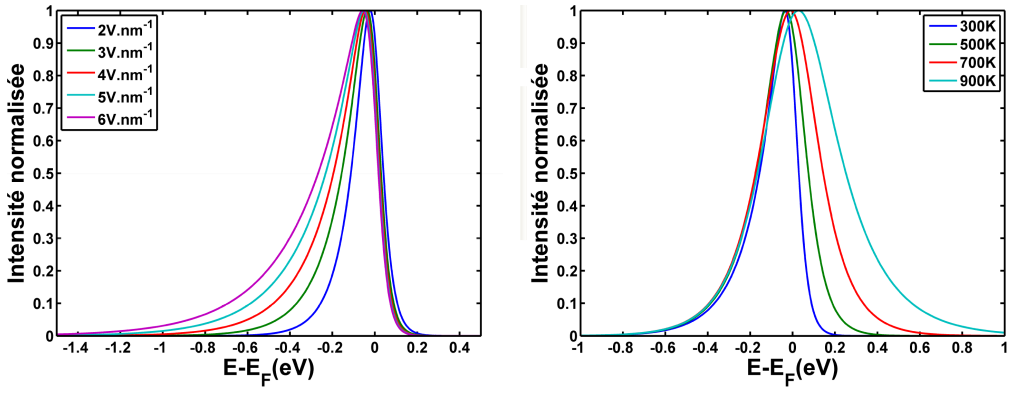


FIGURE 1.11: Distribution en énergie des électrons émis par émission de champ : à différents champs électriques (gauche) ; à différentes températures (droite).

La distribution en énergie est centrée autour du niveau de Fermi avec une décroissance exponentielle de part et d'autre, qui s'explique chacune par la distribution de Fermi-Dirac et l'effet tunnel :

- du côté des basses énergies E<E_F : la distribution s'élargit avec le champ électrique appliqué. Augmenter la température élargit la distribution de Fermi-Dirac, mais les électrons des niveaux étendus dans les basses énergies ont affaire à une barrière plus large qu'ils ne peuvent franchir qu'en augmentant le champ électrique appliqué. L'effet du champ est le phénomène limitant : l'exponentielle a une pente proportionnelle à $F/\sqrt{\Phi}$) ;
- du côté des hautes énergies E>E_F : la distribution s'élargit avec la température. Les nouveaux niveaux d'énergie occupés sont face à une barrière plus étroite qu'ils peuvent d'autant plus traverser. Cette fois c'est l'effet de la température sur la distribution de Fermi-Dirac qui prédomine : l'exponentielle a une pente proportionnelle à $1/k_bT$.

Brillance et résolution spatiale

Les résolutions spatiales atteignables avec les sources à émission de champ sont également bien meilleures que celles permises par l'émission thermoïonique. Le pouvoir séparateur est d'autant plus élevé que la brillance de la source d'électrons est élevée. Avec les microscopes électroniques actuels, on obtient couramment des résolutions de 5 nm pour les sources à filament de tungstène, 3 nm pour les pointes LaB6, et 0,5 à 2,5 nm avec un canon à émission de champ. Des records de brillance ont été obtenus par émission

de champ avec des nanotubes de carbone [28], qui les rend très attirants pour de la microscopie électronique à haute résolution.

1.3.3 L'effet de pointe

Pour les matériaux connus, à l'exception des matériaux à faible affinité électronique, il faudrait appliquer un champ électrique d'au minimum plusieurs GV.m^{-1} pour courber suffisamment la barrière et permettre l'émission (à titre de comparaison, la foudre jaillit dans un champ électrique d'environ 20 kV.m^{-1}). Les cathodes à émission de champ s'appuient alors sur un autre phénomène pour fonctionner à plus faible champ extérieur : l'effet de pointe.

De la même manière que dans une rivière, les rides de l'eau se concentrent autour des rochers, les lignes de potentiel électrique se resserrent au sommet des pointes placées dans un champ électrique extérieur. Le champ électrique étant égal au gradient du potentiel, il en résulte alors une amplification locale du champ électrique au sommet de la pointe F_{apex} par rapport au champ extérieur appliqué F_{ext} :

$$F_{apex} = \beta F_{ext} \tag{1.6}$$

En modifiant la géométrie du matériau pour qu'il ait un fort rapport d'aspect - fils, cône, pyramides etc. (Figure 1.12) - il devient possible d'atteindre des facteurs d'amplification, notés β, de plusieurs centaines, et donc d'émettre des électrons en appliquant un champ extérieur de seulement quelques MV.m^{-1} (ou V.μm^{-1}).

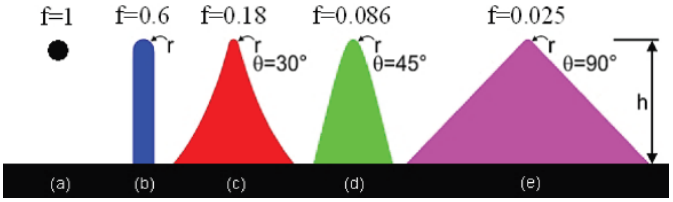


FIGURE 1.12: Classification d'Utsumi [29].

Cas du nanotube

Dans le cas du cylindre à bout hémisphérique, qui se rapproche le plus de la structure d'émetteur idéal, de nombreuses études ont été menées quant à l'évaluation exacte de son facteur d'amplification β [29–33]. Le modèle le plus largement répandu est celui d'Edgecombe et Valdré, établi pour des rapports d'aspects h/r entre 4 et 3000 (Eq. (1.7)) avec une erreur de ±3%.

$$\beta = 1.125\left(\frac{h}{r} + 2\right)^{0.91} \tag{1.7}$$

Ils donnent également une approximation linéaire plus pratique de cette valeur pour des rapports d'aspects compris entre 30 et 2000, à une erreur de ±25%, qui sera confirmée plus précisément par Minoux [34] pour des rapports d'aspect entre 50 et 500 (Eq. (1.8)).

$$\beta = 0.67\frac{h}{r} \tag{1.8}$$

Le nanotube ayant une symétrie cylindrique et non sphérique, il faut également noter que ce facteur d'amplification n'est pas constant sur toute la demi-sphère émettrice mais dépend de l'angle d'émission θ (Figure 1.13.c). Ainsi, Guiset [35] propose une approximation numérique du β en fonction de l'angle d'émission et de sa valeur maximale (β_{max} pour θ=0).

$$\beta(\theta) = \beta_{max}\sum_{n=0}^{4} a_{2n}\theta^{2n} \tag{1.9}$$
$$a_0 = 1, \quad a_2 = -0.0778, \quad a_4 = -0.0037, \quad a_6 = -4.56\times10^{-4}, \quad a_8 = -0.0017$$

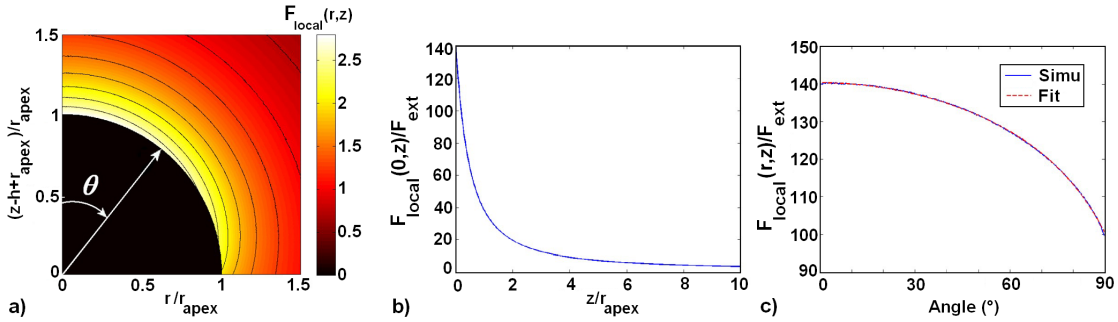


FIGURE 1.13: a) Cartographie du champ local à l'apex d'un nanotube. b) Evolution de β_{max} sur l'axe z en s'éloignant de la surface (θ=0). c) Variation du facteur d'amplification β selon l'angle d'émission θ [35].

Il est important de souligner pour la suite (Chapitre 2) que l'effet de pointe est un effet extrêmement local. L'amplification du champ n'est significative que sur une distance de quelques fois le rayon de la pointe, après quoi, le champ redevient égal au champ extérieur macroscopique (Figure 1.13.b). On retiendra typiquement une diminution de 95% du facteur d'amplification à 5 fois le rayon d'apex.

Ces considérations sur le facteur d'amplification sont valables pour un nanotube individuel dans un système plan-plan, et pour une distance apex/anode grande devant la taille du nanotube. Cependant, dans le cas d'une cathode entière, il nous faut prendre en considération l'effet de proximité des autres émetteurs : on parle d'écrantage électrostatique. De même que la pointe d'un clou isolé paraît plus piquante que celles d'un tapis de clou sur lequel peuvent marcher les fakirs, l'effet de pointe n'est efficace que pour des pointes suffisamment loin les unes des autres, orientées perpendiculairement au substrat (Figure 1.14.a et b).

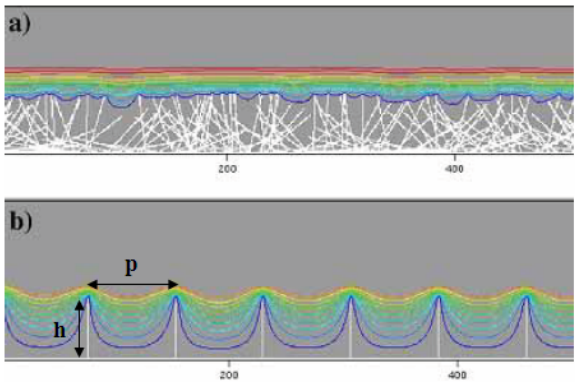


FIGURE 1.14: Influence électrostatique des émetteurs voisins : a) écrantage du champ électrique pour un film désordonné et b) amplification pour un réseau d'émetteurs verticalement alignés [34].

Afin de déterminer le réseau idéal d'émetteurs qui donnera la meilleure densité de courant, il faut trouver un compromis entre la densité d'émetteurs et le facteur d'amplification. Minoux a ainsi étudié l'influence du rapport p/h sur le facteur d'amplification effectif d'un nanotube de hauteur h dans un réseau au pas p. La figure 1.15.a montre le facteur d'amplification d'un nanotube dans un réseau devient égal à celui d'un tube isolé β_0 pour un pas d'environ deux fois la hauteur du tube. Le même résultat transparaît directement lorsque l'on regarde la densité de courant d'un réseau uniforme en fonction du rapport p/h (Figure 1.15.b).

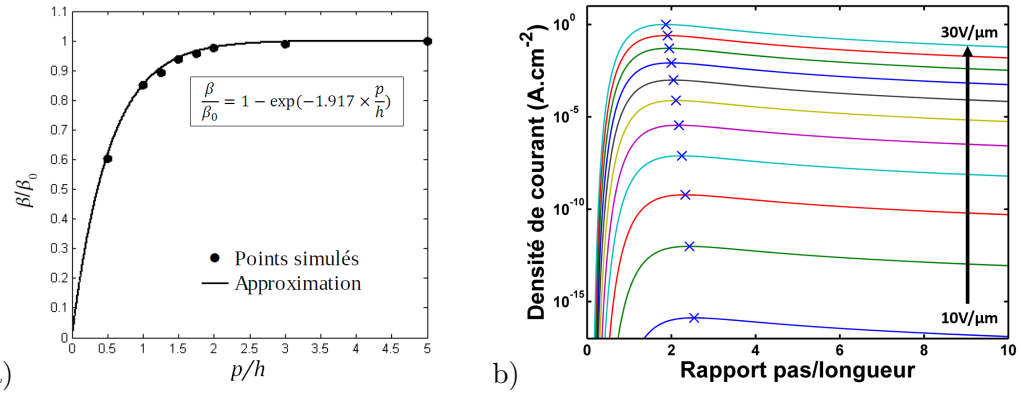


FIGURE 1.15: a) Facteur d'amplification normalisé d'un nanotube dans un réseau selon le rapport p/h, où p est le pas entre deux émetteurs voisins de hauteur h. b) Densité de courant émis par un réseau de nanotubes pour plusieurs champs électriques extérieurs. Les croix représentent le maximum de densité de courant à chaque champ considéré.

1.3.4 Les cathodes à pointes dites cathodes Spindt

Compte tenu de la nécessité d'avoir des structures à géométrie contrôlée et à fort rapport d'aspect, le développement des cathodes à émission de champ n'a pu se faire qu'avec le développement des technologies de micro-fabrication. En particulier, l'essor de la

micro-électronique avec l'emploi massif des semi-conducteurs, a focalisé les efforts sur la maîtrise technologique du silicium, et les dépôts de couche mince. C'est dans ce contexte que sont apparues les cathodes à pointes métalliques, dites cathodes Spindt [36].

Ces dernières ont provoqué une véritable révolution dans le monde de la micro-électronique sous vide, en ouvrant la voie à l'utilisation de cathodes à émission de champ comme sources microscopiques d'électrons. Avant ces réseaux de micropointes, il était impensable d'appliquer de tels champs électriques sur de grandes surfaces, et les cathodes thermoïoniques restaient imbattables.

Une fois le mouvement lancé avec les cathodes Spindt en 1968, d'autres cathodes à émission de champ, aux profils bien différents (Figure 1.16), ont vu le jour, profitant des nouvelles découvertes (nanofils de silicium [37], nanotubes de carbone [38]) ainsi que de l'enthousiasme croissant pour la micro-, voire nano-, électronique.

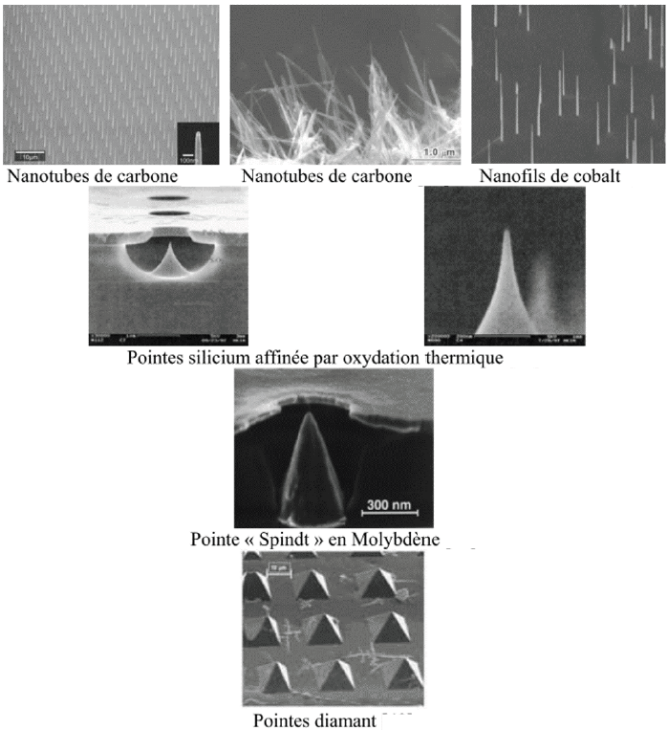


FIGURE 1.16: Différentes géométries de pointes pour l'émission de champ.

Structure des cathodes Spindt

Les cathodes Spindt [36, 39], du nom de leur inventeur, consistent en un réseau de pointes métalliques surmonté d'une grille d'extraction directement intégrée sur le substrat (Figure 1.17). Plus précisément, il s'agit d'une structure multicouche : une grille en molybdène isolée du subsrat de silicium par une couche de 1 μm de silice. Les pointes en molybdène sont déposées dans des micro-cavités de manière auto-alignée avec les ouvertures de la grille (de 1 μm à une centaine de nm de diamètre aujourd'hui). Les cônes font environ 1-2 μm de hauteur pour un rayon de courbure de quelques dizaines de nm.

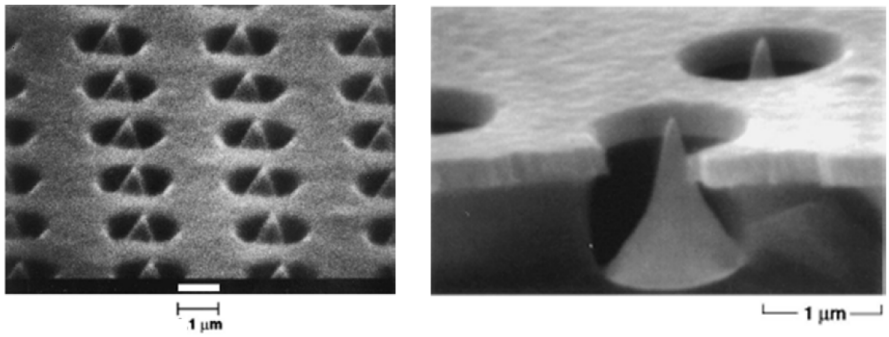


FIGURE 1.17: Réseau de pointes Spindt.

Cette structure compacte propose donc un système bipolaire, avec une électrode de grille et une cathode. La proximité de la grille permet l'extraction d'électrons à basse tension (<100 V). Le procédé de fabrication par dépôt de couches minces permet la réalisation de grands réseaux de plusieurs milliers de pointes. Grâce à des techniques de microlithographie, puis de lithographie submicronique, de très hautes densités d'émetteurs sont possibles, supérieures à 10^8-10^9 pointes/cm^2 [40]. Rapidement, il a été mesuré un courant maximal de 100 μA par pointe en régime continu et 1 mA en régime pulsé [39, 41], pour des densités de courant importantes de l'ordre de plusieurs dizaines d'ampères par cm^2 (à comparer au plafond de 1 A.cm^{-2} des sources thermoïoniques). La durée de vie de ces cathodes est par ailleurs importante, environ 10 000 h pour une utilisation à 1 A.cm^{-2}.

Les applications industrielles

Avec de telles propriétés, les cathodes Spindt ont fait l'objet d'études de nombreux industriels notamment dans le domaine des écrans plats à émission de champ (*Field Emission Display* ou FED) ou dans les tubes électroniques [42].

Alors que leur application dans les FED avait été envisagée dès le début par Spindt (la densité de courant requise n'est que de quelques mA.cm^{-2}), le premier prototype ne fut réalisé que dans les années 1990 grâce aux améliorations apportées par le CEA-LETI. Ce dernier ajouta une couche résistive sous chacune des pointes dont le rôle est d'uniformiser le courant émis pour protéger les émetteurs. Il faut en effet souligner que sans cette couche, la disparité des pointes, dans leur géométrie et leur alignement par rapport à la grille, causait une forte inhomogénéité de l'émission, amenant à la destruction de nombreux émetteurs. Toutefois, cette technologie n'a pas eu l'essor escompté avec l'apparition de nouvelles solutions technologiques tels les cristaux liquides ou les écrans plasma, qui peuvent être fabriqués sur de grands substrats et à plus bas coût.

Concernant les amplificateurs hyperfréquences, la modulation à 10 GHz d'un faisceau de 4 mA a été démontrée par Spindt et al. [43]. On notera également qu'en même temps fut obtenue une densité de courant de 2000 A.cm^{-2} pour un courant d'émission de 8 mA. En dépit de ces excellentes performances, remarquons que ces cathodes sont intrinsèquement limitées pour des applications fréquentielles, de par leur forte capacité

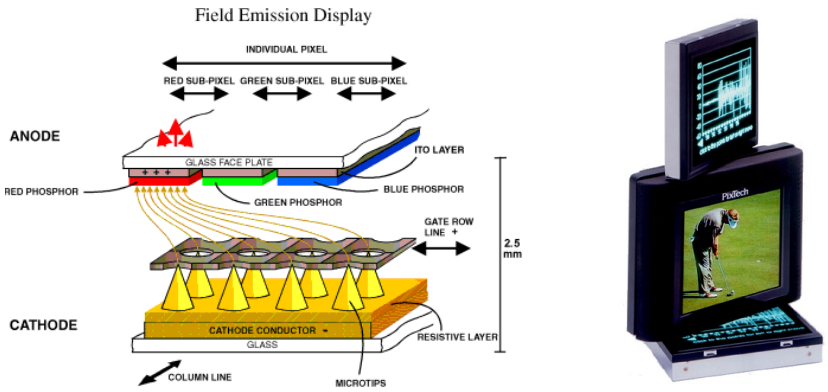


FIGURE 1.18: Principe d'un écran à émission de champ utilisant un réseau de pointes Spindt et exemple de réalisation d'un tel écran par PixTech.

cathode-grille (silice d'épaisseur micrométrique entre les électrodes) qui coupe le signal à haute fréquence.

Plus récemment, ces cathodes ont été étudiées dans le cadre de multi-source pour les tubes à rayons X, mais leur commercialisation est encore loin. Bien qu'une densité de 40 $A.cm^{-2}$ [44] ait été démontrée pour de la tomosynthèse en 2014, de nombreux problèmes de dégradation des cathodes sont observés dans un environnement tel qu'un tube RX. En particulier le problème de bombardement ionique, dus aux gaz résiduels présents dans le tube, a tendance à arrondir la pointe des émetteurs et à recouvrir la couche diélectrique avec un matériau conducteur. Le tungstène et autres vapeurs provenant de l'anode et du tube sont également potentiellement dangereuses et doivent être mis hors de portée de la cathode.

Limitations

Malgré des propriétés d'émission remarquables, on peut tout de même mentionner les limitations des cathodes à pointes Spindt [42] :

- l'électromigration qui se produit lorsque les densités de courant deviennent importantes et qui modifie la forme de la pointe,
- l'oxydation des pointes accélérée par leur montée en température lors de l'émission électronique,
- le phénomène d'emballement thermique dit explosif où la chaleur dissipée dans la pointe la détruit (la résistance de ces émetteurs augmente avec la température),
- la fabrication complexe et coûteuse (homogénéité des émetteurs, problématique d'alignement sur les propriétés d'émission [45])
- la forte émittance[2]. Il a été montré que l'émittance transverse d'un réseau de micropointes de 1 mm de diamètre est de 1-3 mm.mrad [46]. Elle doit être diminuée

2. En physique des particules, la notion d'émittance désigne le caractère aléatoire de la libération des particules qui amène à une disparité dans leurs caractéristiques cinématiques initiales, notamment leur vitesse transverse. Plus l'émittance est faible, plus la taille du faisceau de particules est faible. Il

d'au moins un ordre de grandeur pour être compatible avec une utilisation dans les lasers à électrons libres (FEL). Dans un tube à rayons X, une tache focale du faisceau X de 0,3 à 0,4 mm a été obtenue [44].

– la sensibilité à l'environnement et la contamination de surface, très problématiques dans un tube à rayons X pour lequel les conditions de fonctionnement sont extrêmes (pression de 10^{-6} mbar bien supérieure au 10^{-9} mbar des bancs de tests, gaz résiduels, très haute tension),

Des améliorations ont bien sûr été apportées au cours des années, avec par exemple l'ajout d'une couche résistive pour diminuer les dégradations des pointes dues aux emballements thermiques [47], l'amélioration du rapport d'aspect du cône par dépôts successifs [43], l'émergence de structures à double grille pour améliorer la convergence des trajectoires électroniques [48] (Figure 1.19). D'autres matériaux ont été testés, notam-

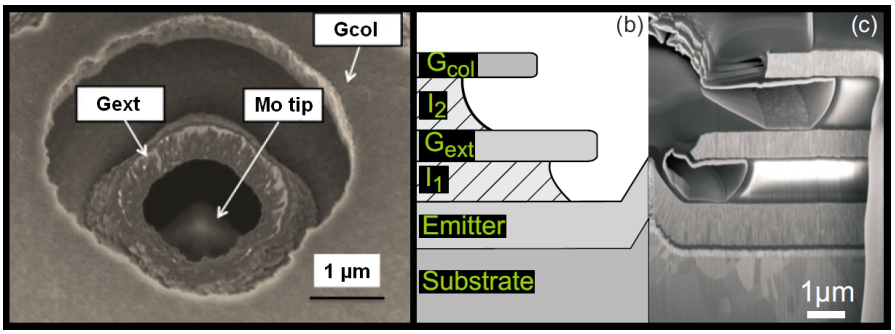


FIGURE 1.19: Cathode Spindt à double grille [48].

ment des pointes Mo recouvertes d'une fine couche de Diamond-Like Carbon (DLC) [49]. On peut citer également des pointes en silicium [50] qui, intégrées dans une structure de type transistor (Figure 1.20), permettent un contrôle du courant et donc une meilleure stabilité et longévité [51]. Des cathodes Spindt à pointes silicium ont été intégrées dans un tube RX compact menant à l'obtention d'une image par rayons X [52].

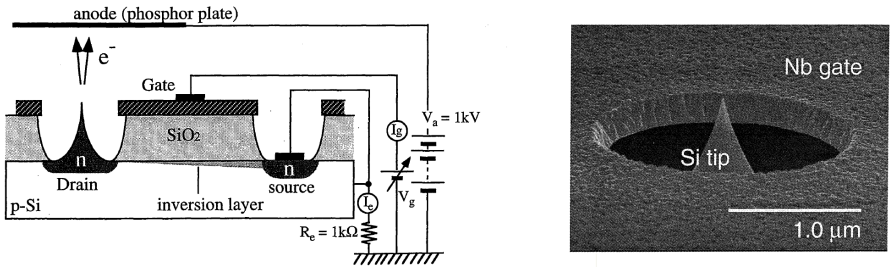


FIGURE 1.20: Cathode Spindt à pointe Silicium (tiré de [51]).

faut donc avoir de faibles émittances pour avoir les plus faibles taches électroniques et les meilleures résolutions spatiales.

En 40 ans d'existence et d'étude approfondie, la cathode Spindt a désormais atteint des tailles sub-microniques, avec des ouvertures de quelques centaines de nm, qui autorise une tension de fonctionnement de seulement 45 V pour des densités de courant importantes (>10 A.cm^{-2}). Alors qu'elles ont su apporter une rupture technologique cruciale dans le monde de la micro-électronique sous vide lors de leur apparition dans les années 70, les cathodes Spindt souffrent aujourd'hui d'un "coup de mou" et n'arrivent plus à répondre aux nouveaux besoins. De nouveaux types d'émetteurs ont donc fait leur apparition.

1.3.5 Les cathodes à nanofils et assimilés

Les pointes présentées précédemment sont encore loin de la géométrie idéale pour de l'émission de champ. La découverte des nanofils de silicium en 1964 [37], puis celle des nanotubes de carbone en 1991 [38], ont quant à elles, ouvert la porte à de nouvelles structures à très fort rapport d'aspect, prometteuses pour l'émission de champ.

Les nanofils et les nanotubes sont deux structures cylindriques à très fort rapport d'aspect, mais tandis que le nanotube est creux, le nanofil, lui, est plein. Les nanofils les plus fréquents pour l'émission de champ sont généralement en matériaux métalliques (Mo, Cu, Co) ou semi-conducteurs (Si [53], GaN [54], SiC [55], ZnO [56, 57]).

Pour multiplier les effets de pointes, une approche originale a mélangé la croissance de nanofils d'oxyde de zinc sur un réseau de nanotubes de carbone [58] (Figure 1.21). Les densités de courant obtenues restent pourtant faibles (1 mA.cm^{-2}).

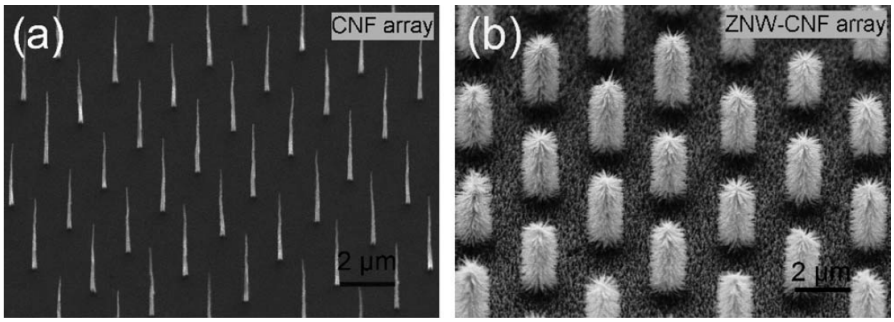


FIGURE 1.21: a) Réseau de nanotubes de carbone sur lesquels ont cru b) des nanofils de ZnO [58].

De manière générale, les propriétés d'émission des nanofils en termes de courant ne sont pas satisfaisantes avec des courants maximum de quelques μA pour des films de nanofils de silicium [53], et de 30 nA pour des nanofils individuels de GaN [59]. Pan et al. reporte une densité de courant de 10 mA.cm^{-2} pour des films de nanofils de SiC [55], qui compte parmi les valeurs maximales trouvées dans la littérature. L'avantage de ces nanostructures réside plutôt dans leur faible champ de fonctionnement (entre 3 et 7 V/μm) qui en font de bons candidats pour les FED.

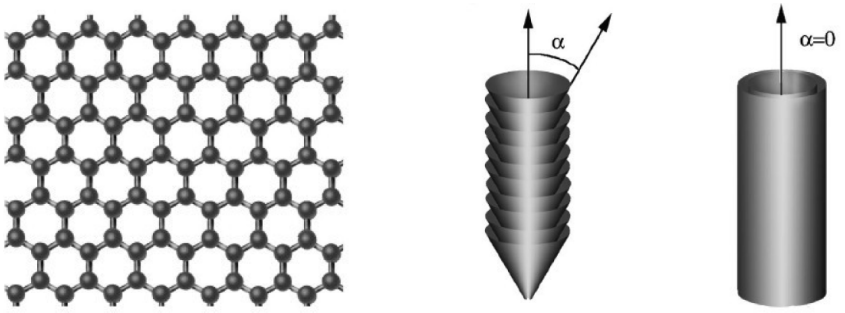
Par ailleurs, ces structures restent métalliques ou semi-conductrices, et sont donc soumises au même phénomène d'emballement thermique déjà problématique pour les cathodes Spindt. En conséquence, les nanofils sont peu adaptés pour des cathodes à tube RX, au contraire des nanotubes de carbone, qui suscitent un intérêt croissant dans ce domaine.

1.4 Les cathodes à nanotubes de carbone

De par leurs séduisantes propriétés (électriques, thermiques, mécaniques, chimiques), les nanotubes de carbone sont largement étudiés pour la réalisation de nouvelles sources froides d'électrons [60, 61], en particulier dans les tubes électroniques (tubes hyperfréquences, tubes RX [2, 7]) et dans les FED [1, 62].

1.4.1 Les nanotubes de carbone

Un nanotube de carbone est composé de feuillets de graphène enroulés autour de l'axe du tube. On notera que selon l'angle d'empilement α des feuillets, on parle de nanofibre ou de nanotube (Figure 1.22). Distinguons aussi d'ores deux grandes familles selon le nombre de feuillets de graphène superposés : les *Single-Walled Carbon Nanotube* (SWCNT) pour des nanotubes à mono-paroi, et les *Multi-Walled Carbon Nanotube* (MWCNT) pour des nanotubes à plusieurs feuillets de graphène.



(a) Feuillet de graphène (b) Nanofibre (c) Nanotube

FIGURE 1.22: Structuration du carbone dans les fibres de carbone.

Un feuillet de graphène est une structure plane d'atomes de carbone agencés dans une maille hexagonale (Figure 1.22.a). Le graphène est connu pour ses excellentes propriétés de conduction électronique dans son plan, dont il fait bénéficier au maximum le nanotube dans la configuration $\alpha = 0$. Un nanotube mono-paroi pourra avoir un comportement métallique ou semi-conducteur selon sa chiralité (respectivement dans des proportions 1/3 :2/3), alors qu'un MWCNT sera toujours métallique. En effet, il a été montré que la conduction des électrons dans un MWCNT se faisait dans le feuillet externe [63], ce

qui permet de le rendre équivalent à un SWCNT de grand diamètre. On applique alors la relation qui lie le gap à l'inverse du diamètre du nanotube, résultant dans un gap très petit pour un MWCNT (44 meV pour un nanotube de 20 nm de diamètre) du même ordre de grandeur que l'agitation thermique (26 meV à 300 K). Pour les applications qui nous intéressent, où l'on requiert la production d'un grand nombre d'émetteurs conducteurs, il est donc préférable d'utiliser des MWCNT "parfaitement" conducteurs.

Les nanotubes sont des structures dont toutes les liaisons sont satisfaites. L'absence de liaisons pendantes (hybridation *sp2*) les rend donc très stables chimiquement. La nature covalente des liaisons les dispense du phénomène d'électromigration présent dans les métaux.

Ces propriétés physico-chimiques ont pour conséquence directe de limiter le phénomène d'emballement thermique, ce qui permet aux nanotubes de résister à de très hautes températures sans subir de dégradations majeures (jusqu'à 2000 K pour un MWCNT pendant l'émission, d'après Purcell et al. [64]).

Evalué entre 4,6 et 4,9 eV [65, 66], le travail de sortie des nanotubes de carbone est comparable à celui du graphite, entre 4,5 eV et 4,9 eV selon le niveau de dopage [67]. Bien qu'il soit inférieur au travail de sortie du carbone en couche mince (Φ=5eV [68]), il reste relativement élevé. Cependant, il est largement compensé par la géométrie idéale du nanotube qui peut mesurer plusieurs microns de long pour des diamètres de quelques dizaines de nm pour les MWCNT (et quelques nm pour les SWCNT). Les facteurs d'amplification de champ associés β varient donc entre quelques centaines et quelques milliers.

Toutes ces propriétés confèrent au nanotube de carbone la possibilité d'atteindre de très forts courants sous l'application de faible champ électrique, et cela y compris dans un environnement difficile. Des courants records de 100 à 200 μA ont pu être obtenus à partir d'un unique MWCNT [69].

1.4.2 Méthodes de fabrication des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone peuvent être synthétisés selon deux types de processus :

- les techniques à haute température (arc électrique, ablation laser). La formation des nanotubes s'obtient par condensation d'un gaz carboné, obtenu par sublimation d'une cible graphite, sous atmosphère inerte ;
- les techniques à moyenne température (*Chemical Vapor Deposition* ou CVD, et sa version assistée par plasma, *Plasma-Enhanced* CVD ou PECVD). Les nanotubes sont produits par décomposition catalytique d'espèces carbonées, typiquement en phase gazeuse.

Les propriétés des nanotubes produits par ces différentes voies sont variées (morphologie, cristallinité, agencement des tubes). Par ailleurs, toutes les méthodes de synthèse de

ces objets individuels ne sont pas adaptées à la fabrication d'une cathode entière de nanotubes de carbone. Les cathodes peuvent être fabriquées selon deux voies principales :

- une approche indirecte lorsque les nanotubes, déjà fabriqués à partir d'une certaine méthode sont ensuite déposés sur la cathode ;
- une approche directe lorsque les nanotubes sont directement crus sur le substrat (CVD, PECVD).

1.4.2.1 Les techniques à haute température

Historiquement, Ijima [38] découvrit les nanotubes de carbone par la méthode d'arc électrique. Elle consiste à appliquer un fort champ entre deux électrodes de graphite. Lors d'une décharge électrique, l'anode peut dépasser les 6000 °C, largement au dessus de la température de sublimation du carbone (4000-5000 K). Si celle-ci est en graphite pur, elle sera alors recouverte de nanotubes. Lorsque l'anode de graphite contient aussi un catalyseur métallique, des nanotubes sont produits dans l'enceinte. Le carbone du graphite est dissout dans les particules de catalyseur, et il précipite sous forme de nanotube au refroidissement.

Sur un principe similaire mais plus coûteux, il est possible de vaporiser le carbone en chauffant une cible de graphite par un laser de puissance. Cette technique par ablation laser, produit des nanotubes propres (non recouverts d'une couche de carbone amorphe contrairement à la méthode par arc) et d'une grande homogénéité dans leur diamètre.

La fabrication à haute température a le gros avantage de produire des nanotubes très droits et de très bonne qualité cristalline. Cependant, ces techniques sont limitées par le fort taux d'impuretés produites dans l'enceinte en même temps que les nanotubes (carbone amorphe, coques carbonées, particules métalliques, autres espèces carbonées). Elles sont donc systématiquement suivies d'une étape de purification, à la fois complexe et qui diminue la qualité des nanotubes. La poudre de nanotubes ainsi créée doit ensuite être déposée sur un substrat.

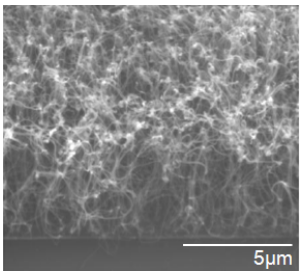
1.4.2.2 Les techniques à moyenne température

La méthode CVD est de loin la plus utilisée, en industrie comme en laboratoire, dans la mesure où elle est la plus facile à mettre en œuvre. Les conditions de croissance sont plus douces (température entre 500 °C et 900 °C) et seuls les nanotubes sont formés sur le substrat (pas besoin d'étape de purification).

Le principe de la CVD repose sur la décomposition d'un gaz carboné (C_2H_2, CH_4, CO, alcools...) à la surface de nanoparticules de catalyseur métallique (Ni, Fe, Co...). Le carbone ainsi libéré précipite à la surface de la particule, menant à la formation de structures tubulaires graphitiques, de diamètre égal au diamètre de la particule. La

géométrie des tubes (longueur, diamètre) est donc parfaitement bien contrôlée [70, 71] et la croissance est localisée aux endroits du catalyseur.

On parle de CVD thermique lorsque les gaz sont dissociés uniquement sous l'effet de la température (800 ° C - 900 ° C). Dans ces conditions, des croissances peu denses donnent généralement des nanotubes orientés aléatoirement, souvent imagés par l'appellation "nanotubes en spaghetti" (Figure 1.23.a). Cependant, la CVD thermique est bien adaptée pour faire croître des films assez denses de nanotubes, orientés verticalement grâce aux interactions faibles de van der Waals qu'ils exercent entre voisins. On parle aussi de "forêt" ou de"tapis" de nanotubes (Figure 1.23.b).

a) 

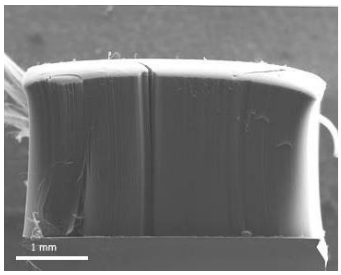
b) 

FIGURE 1.23: Croissance de nanotubes par CVD thermique, sous forme a) de "spaghetti" et b) de film dense (Source EPFL).

Les températures requises pour la CVD thermique (entre 800 et 900 ° C) empêchent la croissance sur certains substrats (verre borosilicate). Elle peut donc être assistée par plasma (PECVD), auquel cas, l'énergie du plasma remplace une partie de l'énergie thermique et la croissance peut se faire à des températures inférieures, généralement entre 500 et 700 ° C. Des travaux récents ont même montré la croissance de nanotubes non ordonnés à température ambiante [72], ainsi que la croissance de nanotube verticaux et alignés à 120 ° C [73] (*Vertically-Aligned CNT* ou VACNT). La contrepartie de la faible température est la moins bonne structure cristalline des nanotubes formés, qui peuvent contenir des défauts. En particulier, leur structure se rapproche plus souvent de nanofibres avec un angle d'empilement d'une dizaine de degrés, ou d'une structure dite "bambou" (Figure 1.24), de par les cloisons horizontales qui se créent dans le tube lors de la montée de la particule de catalyseur [74].

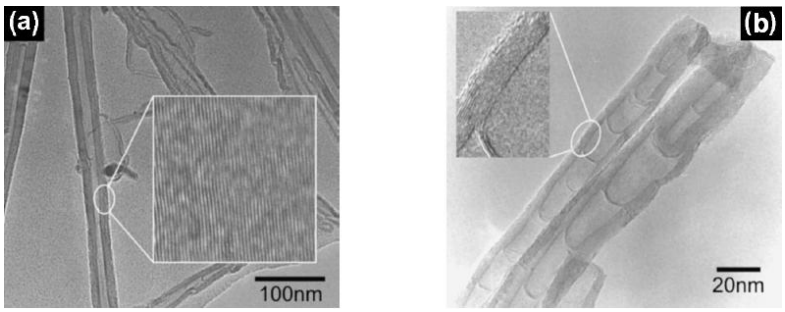


FIGURE 1.24: Images MET de la structure cristalline des nanotubes de carbone crus par a) CVD à catalyseur flottant et b) PECVD [75].

Le principal intérêt de la croissance PECVD est qu'elle permet une croissance orientée des nanotubes. Bien que le mécanisme de croissance ne soit pas tout à fait élucidé, les scientifiques s'accordent à dire que la verticalité des tubes ne dépend plus des interactions faibles entre voisins mais plutôt des caractéristiques du plasma [76] (Figure 1.25). Plusieurs hypothèses sont avancées, pariant notamment sur l'alignement des tubes avec

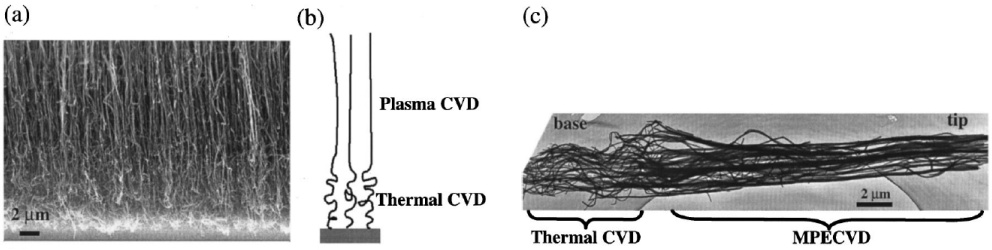


FIGURE 1.25: Croissance de nanotubes par CVD thermique puis PECVD [76].

les lignes de champ électrique (la particule de catalyseur serait soumise à des forces électrostatiques [77]) et avec le flux d'ions [78]. Avec la PECVD, il devient donc possible de faire croître des tubes verticaux de manière individuelle loin les uns des autres. Cette caractéristique est particulièrement importante par rapport aux propriétés d'émission de champ des structures, pour diminuer le phénomène d'écrantage électrostatique comme il l'a été montré au paragraphe 1.3.3.

1.4.3 Des nanotubes aux cathodes à émission de champ

Les méthodes de fabrication précédentes nécessitent parfois une étape supplémentaire de transfert des nanotubes sur le substrat qui servira de cathode (en particulier, les techniques par arc électrique et ablation laser, dont les nanotubes se retrouvent sous forme de poudre purifiée). On peut ainsi choisir la morphologie spécifique des nanotubes (longueur, diamètre), leurs propriétés (semi-conducteur/métallique pour les SWCNT), leur qualité cristalline (selon la méthode de croissance retenue) ainsi que la nature du substrat (silicium, verre, métal, polymère).

Dans ce cas, on peut par exemple tirer parti des techniques de dépôt sur de grandes surfaces à partir de nanotubes en solution et en utilisant des techniques comme le *dip coating* [79], le spray [80, 81], le dépôt électrophorétique [82, 83] ou encore diverses techniques d'impression [84] (*inkjet printing*, *screen-printing*, *aerosol printing*).

Ces méthodes, ainsi que des techniques de type nano-imprint ou impression par contact ou transfert permettent de mettre en forme facilement les films denses, pour créer des réseaux d'émetteurs [85, 86]. Bien que des progrès aient été faits dans le contrôle des structures déposées, elles manquent cruellement d'agencement (pas d'orientation préférentielle des nanotubes, enchevêtrement...) ce qui nuit à leurs performances d'émission [87]. Il faut quand même citer la remarquable densité de courant de 4 $A.cm^{-2}$ obtenue par l'équipe de Zhou à partir d'un film de SWCNT [88], ainsi que les 120

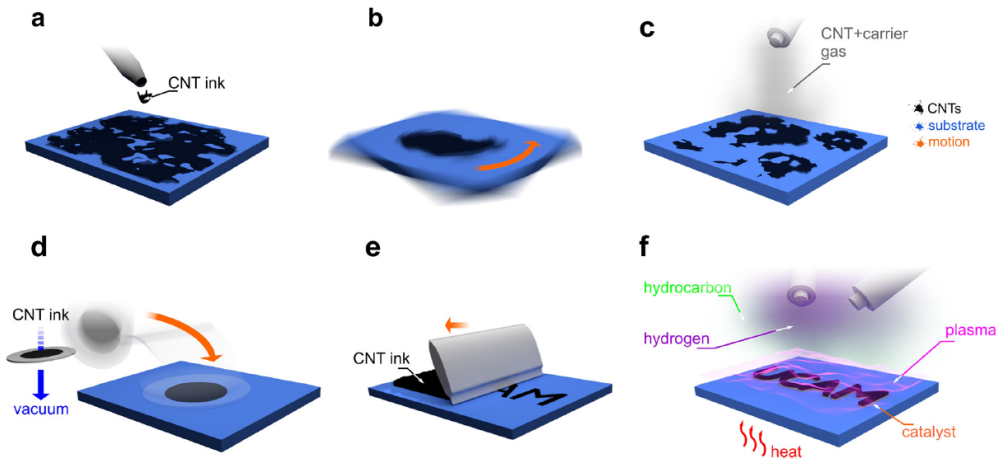


FIGURE 1.26: Méthodes de dépôt de films de nanotubes de carbone [2] : a) *drop*, b) *cast*, c) spray, d) filtration sous vide, e) *screen printing* et f) CVD.

mA.cm^{-2} obtenus par Heo et al. dans un tube RX miniature de 50 mm de long et porté à 60 kV [89] (Figure 1.27).

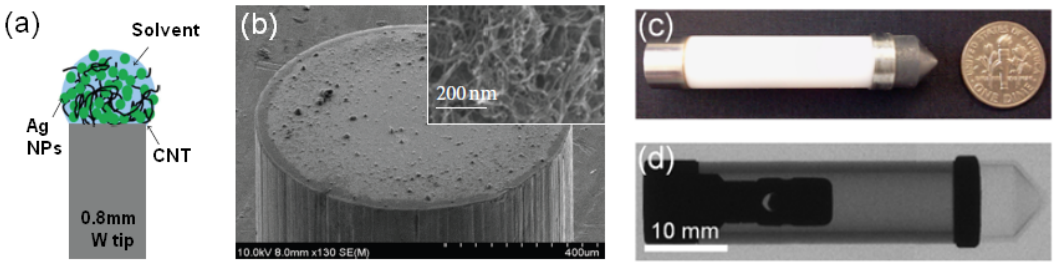


FIGURE 1.27: Tube RX miniature avec une cathode à film de nanotubes de carbone : a) dépôt de CNT par goutte (*drop*) ; b) cathode plate à film de CNT ; c) et d) photo et image RX du tube complet (tiré de [89, 90]).

Mises à part quelques exceptions comme les deux précédentes, les cathodes à films enchevêtrés de nanotubes produisent généralement de faibles densités de courant (de l'ordre de 10 μA.cm^{-2} à 10 mA.cm^{-2} [86]). Ces cathodes peuvent être suffisantes pour certaines applications, puisqu'elles compensent leur faible densité de courant par la grande surface d'émetteurs déposés et qu'il est possible d'utiliser des substrats flexibles (pour application FED [91], lampe de rétro-éclairage pour écran à cristaux liquides [92]).

Une autre méthode de transfert permet de conserver la verticalité des tubes crus par CVD ou PECVD, et donc de conserver leur propriétés d'émission voire de les améliorer. De récents travaux ont ainsi montré qu'il était possible de transférer des films épais et denses de nanotubes de carbone sur un autre substrat, en particulier métallique [93, 94]. Les nanotubes sont crus classiquement sur du silicium par CVD, puis transférés par *flip-chip bonding* sur un substrat métallique (Figure 1.28). Il est en effet délicat de réaliser une croissance sur un métal. Le transfert de substrat est donc une solution pour améliorer la résistance de contact à l'interface tube/substrat, qui est suspectée de causer

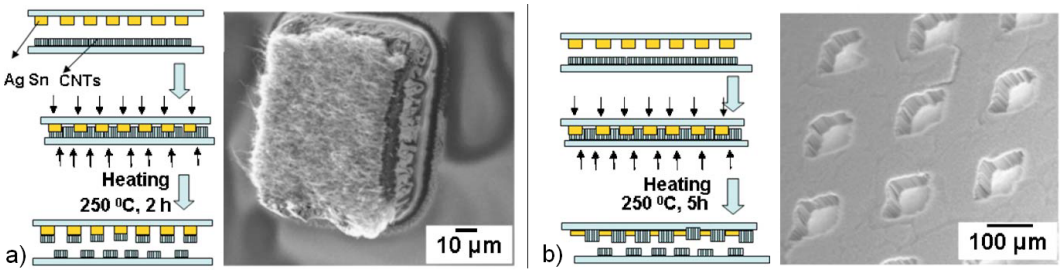


FIGURE 1.28: Transfert et patterning de films de nanotubes de carbone par flip-chip bonding [93] : a) impression positive, b) impression négative.

une partie des dégradations observées et de limiter la conduction des électrons, donc les performances d'émission [95, 96].

L'amélioration des propriétés des cathodes peut aussi se faire en gardant les nanotubes sur leur substrat mais en déposant un autre matériau sur la puce. Des matrices composites à base de nanotubes de carbone et de polymère ont fait leur apparition, et ont su montrer une solution au problème de la stabilité de l'émission rencontrée par les réseaux de nanotubes habituels. En faisant émettre des nanotubes enfermés dans une matrice de PMMA [97], les chercheurs ont montré que la présence d'un isolant entre les tubes permettait de diminuer l'écrantage électrostatique et de réduire l'échauffement par effet Joules. Cette structure a passé un test de stabilité à 1,35 mA.cm^{-2} pendant 40 h sans subir de dégradation significatives.

L'utilisation de composite est aussi développée par l'Université de Caroline du Nord, en intégrant directement une solution électriquement chargée de nanotubes à une matrice polymère. Le tout est déposé sur le substrat par dépôt électrophorétique. Le film composite ainsi formé montre une structure aléatoire, plane avec des nanotubes enchevêtrés les uns aux autres (Figure 1.29.a). Zhou et son équipe procèdent alors à une étape de "brossage" des nanotubes, à l'aide de décollages successifs d'un ruban adhésif sur la puce. Au final, la cathode est formée de nanotubes verticaux, fortement ancrés sur le substrat par la pâte de polymère, et dont la densité est contrôlée par la concentration initiale de nanotubes dans la solution (Figure 1.29.b). Ces cathodes ont d'ores et déjà été intégrées dans en tube RX, avec des démonstration de stabilité à 3 mA sur 90h, et de tomographie d'une souris.

Malgré les résultats intéressants démontrés avec des films de nanotubes brossés, ou avec des tapis de nanotubes, il n'en reste pas moins que le réseau idéal d'émetteurs reste le réseau vertical de nanotubes individuels pour s'affranchir de tout écrantage électrostatique. C'est en effet ce qu'ont montré Teo et al. [3, 69] en accomplissant une densité de 1 A.cm^{-2} en tube hyperfréquence pendant 40 h sans dégradation avec de tels réseaux de MWCNT crus par PECVD (Figure 1.30).

La structure ordonnée de ces réseaux peut constituer un avantage en elle-même. En effet la localisation parfaitement maîtrisée des émetteurs (de par la croissance PECVD) laisse la possibilité de réaliser des cathodes "nanofoyer", possédant un (ou plusieurs)

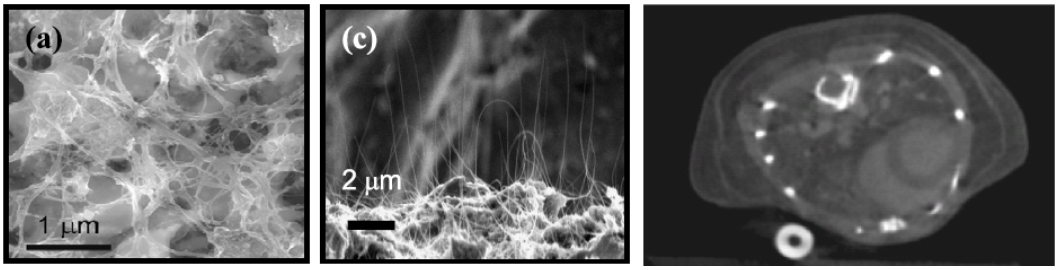


FIGURE 1.29: Tomographie RX avec une cathode à pâte de nanotubes de carbone brossés [83] : film de nanotubes a) non orientés après dépôt et b) orientés verticalement après l'étape de "brossage" ; c) image de tomographie prise avec une telle cathode.

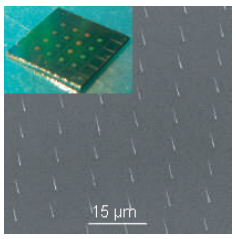


FIGURE 1.30: Réseau de nanotubes individuels verticaux crus par PECVD [3].

émetteur(s) unique(s), capable(s) de délivrer des courants jusqu'à 100 μA en formant une tache électronique du diamètre du nanotube (10-20 nm). L'utilisation de matériaux non organiques garantit également des niveaux de vide plus poussés que ceux permis par les pâtes composites, en limitant le problème de dégazage, fortement nuisible dans les tubes RX. En conséquence, il apparait que ce type de cathode à réseau ordonné de nanotubes verticaux, reste à ce jour la solution la plus prometteuse pour la fabrication de cathodes à émission de champ dans les tubes RX de nouvelle génération.

1.4.4 Résumé de la cathode idéale

Par souci de clarté, résumons les principaux enseignements des ces travaux (Figure 1.31) :

- les nanotubes de carbone ont d'excellentes propriétés d'émission de champ (courant maximum de 200 μA pour un nanotube MWCNT) et sont plus robustes à l'élévation de température que leurs ancêtres Spindt (jusqu'à 2000 K) ;
- la meilleure structure d'émission, la plus efficace en terme de densité de courant, est le réseau ordonné de nanotubes individuels alignés verticalement, au pas $p = 2h$;
- la méthode de fabrication la plus adaptée est la croissance par PECVD.

Toutefois, les travaux précédents ne comportent pas d'électrode de contrôle, permettant une modulation interne du courant émis. Dans une volonté d'améliorer les performances des cathodes à émission de champ, notamment en termes de stabilité du courant, de flexibilité des paramètres de contrôle, de facilité d'intégration dans des structures basse

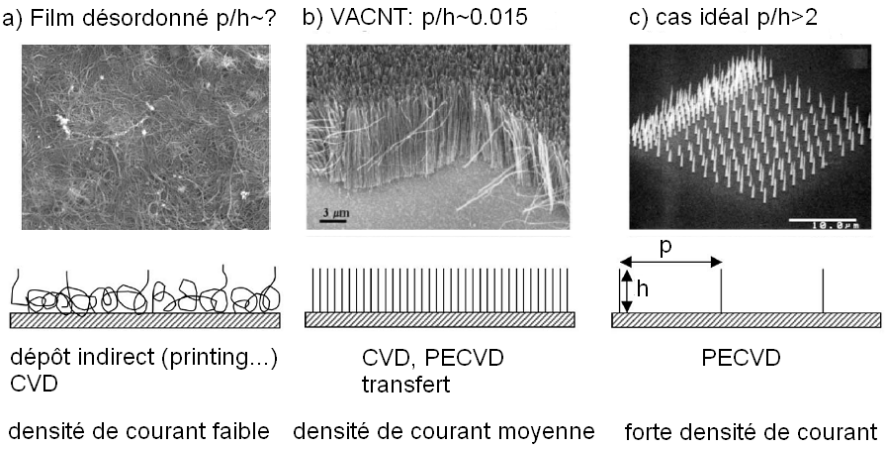


FIGURE 1.31: Choix de la meilleure structure d'émission (adapté de [62]).

tension, il serait pourtant tout à fait avantageux d'intégrer une électrode de contrôle sur le substrat, réalisant ainsi des triodes.

1.5 Intérêt de la triode pour les tubes à rayons X

Les paramètres importants à contrôler en imagerie à rayons X sont essentiellement l'énergie des photons (ie le champ électrique d'accélération des électrons dans un tube où la distance anode-cathode est fixée) et le courant. En utilisant le même champ électrique pour l'extraction des électrons et pour leur accélération, tout en imposant de travailler à un courant donné, il ne reste aucun degré de liberté pour contrôler l'émission de la cathode (pour rappel, le courant émis est lié au champ d'extraction par la relation de Fowler-Nordheim). A tension et courant fixés, il existe donc un unique point de fonctionnement pour lequel la cathode doit disposer des caractéristiques spécifiques. En terme de fabrication, de telles cathodes sont donc difficiles à réaliser à un rendement industriel. Une solution possible serait d'ajouter un degré de liberté au système, sous la forme d'une troisième électrode, appelée électrode de grille. On peut ainsi découpler le champ d'extraction du champ d'accélération, ce qui revient à pouvoir contrôler de manière quasi indépendante le courant émis et le champ de travail.

1.5.1 Grille externalisée

La plupart des dispositifs à émission de champ intègrent une électrode de grille qui joue effectivement le rôle de levier pour ajuster la tension d'extraction selon les propriétés intrinsèques de la cathode et selon le courant voulu, tout en gardant la tension d'accélération fixe pour avoir l'énergie de photons désirée. Cette électrode de contrôle prend généralement la forme d'une grille métallique (d'où l'appellation abusive d'électrode de grille) dont la taille et la densité de trous caractérisent sa transparence.

Dans ce type de montage triode, les électrodes sont empilées (cathode puis grille puis anode) ce qui pose plusieurs inconvénients :

- l'encombrement spatial dû à la superposition d'électrodes le long du même axe ;
- le manque de flexibilité de la structure : les distances entre les diverses électrodes sont fixes et doivent être parfaitement calculées lors de la conception, en tenant compte des spécifications précises que doivent remplir les cathodes à intégrer ;
- la faible transparence de la grille : la présence d'un obstacle, polarisé positivement, entre la cathode et l'anode, diminue largement la part d'électrons effectivement collectés par l'anode. Il n'est pas rare que la grille intercepte près de la moitié du courant émis (40% dans le tube RX de Zhou [83]) voire jusqu'à 90% dans le tube RX miniature de Kottler et al. [94] !
- la distance entre la cathode et la grille restant de l'ordre de la dizaine de μm au mm, la tension de grille à appliquer pour obtenir un champ extracteur reste de l'ordre de la haute tension (généralement de quelques kV).

De récents travaux ont eu recours à des méthodes moins conventionnelles, basées sur un savoir-faire relevant du domaine des MEMS (*Micro-Electro-Mechanical Systems*), pour parvenir à une miniaturisation du tube complet (cathode, grille de focalisation et anode). On peut par exemple citer le travail de Bower et al. [98] avec la réalisation d'une micro-triode sur puce. Entièrement planaire lors de sa fabrication, elle se replie par la suite sous le relâchement de contraintes mécaniques (en gravant la couche inférieure) pour former un empilement latéral de trois étages à même le substrat (chacun étant une électrode) .

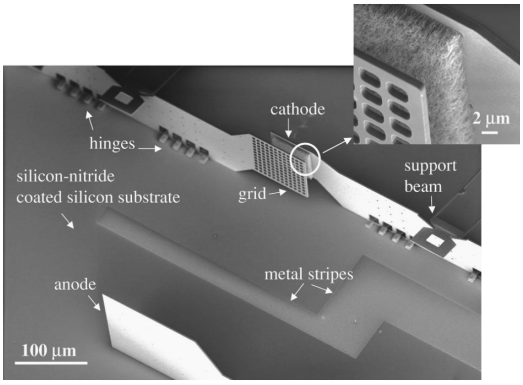


FIGURE 1.32: Micro-triode à nanotubes de carbone à partir de technologies MEMS [98].

Citons également le travail de Kottler et al. [94] qui, en combinant une technique de *flip-chip bonding* pour la fabrication de la cathode, à des techniques standards de micro-fabrication des MEMS pour la réalisation des autres micro-électrodes, ont su fabriquer une source RX complète (cathode, grille, anode) à un degré de miniaturisation de l'ordre du cm^3. Le courant émis par la cathode a atteint 4 μA pour une tension d'anode de 3,1 kV. Ces deux triodes ont certes réussi l'enjeu de la miniaturisation, mais leur fabrication reste complexe et elles échouent sur le problème de la transparence de la grille.

1.5.2 Grille de type Spindt

Fort de ces observations, il serait tentant de revenir à l'étude d'une structure de type Spindt, dont la transparence n'était pas mauvaise, tout en intégrant une électrode de contrôle à même le substrat pour garder la compacité. Ont ainsi émergé des cathodes Spindt à nanotubes, pour lesquelles les pointes métalliques sont remplacées par des nanotubes de carbone verticaux, en fagots [99] ou individuels [100] (Figure 1.33). Les croissances par PECVD permettent de localiser la croissance d'émetteurs dans les cavités déjà formées. La durée de la croissance PECVD permet d'ajuster la hauteur des tubes pour que leur sommet soit au niveau de la grille, résultant dans des tensions d'extraction extrêmement faibles de quelques dizaines de Volts pour des courants de plusieurs μA. Des transparences de 99% ont ainsi été obtenues pour des émetteurs individuels [100].

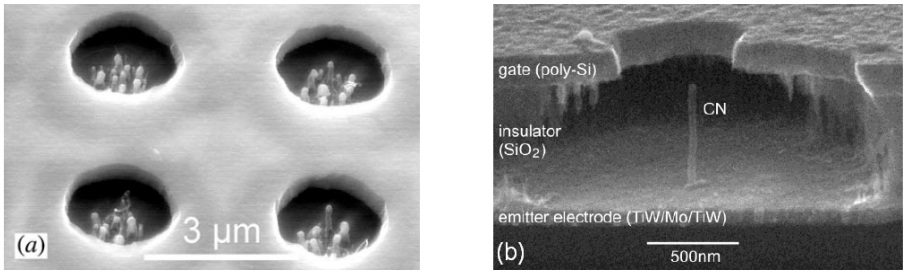


FIGURE 1.33: Cathodes type Spindt à nanotubes de carbone a) en fagots [99] et b) individuels [100].

De même que pour les cathodes Spindt à pointes métalliques, on retrouve des améliorations de la structure avec l'ajout d'une [101] ou plusieurs [102] électrodes de focalisation intégrées, ainsi que des optimisations de la grille pour diminuer la capacitance cathode-grille [103].

Cependant le problème de l'isolation volumique entre la grille et la cathode reste un problème de taille, tant pour la robustesse du système (problème de claquage dû à l'énergie stockée dans l'isolant) que pour les fuites de courant qui limitent le pouvoir de modulation de la grille.

1.5.3 Grille planaire

Pour limiter les problèmes de fabrication et de transparence des cathodes Spindt tout en dessinant une cathode plus compacte, une solution est d'intégrer la grille dans le plan de la cathode, pour réaliser des triodes planaires. Aujourd'hui, il existe quelques exemples de réalisation de telles cathodes planaires, mais les propriétés d'émission de champ sont rarement adaptées aux spécifications requises pour un tube à rayons X de nouvelle génération.

Les designs proposés s'inspirent en majorité des interdigités répandus dans les capteurs et microsystèmes, avec de longues bandes de films de nanotubes (au potentiel cathode)

juxtaposées à des bandes métalliques (au potentiel de grille). Elles peuvent être qualifiées de *parallel-gate* ou de *side-gate*. La proximité de la grille par rapport aux nanotubes permet de modifier localement le champ ressenti au sommet des nanotubes et donc de moduler l'émission avec quelques dizaines de Volts. Les nanotubes sont crus sous forme de tapis par CVD thermique [104, 105] ou PECVD [106], ou bien déposés par *screen-printing* suivi d'une étape de brossage [92, 107]. Comme il l'a été expliqué précédemment, ces morphologies d'émetteurs sont loin d'être idéales pour générer de fortes densités de courant.

D'ailleurs, certains auteurs parmi eux ont spécifiquement choisi de créer de faibles densités de courant (10 μA.cm^{-2}) pour protéger leurs dispositifs, FED [106] ou lampe de rétro-éclairage pour écrans plats [92]. Ces derniers expliquent aussi qu'ils cherchent à avoir une grande divergence d'émission pour illuminer de manière homogène l'écran phosphore. On comprend bien que ces géométries ne satisfont pas les exigences des tubes à rayons X qui demandent à la fois de forte densité de courant et de faible divergence.

Quant au travail d'Ulisse et al. [105], intéressés par une application d'amplificateur de signal radio-fréquence, ils ont démontré un fonctionnement à 2 GHz à 200 μA, notamment grâce au patterning de la cathode. Néanmoins, cette optimisation de la capacitance se fait au détriment d'une technologie complètement planaire, puisque le substrat est structuré sur deux niveaux, avec la croissance de nanotubes sur le niveau inférieur, et la grille de contrôle sur le niveau supérieur (Figure 1.34). Une fois encore, la technique de croissance des nanotubes n'est pas idéale pour les performances d'émission.

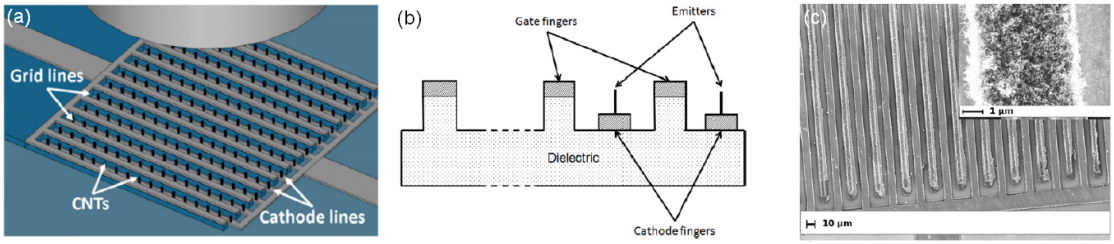


FIGURE 1.34: Cathodes à grille planaire interdigitée [105].

Une autre structure a été envisagée, qui place la grille sous les nanotubes, d'où l'appellation de grille enterrée ou *undergate* (Figure 1.35.a). Il s'agit d'une structure sandwich pleine couche conducteur/isolant/conducteur. La dernière couche conductrice, qui supportera les nanotubes, peut ainsi être facilement patternée par lithographie. Une cathode à grille enterrée possède donc deux avantages majeurs : d'une part la simplicité du processus de fabrication, et d'autre part, l'isolation volumique des deux électrodes qui sont séparées par une pleine couche d'isolant, minimisant ainsi les fuites de courant. Ce type de cathode à grille enterrée a été fabriqué et testé en émission de champ par Choi et al. [108]. Une fois encore, les nanotubes de carbone ont été déposés par *screen-printing* puis dressés par brossage, pour donner un courant de 0,4 mA soit une densité de courant de 0,25 A.cm^{-2}. Malgré l'épaisseur d'isolant de 15 μm, une tension de grille de 70 V a permis de diminuer de 25 V la tension d'anode qui initie l'émission (soit une réduction de

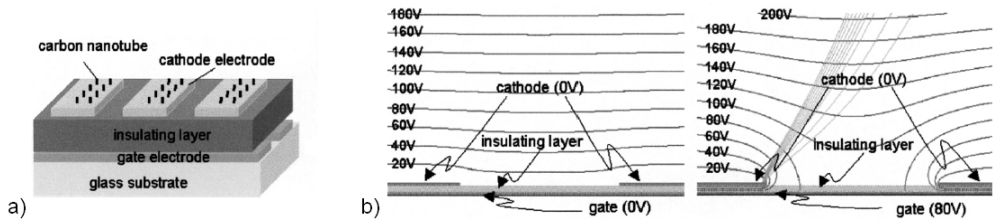


FIGURE 1.35: a) Schéma d'une cathode à grille enterrée ; b) simulations des potentiels électriques et des trajectoires électroniques selon la tension de grille [108].

8%). Il ressort des simulations que seuls les émetteurs en bord de motif sont affectés par la polarisation de grille (Figure 1.35.b). Cette structure gagnerait donc à être optimisée pour améliorer ses performances de modulation.

Tous ces résultats esquissent le potentiel des cathodes à grille planaire, tant dans leur principe physique que dans leur faisabilité technologique. Néanmoins, ils reflètent surtout le bénéfice qu'il y aurait à gagner à maximiser l'émission en remplaçant les films d'émetteurs par des réseaux ordonnés de nanotubes alignés verticalement, ainsi qu'à optimiser le design de grille (dans sa position, sa géométrie...).

Des triodes planaires intégrant de tels réseaux avec des solutions de grille de contrôle repensées, ont effectivement été réalisées. Ainsi, Li et al. de l'Université de Cambridge [109] ont mis au point un réseau de nanotubes individuels verticaux, chacun appartenant à un transistor local dont la grille est commune (Figure 1.36). Il s'agit d'un transistor

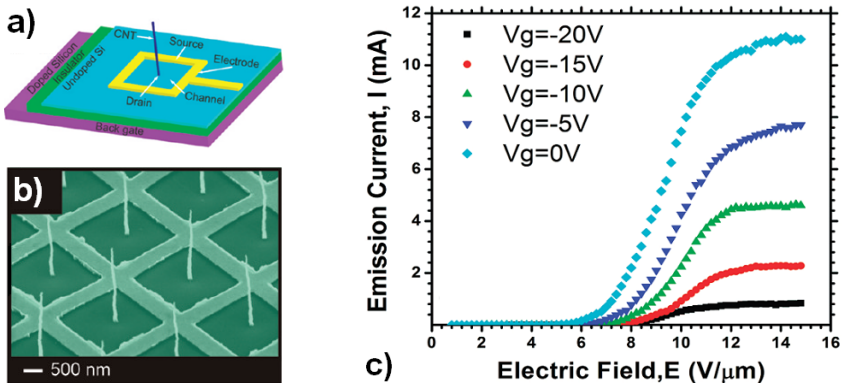


FIGURE 1.36: a) Schéma et b) image MEB d'une cathode à nanotubes de carbone pilotés par transistor individuel. c) Courant d'émission en fonction du champ électrique d'anode pour différentes polarisations de grille arrière [109].

à effet de champ (*Field-Effect Transistor*, FET) en appauvrissement : le courant passe par défaut, sans polarisation de grille. Le quadrillage métallique dessiné autour des nanotubes est polarisé à 0 V et représente la source d'électrons (S). Le nanotube, sur couche semi-conductrice joue le rôle de drain (D) en évacuant les électrons par émission de champ lorsque l'on applique une tension d'anode. En polarisant la grille en face arrière, on "pince" le canal des porteurs, coupant ainsi l'approvisionnement en électrons de la source vers le drain. Le courant d'émission demandé par la loi de Fowler-Nordheim

étant lui toujours constant, le nanotube, flottant par rapport à la source, ajuste son potentiel pour correspondre à la nouvelle caractéristique $I_{DS}(V_{DS})$ du transistor. La chute de potentiel résultante au pied du nanotube, modifie son champ d'apex et par suite le courant d'émission. Ce faisant, à tension d'anode fixe, il devient possible de moduler le courant émis par les nanotubes (Figure 1.36.c). Une tension de grille de -20 V permet ainsi de diminuer le courant d'un ordre de grandeur. Les auteurs préfèrent toutefois mettre en avant le pouvoir de ballast de leur structure. Le courant est redistribué parmi tous les nanotubes, protégeant les plus forts émetteurs, pour une plus longue durée de vie et une meilleure stabilité du courant.

Le choix des semi-conducteurs pour moduler l'émission a aussi été exploité par Thales, avec le développement de photocathodes par Hudanski et al. [110]. Chaque émetteur est contrôlé par une diode PIN, intégrée au substrat, et activée par illumination laser (Figure 1.37). Sous l'excitation lumineuse, des paires électrons/trous sont générées dans

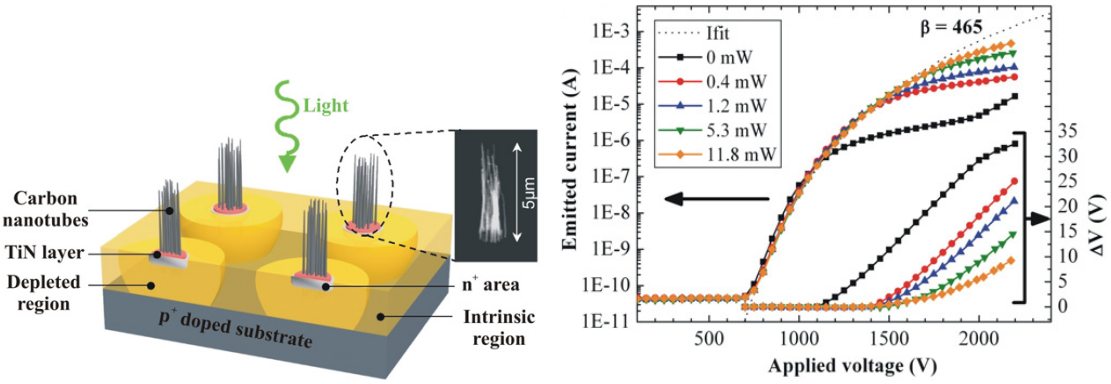


FIGURE 1.37: a) Schéma d'une photocathode à nanotubes de carbone. b) Courant d'émission et chute de potentiel de la diode selon la tension d'anode, pour différentes puissance optique d'éclairement [110].

la zone de déplétion autour du CNT. Les électrons sont ensuite drainés vers le nanotube puis émis sous l'action du champ électrique extérieur. Sur le même principe d'auto-polarisation que précédemment avec le transistor, lorsque la diode n'est pas éclairée, une chute de potentiel apparaît à ses bornes (dont l'une est le nanotube). Le champ électrique à l'apex du tube s'en trouve réduit. Par suite, le courant d'émission s'ajuste sur le courant de fuite de la diode : l'émission est bridée. Un rapport ON/OFF de 30 a été obtenu, défini comme le rapport du courant d'émission en régime d'éclairement par rapport au courant de fuite sans illumination. Outre la modulation fréquentielle de l'émission (démontrée à 1 kHz) pour faire des sources pulsées, cette architecture permet d'aller facilement encore plus loin. En adressant spatialement les émetteurs un à un par laser, une telle cathode (ou un réseau de cathodes montées en parallèle), peut en effet accomplir de l'imagerie 3D statique par multi-source. Un premier pas a été fait dans cette direction avec la démonstration d'une bi-source pour de l'imagerie stéréoscopique (Figure 1.38).

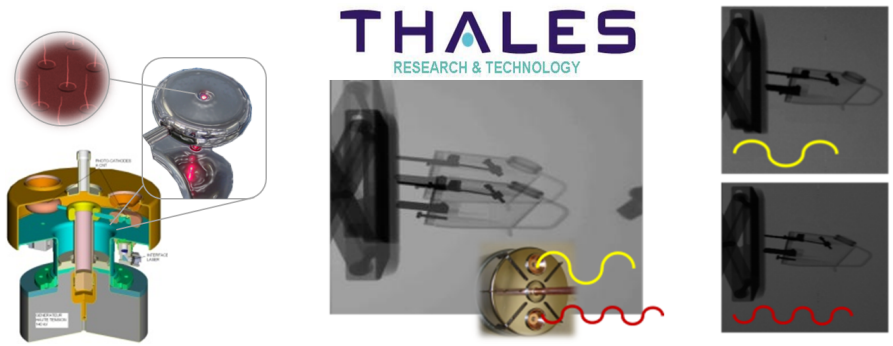


FIGURE 1.38: Stéréoscopie avec une bi-source à photocathodes. Chaque photocathode est excitée par un laser à une fréquence différente et forme un signal RX collecté par un même détecteur. Par multiplexage fréquentiel, les deux images formées par chacune des sources à des angles de vue différents peuvent être isolées, puis recombinées pour former une image stéréoscopique.

Ces cathodes à grille planaire qui forment l'état de l'art actuel, n'en restent pas moins limitées dans le cadre d'une modulation importante du courant, où l'on cherche des rapports ON/OFF de plusieurs milliers, à des fréquences de plusieurs centaines de MHz. L'inconvénient de ces structures est le principe même de leur fonctionnement, basé sur une auto-polarisation du système. Qu'il s'agisse du transistor ou de la photodiode, ces deux composants obéissent à une courbe de fonctionnement courant-tension qui dépend de la tension de grille ou de la puissance optique appliquée. Le nanotube, quant à lui, suit la courbe de Fowler-Nordheim qui fait correspondre une valeur de courant d'émission à un unique champ d'apex. Dans le respect de l'intégrité du système, CNT et transistor/photodiode, il n'existe qu'un seul point de fonctionnement commun aux deux sous-systèmes. Le système évolue donc de lui-même vers son point d'équilibre, on parle d'auto-polarisation. Dans les configurations proposées, une seule borne du système est contrôlée (la tension source-grille du transistor, et la borne P de la photodiode). Le nanotube étant flottant, c'est lui qui ajuste son potentiel et s'auto-polarise. Il n'est possible de moduler le courant que dans un sens, en particulier le réduire, en rendant le transistor ou la diode bloquant.

1.6 Conclusions et proposition d'une nouvelle structure de cathode à grille

La cathode est un composant clé des tubes à rayons X, puisque de ses caractéristiques d'émission vont dépendre les propriétés du faisceau RX et ses conditions d'utilisation. Ainsi, les cathodes thermoïoniques ne peuvent pas être intégrées dans des tubes trop compacts, sous peine de problème de dissipation thermique, et leur fréquence de commutation est limitée au kHz. Leur mise en œuvre pour de l'imagerie 3D n'est donc possible

que par la rotation mécanique du système entier et encombrant (source/détecteur) autour du patient ou de l'objet. A l'heure de la miniaturisation, cette solution n'est plus acceptable.

Nous assistons donc à l'émergence d'une nouvelle génération de tubes à rayons X, miniatures, permettant une architecture multi-source par exemple. Pour débloquer ces anciens verrous technologiques et atteindre les nouveaux objectifs ambitieux, nous devons procéder à un changement radical de technologie. Le passage des cathodes thermoïoniques aux cathodes à émission de champ est une première étape de cette transition. Les propriétés exceptionnelles des nanotubes de carbone en font des candidats prometteurs pour l'émission de champ, qui semblent pouvoir répondre aux spécifications des tubes RX (densité de courant, haute tension, stabilité, durée de vie, résolution spatiale, robustesse à l'environnement). Divers tubes miniatures ont d'ailleurs déjà été testés en imagerie RX avec succès. L'intégration généralisée de ces cathodes à nanotubes de carbone dans divers tubes RX est donc une deuxième étape.

Il reste à déterminer les caractéristiques que doit avoir la cathode pour répondre aux besoins spécifiques de sources électroniques commutantes en tube RX. En choisissant la méthode de fabrication adaptée des cathodes (la PECVD), et un réseau optimisé d'émetteurs (réseau de nanotubes verticaux individels), il est possible d'obtenir des densités de courants importantes. Pour respecter les contraintes de compacité, de simplicité de fabrication, et de contrôle (ou modulation) de l'émission, la grille planaire semble la mieux appropriée. Nous proposons donc un nouveau type de cathode à grille planaire respectant ces conditions (Figure 1.39). Cette structure combine à la fois un réseau idéal

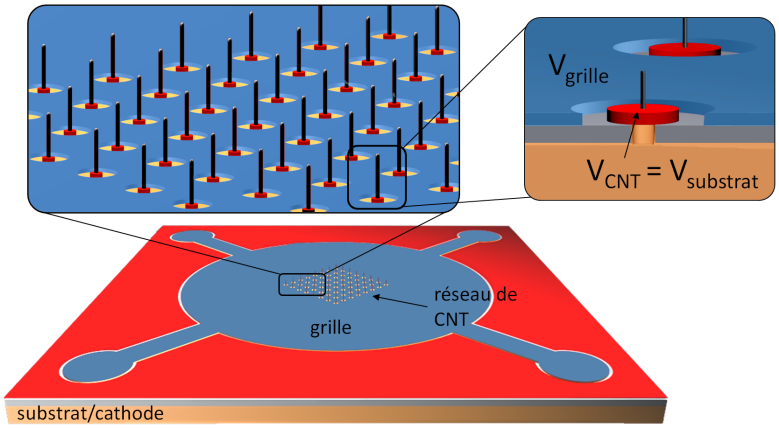


FIGURE 1.39: Schéma de la cathode à CNT à grille planaire étudiée.

d'émetteurs et une grille surfacique intégrée au substrat. Chaque nanotube repose sur une électrode circulaire connectée par micro-via à la face arrière de la puce. Le reste de la surface forme l'électrode de grille. L'anode qui complète cette triode est placée au-dessus du réseau et applique un champ électrique macroscopique. Les nanotubes étant au plus près de l'électrode de contrôle, il suffit d'appliquer une faible tension de quelques dizaines de Volts pour moduler l'émission. Contrairement aux transistors et la photodiode évoqués précédemment, ici, chaque électrode peut être contrôlée indépendamment,

y compris celle connectée au nanotube. Cette structure permet de jouer sur le potentiel du tube dans les deux polarités, et donc de diminuer ou d'amplifier l'émission. Par ailleurs elle est beaucoup plus simple à fabriquer qu'une cathode Spindt, puisque tout le traitement du substrat se fait en surface, et elle est moins sensible au désalignement du nanotube avec la grille (comme il le sera vu au Chapitre 2).

Les objectifs que cette structure doit remplir sont :

- la densité de courant : 0,4 A.cm^{-2},
- le pouvoir de modulation : un ratio on/off > 1000 ,
- la stabilité de l'émission $< 0{,}2\%$ de fluctuations sur 100 h.

Comment fonctionne cette cathode à grille planaire ? Quelles propriétés de modulation peut-on en attendre ? Comment optimiser sa géométrie pour obtenir les meilleures performances ? Ces questions trouveront une réponse au prochain chapitre, qui aborde la modélisation électrostatique de cette structure.

Chapitre 2

Modélisation des cathodes à grille

En émission de champ, la loi de Fowler-Nordheim indique une dépendance exponentielle du courant émis avec le champ électrique à la surface de l'émetteur, dans notre cas, au sommet des nanotubes. La connaissance de ce champ à l'apex est donc un paramètre des plus critiques lorsque l'on souhaite contrôler le courant expérimentalement, ou le prédire dans une phase de simulation ou d'optimisation par exemple. Aussi, un modèle analytique du champ à l'apex des nanotubes s'avère indispensable dans le processus de développement des nouvelles cathodes à grille.

Dans le cas d'une diode standard, l'émission se fait dans un système plan-plan, avec une anode plane en regard de la cathode portant les nanotubes émetteurs orientés verticalement. Le champ à l'apex peut être défini simplement en corrigeant le champ macroscopique E_{macro} régnant dans la diode par un facteur d'amplification β dû à l'effet de pointe (Eq. (1.6), voir Chapitre 1). Cependant, une telle approche n'est plus valide dans le cas d'une autre géométrie (système pointe-plan par exemple [111]) ni dans le cas d'un système à trois électrodes [112].

Ce chapitre s'intéresse donc à la description du champ à l'apex d'un nanotube de carbone dans une structure plane de cathode à grille. Cette modélisation sera ensuite exploitée pour optimiser la géométrie de la cathode en regard des applications et des contraintes qui nous sont imposées, en termes de niveau de courant, de champ de fonctionnement et de modulation.

2.1 Modélisation analytique de la cathode à grille planaire

La démarche choisie pour modéliser un nanotube dans une triode à grille planaire se base sur une approche en potentiel électrique. L'avantage de s'intéresser au potentiel local, et non au champ local, est de pouvoir considérer, simplement, un système à plusieurs électrodes. On peut calculer le champ de potentiel induit par chaque électrode (toutes les autres étant mises à la masse). Par principe de superposition, on peut ensuite sommer

les contributions individuelles afin d'obtenir le champ de potentiel du système complet, qui nous permet finalement de calculer le champ au sommet des émetteurs.

Le cheminement emprunté se déroule en trois étapes (Figure 2.1) :

- cas d'une sphère flottante dans une diode plane,
- cas d'un nanotube dans une diode plane,
- potentiel créé par des électrodes surfaciques.

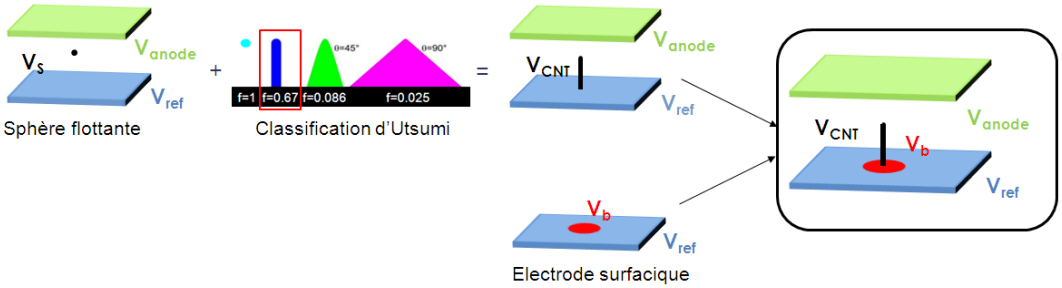


FIGURE 2.1: Etapes de modélisation d'un nanotube dans une triode à grille planaire.

Des simulations ont été réalisées par éléments finis avec le logiciel COMSOL Multiphysics® afin de vérifier la validité de chacune des étapes du modèle, dans sa forme la plus simple en première considération (schématisation 2D).

2.1.1 Calcul du champ local dans un système multi-électrodes

Plusieurs modèles analytiques ont été proposés pour modéliser un nanotube dans une diode plane tels que le modèle de sphère flottante [113, 114], de demi-ellipsoïde sur un plan [113], ou encore le modèle d'un cylindre à bout demi-sphérique [113]. Ce dernier modèle, bien que plus réaliste a priori, ne donne pas des résultats très différents du modèle de sphère flottante dans la limite des dimensions qui nous intéressent. En revanche il est plus laborieux à manipuler. Aussi, l'approche choisie ici, qui est aussi la plus simple à utiliser tout en donnant des résultats satisfaisants, est celle de la sphère flottante.

2.1.1.1 Modèle de la sphère flottante

On commence par considérer un espace vide avec un champ de potentiel externe quelconque, $V_{ext}(\vec{r})$, défini pour tout point de l'espace $\vec{r}$. On y introduit une sphère parfaitement conductrice fixée au potentiel V_s, et portant une charge q. Cette sphère de rayon r_s est placée au point M_s. Lorsque la dimension de la sphère est très inférieure aux dimensions du système, cet émetteur idéal ne modifie que très localement le potentiel externe et l'on peut utiliser l'hypothèse perturbative (Figure 2.2). Ceci implique que

les variations de $V_{ext}(\vec{r})$ à la surface de la sphère sont négligeables, et que l'on peut considérer $V_{ext}(M_s)$ comme une constante quel que soit le point M_s à la surface de la sphère. Autrement dit, on considère la sphère comme ponctuelle au point M_s.

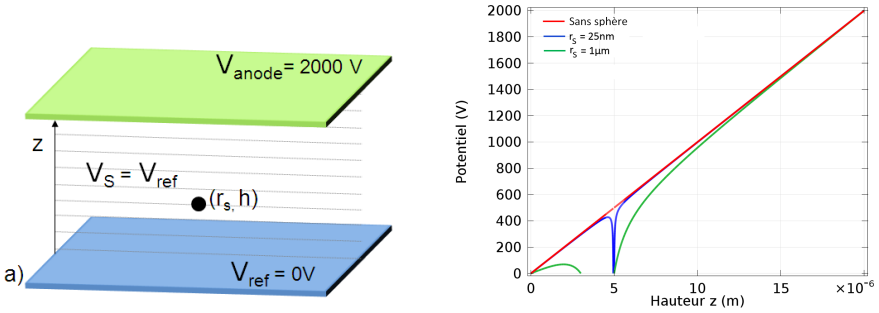


FIGURE 2.2: a) Schéma d'une sphère flottante dans une diode plane. b) Potentiel local dans la diode : sans sphère flottante (en rouge), avec une sphère flottante de rayon 25 nm (en bleu) et 1 μm (en vert).

Le champ local aux environs de la sphère est principalement radial, selon le vecteur sphérique $\vec{e_r}$, ce qui conduit à l'équation Eq. (2.1) avec ε_0 la permittivité diélectrique du vide.

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0|r - r_s|^2}\vec{e_r} \tag{2.1}$$

L'approximation au premier ordre des potentiels nous permet de linéariser le potentiel au point $M(\vec{r})$ à proximité de la sphère comme la somme des potentiels à ce point M des deux sous-systèmes (Figure 2.3), constitués par la sphère seule à V_s et le potentiel externe seul :

$$V(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{q}{4\pi\varepsilon_0|r - r_s|} \tag{2.2}$$



FIGURE 2.3: Approche perturbative de la sphère flottante avec partition en deux sous-systèmes.

En combinant ces deux équations Eq. (2.1) et (2.2), et en se plaçant en un point quelconque de la surface de la sphère $\vec{r} = \vec{r_s}$, le champ à la surface de la sphère s'écrit :

$$\vec{E_s}(\vec{r_s}) = \frac{1}{r_s}\left(V_s - V_{ext}(\vec{r_s})\right).\vec{e_r} \tag{2.3}$$

Pour vérifier le modèle de sphère perturbative, on simule une sphère flottante de rayon variable r_s et de potentiel variable V_s entre deux électrodes planaires distantes de H=50 μm et générant un champ extérieur constant. La sphère est introduite à une hauteur h=10 μm et son potentiel V_s est varié entre $-V_{anode}/2$ et $V_{anode}/2$ de sorte que V_s ne soit pas négligeable devant V_{anode} (en pratique, la tension d'anode V_{anode} est portée à plusieurs dizaines de kV, donc $V_s \ll V_{anode}$). Dans cette configuration le champ extérieur est homogène, on peut écrire très simplement $V_{ext}(\vec{r_s}) = hE_{ext}$.

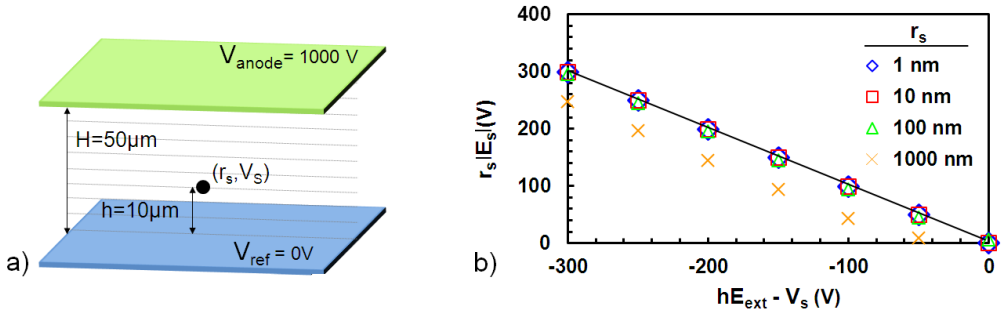


FIGURE 2.4: Vérification du modèle de sphère perturbative : a) schéma de la simulation, b) résultats extraits de la valeur du champ E_s au sommet de la sphère placée en $h = 10\mu$m (modèle en trait plein).

La nature universelle de la courbe obtenue sur la figure 2.4 pour les différentes tailles de sphère valide l'équation (2.3), tant que l'hypothèse perturbative est respectée. En particulier, les simulations commencent à diverger du modèle pour une taille $r_s \approx h/10$. Dans ce cas, la sphère ne peut plus être considérée comme ponctuelle : le champ au sommet en $h + r_s$ est significativement différent du champ en $h - r_s$ par exemple. Or, en émission de champ, on travaille usuellement avec des rapports d'aspect $h/r_s > 100$. En conséquence, l'approche du calcul de champ au sommet par le modèle de sphère perturbative est vérifiée, dans nos conditions d'utilisation.

La formulation du champ électrique à la surface de la sphère par cette approche est remarquable dans la mesure où elle reste valable dans un système multi-électrodes. En outre, il est facile d'exprimer V_{ext} grâce au principe de superposition, comme la somme des contributions $V_i\gamma_i(M_s)$ des N électrodes du système, au potentiel V_i avec une fonction spatiale d'influence γ_i.

$$V_{ext}(M_s) = \sum_{i\in[1;N]} V_i\gamma_i(M_s) \tag{2.4}$$

2.1.1.2 Cas d'un nanotube

Pour calculer le champ à l'apex d'un nanotube à partir de la formule précédente obtenue pour une sphère (Eq. (2.3)), il suffit d'utiliser un facteur de mérite selon la géométrie de la pointe, détaillé dans la classification d'Utsumi [29]. Ainsi, le cylindre à bout demi-sphérique, communément accepté pour représenter la forme d'un nanotube vertical, possède un facteur de mérite de 0,7. Nous introduisons ce facteur correctif dans l'équation

de la sphère Eq. (2.3) et nous projetons le champ au sommet du nanotube sur son axe z, orienté du pied vers l'apex, tel que $V_{ext}(M_s) = V_{ext}(h)$. Le champ à l'apex d'un nanotube de hauteur h et de rayon r_{apex} au potentiel V_{CNT} devient :

$$E_{apex} = -\frac{0,7}{r_{apex}}\Big(V_{ext}(h) - V_{CNT}\Big) \tag{2.5}$$

On notera que l'émission n'a lieu qu'à la condition $E_{apex} < 0$. Dans une géométrie parallèle, constituée par deux électrodes planes séparées de la distance H, le champ extérieur macroscopique $E_{ext} = E_{macro}$ est uniforme, tel que l'on peut écrire :

$$V_{ext}(h) = hE_{macro} \quad \text{avec} \quad E_{macro} = \frac{V_{anode} - V_{cathode}}{H} \tag{2.6}$$

On retrouve alors le facteur d'amplification usuel $\beta = 0,7h/r_{apex}$, adopté dans les précédents travaux [34, 35, 115] (Eq. (1.8)). Pour plus de précision ou pour des rapports d'aspects en dehors de cette gamme, il peut être judicieux de réécrire le champ comme Eq. (2.7) et d'utiliser une expression de β plus adéquate telle que celle d'Edgecombe et Valdré (Eq. (1.7)).

$$E_{apex} = -\frac{\beta}{h}\Big(hE_{macro} - V_{CNT}\Big) \tag{2.7}$$

La figure 2.5 représente les résultats donnés par ces deux formulations du champ à l'apex, en utilisant le facteur correctif de 0,7 (rouge) ou le facteur d'amplification β d'Edgecombe (vert). Les résultats théoriques sont comparés aux résultats de simulation (carrés bleu) pour un nanotube de rayon fixe r_{apex}=25 nm et de taille h variable dans une diode simple, $V_{CNT} = V_{ref}$.

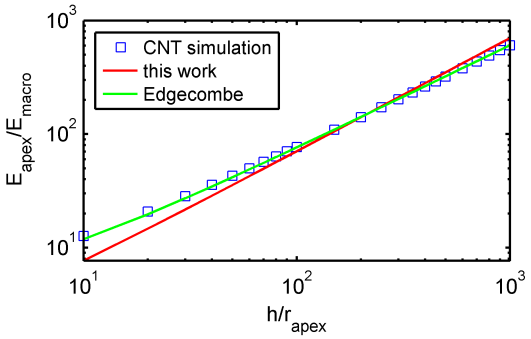


FIGURE 2.5: Champ électrique E_{apex} au sommet d'un nanotube de rapport d'aspect h/r_{apex}, normalisé par le champ macroscopique dans la diode E_{macro}. Les résultats de simulation (carrés bleus) sont comparés aux valeurs théoriques données par l'approche choisie dans ce travail (rouge) et celles données par Edgecombe (vert).

Le modèle simple de facteur correctif reste valide pour des rapports d'aspect h/r_{apex} entre 100 et 500 avec une erreur inférieure à 10%. Certes, une telle erreur engendre un facteur 5 dans le courant d'émission. Cependant, elle n'amoindrit pas l'intérêt de notre modèle puisque nous nous intéressons aux propriétés de modulation de notre

structure, c'est-à-dire aux variations relatives de courant. Pour plus de précision, le modèle d'Edgecombe retrace, comme attendu, les résultats de simulation sur toute la gamme de rapports d'aspect 10 à 1000.

L'hypothèse perturbative a été vérifiée pour une sphère. En première approximation, un facteur correctif prenant en compte la forme du nanotube a été introduit dans l'équation, et validé dans la configuration sans polarisation, $V_{CNT} = V_{ref}$. On s'intéresse ici, à la pertinence de ce facteur correctif, dans le cas où le nanotube est l'élément pertubateur polarisé. On simule donc plusieurs géométries de nanotube au potentiel V_{CNT}, en fixant soit sa hauteur h, soit son rayon r_{apex} (Figure 2.6).

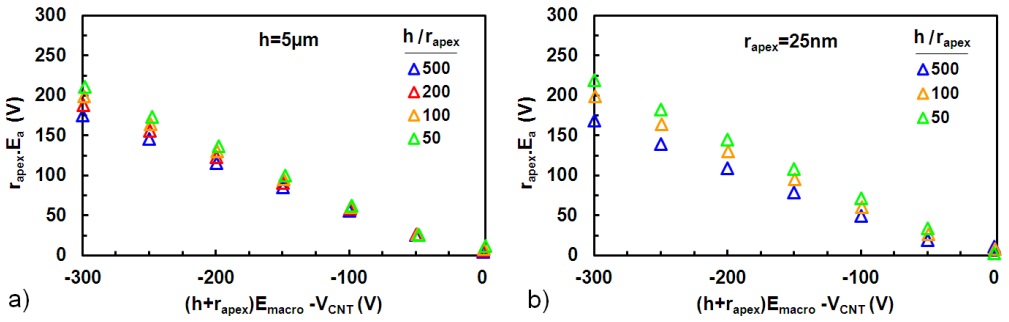


FIGURE 2.6: Vérification du modèle perturbatif pour un nanotube de différents rapports d'aspect h/r_{apex} : a) à h constant, b) à r_{apex} constant.

Les résultats obtenus dans les deux séries de simulation (h ou r_{apex} constant) suivent la même évolution selon le rapport d'aspect. Les courbes tracées sont quasiment identiques quels que soient les paramètres géométriques. On vérifie ainsi que l'approche par perturbation, valide pour une sphère, peut être étendue au cas du nanotube. On évalue l'erreur relative faite sur le champ à l'apex calculé par cette formulation du champ par rapport à la valeur de la simulation prise comme référence (Figure 2.7).

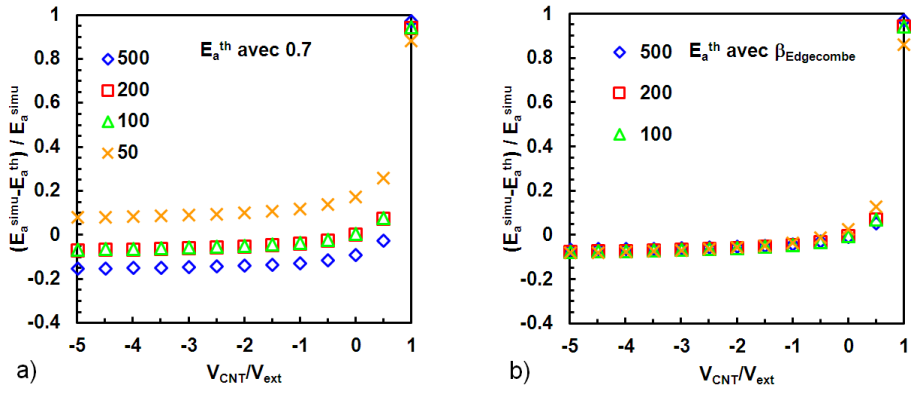


FIGURE 2.7: Erreur relative du champ au sommet d'un nanotube selon son potentiel, calculé a) avec le facteur correctif 0.7, et b) avec le facteur d'amplification d'Edgecombe.

L'erreur est quasiment constante dès lors que l'on applique une polarisation opposée au potentiel extérieur. Elle diverge quand le rapport V_{CNT}/V_{ext} tend vers 1 puisque le champ à l'apex devient nul. En utilisant le simple facteur correctif de 0.7, la limite de

validité évoquée précédemment pour les rapports d'aspects $h/r_{apex} \leq 50$ et $h/r_{apex} \geq 500$ devient critique avec la polarisation (Figure 2.7.a). En utilisant l'expression plus précise du facteur d'amplification d'Edgecombe, l'erreur relative devient indépendante du rapport d'aspect (Figure 2.7.b). Il apparait que la polarisation du nanotube diminue le facteur d'amplification effectif du nanotube, entre 5 et 7%. Ceci peut être attribué à l'effet du corps du nanotube qui n'est plus négligeable lorsque l'on polarise. Finalement, le modèle de perturbation est toujours pertinent dans le cas d'un nanotube polarisé. Il est possible d'optimiser la précision du modèle en utilisant le facteur d'amplification adapté au rapport d'aspect du nanotube et en introduisant une correction supplémentaire avec la polarisation.

Pour des géométries plus complexes telles que la structure de cathode à grille plane envisagée ou la configuration d'électrodes pointe-plan, une étude électrostatique spécifique est nécessaire pour exprimer V_{ext}. Par exemple, Lekner et al. ont exprimé le potentiel généré par des conducteurs hyperboloïdes [116], $V_{ext}(\vec{r}) = \gamma_{pointe}(\vec{r})V_{pointe}$. D'après l'équation (2.5), le champ à l'apex d'un nanotube dans une configuration pointe-plan s'écrit alors :

$$E_{apex} = -\frac{0,7}{r_{apex}}\left(V_{pointe}\gamma_{pointe}(h) - V_{CNT}\right) \tag{2.8}$$

Les propriétés d'émission de champ de nanotubes individuels ont été mesurées dans cette configuration pointe-plan par Andrianiazy et al. [111]. Les résultats expérimentaux corroborent le modèle théorique proposé. Ils démontrent ainsi que le modèle de nanotube marche également dans un cas non trivial (champ de potentiel de la pointe hyperboloïde) ce qui appuie le modèle de champ d'apex (avec le facteur correctif 0,7) se basant sur la composition du potentiel externe (Eq. (2.4)).

2.1.2 Modélisation des électrodes surfaciques

On se place dans le cas où l'anode est suffisamment loin du plan contenant les électrodes surfaciques afin de pouvoir négliger tout phénomène de couplage entre électrodes, et de pouvoir décomposer le système triode en deux sous-systèmes distincts : le potentiel généré par l'anode d'une part, et celui généré par l'électrode surfacique de contrôle, $V_{bias}\gamma(\vec{r})$ d'autre part (Eq. (2.9)). On prendra le plan de la cathode comme référence de potentiel, et l'on pose V_{ref}=0 V dans la suite.

$$V_{ext}(M_{apex}) = (hE_{macro} - V_{ref}) + (V_{bias}\gamma(M_{apex}) - V_{ref}) \tag{2.9}$$

Deux géométries d'électrode surfacique ont été étudiées : un disque et une bande infinie, paramétrés par leur taille caractéristique R, respectivement le rayon du disque et la demi-largeur (Figure 2.8). Ces électrodes sont portées au potentiel V_{bias} et placées dans un plan infini au potentiel 0 V. On considère deux types de jonction de potentiel : abrupte ou linéaire avec une largeur de transition λ.

On commence par modéliser le cas d'une jonction abrupte de potentiel. Dans les deux géométries, il est possible d'exprimer le potentiel $V_{bias}\gamma(z)$ sur l'axe de symétrie des

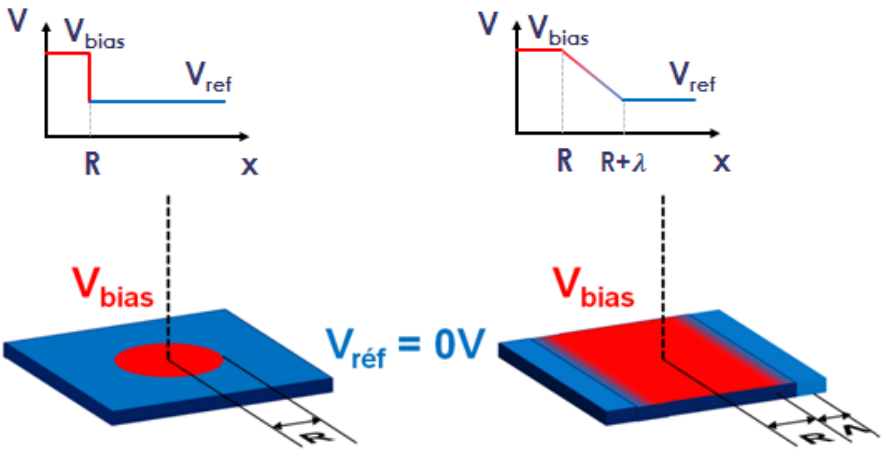


FIGURE 2.8: Schémas de deux géométries d'électrodes surfaciques étudiées : une électrode circulaire de rayon R avec une jonction abrupte de potentiel et une électrode rectiligne semi-infinie de demi-largeur de bande R et de largeur de transition Λ avec une jonction linéaire de potentiel.

structures. Pour une géométrie en bande, Durand [117] propose la formulation Eq. (2.10) qui met en évidence la nature purement géométrique du facteur γ, qui ne dépend que de la variable réduite $\tilde{z} = z/R$.

$$\boxed{\gamma_{strip}(\tilde{z}) = 1 - \frac{2}{\pi}\arctan\tilde{z}} \tag{2.10}$$

Pour la géométrie circulaire, nous proposons une démonstration par la méthode des images. Il s'agit ici d'un problème de Dirichlet avec un potentiel $\Phi_s(r,\theta)$ défini de manière unique sur le plan $z = 0$, en coordonnées cylindriques, par

$$\begin{cases} \Phi_s = 0 & \text{si } z = 0 \text{ et } r > R \\ \Phi_s = V_{bias} & \text{si } z = 0 \text{ et } r < R \end{cases}$$

En électrostatique, le théorème de Green peut se traduire par l'identité Eq. (2.11)

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{1}{\varepsilon_0}\int_V G\rho(\vec{r'})\mathrm{dV'} - \oint_S \left(\Phi_s\frac{\partial G}{\partial n'} - G\frac{\partial \Phi_S}{\partial n'}\right)\mathrm{dS'} \tag{2.11}$$

où Φ est le potentiel scalaire satisfaisant l'équation de Poisson Eq. (2.12) avec ρ la densité de charge,

$$\nabla^2\Phi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0}, \tag{2.12}$$

G est une fonction satisfaisant l'équation de Poisson particulière Eq. (2.13)

$$\nabla^2 G = -\delta(\vec{r} - \vec{r'}), \tag{2.13}$$

et Φ_s est le potentiel sur la surface fermée S dirigée par son vecteur normal $\vec{n}$. Physiquement, la fonction de Green définie comme Eq. (2.13), est simplement le potentiel

dû à une charge placée en $\vec{r} = \vec{r'}$. Dans notre cas, on peut choisir la fonction de Green telle qu'elle s'annule sur la surface S. En utilisant une seule charge image $\vec{r''}$ qui est le symétrique du point $\vec{r'}$ par rapport au plan $z = 0$, on trouve la fonction de Green suivante :

$$G(\vec{r}, \vec{r'}) = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{1}{\vec{r} - \vec{r'}} - \frac{1}{\vec{r} - \vec{r''}}\right) \tag{2.14}$$

De plus, le problème est défini uniquement par la condition aux limites $\Phi_s(r, \theta)$, il n'y a pas de charge dans le volume V considéré. L'équation (2.11) devient

$$\Phi(\vec{r}) = -\oint_S \left(\Phi_s(\vec{r'})\frac{\partial G}{\partial n'}(\vec{r}, \vec{r'})\right) \mathrm{dS'} \tag{2.15}$$

$$= \frac{2zV_{bias}}{4\pi}\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\theta' \int_0^R \frac{r'}{\left(r^2 + r'^2 - 2rr'\cos(\theta - \theta') + z^2\right)^{3/2}} \mathrm{dr'} \tag{2.16}$$

Finalement, sur l'axe z, $r = 0$, et on en déduit la fonction $\gamma_{circ}(\tilde{z})$ pour une électrode circulaire :

$$\boxed{\gamma_{circ}(\tilde{z}) = 1 - \frac{\tilde{z}}{\sqrt{1+\tilde{z}^2}}} \tag{2.17}$$

Comme pour la géométrie en bande, le facteur d'influence de l'électrode ne dépend que du paramètre géométrique $\tilde{z} = z/R$. Ce résultat se retrouve aussi dans les calculs électrostatiques de Durand [118].

Les équations précédentes décrivent une jonction abrupte de potentiel, mais un modèle plus fin est également possible analytiquement en considérant une jonction linéaire de potentiel $V(x)$, d'une largeur de transition Λ (Figure 2.8) tel que :

$$\begin{cases} V(x) = V_{bias} & \text{pour } 0 < x < R \\ V(x) = V_{bias}(1 - \frac{x-R}{\Lambda}) & \text{pour } R < x < R + \Lambda \\ V(x) = V_{ref} = 0 & \text{pour } x > R + \Lambda \end{cases} \tag{2.18}$$

Le potentiel sur l'axe z dépend toujours uniquement de V_{bias} et de paramètres géométriques : la variable réduite $\tilde{z}$ et la nouvelle variable $\tilde{\Lambda} = \Lambda/R$. En différenciant les formules précédentes, on a accès au potentiel élémentaire $dV(z, r)$ ou $dV(z, x)$ sur l'axe de symétrie ($r = 0$ ou $x = 0$), respectivement créé par une couronne de potentiel de rayon r et de largeur dr pour la géométrie circulaire (Eq. (2.19)), ou créé par les bandes élémentaires infinies de largeur dx centrées en $-x$ et $+x$ pour la géométrie en bande (Eq. (2.20)).

$$dV_{circ}(z, r) = \frac{z}{r^2}\frac{1}{\left(1 + (\frac{z}{r})^2\right)^{3/2}} \tag{2.19}$$

$$dV_{strip}(z, x) = \frac{2}{\pi}\frac{z}{x^2}\frac{1}{1 + (\frac{z}{x})^2} \tag{2.20}$$

L'intégration en r ou x de 0 à $R+\Lambda$, donne le potentiel en z recherché pour des électrodes surfaciques à transition linéaire de potentiel.

$$\gamma_{circ}(\tilde{z}) = 1 - \frac{\tilde{z}}{\tilde{\Lambda}}\left[\operatorname{asinh}\left(\frac{1+\tilde{\Lambda}}{\tilde{z}}\right) - \operatorname{asinh}\left(\frac{1}{\tilde{z}}\right)\right] \tag{2.21}$$

$$\gamma_{strip}(\tilde{z}) = 1 - \frac{2}{\pi\tilde{\Lambda}}\left[\frac{\tilde{z}}{2}\ln\left(\frac{(1+\tilde{\Lambda})^2+\tilde{z}^2}{1+\tilde{z}^2}\right) + (1+\tilde{\Lambda})\arctan\left(\frac{\tilde{z}}{1+\tilde{\Lambda}}\right) - \arctan(\tilde{z})\right] \tag{2.22}$$

Les expressions du potentiel généré sur l'axe par une électrode circulaire ou en bande sont tracées Figure 2.9, où $\tilde{\Lambda} = 0$ correspond à une jonction abrupte de potentiel. Les courbes théoriques (Eq. (2.21) et (2.22)) sont comparées aux résultats de simulation, obtenus sans perturbation et sans champ extérieur, en faisant varier la taille de l'électrode R et la largeur de la transition $\tilde{\Lambda}$.

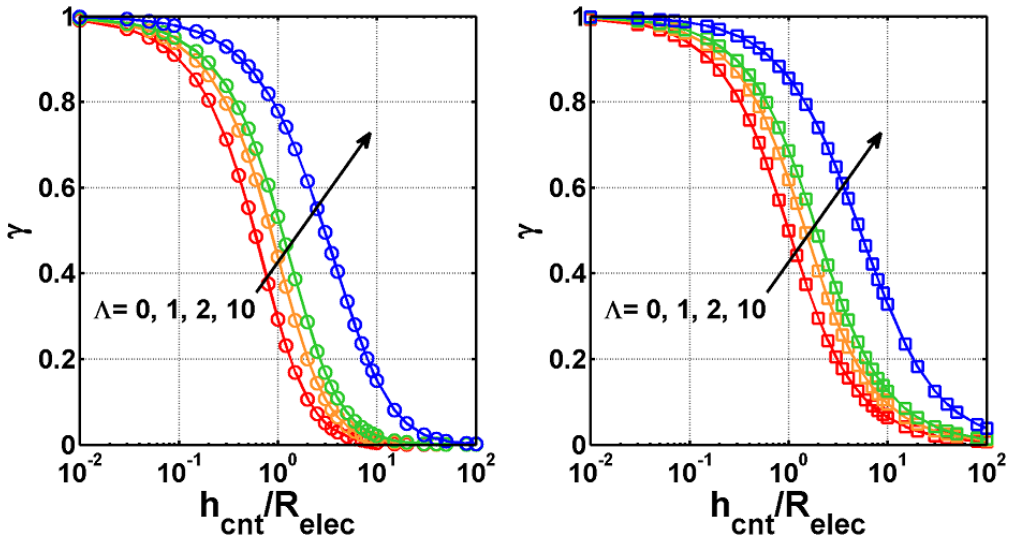


FIGURE 2.9: Comparaison des courbes théoriques de γ (ligne continue) avec les valeurs extraites des simulations pour une géométrie circulaire (cercles à gauche) et en bande (carrés à droite), pour différentes longueurs de zone de transition $\tilde{\Lambda}$.

La formulation analytique du potentiel coïncide avec les simulations, validant ainsi le modèle d'électrodes surfaciques. On peut distinguer 3 zones :

- quand $z \ll R$, $\gamma \to 1$. Proche de l'électrode, la situation est analogue au potentiel généré par un plan infini dans le vide. Le potentiel tend vers le potentiel de l'électrode ;
- quand $z \gg R$, $\gamma \to 0$. Loin de l'électrode, le potentiel tend vers le potentiel de référence à l'infini, soit 0 V.
- pour $z \sim R$, le potentiel est dans une zone intermédiaire de transition.

Pour une même géométrie, plus la zone de transition $\tilde{\Lambda}$ est grande, plus la zone intermédiaire de potentiel est décalée vers les grands z/R. Autrement dit, plus l'influence de l'électrode est étendue spatialement. Pour les mêmes paramètres géométriques ($\tilde{z}$, $\tilde{\Lambda}$),

l'influence de la géométrie circulaire est plus localisée au niveau de l'électrode que la géométrie en bande. On peut d'ores et déjà supposer que la distance entre électrodes devra être plus grande dans le cas de la géométrie en bande, pour limiter l'effet d'écrantage électrostatique (voir 2.4.2).

2.1.3 Modélisation de la triode planaire à CNT

Nous avons désormais toutes les briques élémentaires à notre disposition. En utilisant le principe de superposition, nous déterminons le potentiel extérieur, que nous injectons dans la formule de champ à l'apex d'un nanotube (Eq. (2.5)), déduite d'après le modèle de sphère perturbative. L'équation du champ à l'apex d'un nanotube connecté à l'électrode de contrôle surfacique dans un champ macroscopique constant s'écrit alors

$$\boxed{E_{apex} = -\frac{0,7}{r_{apex}}\left[hE_{macro} + V_{bias}(\gamma - 1)\right]} \tag{2.23}$$

Cette équation est valide dans les limites $H \gg h, R, \Lambda$, imposées par le calcul de potentiel des électrodes surfaciques, et tant que $h/r_{apex} > 100$, imposée par l'hypothèse de la sphère perturbative. Cette dernière condition est toujours vérifiée en pratique, puisque les nanotubes fabriqués ont un rapport d'aspect d'environ 200, ce qui permet par ailleurs de garder l'approximation $\beta = 0,7h/r_{apex}$.

D'autre part, il peut être judicieux de réécrire cette équation sous la forme

$$\frac{E_{apex}}{E_{apex}(V_{bias} = 0)} = 1 - \frac{1}{\Gamma(\tilde{h})}\frac{V_{bias}}{RE_{macro}} \tag{2.24}$$

en introduisant un nouveau paramètre Γ, afin de mettre en évidence l'influence de la modulation.

$$\Gamma(\tilde{h}) = \frac{\tilde{h}}{1 - \gamma(\tilde{h})} \tag{2.25}$$

Le paramètre Γ, entièrement géométrique, peut être vu comme le facteur de mérite de la structure. Il caractérise son pouvoir de modulation. En particulier, l'extinction du champ à l'apex $E_{apex} = 0$, est obtenue d'après Eq. (2.24) pour la tension $V_{bias,Off}$ (Eq. (2.26)). Une bonne modulation se caractérise donc par un facteur Γ le plus faible possible.

$$V_{bias,Off} = \Gamma(\tilde{h})RE_{macro} \tag{2.26}$$

La vérification du modèle proposé, et en particulier de la fonction géométrique Γ, ainsi que son interprétation, sera discutée en détails au paragraphe suivant.

2.2 Simulations électrostatiques de la cathode à grille

Les deux géométries de triode, circulaire et en bande, sont modélisées en 2D (Figure 2.10). La simulation se fait en fixant des conditions de potentiel aux limites, en particulier $V_{ref} = 0V$, $V_{anode} = HE_{macro}$ et $V_{bias} = V_{CNT}$ est variable. On choisit une distance anode/cathode H au moins dix fois plus grande que les dimensions du système (h, R, Λ) pour se placer dans les conditions de validité du modèle d'électrode surfacique. La largeur du domaine de simulation est prise suffisamment grande pour s'affranchir des effets de bords (environ 4 fois plus grande que la dimension de l'électrode R et la hauteur du tube h). Les simulations donnent accès au champ à l'apex du nanotube, à partir duquel peuvent être calculées les différentes grandeurs d'intérêt telles la fonction Γ.

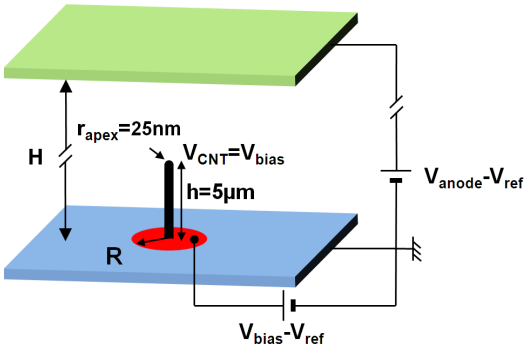


FIGURE 2.10: Schéma général de la simulation.

2.2.1 Validation du modèle

On considère un nanotube de hauteur $h = 5\mu$m et de rayon $r_{apex} = 25$ nm, connecté à une électrode surfacique portée au potentiel $V_{bias} = -20$ V. Les simulations se font à géométrie de nanotube constante, dans un champ macroscopique de 15V/μm, et on fait varier la taille R de l'électrode.

La Figure 2.11 présente les valeurs de Γ extraites des simulations en fonction du rapport h/R pour les deux géométries d'électrode. Il apparaît une très bonne conformité des résultats au modèle théorique, sans correction apportée malgré l'erreur due à l'hypothèse perturbative relevée précédemment. On remarquera que pour une même géométrie, la jonction abrupte de potentiel $\tilde{\Lambda} = 0$ donne le Γ le plus faible, donc la meilleure modulation. De plus, pour les mêmes paramètres géométriques $\tilde{h}$ et $\tilde{\Lambda}$, la géométrie circulaire donne un Γ_{circ} inférieur au Γ_{strip}.

On retiendra donc que le meilleur contrôle électrostatique est obtenu pour une jonction abrupte de potentiel dans une géométrie à électrode circulaire.

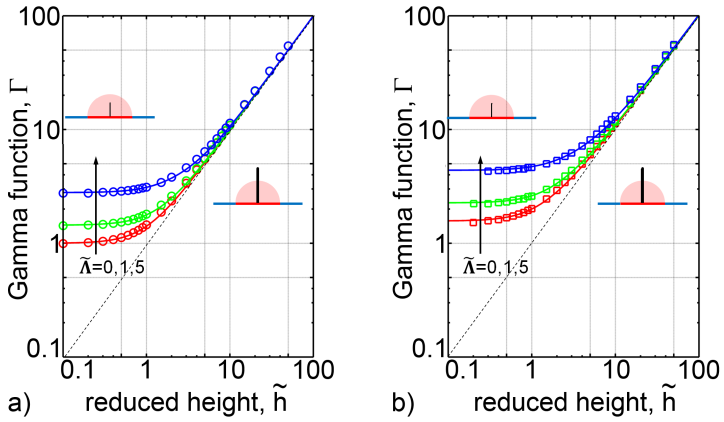


FIGURE 2.11: Comparaison de Γ théorique (ligne continue) avec les résultats de simulation pour différentes jonctions $\tilde{\Lambda}$, dans le cas d'une électrode a) circulaire et b) en bande.

En outre, deux zones de fonctionnement peuvent être distinguées selon le rapport $\tilde{h}$:

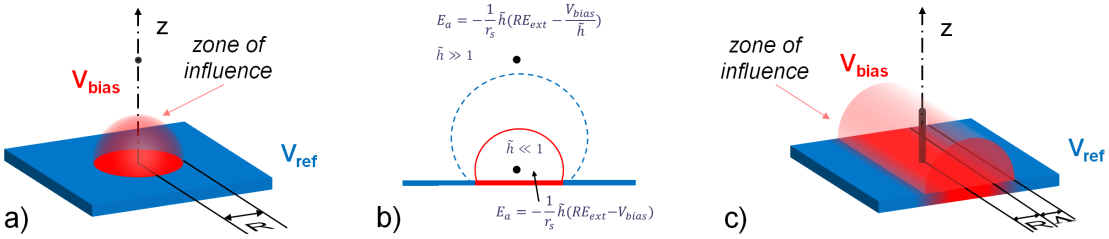


FIGURE 2.12: Schéma des deux zones d'influence de l'électrode de contrôle pour les deux géométries a) et c), et b) selon $\tilde{h}$.

1. Lorsque le tube est très grand devant la taille de l'électrode, $\tilde{h} \gg 1$, l'apex du tube se situe dans une zone où l'influence de l'électrode est faible, $\gamma \to 0$. Le champ à l'apex peut alors être approximé par

$$E_{apex} \approx -\frac{0,7}{r_{apex}}(hE_{macro} - V_{bias}) \tag{2.27}$$

   Le potentiel local est seulement déterminé par le potentiel d'anode, et le champ à l'apex finit par dépendre simplement de la hauteur du nanotube comme dans une diode classique : Γ peut être approximé à $\tilde{h}$ d'après Eq. (2.25). On a alors $V_{bias,Off} = hE_{macro}$.

2. A l'inverse pour $\tilde{h} \ll 1$, l'influence de l'électrode augmente lorsque l'apex du tube se rapproche de sa surface. Les deux géométries ont une fonction d'influence γ qui peut être approchée par $1 - Ax$, soit $\Gamma \approx 1/A$, avec $A_{circ} = 1$ pour l'électrode circulaire et $A_{strip} = 2/\pi$ pour la bande. Le champ à l'apex devient

$$E_{apex} \approx -\frac{0,7h}{r_{apex}}(E_{macro} - A\frac{V_{bias}}{R}) \tag{2.28}$$

Le paramètre Γ correspondant ne dépend effectivement plus de $\tilde{h}$. L'apex se situe dans une région où l'influence de l'électrode est forte, de telle sorte que c'est elle qui contribue principalement au champ de potentiel local. Diminuer la taille du tube n'a plus d'effet sur le pouvoir de modulation Γ puisque celui-ci est limité par la taille de l'électrode elle-même. On a $V_{bias,Off} = \frac{1}{A} R E_{macro}$.

Après ces observations, il est important de comprendre que le cas le plus favorable à la modulation, est celui d'une électrode la plus petite possible. En effet, la contribution de l'électrode s'ajoute à celle du champ extérieur (on a bien $V_{ext} = hE_{macro} + V_{bias}\gamma$). Dans une certaine mesure, la présence même de l'électrode freine son effet de modulation à l'apex du tube. Finalement, l'électrode de contrôle permet simplement la polarisation directe et contrôlée de l'émetteur, et elle a intérêt à être réduite.

Enfin, l'évolution de la tension d'extinction $V_{bias,Off}$ en fonction du rapport d'aspect de la structure h/R, peut être directement déduite de la courbe de $\Gamma(\tilde{h})$, à R constant.

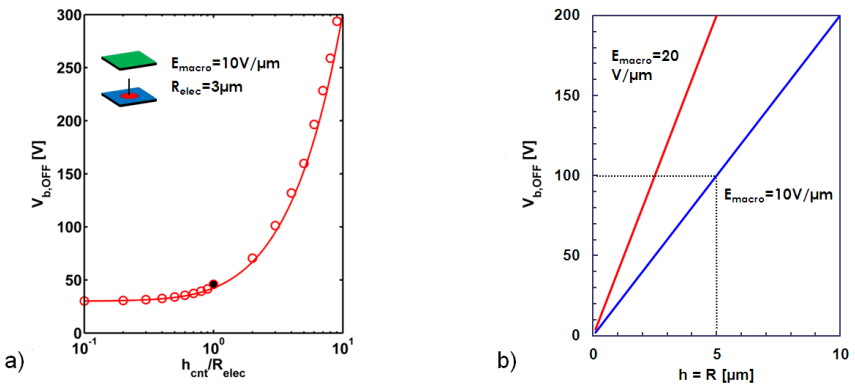


FIGURE 2.13: Tension d'extinction pour une électrode circulaire : a) selon h/R à géométrie d'électrode fixe, b) à $\tilde{h} = 1$ pour deux champs E_{macro}, .

La tension d'extinction connaît elle aussi une zone de saturation à $\tilde{h} \ll 1$, où elle atteint sa valeur minimale (Figure 2.13.a). Pour avoir une forte modulation et aller vers des tensions d'extinction faibles, on cherchera donc à diminuer le rayon R de l'électrode (voir commentaire précédent), mais également à diminuer la taille h des nanotubes (Figure 2.13.b). En pratique, le meilleur compromis est de travailler à $\tilde{h}$=1 et de réduire ensemble les deux dimensions h et R. Ainsi, pour une triode plane circulaire de rayon $R = 3\mu m$ dans un champ macroscopique de 10V/μm, il faut appliquer une tension V_{bias}=70V pour éteindre l'émission d'un nanotube de hauteur $h = 6\mu$m. Pour un nanotube de hauteur h=R=1μm, il ne suffit que de 20 V. La diminution de la taille de l'électrode ne pose pas de problème de réalisation technologique (on reste dans des dimensions microniques voire de quelques centaines de nm). En revanche la synthèse de nanotubes courts, et donc fins (le rayon d'apex doit lui aussi diminuer pour garder le facteur d'amplification constant), est plus délicate. On verra dans un prochain chapitre comment arriver à un tel degré de miniaturisation (Chapitre 5).

Travailler à faible h/R apporte un autre avantage dans le cas pratique de la modulation d'une cathode entière. En effet, même en contrôlant parfaitement la croissance des nanotubes, il existe toujours une certaine dispersion dans leur géométrie et notamment dans leur longueur. En travaillant dans la zone de saturation de Γ, il est alors possible de moduler avec le même effet une population non uniforme de nanotubes puisque $V_{bias,Off}$ ne varie que de 10 V sur un ordre de grandeur de $\tilde{h}$.

En résumé, le modèle électrostatique proposé est vérifié par les simulations avec une erreur inférieure à 5%. Il indique qu'il est hautement profitable de travailler à h/R=1 avec des nanotubes courts et fins, notamment pour avoir une modulation plus uniforme et à faible tension.

2.2.2 Influence du désalignement

Les résultats précédents décrivent le cas d'un nanotube parfaitement aligné au centre de l'électrode de contrôle. Ici, nous regardons l'effet du désalignement dudit nanotube sur le contrôle électrostatique de la structure. Nous présentons ici les résultats obtenus pour une structure en bande puisque nous avons la formulation exacte du potentiel $V_{local}(x,z)$ en dehors de l'axe de symétrie (Eq. (2.30)) d'après Ernst et al. [119], où x est l'axe dans la largeur de bande. Le paramètre γ_{strip} s'écrit comme

$$\begin{aligned}\gamma_{strip}(x,z) &= 1+\gamma_{strip}(x,z)_{droite}+\gamma_{strip}(x,z)_{gauche}\\ &= 1+\gamma(x,z)_{droite}+\gamma(-x,z)_{droite}\end{aligned} \tag{2.29}$$

avec, en utilisant les variables réduites par rapport à la demi-largeur de bande R caractéristique de l'électrode :

$$\gamma_{strip}(\tilde{x},\tilde{z})_{droite} = -\frac{1}{\pi}\arctan\left[\sin\left(\frac{\pi}{\tilde{H}}(\tilde{H}-\tilde{z})\right)\exp\left(\frac{\pi}{\tilde{H}}(\tilde{x}-1)\right)\right.$$
$$\left.\cdot\left[1+\cos\left(\frac{\pi}{\tilde{H}}(\tilde{H}-\tilde{z})\right)\exp\left(\frac{\pi}{\tilde{H}}(\tilde{x}-1)\right)\right]^{-1}\right] \tag{2.30}$$

Les simulations sont réalisées dans le cas d'une électrode en bande avec un nanotube de rapport d'aspect h/r_{apex}=200 placé à la distance réduite $\tilde{x}_{CNT}$ du centre de l'électrode de demi-largeur R. On simule cette fois-ci la structure en 3D et on extrait [1] le paramètre $V_{bias,Off}$ de la simulation (Figure 2.14.c).

Les valeurs de la simulation avec nanotube (carrés) suivent bien le modèle analytique établi dans le cas sans élément perturbateur (lignes continues). Les résultats indiquent

1. Pour extraire la tension d'extinction $V_{bias,Off}$ d'une structure à un champ donné, on trace le champ d'apex simulé en fonction de plusieurs tensions de polarisation V_{bias} et on extrait l'abscisse à l'origine. Ce faisant, on s'affranchit de toute erreur possible sur la fonction analytique du paramètre γ.

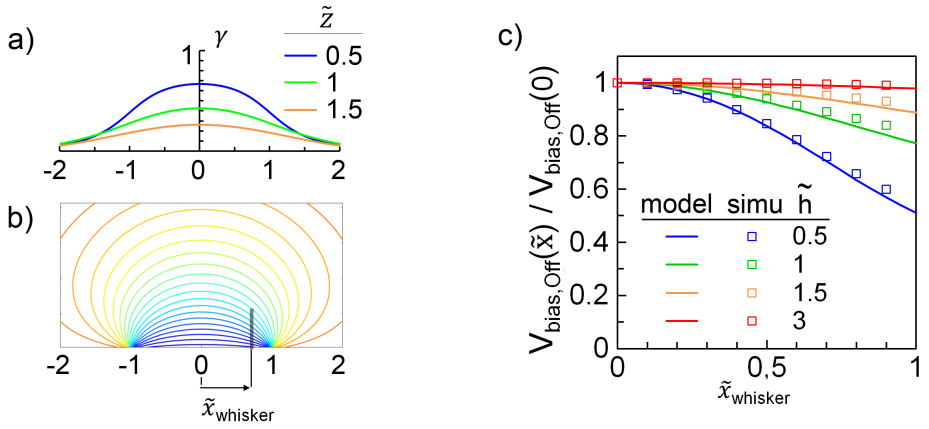


FIGURE 2.14: Influence du décentrage d'un nanotube à une distance $x_{whisker}$ du centre de l'électrode en bande. a) Profil de γ sans nanotube dans la dimension latérale de l'électrode en bande, à une hauteur donnée z. b) Carte des équipotentielles de l'électrode en bande sans nanotube. Le nanotube fantôme est seulement représenté pour mieux visualiser la structure. c) Tension d'extinction dans la largeur de l'électrode, normalisée par rapport à la tension d'extinction en son centre. Les simulations (carrés) ont été réalisées pour plusieurs hauteurs de nanotube h et comparées au modèle théorique.

que pour des rapports h/R≥1, la tension d'extinction n'est quasiment pas influencée par le désalignement, avec une diminution d'au maximum 20% en bord d'électrode pour h/R=1. Au contraire, pour des rapports d'aspects plus faible, h/R=0.5, la tension d'extinction diminue de 50% en bord d'électrode. Ce comportement est cohérent avec le profil de l'influence γ de l'électrode selon x (Figure 2.14.a et b). En effet, alors que γ ne varie que de 0.1 pour h/R≥1, il diminue drastiquement de 0.65 au centre à 0.4 en bord d'électrode pour h/R=0.5, ce qui se traduit logiquement par une importante diminution du $V_{bias,Off}$.

La diminution de la tension d'extinction en bord d'électrode pourrait paraître contre-intuitive si on prend le raccourci trompeur de considérer le facteur d'influence γ de l'électrode comme représentatif du pouvoir modulateur de la structure. On rappelle en effet, que la présence de l'électrode gêne la modulation locale puisque sa contribution s'ajoute à celle du potentiel externe. En se rapprochant du bord de la structure, les nanotubes sont toujours au potentiel $V_{CNT} = V_{bias}$ mais ils voient principalement le potentiel extérieur et plus celui créé par l'électrode. La tension à appliquer pour annuler le potentiel externe est donc plus faible.

Ces observations permettent de rassurer sur les possibles effets néfastes du désalignement, puisque finalement, celui-ci permet un meilleur contrôle électrostatique des structures.

2.3 Effet de la modulation en émission de champ

Le modèle électrostatique établi permet de prédire les courbes d'émission. En particulier, il est possible d'évaluer l'influence de la tension de polarisation V_{bias} sur la modulation du courant. On cherche ici à évaluer le gain de modulation permis par les structures de cathodes à grille.

Les propriétés d'émission de champ d'un émetteur sont caractérisées par sa courbe courant I (ou densité de courant J) en fonction de la tension V (ou du champ appliqué E). Ces courbes, notées courbe I-V ou courbe J-E par exemple, obéissent à la relation de Fowler-Nordheim. Une caractéristique I-V représente les conditions de fonctionnement d'un émetteur. Pour une cathode standard, il existe un unique point de fonctionnement (champ appliqué, courant). Pour une cathode à grille, la tension de polarisation V_{bias} est un levier permettant de multiplier ces points de fonctionnement, de sorte que, selon la valeur de V_{bias} :

- à un courant correspondent plusieurs champs appliqués. Dans un tube RX, on souhaite généralement travailler à une tension d'anode donnée et récupérer un courant d'émission donné. Pour produire le champ nécessaire à l'obtention du courant désiré, il n'y a donc qu'un seul moyen avec les cathodes froides classiques, qui est d'ajuster mécaniquement la distance anode-cathode. Cependant, la marge de manœuvre d'une telle opération dans un tube scellé, où l'alignement des divers composants est primordial, est limitée (quelques μm). L'introduction d'une tension de contrôle supplémentaire dans l'équation permet d'élargir la fenêtre de champ de fonctionnement. On se déplace horizontalement sur le graphe I-V.
- à un champ appliqué correspondent plusieurs courants possibles. On se déplace verticalement sur le graphe I-V. Le rapport du courant maximum sur le courant minimum est appelé rapport On/Off. Il marque le gain de commutabilité des cathodes. Pour des applications fréquentielles, où la source doit être éteinte puis rallumée (tomographie multi-source par exemple), le rapport On/Off est déterminant [2] car il influe sur le bruit et la résolution de la mesure.

2.3.1 Emission d'une population uniforme idéale

On considère, en premier lieu, l'émission d'un nanotube unique idéal, c'est-à-dire parfaitement conducteur, sans résistance de contact, et sans saturation. Pour une géométrie typique des travaux présentés ici (h=5μm, r_{apex}=25nm, R=3μm), la figure 2.15 présente les courbes d'émission I-V pour différentes tensions de polarisation V_{bias} appliquées. La courbe noire correspond à la courbe de fonctionnement nominal, à une polarisation nulle. Selon le signe de la polarisation, il apparaît nettement une amplification (courbes

2. On notera que la valeur Off du courant est à elle seule critique, puisque ce courant de fuite peut générer un rayonnement X. Or, en imagerie médicale notamment, il est indispensable que l'état Off du tube corresponde réellement à une dose nulle pour le patient.

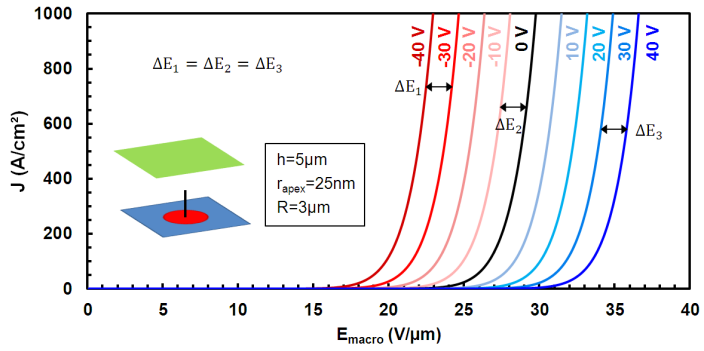


FIGURE 2.15: Décalage constant des courbes d'émission J-E avec la polarisation. En noir, la courbe standard à 0 V, en rouge les courbes d'amplification du champ pour $V_{bias} < 0$, et en bleu les courbes de diminution de l'émission pour $V_{bias} > 0$.

rouges) ou une diminution (courbes bleues) du champ à l'apex, de manière symétrique. Le décalage des courbes est en effet proportionnel à la tension de polarisation, et dépend des paramètres géométriques du système.

$$\Delta V_{bias} = \Gamma(\tilde{h}) R \Delta E_{macro} \tag{2.31}$$

Alors que la largeur de la fenêtre de champ de fonctionnement à un courant donné ne dépend pas du courant, l'effet de la modulation du courant n'est pas le même selon le champ appliqué. Ainsi, le rapport On/Off diminue avec la densité de courant, comme le montre la figure 2.16 qui présente les courbes d'émission précédentes en échelle logarithmique.

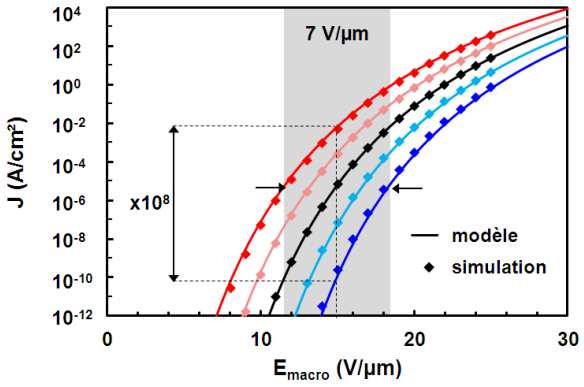


FIGURE 2.16: Influence de la tension de polarisation V_{bias} sur les courbes d'émission J-E. La fenêtre de fonctionnement possible avec ΔV_{bias}=40V (rectangle gris) est de 7 V/μm pour la géométrie choisie. En se plaçant à 15 V/μm, ΔV_{bias}=40V permet un rapport On/Off de 10^8.

Il est donc intéressant de s'arrêter un instant sur les valeurs de densités de courant tracées ici (qui peuvent paraître inhabituelles). Pour une cathode entière, la densité de courant publiée (au maximum 10 A.cm^{-2}) correspond généralement au courant émis par rapport à la surface apparente de la zone émissive. Par exemple, un réseau de nanotubes individuels espacés au pas de 5 μm, remplissant un carré de 100x100 μm^2

est considéré comme ayant une surface émissive de 100x100 μm^2 (et non la somme des surfaces émissives effectives à l'apex des nanotubes qui émettent). Pour un nanotube unique, on s'intéresse généralement à son courant d'émission (environ 10 μA). Pour accéder à la densité de courant en fonction du champ appliqué qui nous intéresse ici, on peut se référer aux mesures d'émission de nanotube individuel réalisées par Andrianiazy et al. [111]. Celui-ci mesure un courant d'environ 1 μA pour un nanotube de hauteur 5 μm et de rayon 16 nm, à une tension de pointe anode de 300 V, ce qui correspond à un champ appliqué d'environ 27 V/μm. En considérant la surface émissive du nanotube comme la portion de l'apex formée par un angle de 30 $^\circ$, la densité de courant correspond à 4,7$\times 10^5$ A.cm^{-2}. Pour la même géométrie le modèle donne une densité de courant similaire de 3,6$\times 10^5$ A.cm^{-2}. Cela permet de nous rassurer (si le besoin s'en faisait sentir) sur la pertinence des densités de courant étudiées pour un nanotube unique.

En supposant une cathode idéale, avec une population de nanotubes identiques de géométrie précédente, la densité de courant reste la même et le courant est simplement multiplié par le nombre d'émetteurs. Ainsi, la modulation obtenue pour un nanotube unique est reproduite pour une cathode entière. En conséquence, il est possible d'obtenir une modulation verticale en courant, de 10^8 au champ de fonctionnement habituel de 15 V/μm, en utilisant une polarisation de seulement 40 V. A titre de comparaison, on peut rappeler les performances des cathodes modulables évoquées au Chapitre 1, en particulier, la photocathode [110] ou la cathode à transistor [109]. Dans ces dispositifs, le potentiel du nanotube n'est pas directement accessible par l'utilisateur, puisque le nanotube s'autopolarise. Le nanotube ajuste son potentiel pour respecter à la fois la caractéristique d'émission Fowler-Nordheim (qui reste constante à une tension d'anode fixée) et la courbe de fonctionnement du transistor ou de la diode PIN (qui se décale avec la tension de grille ou l'illumination). Le transistor laisse passer le courant par défaut (grille à 0 V) alors que la photocathode bride le courant sans éclairement. Ainsi, le principe de fonctionnement de ces deux dispositifs fixe le courant maximum (pour le transistor) ou minimum (pour la photocathode). Il n'est donc possible de modifier la polarisation du nanotube que dans une polarité. Pour rappel, ces deux structures permettaient seulement une modulation d'un facteur 10 en appliquant -20 V sur la grille du dispositif à transistor (Figure 1.36), et une modulation de 30 pour les photodiodes intégrées pour une puissance optique de 12 mW (Figure 1.37). En conclusion, les cathodes à grille surfacique étudiées permettraient d'augmenter le rapport On/Off d'un facteur 10^7 par rapport aux technologies existantes, en appliquant seulement quelques dizaines de volts dans les deux polarités.

2.3.2 Emission d'une population réelle non uniforme

Les simulations précédentes considèrent une population uniforme de nanotubes. Or notre groupe, à Thalès, a déjà démontré qu'il faut prendre en compte la distribution de leur géométrie [111]. Les cathodes possèdent généralement des distributions gaussiennes d'émetteurs (en hauteur et en rayon), centrées sur leur moyenne h_0 (ou r_0) et d'écart-type σ. A priori, l'impact de variation de géométrie le plus fort sur la modulation est

celui de la distribution en hauteur, puisque γ dépend de h. On s'intéresse donc à l'effet d'une distribution gaussienne $\mathcal{G}(h_0, \sigma)$. Dans un premier temps, nous avons simulé les courbes d'émission sans polarisation de plusieurs populations gaussiennes de nanotubes, avant de s'intéresser à leur impact sur la modulation. On simule des populations gaussiennes de 10 000 nanotubes de hauteur moyenne h_0=5 μm, et d'écart-types σ=0.005, 0.5 et 1 μm (Figure 2.17).

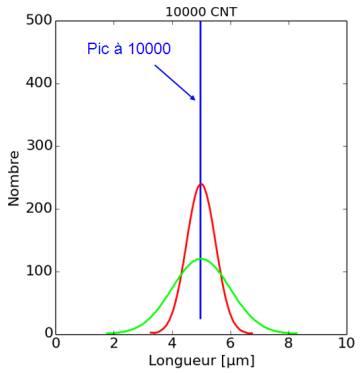


FIGURE 2.17: Distributions en longueur de populations gaussiennes de nanotubes de moyenne 5 μm et d'écart-type 0.005 μm (bleu), 0.5 μm (rouge) et 1 μm (vert).

2.3.2.1 Effet de la distribution de géométrie sur le courant d'émission d'une cathode

Pour chacune des populations de nanotubes étudiées, on s'intéresse à l'effet de la distribution en longueur sur le courant sous un champ appliqué de 15 V/μm. La figure 2.18 présente trois courbes : le nombre de nanotubes appartenant à une famille définie par sa longueur (vert), le courant émis par un unique nanotube en fonction de sa longueur (bleu clair), et le courant émis par chaque famille de nanotubes qui résulte du produit du courant émis par un nanotube de longueur h par le nombre de nanotubes de longueur h dans la population (bleu foncé=bleu clair$\times$vert).

Comme attendu à rayon d'apex constant, le courant émis par un nanotube augmente avec sa hauteur (bleu clair). Pour une population quasi-uniforme (σ=0.005μm), le courant est quasi-identique pour chaque individu. Plus la dispersion sur les hauteurs augmente, plus l'écart entre les plus petits nanotubes et les plus grands devient significatif. On tient compte maintenant du nombre de nanotubes dans chaque famille. Pour une population quasi-uniforme, chaque famille de la population contribue au courant de la cathode proportionnellement à son nombre d'individus (la courbe de distribution de courant se superpose à la courbe de distribution de hauteur). En revanche, pour une population très dispersée, on observe un décalage de la courbe de distribution des courants par rapport à la distribution des hauteurs vers les plus grandes longueurs. Ainsi, les familles de plus grandes longueurs contribuent majoritairement au courant, quand bien même leur nombre d'individus est faible.

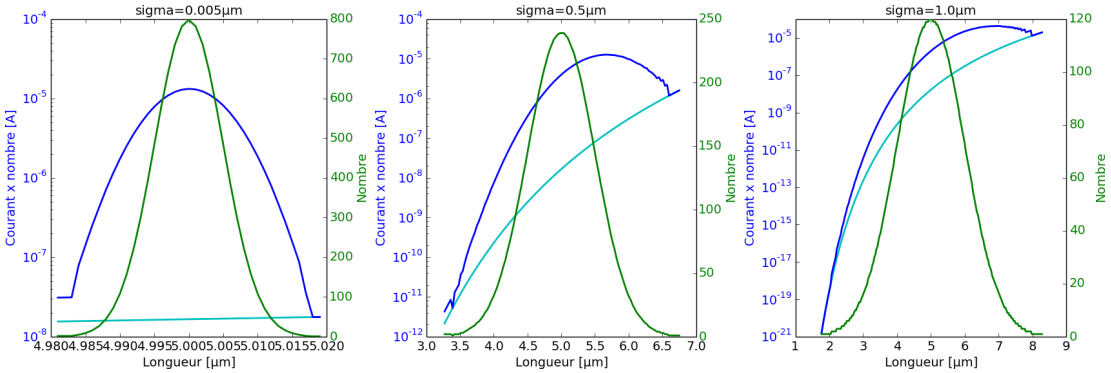


FIGURE 2.18: Distribution du courant émis par chaque famille de nanotubes en fonction de sa longueur (bleu foncé), définie comme le produit du nombre de nanotubes à cette longueur dans la population (vert) et du courant émis par un nanotube en fonction de sa longueur (bleu clair).

On peut rapporter cette contribution de courant par famille au courant total de la cathode. On trace alors la courbe de courant cumulé émis par les nanotubes rangés par longueur croissante (Figure 2.19).

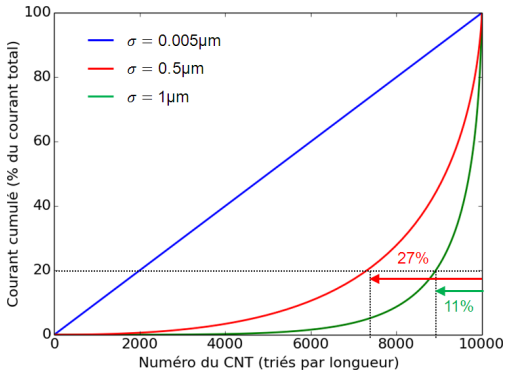


FIGURE 2.19: Courant cumulé émis par les nanotubes rangés par longueur croissante pour $h_0 = 5\mu m$ et $\sigma = 0.005\mu m, 0.5\mu m$ et $1\mu m$.

Pour une population quasi-uniforme, la courbe de courant cumulé est linéaire avec le nombre de tubes qui émettent. Autrement dit, tous les nanotubes émettent la même quantité de courant, en accord avec la figure 2.18 (bleu clair). Pour une population plus dispersée (σ=0.5 et 1 μm), la courbe de courant cumulé montre que ce sont les nanotubes les plus grands qui participent à la majorité du courant. En particulier, 80% du courant est émis par les 27% et 11% plus grands nanotubes de la population, pour σ/h_0=10% et 20% respectivement [3]. Autrement dit, pour une cathode classique d'écart-type 10%, seulement le quart des émetteurs sont responsables de 80% du courant total.

Finalement, la distribution de hauteur des nanotubes d'une cathode a pour effet d'augmenter le facteur d'amplification géométrique de la cathode par rapport au facteur de

3. Les mêmes proportions sont obtenues pour d'autres valeurs de h_0.

l'émetteur moyen. Pour une certaine gamme de courant (par exemple de 100 μA à 1 mA), on peut représenter une cathode à population gaussienne de hauteur par une cathode équivalente à population uniforme (Figure 2.20).

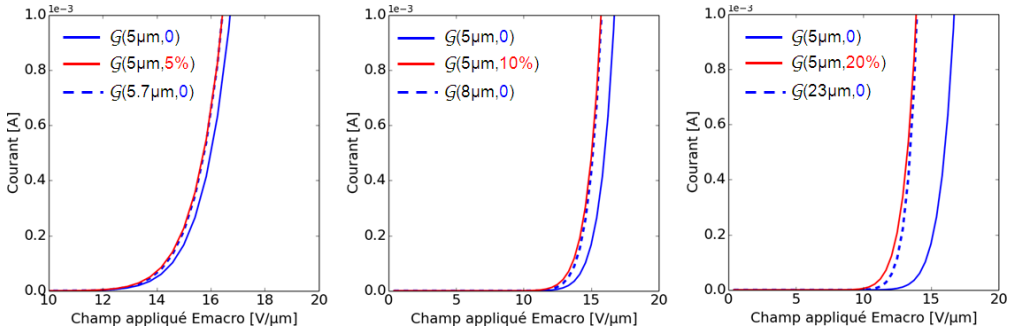


FIGURE 2.20: Population uniforme d'émetteurs équivalente à une distribution gaussienne de hauteur moyenne 5 μm et d'écart-type relatif 5, 10 et 20%.

Pour une hauteur moyenne de 5 μm, une cathode d'une faible dispersion de 5% est environ équivalente à une cathode uniforme dont la hauteur a été augmentée de 3σ soit 15%. Pour une dispersion de 10%, la hauteur moyenne de la cathode uniforme équivalente augmente de 6σ soit 60% et elle augmente de 18σ soit 450% pour une dispersion relative de 20%. Ainsi, une petite augmentation de la dispersion se traduit par une forte augmentation de la hauteur des émetteurs effectifs. Plus précisément, on observe une augmentation exponentielle de la hauteur équivalente h_{eq} avec la dispersion, d'autant plus forte que la hauteur moyenne initiale h_0 est grande (Figure 2.21).

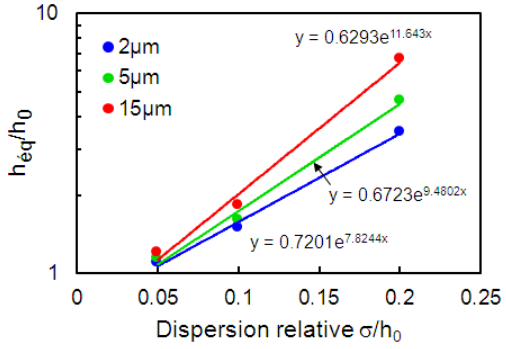


FIGURE 2.21: Evolution exponentielle de la hauteur équivalente avec la dispersion pour plusieurs h_0.

On aurait eu envie d'identifier cette nouvelle hauteur caractéristique h_{eq} à la hauteur de la famille qui contribue le plus au courant (voir les courbes bleu clair Figure 2.18). Cependant, cette hypothèse est fausse dans le cas des fortes dispersions (puisque la hauteur équivalente de 23 μm n'appartient pas à la population initiale de la cathode), et elle reste non pertinente pour les faibles dispersions. On ne peut donc pas établir de règle quantitative générale sur la hauteur moyenne équivalente d'une cathode non uniforme.

On peut tout de même conclure en soulignant que la dispersion de hauteur marginalise l'émission au profit des quelques plus grands nanotubes, dont le facteur d'amplification est plus élevé que les nombreux autres émetteurs plus petits. Or, on rappelle que les simulations précédentes ne prennent pas en compte le courant maximal que peut délivrer un nanotube. En pratique, la dispersion est donc fortement défavorable en terme de robustesse (durée de vie) de la cathode. En effet, les plus grands nanotubes sont plus sollicités que les petits en délivrant la majeure partie du courant total demandé. Ils atteindront donc rapidement leur courant de destruction. Le cas idéal serait d'avoir une population de géométrie unique pour répartir équitablement la contribution en courant sur tous les nanotubes.

2.3.2.2 Effet de la distribution de géométrie sur la modulation

On s'intéresse désormais à l'effet de la dispersion en hauteur sur la modulation du courant émis par une cathode entière. Dans un premier temps, nous observons qualitativement le comportement en modulation d'une cathode à population non uniforme d'émetteurs, avant d'en proposer une modélisation plus formalisée.

Simulation de la modulation d'une cathode non uniforme

Le rayon d'électrode dans ce paragraphe est fixé à 5 μm. Nous considérons les distributions h_0=2, 5 et 15 μm pour σ/h_0=0, 10 et 20%. Plusieurs hauteurs moyennes sont considérées afin d'étudier si l'effet de la dispersion varie selon la valeur de $\tilde{h}$ (comme le laisse supposer la courbe de $\Gamma(\tilde{h})$). La figure 2.22 illustre ainsi les courbes I-V modulées pour ces types de distributions. Les distributions uniformes ($\sigma/h_0 = 0$, courbes continues) servent de référence. Les courbes I-V à V_{bias}=0V sont en noir, et les courbes avec polarisation V_{bias}=$\pm$40V sont respectivement en rouge et bleu pour les polarités négatives et positives. La distribution de hauteur de la population des émetteurs modifie la modulation de l'émission de manière significative, à la fois selon h_0 et selon σ.

Tout d'abord, on se concentre sur les courbes de référence (trait continu), pour lesquelles le facteur d'amplification de la cathode β_{cath} est le même que celui de son émetteur moyen β_{CNT_0}. On vérifie que le décalage des courbes avec la polarisation est plus fort pour les h_0 faibles, comme prévu par le modèle électrostatique et la courbe de $\Gamma(\tilde{h})$ (Figure 2.11) : à R fixé, les nanotubes les plus courts sont les plus modulés.

Analysons maintenant la modulation à une même hauteur moyenne pour différents écart-types relatifs σ/h_0. Indépendamment de la polarisation, plus la dispersion est grande, plus le courant total de la cathode est important à un champ donné (courbe mixte>pointillés>continue). Cette augmentation du courant avec la dispersion s'explique simplement en s'appuyant sur les résultats précédents. Nous avons montré que la majorité du courant (à un champ fixe) était due aux plus grands nanotubes (Figure 2.19). C'est encore le cas ici avec la polarisation. Le facteur d'amplification de la cathode β_{cath} s'éloigne du cas idéal β_{CNT_0} de l'émetteur moyen pour tendre vers (ou dépasser) le facteur d'amplification de la famille la plus émettrice $\beta_{CNT_{max}}$. Même sous

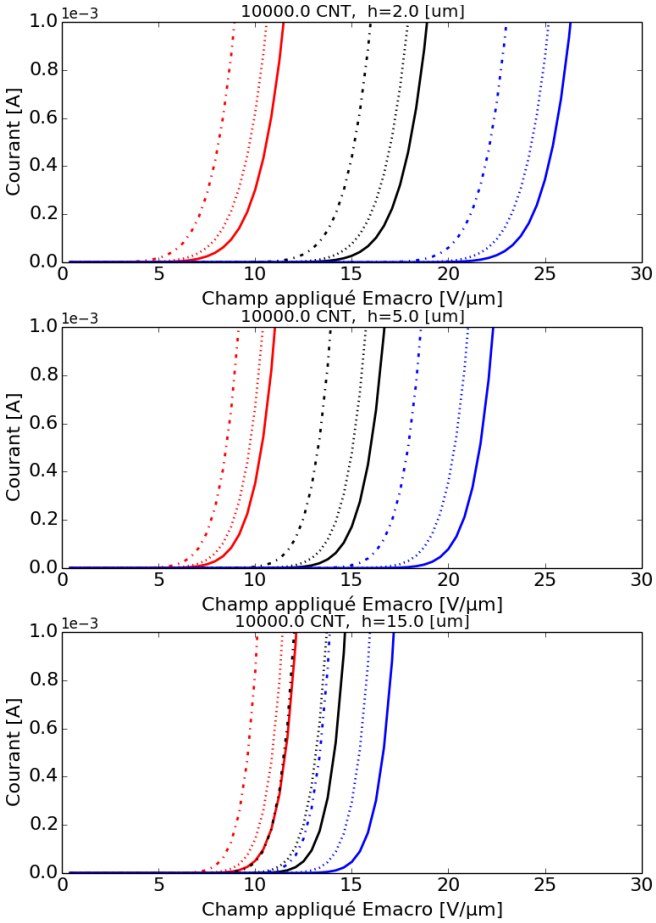


FIGURE 2.22: Influence de la distribution en hauteur sur la modulation de l'émission pour trois hauteurs moyennes 2, 5 et 15 μm : uniforme (courbe continue), σ/h_0=10% (pointillés), σ/h_0=20% (courbe mixte). La modulation se fait en appliquant V_{bias}=-40V (rouge), 0V (noir) et 40V (bleu).

la polarisation, la dispersion se traduit par l'augmentation de la hauteur des émetteurs effectifs donc du β_{cath} géométrique. Ce comportement est mis en évidence Figure 2.23 en traçant le champ de fonctionnement à 1 mA en fonction de la dispersion relative des cathodes. Quelle que soit la polarisation et la distribution de hauteur, le champ de fonctionnement est toujours décroissant avec la dispersion, donc le courant émis à un champ donné augmente toujours avec la dispersion.

De plus, la hauteur moyenne des émetteurs semblent avoir un fort impact sur la modulation selon le régime de polarisation (Figure 2.23). En particulier, en amplification, contrairement au comportement classique de l'effet de pointe où l'amplification est plus forte pour les grands nanotubes, on observe ici un champ de fonctionnement pour $\tilde{h_0} \gg 1$ supérieur à celui pour $\tilde{h_0} \leq 1$ quelle que soit la dispersion. Pour $\tilde{h_0}$=1, il devient supérieur à celui de $\tilde{h_0}$=0,4 pour une dispersion supérieure à 20%, ce qui confirme une fois de plus que la dispersion est assimilable à une augmentation de la hauteur des émetteurs effectifs. Pourtant, ce comportement est cohérent avec le modèle de modulation de Γ. Pour illustrer l'impact de la dispersion sur la modulation, on trace le décalage de champ

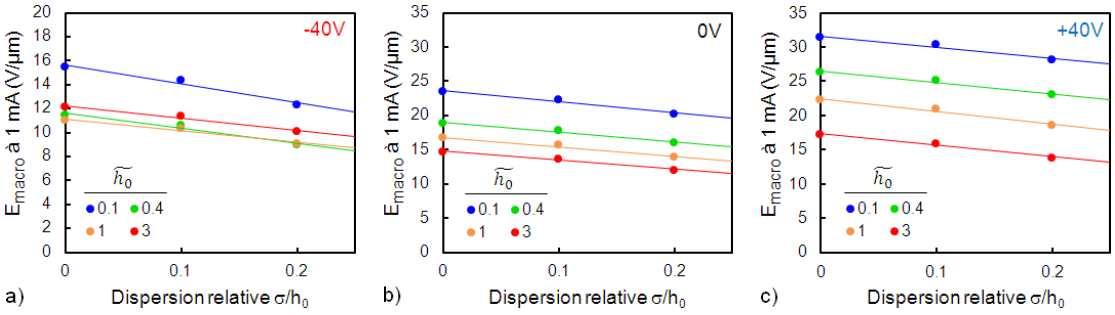


FIGURE 2.23: Champ de fonctionnement à 1 mA selon la dispersion relative de hauteur, pour les polarisations a) V_{bias}=-40V, b) 0V et c) +40V, et pour différentes hauteurs moyennes h_0.

à 1 mA par rapport au champ de fonctionnement nominal à 1 mA en fonction de la polarisation (Figure 2.24).

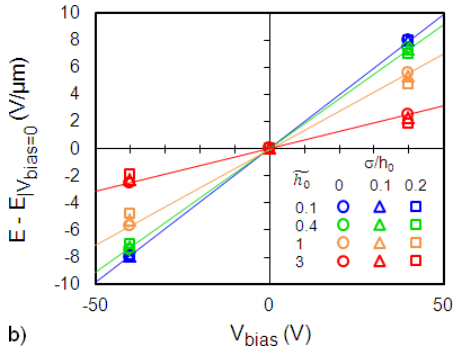


FIGURE 2.24: Décalage du champ de fonctionnement à 1mA par rapport au champ nominal (V_{bias}=0V) en fonction de la polarisation pour différentes populations.

Les courbes obtenues sont regroupées par faisceau pour chacune des hauteurs moyennes. Trois constats s'imposent, tous explicables par l'évolution de la courbe de $\Gamma(\tilde{h})$:

1. Les faisceaux de courbes des plus petits nanotubes ont une pente plus importante que les grands, indiquant une plus grande modulation. Ceci est dû à l'allure croissante de Γ avec h à R fixé : plus Γ est petit, plus la modulation est grande.

2. Au sein d'un même faisceau, la dispersion la plus grande (carrés) a la pente la plus faible, indiquant une plus faible modulation par rapport à la référence (cercles). Ceci est dû au fait que la dispersion peut se traduire par une augmentation de la hauteur moyenne effective. On se rapporte donc au constat précédent.

3. La dispersion a peu d'effet sur les petits nanotubes $\tilde{h_0} \ll 1$. Ce dernier constat s'explique par le plateau de la courbe de Γ pour $\tilde{h_0} \ll 1$. Ainsi, dans cette zone, la dispersion de hauteur ne se traduit pas par une variation de Γ, donc tous les nanotubes sont modulés de la même manière.

En résumé, la modulation de l'émission d'une cathode entière non uniforme est soumise à deux phénomènes en compétition :

- d'une part, la modulation des plus gros émetteurs est réduite, donc pour une polarisation à un champ donné, ils ont toujours tendance à augmenter le courant par rapport au cas de référence d'une population uniforme ;
- d'autre part, même si l'effet de la modulation est faible sur ces grands émetteurs, la variation engendrée sur le fort courant émis reste significative, d'où l'existence de modulation.

La dispersion ayant tendance à augmenter le β_{cath} et donc à diminuer le champ de fonctionnement, elle reste efficace en amplification malgré une modulation plus faible. Au contraire, en écrantage, il faut diminuer le champ des plus forts émetteurs qui malheureusement sont les moins sensibles à la modulation électrostatique. La dispersion est donc défavorable en régime d'écrantage.

Modèle mathématique du facteur d'amplification effectif

Toutes ces remarques se basent sur des appréciations qualitatives des courbes tracées. Nous proposons ici d'aller plus loin dans le raisonnement, et d'essayer de trouver une explication plus générale et quantitative des comportements observés. Pour cela, nous étudions l'évolution du facteur d'amplification effectif β^{eff} d'un nanotube quelconque de longueur $h = h_0(1+\delta)$ dans une population de hauteur moyenne h_0, défini comme

$$\beta^{eff} = E_{apex}/E_{macro} = \beta_0 F(\delta) \tag{2.32}$$

avec β_0 le facteur d'amplification géométrique de l'émetteur moyen, et $F(\delta)$ qui s'écrit d'après l'équation (2.24) comme

$$F(\delta) = (1+\delta)\left[1 - \frac{1}{\Gamma\left(\tilde{h_0}(1+\delta)\right)}\frac{V_{bias}}{RE_{macro}}\right] \tag{2.33}$$

A la différence du facteur d'amplification géométrique classique, β_{eff} prend en compte l'impact de la polarisation sur l'amplification (ou la diminution) du champ d'apex. On souhaite écrire la distribution des $F(\delta)$ d'après la fonction de distribution de la hauteur des nanotubes. La fonction F étant bijective autour de 0, il est possible de faire un développement limité en 0 :

$$F(\delta) = F(0) + \delta\frac{dF}{d\delta}_{|\delta=0} \tag{2.34}$$

Supposons une distribution gaussienne des hauteurs des tubes $\mathcal{G}(h_0,\, \sigma)$. La loi normale est stable par linéarité donc la variable δ suit la loi normale $\mathcal{G}(0,\, \sigma/h_0)$. Finalement, $F(\delta)$ suit la loi normale $\mathcal{G}(F(0),\, F'(0)\sigma/h_0)$. Il apparaît donc que la distribution des

$F(\delta)$ s'élargit avec $F'(0)$, qui s'écrit, dans le cas d'une géométrie circulaire, comme

$$\frac{dF}{d\delta}_{|\delta=0} = F'(0) = 1 - \frac{V_{bias}}{RE_{macro}} \frac{1}{\Gamma^3(\tilde{h_0})} \tag{2.35}$$

Par suite, la distribution des β_{eff} s'élargit en régime d'amplification ($V_{bias} < 0$) et elle s'affine en régime d'écrantage (puisque $\Gamma \geq 1$ et $\frac{V_{bias}}{RE_{macro}\Gamma} \leq 1$ par définition du $V_{bias,Off}$).

On étudie les décalages en champ d'une cathode entière à un courant donné, c'est-à-dire à un champ d'apex donné. Pour comparer l'effet de la dispersion de taille sur la modulation selon le régime de fonctionnement (amplification ou écrantage), on raisonne donc à champ d'extraction effectif constant. Il s'agira donc d'adapter le champ extérieur E_{macro} et la tension de polarisation V_{bias} pour obtenir le champ d'extraction souhaité.

$$E_{extract}(\tilde{h}) = E_{macro} - \frac{V_{bias}}{R\Gamma(\tilde{h})} = cste \tag{2.36}$$

Imposer un champ d'extraction constant implique de choisir le type d'émetteur h_1 qui verra un champ constant quel que soit le régime de polarisation, alors que les autres verront des variations. En appelant E_0 le champ d'extraction de l'émetteur moyen de hauteur h_0, on peut écrire le champ d'extraction d'un émetteur quelconque $h_1 = h_0(1 + \delta_1)$ comme

$$E_1 = E_{extract}(\tilde{h_1}) = E_0(1 + \delta_1) \tag{2.37}$$

Pour représenter au mieux la cathode, on pourrait être tenté de prendre $h_1 = h_{max}$ (la famille qui contribue le plus au courant total) mais ce choix n'est pas forcément pertinent d'après les remarques précédentes sur la hauteur équivalente à une cathode uniforme. Pour l'étude qui nous intéresse, le choix particulier de h_1 n'a pas d'importance.

On définit le potentiel de référence constant (correspondant à E_1) comme $V_1 = \Gamma(\tilde{h}_1)RE_1$ et on pose $v_b = V_{bias}/V_1$. Le champ extérieur s'écrit alors

$$E_{macro} = E_1(1 + v_b) \tag{2.38}$$

Cette définition du v_b permet de reconnaître les trois régimes de fonctionnement :

- si $v_b = 0$: l'émission se fait dans le régime standard sans polarisation, $V_{bias} = 0V$;
- si $0 < v_b$: l'émission se fait en régime d'écrantage, $E_{macro} > E_0$ et donc $V_{bias} > 0$;
- si -1< v_b <0 [4] : l'émission se fait en régime d'amplification, $E_{macro} < E_0$ et donc $V_{bias} < 0$

4. On remarquera que le cas $v_b = -1$ correspond au cas limite où le champ appliqué E_{macro} est nul. Le champ d'apex est donc uniquement dû à la polarisationV_{bias}. A l'inverse, il n'y a pas de limite supérieure de v_b puisque le champ d'extraction effectif est différent de 0. La polarisation V_{bias} n'atteindra donc jamais $V_{bias,Off}$.

On peut réécrire Eq. (2.35) comme Eq. (2.39) et F(0) comme Eq. (2.40).

$$F'(0) = 1 - \frac{\Gamma(\tilde{h_1})}{\Gamma(\tilde{h_0})^3} \frac{v_b}{1+v_b} \tag{2.39}$$

$$F(0) = 1 - \frac{\Gamma(\tilde{h_1})}{\Gamma(\tilde{h_0})} \frac{v_b}{1+v_b} \tag{2.40}$$

On peut maintenant tracer la distribution des $F(\delta)$ [5] pour différents régimes de fonctionnement v_b (Figure 2.25). Les distributions de F simulées se superposent au modèle

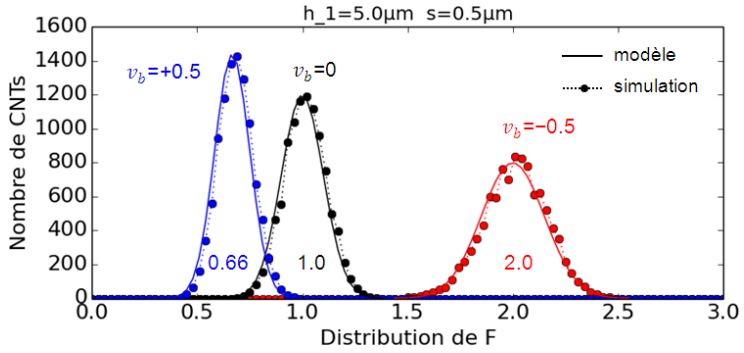


FIGURE 2.25: Distribution de F selon le régime de fonctionnement, en définissant v_b avec $h_1 = h_0$. Les nombres dans les gaussiennes indiquent leur centre, identique pour les courbes simulées (ronds) et analytiques (trait continu).

analytique proposé dans les trois régimes de polarisation, c'est-à-dire à une gaussienne de centre $F(0)$ et d'écart type $F'(0)\sigma h_0$ (quel que soit h_1 choisi). Les distributions mettent en évidence la différence d'homogénéité de la modulation sur une cathode à population non uniforme selon la polarisation. En régime nominal $v_b = 0$, la dispersion du facteur d'amplification correspond à la dispersion géométrique des émetteurs. En écrantage ($v_b > 0$), la distribution du facteur d'amplification effectif est légèrement plus étroite qu'en régime nominal, alors qu'elle est très élargie en amplification ($v_b < 0$). En terme de modulation uniquement, la dispersion a donc plus de conséquences en régime d'amplification, pour lequel elle marginalise la modulation. En comparaison , le régime d'écrantage tend à associer le même facteur d'amplification effectif à tous les émetteurs quelle que soit leur hauteur, et il permet donc de tendre vers la modulation d'une cathode uniforme. Cependant, il faut garder en mémoire qu'en terme de champ de fonctionnement, la dispersion est moins favorable en écrantage qu'en amplification.

De plus, on remarquera que $F'(0)$ dépend de la hauteur moyenne réduite $\tilde{h_0}$ (Figure 2.26).. Plus précisément, la distribution de F des grands nanotubes $\tilde{h_0} \geq 1$ a une largeur environ constante quel que soit le régime de fonctionnement. Concernant les petits nanotubes $\tilde{h_0} \ll 1$, la largeur de la distribution de F est peu affectée par la force du régime d'écrantage, durant lequel elle ne diminue que légèrement. En revanche, la distribution s'élargit très fortement avec la force du régime d'amplification (divergence en

5. Pour obtenir la distribution des β_{eff}, il suffit de translater la distribution de F de β_0.

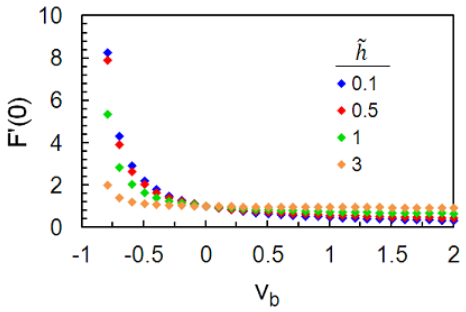


FIGURE 2.26: Evolution de $F'(0)$ selon v_b, pour plusieurs $\tilde{h_0}$.

$v_b = -1$). Pour avoir une distribution plus resserrée des F quel que soit le mode de fonctionnement, il serait donc préférable de travailler avec de grands nanotubes.

Finalement, le régime d'écrantage semble uniformiser l'effet de pointe des émetteurs alors que le régime d'amplification augmente les inégalités de contribution en courant selon les familles de nanotubes. La distribution en taille des émetteurs devraient donc être moins critique sur l'effet de modulation en écrantage qu'en amplification. Cependant, en moyenne, la dispersion géométrique augmente le phénomène d'amplification relativement plus que l'écrantage. Ces deux comportements entrent donc en compétition, et il est difficile de conclure sur un régime plus favorable que l'autre à partir de la seule distribution de F. On s'intéresse alors au courant de la cathode $\mathcal{G}(5\mu\text{m}, 0.5\mu\text{m})$.

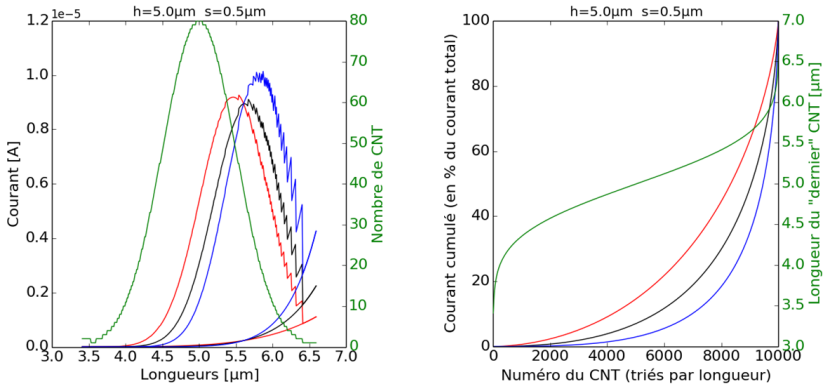


FIGURE 2.27: a) Distribution du courant et b) courant cumulé d'une population gaussienne de nanotubes $\mathcal{G}(5\mu\text{m}, 0.5\mu\text{m})$ selon le régime de fonctionnement : v_b=-0.5 (rouge), v_b=0 (noir) et v_b=0.5 (bleu). En vert sont tracées la distribution de hauteur des nanotubes a) et la longueur du dernier nanotube émetteur dans le courant cumulé b).

Afin de voir l'effet du régime de modulation, on impose toujours un champ d'apex constant sur la famille de plus grande contribution au courant h_{max}=5.6μm (on vérifie que les courbes de courant se croisent en h_{max} Figure 2.27.a). La distribution des courants par famille de nanotubes confirme le décalage du facteur d'amplification géométrique de la cathode vers les plus grands nanotubes quel que soit le régime de fonctionnement. D'autre part, l'approche par courant cumulé (Figure 2.27.b) permet de

comprendre le plus faible impact de la distribution sur la modulation en amplification qu'en écrantage (Figure 2.23). En effet, le courant cumulé sur une population dispersée de nanotubes, en régime d'amplification, se rapproche de la droite d'une population de nanotubes identiques. Le comportement global de la cathode dispersée en amplification se rapproche donc du comportement d'une cathode à population unique.

En conclusion, l'effet de la distribution de hauteur sur la modulation s'apparente à celui sur l'émission standard sans polarisation. A courant fixé, on observe un écart négligeable entre l'impact de la distribution sur la modulation selon le régime de fonctionnement (écrantage, standard, amplification). Au premier ordre, il suffira donc de corriger le facteur d'amplification à 0V des courbes expérimentales des cathodes réelles pour les comparer à la théorie.

2.4 Optimisation du design

2.4.1 Influence de l'isolant

Dans la pratique, quelle que soit la structure envisagée, il est nécessaire d'insérer un isolant entre l'électrode connectée au nanotube et l'autre électrode de la cathode (Figure 2.28), que ce soit en empilement type "sandwich" (isolation volumique), ou en plaçant les électrodes séparément sur un substrat isolant (isolation surfacique). On remarquera que ce dernier cas peut être assimilé à la schématisation de Durand [118] avec une jonction linéaire de potentiel lorsque l'épaisseur de l'isolant est infinie. Inversement, la structure "sandwich" ou grille enterrée tend vers la schématisation de Durand à jonction abrupte de potentiel lorsque la couche d'isolant devient infiniment mince. Cependant, l'épaisseur est en réalité finie et on se propose donc d'en étudier l'impact dans les deux types de structure envisagée en pratique : les grilles enterrées et les micro-vias.

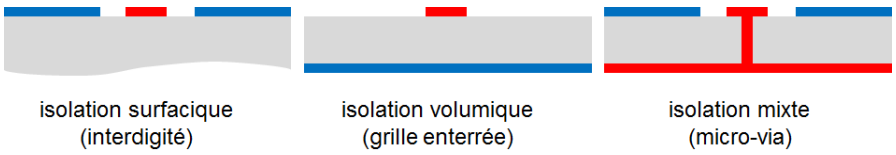


FIGURE 2.28: Type d'isolation selon la structure d'électrodes, qui correspondrait à des structures macroscopiques de type interdigité, grille enterrée et micro-via.

2.4.1.1 Cas de l'isolation volumique ou structure de grille enterrée

On s'intéresse d'abord au cas d'une isolation purement volumique pour une géométrie d'électrode en bande. L'épaisseur e de la couche isolante est variée telle que $0,1 \leq e/R \leq 10$, et sa permittivité diélectrique ε_r prend les valeurs 1, 4, 8 représentatives du vide, de la silice et du nitrure de silicium.

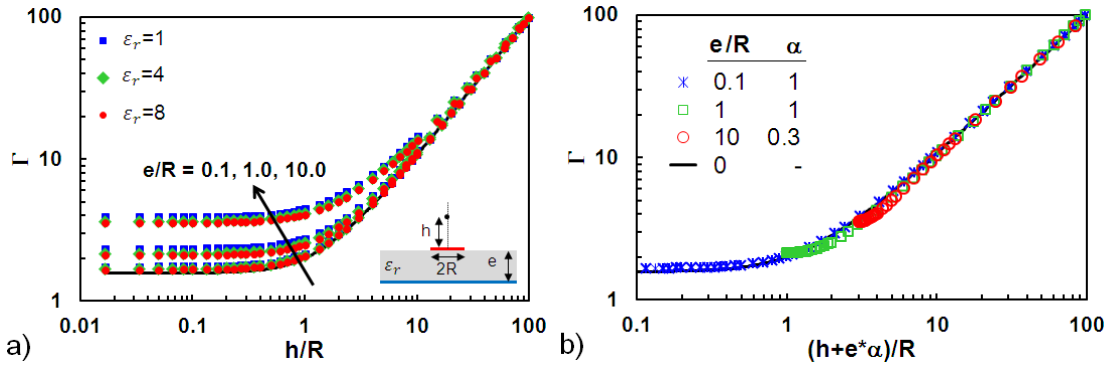


FIGURE 2.29: a) Influence de l'épaisseur e de l'isolant et de sa permittivité diélectrique ε sur le facteur de modulation Γ. b) Facteur de modulation Γ en fonction du rapport équivalent hauteur sur rayon d'électrode pour tenir compte de l'épaisseur d'isolant.

La Figure 2.29.a illustre la modification du facteur de modulation Γ avec l'isolant, par rapport au cas théorique de référence sans épaisseur (courbe noire). Elle fait apparaître trois faisceaux de courbes distincts correspondant chacun à une épaisseur. La variation du Γ au sein d'un même faisceau n'est quant à elle que peu significative. En d'autres termes, la nature même de l'isolant (caractérisée par sa permittivité diélectrique), n'a que très peu d'influence comparée à celle de son épaisseur. L'impact de l'isolation serait plutôt ressenti comme un allongement fictif du nanotube dû à l'éloignement de l'apex par rapport à l'électrode polarisée. Il est possible de corriger le modèle en introduisant un paramètre α pour modifier la hauteur effective du nanotube $h_{eff} = h + \alpha e$ (Figure 2.29.b). Pour des épaisseurs e/R entre 0.1 et 1, on peut raisonnablement corriger le modèle avec $\alpha = 1$. Pour une épaisseur plus grande ($e/R \geq 10$), l'allongement fictif du nanotube sature. La hauteur effective ne prend pas en compte la totalité de l'épaisseur supplémentaire mais seulement une fraction $\alpha = 0,3$. Au final, pour avoir la meilleure modulation à h et R fixés, il sera préférable de favoriser une couche d'isolant la plus mince possible au premier ordre, quelle que soit sa constante diélectrique.

D'un autre point de vue, avoir une grande épaisseur permet d'augmenter la tension de claquage électrique du système. Afin de trouver un compromis entre tension de claquage et modulation, la Figure 2.30 présente la perte de contrôle qu'entraîne une épaisseur non nulle par rapport au cas idéal sans épaisseur Γ_0. On évalue ainsi un facteur de modulation 30% plus important dans la zone de saturation avec une couche de silice de 1 μm d'épaisseur, alors qu'il est de 10% pour une épaisseur de 200 nm.

Finalement, la perte encourue sur le facteur de modulation doit être comparée au gain sur la tension de claquage lorsqu'on augmente l'épaisseur. En particulier, une silice thermique peut tenir des tensions de l'ordre de 100 V sur 100 nm, il n'est donc pas nécessaire de déposer une couche très épaisse pour obtenir une bonne robustesse au claquage, et 200 nm de silice semble être un bon compromis. Cela étant dit, en pratique, nous utiliserons des substrats avec une épaisseur de silice de 1μm (Chapitre 3).

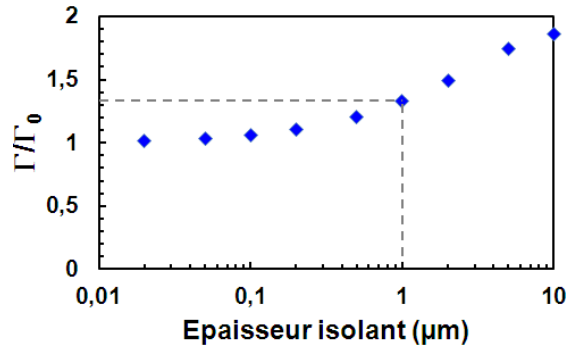


FIGURE 2.30: Influence de l'épaisseur d'une couche de silice sur la modulation.

2.4.1.2 Cas de l'isolation mixte ou structure à micro-via

L'isolation mixte se retrouve notamment dans la structure d'électrodes circulaires avec micro-via. Dans ce design spécifique où les électrodes polarisées sont proches les unes des autres et séparées par du vide, la largeur de l'isolation Λ est un paramètre au moins aussi important que l'épaisseur de l'isolant en termes de robustesse électrique, puisque les champs surfaciques développés entre les bords de la couronne peuvent rapidement devenir colossaux et entraîner des claquages impromptus. Afin d'étudier ce phénomène mettant en œuvre trois paramètres (l'épaisseur d'isolant e, le rayon d'électrode R et la largeur de l'isolation Λ), on choisit de se concentrer sur le cas particulier utilisé pour les dispositifs réels en fixant $e = 1\mu m$, et on prend également $R = 1\mu m$ (l'influence de l'épaisseur d'isolant à ce rapport $e/R = 1$ n'est pas négligeable d'après la partie précédente 2.4.1.1). On fait alors varier la largeur de la couronne d'isolation Λ.

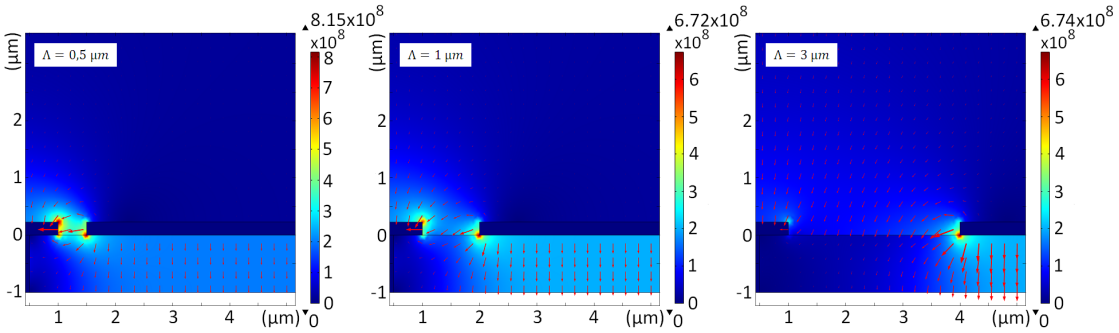


FIGURE 2.31: Comparaison du champ électrique dans la couronne d'isolation selon la largeur d'isolation dans une configuration micro-via pour $e = 1\mu m$, $R = 1\mu m$, $V_{bias} = -200V$ et $E_{macro} = 20V/\mu m$. La direction des flèches indique la direction du vecteur champ électrique et leur épaisseur indique sa norme (en V/m).

Pour une faible largeur d'isolation de 500 nm, le champ électrique dans la couronne est important et orthogonal aux flancs de couronne, indiquant une forte sollicitation de la structure et un risque de claquage élevé. A l'opposé, dans le cas d'une largeur de 3 μm, le champ est principalement vertical tout le long de l'isolation, ce qui diminue les risques de claquage. En effet, le substrat (à z=-1μm sur la figure 2.31), porté au même potentiel

que l'électrode centrale, engendre un champ volumique finalement plus important que le champ produit par les deux électrodes surfaciques, et l'on peut considérer l'isolation comme volumique dans ce cas.

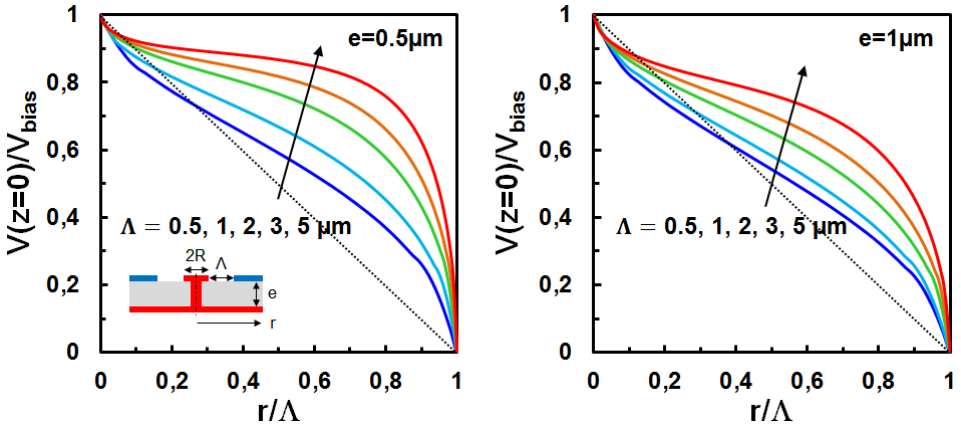


FIGURE 2.32: Potentiel normalisé à la surface de l'isolant dans la zone de transition pour une structure type micro-via, avec $e = 0,5\mu m$ (à gauche) et $e = 1\mu m$ (à droite), et pour $R = 1\mu m$, $V_{bias} = -200V$ et $E_{macro} = 20V/\mu m$.

Par ailleurs, pour des largeurs d'isolation $\Lambda > 1\mu$m (courbes verte, orange et rouge sur la Figure 2.32), la distribution de potentiel à la surface de l'isolant évolue lentement sur la quasi totalité de la largeur Λ. On peut difficilement appliquer le modèle de transition linéaire développé précédemment (Eq. (2.21)). En revanche, tout se passe comme si le potentiel d'électrode V_{bias} était virtuellement prolongé au-delà de l'électrode sur un rayon équivalent R_{eq}, avant de chuter brutalement vers le potentiel de grille, ici fixé à 0 V. Il est donc tout de même possible de rendre compte de ce cas en utilisant un modèle équivalent de jonction abrupte de potentiel avec un rayon $R_{eq} = R + \Lambda$. On notera qu'à une épaisseur donnée, l'évolution du potentiel ne dépend pas de la taille de l'électrode R mais uniquement de la taille de l'isolation Λ. La Figure 2.33 illustre ainsi la bonne adéquation des simulations avec le modèle corrigé par rayon équivalent.

Par la suite toutes les structures à micro-via seront donc ramenées à un modèle de jonction abrupte avec un rayon équivalent.

2.4.1.3 Effet de charge dans l'isolant

Un matériau isolant, s'il conduit peu le courant, peut se charger ou accumuler des charges. Or, les cathodes à grille, étudiées ici, possèdent une surface non négligeable d'isolant à proximité des électrodes de contrôle (tout particulièrement les structures à grille enterrée). Dans ce paragraphe, on s'intéresse à l'influence électrostatique d'une accumulation de charges dans l'isolant sur les propriétés de modulation de nos cathodes.

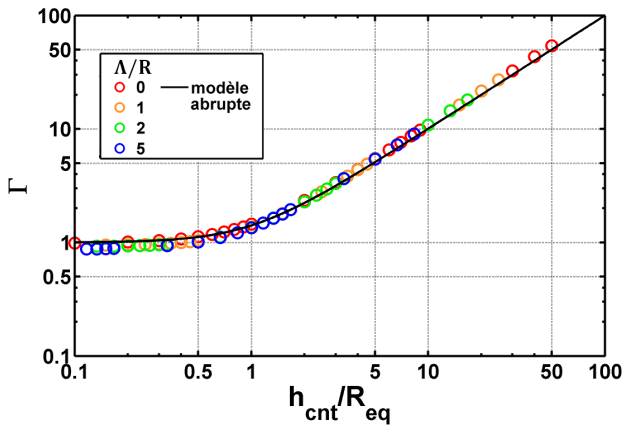


FIGURE 2.33: Courbe de Γ dans une configuration micro-via pour différentes largeurs de transition Λ. Les points de simulation sont tracés selon h/R_{eq} avec le rayon équivalent $R_{eq} = R + \Lambda$ et comparés au modèle de jonction abrupte (ligne noire) ; pour $e = 1\mu m$, $R = 1\mu m$, $V_{bias} = -200V$ et $E_{macro} = 20V/\mu m$.

On part du principe que l'isolant est chargé en surface, sans s'intéresser à la cause de cette charge. Pour connaître les causes potentielles de cette accumulation de charges, leurs conséquences et les solutions pour l'éviter, on pourra lire l'annexe B.

Dans un système plan de type métal/diélectrique/vide/métal (Figure 2.34.a), on impose une densité de charges surfaciques σ à l'interface diélectrique/vide. Dans toute cette partie, nous plaçons le substrat à une tension variable V_{sub} et l'électrode des nanotubes est fixée à $V_{CNT} = 0V$.

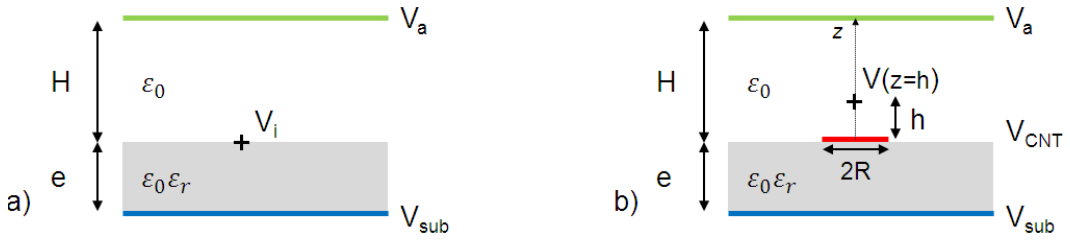


FIGURE 2.34: Etude de la charge dans l'isolant : a) schéma simplifié, b) cas d'une cathode à grille enterrée.

On calcule le potentiel flottant à cette interface, V_i. D'après la relation de continuité de la composante normale du déplacement électrique à l'interface, on a

$$\varepsilon_0 E_{ext} - \varepsilon_0 \varepsilon_r E_{diel} = \sigma \tag{2.41}$$

avec
$$\begin{cases} E_{ext} = -(V_a - V_i)/H, \text{ le champ électrique extérieur dans le vide} \\ E_{diel} = -(V_i - V_{sub})/e, \text{ le champ électrique dans le diélectrique} \end{cases} \tag{2.42}$$

Le potentiel à l'interface s'écrit donc

$$V_i = \frac{eH}{e+\varepsilon_r H}\left[\frac{\sigma}{\varepsilon_0}+\frac{V_a}{H}+\frac{\varepsilon_r V_{sub}}{e}\right] \tag{2.43}$$

En considérant l'épaisseur de l'isolant faible devant la distance anode-isolant H, on peut réécrire le potentiel à l'interface comme Eq. (2.44), en faisant apparaître la contribution ΔV_i de la densité de charge par rapport au cas sans charge V_i^0.

$$V_i \approx \underbrace{V_{sub}+\frac{e}{\varepsilon_r H}V_a}_{V_i^0}+\underbrace{\frac{\sigma}{\varepsilon_0}\frac{eH}{e+\varepsilon_r H}}_{\Delta V_i} \tag{2.44}$$

Nous avons simulé cette simple structure (Figure 2.34.a) pour différents paramètres d'isolant (e et ε_r) pour des tensions données d'anode $V_a = 1000V$ et de substrat $V_{sub} = 400V$, à $H = 100\mu$m (Figure 2.35).

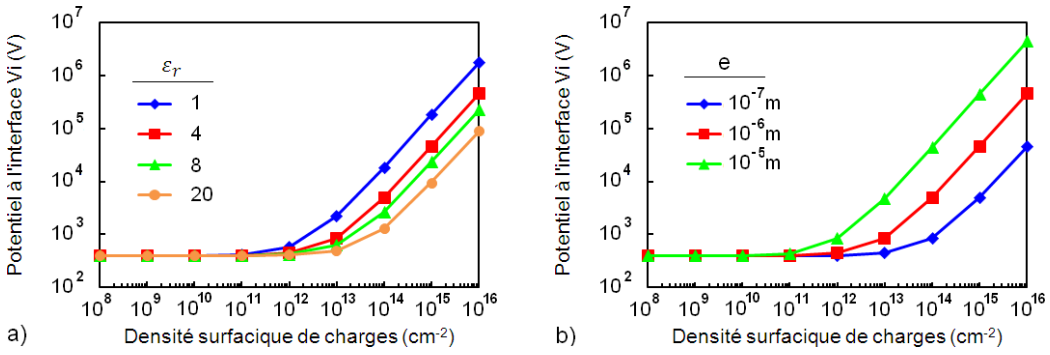


FIGURE 2.35: Influence de a) ε_r et de b) e d'un isolant sur le potentiel à l'interface diélectrique/vide chargée. V_{sub}=400V, V_a=1000V, H=100μm et $\sigma > 0$.

Cette configuration correspond au cas pratique expérimental (avec $H \approx 250\mu$m, $V_a < 3500V$ et $|V_{sub}| \geq 50V$). Dans cette gamme de valeurs, on peut considérer l'influence de l'anode négligeable par rapport au substrat. Ainsi, quels que soit les paramètres e et ε_r testés, les résultats de simulation montrent un V_i constant ($\approx V_{sub}$) jusqu'à une valeur critique de la densité de charges à partir de laquelle il augmente linéairement. Il faut noter qu'une charge positive entraîne une augmentation du potentiel d'interface alors qu'une charge négative provoque sa diminution (de pente opposée).

En définissant la capacité surfacique du système à l'interface comme

$$C_s = \varepsilon_0\left(\frac{1}{H}+\frac{\varepsilon_r}{e}\right), \tag{2.45}$$

on peut écrire $\Delta V_i = \sigma/C_s$ d'après Eq. (2.44). L'accumulation de charges en surface de l'isolant se traduit donc par une différence de potentiel à l'interface qui dépend principalement des caractéristiques ε_r et e de l'isolant. En standardisant la densité de charge σ par la capacité du système, la courbe de potentiel à l'interface devient indépendante des

caractéristiques de l'isolant. Ainsi, le décrochement de la courbe de potentiel apparaît pour la valeur critique de $\sigma_c = V_{sub} \times C_s$ (Figure 2.36).

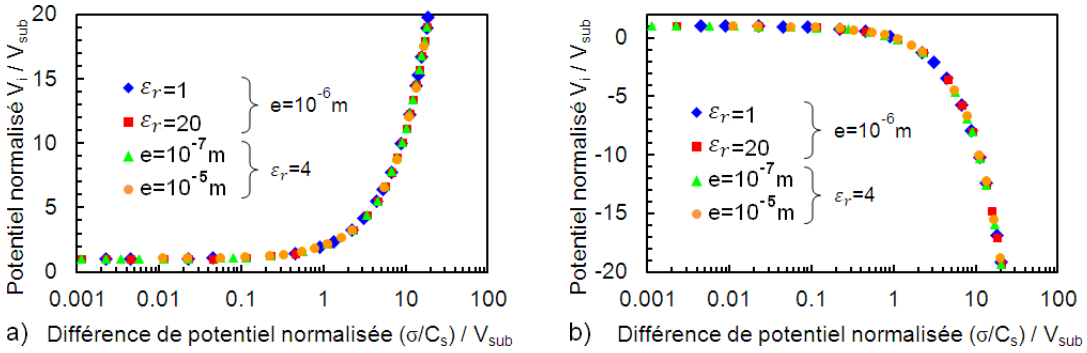


FIGURE 2.36: Potentiel normalisé à l'interface selon la différence de potentiel normalisée induite par une densité surfacique de charges a) positive et b) négative.

Cas spécifique des cathodes à grille enterrée

Les structures à micro-via n'exposent que peu de surface d'oxyde, et nous nous sommes donc concentrés sur les structures à grille enterrée (Figure 2.34.b). Ainsi, nous avons regardé l'évolution du potentiel sur l'axe z de l'électrode de contrôle (en bande) en fonction de la densité de charge surfacique imposée à l'interface oxyde/vide ($\sigma > 0$).

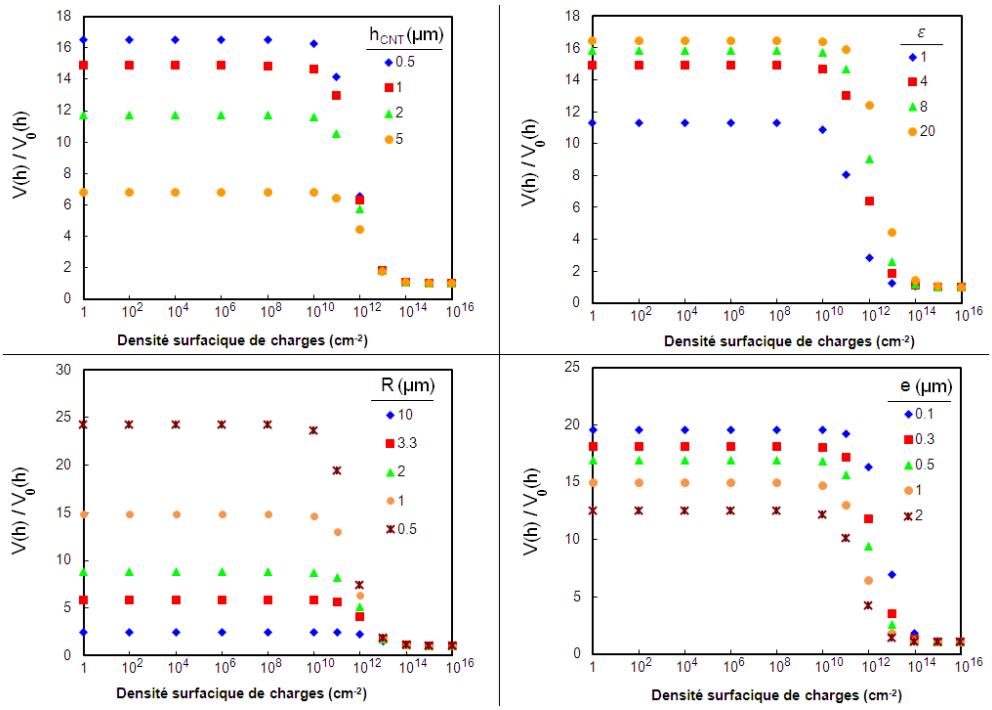


FIGURE 2.37: Influence de l'accumulation de charge ($\sigma > 0$) dans l'isolant sur la modulation. L'électrode de surface est fixée à 0 V, alors que l'électrode en face arrière est fixée à V_{bias}=0 ou -400V. Paramètres par défaut : h=5μm, ε_r=4, e=1μm, R=1μm.

La figure 2.37 montre l'évolution avec la densité surfacique de charge, du potentiel $V(h)$ sur l'axe de l'électrode à la hauteur h par rapport à ce même potentiel $V_0(h)$ lorsqu'aucune tension de polarisation n'est appliquée. Ce rapport $V(h)/V_0(h)$ est donc une manière simple de représenter la modulation.

Quels que soient les paramètres modifiés, l'évolution de la modulation du potentiel $V(h)/V_0(h)$ se caractérise par des niveaux de modulation de référence ($\sigma \ll \sigma_c$) différents avant de chuter brutalement pour une valeur critique de densité de charges σ_c. Les différences observées à $\sigma \ll \sigma_c$ s'expliquent par les précédentes considérations sur l'évolution de Γ avec $\tilde{h}$ (Figure 2.11), $\tilde{e}$ (Figure2.30) et ε_r (Figure 2.29). Par ailleurs, la valeur critique de la densité surfacique de pièges est identique quels que soient h et R, d'environ 10^{12} cm^{-2} pour $\tilde{e}$=1 et ε_r=4, en accord avec le résultat du cas simplifié sans électrode en surface (Figure 2.35). De même, elle varie avec la permittivité diélectrique et l'épaisseur de l'isolant comme le suggérait l'approche par calcul du potentiel d'interface dans le cas simplifié (Eq. (2.44)).

Le décalage de la transition est proportionnel à la variation de la permittivité diélectrique et inversement proportionnel à celle de l'épaisseur. En traçant les mêmes courbes, normalisées par rapport à la modulation sans charge surfacique, sur un axe de différence de potentiel relative définie comme dans le cas simple (Eq. (2.43) et (2.45)), on obtient de nouveau une courbe universelle quels que soient ε_r et e (Figure 2.38).

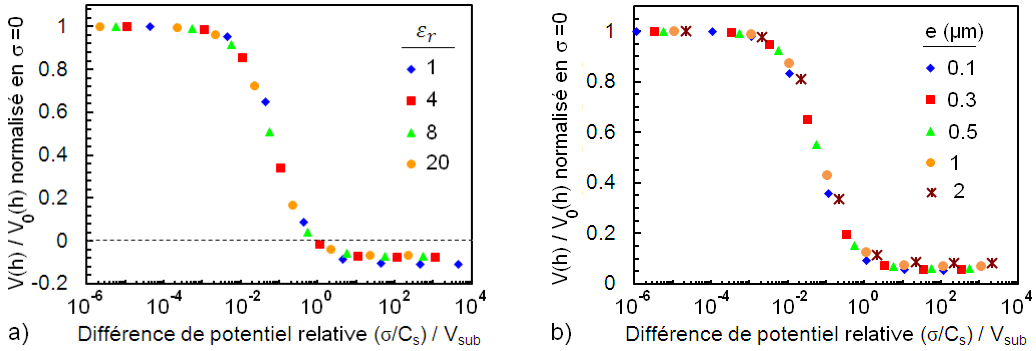


FIGURE 2.38: Modulation normalisée en fonction de la différence de potentiel relative induite par une charge surfacique pour différents a) ε_r à V_{sub}=-400V et b) différents e à V_{sub}=400V. Paramètres par défaut : H=100μm, V_a=1000V, ε_r=4 et $\tilde{e}$=1.

A noter que la courbe de perte de modulation est universelle selon les paramètres ε_r et e mais elle ne l'est pas selon le signe de la polarisation du substrat par rapport au signe de la densité de charges. En effet, pour une charge surfacique du même signe que la polarisation du substrat, l'effet sur la modulation est simplement de la diminuer en rendant les potentiels $V(h)$, avec et sans polarisation, égaux. La modulation sous contrainte de charge surfacique reste du même sens que sans charge (Figure 2.36.b). En revanche, lorsque la charge accumulée est du signe opposé à la polarisation, le potentiel d'interface finit par avoir un signe opposé au cas de départ sans charge. La polarisation par rapport à l'électrode de surface s'inverse et la modulation agit dans le sens contraire : un régime d'écrantage devient un régime d'amplification (Figure 2.36.a).

En résumé, le modèle simplifié du calcul de la capacité surfacique (Eq. (2.45)) est applicable dans le cas réel avec une électrode de surface. La présence d'une charge surfacique provoque un changement de potentiel à l'interface diélectrique/vide, qui se traduit par une perte de modulation sur l'axe de l'électrode. Ainsi, on observe une perte de modulation de 50% lorsque la différence de potentiel induite par la charge atteint 10% de la valeur de la polarisation. Lorsque la charge accumulée est de signe contraire à la polarisation, une inversion de la modulation peut se produire si la charge devient trop importante. Pour augmenter la densité de charge critique avant perte de modulation, il faut augmenter la capacité surfacique du système en augmentant la permittivité du diélectrique et en diminuant son épaisseur.

2.4.2 Ecrantage des électrodes

Les résultats précédents abordent l'optimisation du dimensionnement d'une électrode seule. Cependant, une cathode est composée d'un réseau de nanotubes et donc d'un réseau d'électrodes, organisées selon un certain paramètre de maille qu'il nous reste à déterminer. De même qu'il existe un phénomène d'écrantage du champ entre nanotubes verticaux (Chapitre 1.3.3), des électrodes surfaciques trop proches peuvent se coupler entre elles et voir leurs lignes de potentiel modifiées, diminuant ainsi l'impact de la modulation. Une étude de l'influence du pas p entre électrodes a donc été menée, en observant l'évolution du facteur de modulation Γ. On remarquera qu'ayant $p > 2R$ par définition, la condition de non écrantage des nanotubes $p \geq 2h$ est toujours satisfaite dans la zone de plus forte modulation $h/R \leq 1$.

Les simulations ont été faites en considérant un réseau à maille carrée d'électrodes circulaires, sans nanotube, pour ne prendre en compte que l'écrantage entre électrodes. La Figures 2.39 présente l'évolution de l'erreur relative sur Γ selon le pas entre électrodes circulaires et en bande, dans le cas d'une jonction abrupte de potentiel, et pour différentes hauteurs h/R.

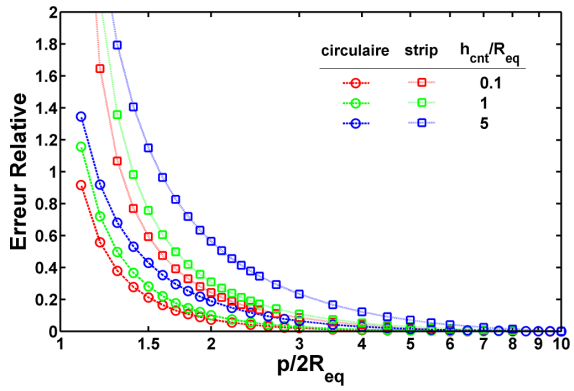


FIGURE 2.39: Erreur relative sur la modulation Γ due à l'écrantage entre électrodes circulaires (cercles) et en bande (carrés) au pas p, pour une jonction abrupte, à différentes hauteurs.

L'erreur relative ou perte de contrôle, définie comme $\frac{\Gamma(\infty)-\Gamma(p)}{\Gamma(\infty)}$, tend logiquement vers 0 quand le pas p tend vers l'infini. On évalue une perte de contrôle de 20% pour un pas de $3R_{circu}$ dans le cas circulaire, et il faut attendre un pas supérieur à $4R_{strip}$ dans le cas de la géométrie en bande. Quelle que soit la géométrie, il faudrait atteindre des pas trop importants pour réduire la perte de modulation à 10% ($p_{circu} > 4R_{circu}$ et $p_{strip} > 6R_{strip}$).

Cette erreur par rapport à la valeur de référence (prise pour une électrode isolée, c'est-à-dire un pas infini) peut s'interpréter comme la perte de contrôle en terme de modulation induite par l'écrantage. Les altitudes les plus éloignées de la surface de l'électrode ($h/R = 5$) sont les plus affectées par l'influence électrostatique des électrodes voisines. Ceci se comprend aisément puisque les équipotentielles sont de plus en plus déformées et finissent par s'associer lorsque l'on monte en altitude (Figure 2.40). A l'opposé, proche de la surface, les équipotentielles forment des arcs de cercle quasi-identiques à une électrode isolée et le couplage entre électrodes est moins important.

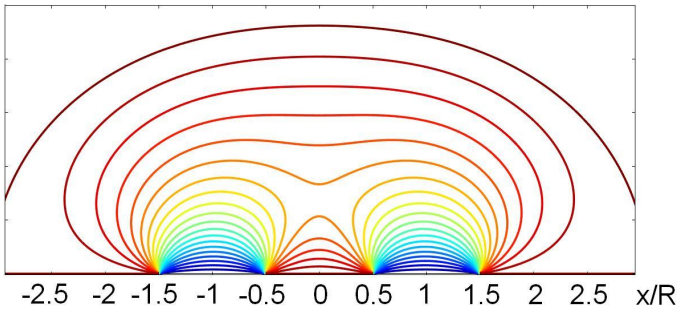


FIGURE 2.40: Equipotentielles d'une structure à deux électrodes en bande au pas p=4R.

La modulation n'étant pas le seul élément de performance à prendre en compte dans le design des cathodes, on choisit pour la suite un pas $p = 3R_{eq}$, afin d'avoir un bon compromis entre modulation et densité de courant.

2.5 Etude des trajectoires

Dans le cadre de l'imagerie à rayons X à haute résolution spatiale, il faut être capable de produire des faisceaux de rayons X extrêmement fins, de l'ordre de la centaine de nm. Cependant, les rayons X ne peuvent pas être focalisés par des systèmes de lentilles optiques. D'autres solutions sont donc mises en place telles que l'insertion d'une plaque de plomb trouée sur le trajet du faisceau, qui ne laisse passer qu'une portion de celui-ci. Cette méthode mécanique n'est pourtant pas la plus efficace, et il vaudrait mieux avoir dès le départ une source de rayons X la plus restreinte possible, c'est-à-dire avoir un faisceau d'électrons convergent, formant la plus petite tache électronique possible. La focalisation d'un faisceau de particules chargées est quant à elle possible, en utilisant un système de lentilles électromagnétiques.

Dans cette partie nous nous intéressons donc aux trajectoires des électrons émis par champ à partir d'un nanotube sur une cathode à grille plane. Nous limiterons notre étude à la géométrie d'électrode circulaire. L'objectif premier est d'arriver à modéliser simplement les trajectoires des électrons (notamment leur vitesse transverse à l'émission) afin d'injecter ces résultats dans des simulations plus complexes intégrant la structure complète du tube à rayons X (développées par Thales Electron Devices). Dans un deuxième temps, les simulations doivent nous permettre de déterminer l'influence de la grille sur les trajectoires, et d'en déduire la géométrie la plus favorable à l'obtention d'un petit spot électronique. Nous appliquerons nos résultats à l'utilisation d'une focalisation simplement basée sur un champ magnétique homogène sur le parcours électronique.

2.5.1 Equations du mouvement

On définit un repère cartésien $(\vec{e_x}, \vec{e_y}, \vec{e_z})$ dont l'origine est au pied du nanotube, et $\vec{e_z}$ oriente son axe de révolution (Figure 2.41.a). On place un deuxième repère sphérique $(\vec{e_r}, \vec{e_\theta}, \vec{e_\phi})$ à l'apex du nanotube, dont l'origine est au centre de la calotte hémisphérique.

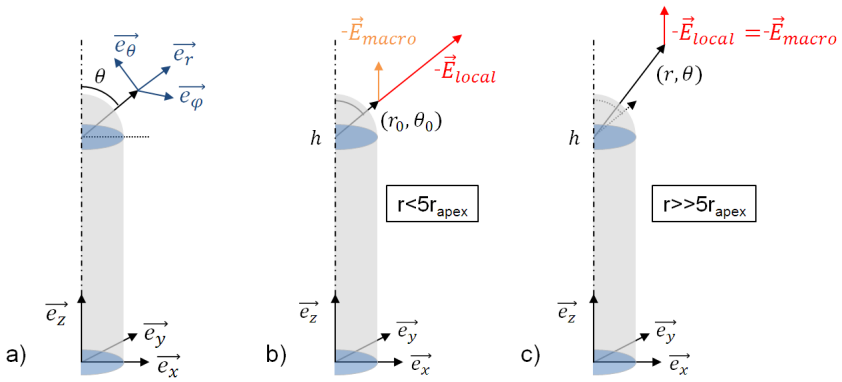


FIGURE 2.41: Schéma des trajectoires. a) Repères cartésien et sphérique. Forces en jeu pour b) $r < 5r_{apex}$ et c) $r \gg 5r_{apex}$.

Les forces en jeu agissant sur l'électron repéré par sa position $\vec{r}$ dans le système sphérique se réduisent à la force du champ électrique. Etablissons les équations du mouvement d'après le principe fondamental de la dynamique :

$$m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = -e\overrightarrow{E_{local}}(\vec{r}) \tag{2.46}$$

D'après l'hypothèse perturbative, on considère qu'au delà de la sphère de rayon $5^* r_{apex}$ autour de l'apex, l'effet de pointe devient négligeable et le champ local est égal au champ macroscopique (Figure 2.41.b et c), de sorte que :

$$\begin{cases} \overrightarrow{E_{local}}(\vec{r}) = -E_{apex}\vec{e_r} & \text{si } r_{apex} < r < 5r_{apex} \\ \overrightarrow{E_{local}}(\vec{r}) = -E_{macro}\vec{e_z} & \text{si } r > 5r_{apex} \end{cases} \tag{2.47}$$

On s'intéresse dans un premier temps à la trajectoire dans la demi-sphère de rayon r proche de l'apex, $r_{apex} < r < r_0$, où r_0 est tel que l'hypothèse perturbative est toujours valable (typiquement $r_0 = 5r_{apex}$). Le théorème de l'énergie cinétique s'écrit

$$\frac{1}{2}mv_0^2 = \int_{r_{apex}}^{r_0} eE_{local}(r)\mathrm{d}r \tag{2.48}$$

Cette écriture est valable dans le cas général pour un petit élément perturbateur, qu'il s'agisse d'une sphère flottante ou d'un nanotube. Pour une sphère flottante, on injecte Eq. (2.3) dans Eq. (2.48) pour en déduire la vitesse v_0, acquise à l'émission sur la trajectoire radiale accélérée dans la sphère de rayon r_0 autour de l'apex. On suppose que l'électron franchit la barrière du vide avec une énergie cinétique nulle (v=0 en r=r_{apex}).

$$v_0 = \sqrt{\frac{2e}{m}(V_{local} - V_{CNT})}. \tag{2.49}$$

Dans le cas du nanotube, il faut faire attention à prendre en compte la géométrie de l'émetteur. Nous proposons deux modèles correctifs par rapport à la sphère flottante, l'un prenant juste en compte le facteur de mérite du nanotube (Eq. (2.50)), et l'autre (Eq. (2.51)) ajoutant une correction supplémentaire en fonction de l'angle d'émission θ_0 (voir Figure 2.41.b) .

$$v_0 = \sqrt{\frac{2e}{m}0.7(V_{local} - V_{CNT})} \tag{2.50}$$

$$v_0 = \sqrt{\frac{2e}{m}0.7(V_{local}\frac{\beta(\theta_0)}{\beta_{max}} - V_{CNT})} \tag{2.51}$$

On se place maintenant hors de la zone d'amplification de l'apex, à $r > r_0$. Dans cette zone, la trajectoire de l'électron est contrôlée par le champ macroscopique, qui l'oriente vers l'anode. Le système est axi-symétrique, on se place dans le plan de coupe $y = 0$. On note r_0, θ_0 et v_0 respectivement la coordonnée radiale, l'angle et la vitesse initiaux dans cette partie de la trajectoire (qui constitue la partie la plus importante).

$$\begin{cases} \ddot{x} = 0 \\ \ddot{z} = \dfrac{e}{m}E_{macro} \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} x(0) = r_0 \sin\theta_0, & \dot{x}(0) = v_0 \sin\theta_0 \\ z(0) = h + r_0\cos\theta_0, & \dot{z}(0) = v_0\cos\theta_0 \end{cases} \tag{2.52}$$

On obtient alors les équations du mouvement

$$\begin{cases} x(t) = r_0\sin\theta_0 + v_0\sin\theta_0 t \\ z(t) = h + r_0\cos\theta_0 + v_0\cos\theta_0 t + \frac{e}{2m}E_{macro}t^2 \end{cases} \tag{2.53}$$

Finalement l'équation de la trajectoire s'écrit

$$z(x) = z_0 + \arctan(\theta_0)(x - x_0) + \frac{eE_{macro}}{2m}\frac{(x - x_0)^2}{v_0^2\sin^2\theta_0} \tag{2.54}$$

2.5.2 Simulations des trajectoires

Les équations du mouvement établies précédemment décomposent la trajectoire des électrons en deux zones distinctes selon la distance r de l'électron à l'apex. Nous avons fait l'hypothèse que dans la première zone, proche de l'apex, seul le champ radial agissait sur l'électron lui donnant une vitesse transverse notamment. A l'inverse, dans la deuxième zone, nous faisons l'hypothèse que le champ macroscopique selon z est le seul à diriger les électrons vers l'anode, qui conservent leur vitesse transverse initiale. Cette approche simple néglige donc l'effet potentiel de l'électrode de surface sur les trajectoires lors de la dérive des électrons vers l'anode. Dans un premier temps, nous allons donc comparer les modèles proposés aux résultats de simulation d'une cathode à grille et ainsi vérifier qu'on peut les utiliser dans une marge d'erreur raisonnable.

2.5.2.1 Paramètres de simulation

Une attention particulière doit être portée sur les paramètres de maillage et les paramètres temporels qui déterminent la trajectoire des électrons. COMSOL utilise la méthode de résolution par éléments finis qui calcule une solution pour un maillage particulier, chaque solution d'un élément fini influençant la résolution des autres. Si le maillage n'est pas adapté, la propagation de l'erreur est alors très importante. Il faut donc choisir un maillage spatial et un maillage temporel suffisamment fins, tout en faisant un compromis sur les temps de calcul et les espaces mémoire importants qui seront nécessaires.

Ici, l'étape déterminante est l'émission de l'électron, c'est à dire la distance parcourue dans une sphère de quelques rayons d'apex autour du sommet du tube. L'apex du tube est donc maillé une première fois avec une taille au moins 10 fois inférieure au rayon. Le reste du volume est maillé avec un agrandissement progressif jusqu'à une maille maximale de 1 μm. Le volume autour de l'apex est une nouvelle fois raffiné d'un facteur 3 dans un rayon de $20r_{apex}$. Le volume inférieur délimité par la taille de l'électrode de contrôle est lui aussi raffiné d'un facteur 3 pour prendre en compte l'influence de la polarisation le plus précisément possible.

En ce qui concerne le calcul des trajectoires, on évalue que l'électron parcourt 10 μm en 10^{-12} s. On choisit alors un pas de temps maximal de 10^{-14} s.

On utilise un champ macroscopique $E_{macro} = 20V/\mu$m. La distance anode-cathode est choisie pour avoir au minimum un facteur 10 par rapport à la plus grande dimension du système (hauteur du nanotube, rayon de l'électrode). Ici on simule un nanotube de hauteur 5 μm et de rayon d'apex 25 nm sans électrode, on choisit donc $H_{CA} = 50\mu$m.

2.5.2.2 Validation des modèles

La Figure 2.42 représente les trajectoires ainsi obtenues pour une sphère flottante (Figure 2.42.a) et pour un nanotube (Figure 2.42.b) dans une diode plane sans électrode et pour différents angles d'émission. On ne considère ici que les angles jusqu'à 45 ° qui contribuent majoritairement au courant. En effet Ravi et al. [120] ont montré que 38% de la calotte hémisphérique était responsable de 95% du courant émis par un nanotube (soit les électrons émis jusqu'à un angle de 36 °).

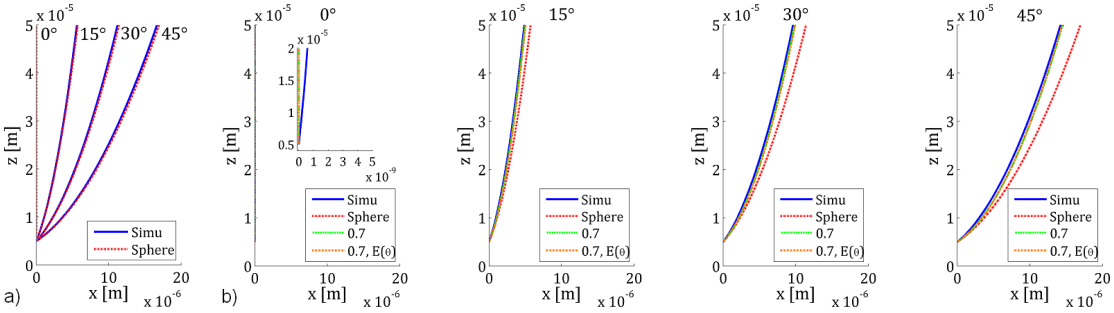


FIGURE 2.42: Comparaison des modèles de trajectoires pour a) une sphère et b) un nanotube sans électrode, pour différents angles d'émission θ_0.

On choisit un rayon initial $r_0 = 5r_{apex}$ comme paramètre d'entrée dans les modèles d'après Eq. (2.47). Le modèle proposé pour la sphère (Eq. (2.49)) reproduit parfaitement les simulations quel que soit l'angle d'émission. Pour le nanotube, les trajectoires sont plus convergentes que celles d'une sphère et s'éloignent donc du modèle sans correction comme attendu. Pour les angles étudiés, la correction simple du facteur de mérite 0,7 (courbes vertes, Eq. (2.50)) donne les mêmes résultats que la correction plus précise qui tient compte de l'angle (courbes orange, Eq. (2.51)). Pour la suite nous appliquerons donc le modèle avec la correction de 0,7.

2.5.2.3 Influence du champ extérieur

On peut d'ores et déjà remarquer une caractéristique intéressante des trajectoires. En effet, en traçant les trajectoires paramétriques des électrons émis par un nanotube à un même angle sous différents champs macroscopiques, on s'aperçoit que celles-ci sont identiques (Figure 2.43). Que ce soit dans le cas sans électrode ou avec une électrode caractérisée par différents ratio h/R et polarisée à $V_{bias} = -V_{bias,Off}$, les électrons suivent toujours la même parabole.

Cette observation est facilement expliquée et confirmée par les équations. Dans le cas sans électrode, $V_{bias} = 0V$ et le potentiel local s'écrit simplement comme le potentiel dû à l'anode $V_{local} = hE_{macro}$. D'après les équations (2.54) et (2.50), on en déduit alors l'équation (2.55). Les trajectoires paramétriques sans électrode de contrôle sont donc

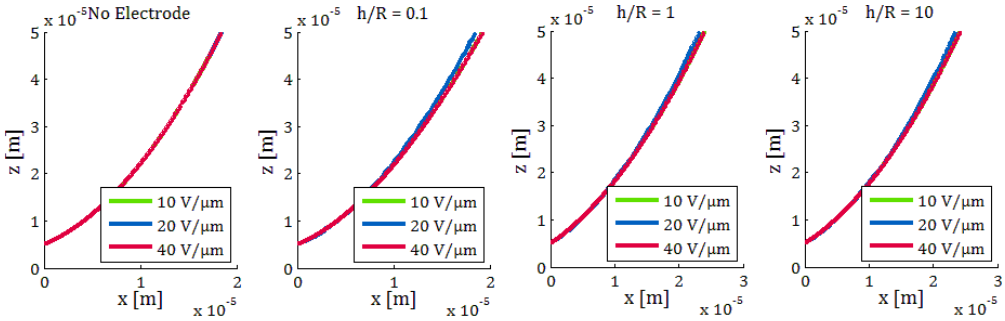


FIGURE 2.43: Trajectoires émises à un angle de 30 ° par un nanotube pour différents champs macroscopiques dans une diode (a), et avec une électrode de contrôle polarisée en boost $V_{bias} = V_{-bias,Off}$ pour différents rapports h/R (b-d).

indépendantes du champ extérieur.

$$z(x) = z_0 + \arctan(\theta_0)(x - x_0) + \frac{1}{4}\frac{(x - x_0)^2}{0.7 z_0 \sin^2\theta_0} \tag{2.55}$$

En polarisant l'électrode V_{bias} de manière à avoir toujours le même effet sur le champ, les trajectoires ne dépendent toujours pas du champ extérieur. On peut en effet écrire le champ local sous la forme

$$E_{apex} = \frac{0,7}{r_{apex}} h E_{macro}(1 + \alpha) \quad \text{avec} \quad \alpha E_{macro} = \frac{V_{bias}}{h}(\gamma - 1) \tag{2.56}$$

Ainsi pour une tension $V_{bias} = -V_{bias,Off}$ par exemple, qui correspond à doubler le champ macroscopique (α=1), l'équation de la trajectoire s'écrit simplement

$$z(x) = z_0 + \arctan(\theta_0)(x - x_0) + \frac{1}{8}\frac{(x - x_0)^2}{0.7 \times z_0 \sin^2\theta_0} \tag{2.57}$$

S'il n'y a pas d'effet de champ sur la trajectoire paramétrique des électrons, la modification du champ entraîne en revanche des modifications dans leur cinétique. Supposons une modification du champ telle que $\overrightarrow{E}'_{macro}(\vec{r}) = \eta \overrightarrow{E}_{macro}(\vec{r})$. Le champ local devient lui aussi $\overrightarrow{E}'_{local}(\vec{r}) = \eta \overrightarrow{E}_{local}(\vec{r})$ d'après Eq. (2.47) et (2.56). D'où, en posant, $t' = t/\sqrt{\eta}$,

$$\begin{aligned} & m\eta \frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2} = -e\eta \overrightarrow{E_{local}}(r(\vec{t})) = -e\overrightarrow{E_{local}}'(r(\vec{t})) \\ \iff \quad & m\frac{d^2\vec{r}(\sqrt{\eta}t')}{dt'^2} = -e\overrightarrow{E_{local}}'(\vec{r}) \end{aligned} \tag{2.58}$$

Ce résultat confirme que le champ extérieur n'a pas d'influence sur les trajectoires paramétriques. En revanche, il agit sur la cinématique des trajectoires : une modification du champ d'un facteur η est directement répercutée sur le temps de parcours qui sera modifié d'un facteur $1/\sqrt{\eta}$. Les électrons atteindront plus rapidement l'anode avec un champ macroscopique plus fort.

2.5.2.4 Influence de la polarisation

Il faut maintenant vérifier le modèle dans le cas de la grille planaire, en introduisant une électrode de contrôle polarisée à V_{bias}. Pour cela, nous commençons par regarder quel cas est le plus défavorable à la dispersion des trajectoires : la polarisation de réduction de l'émission (V_{bias} >0) ou celle de l'amplification (V_{bias} <0) ?

La figure 2.44 représente les trajectoires et la composante transverse de la vitesse pour différentes tensions de polarisation dans une géométrie d'électrode circulaire caractérisée par son rapport h/R=1, toujours avec $h = 5\mu$m et $r_{apex} = 25$nm. La tension d'électrode est balayée entre $-V_{bias,Off} < V_{bias} < V_{bias,Off}$ (soit entre -140 V et 140 V pour notre géométrie et un champ extérieur de 20 V/μm).

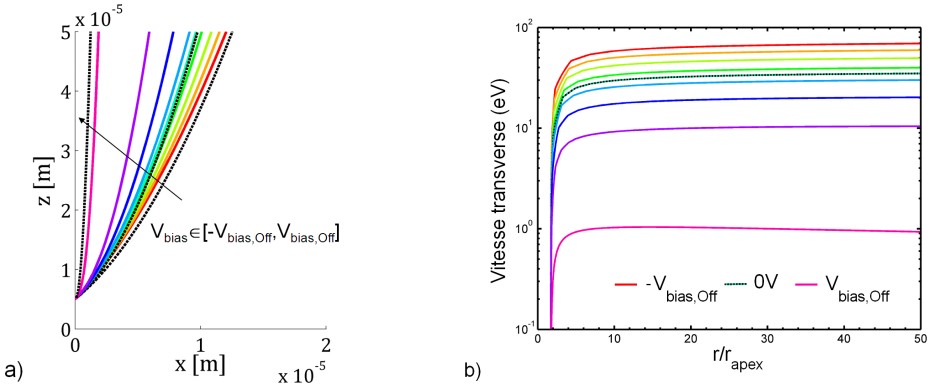


FIGURE 2.44: a) Trajectoires et b) vitesses transverses des électrons émis à 30 ° pour différentes tensions d'électrode de contrôle V_{bias} et un rapport h/R=1. Les trajectoires issues de Eq. (2.51) et (2.54) ont été tracées pour V_{bias}=0 et $\pm V_{bias,Off}$.

Les trajectoires issues du modèle (Eq. (2.51) et (2.54)) sont tracées pour les tensions 0 V et $\pm V_{bias,Off}$, et se superposent à la simulation (Figure 2.44.a). Dans le régime de diminution du champ local, la polarisation $V_{bias} > 0$ resserre les trajectoires (bleu à rose). Au contraire, en régime d'amplification, $V_{bias} < 0$, elles sont élargies (jaune à rouge) par rapport à la trajectoire V_{bias}=0V (vert). Cela se voit également à travers la vitesse transverse (Figure 2.44.b), qui passe de 35 eV sans électrode ($Vbias = 0$ V) à 140 eV en mode boost ($Vbias = -V_{bias,Off}$). Lorsque la tension de polarisation tend vers la tension d'extinction, la vitesse transverse est largement réduite (< 1 eV). Le mode boost, très avantageux pour travailler à plus faible champ extérieur notamment avec un champ magnétique (voir 2.5.4), a donc pour inconvénient majeur l'augmentation conséquente de la taille du spot électronique.

Le mode d'amplification apparaît comme la situation la plus défavorable sur la dispersion des trajectoires, nous nous placerons donc à la tension de boost $V_{bias} = V_{-bias,Off}$ dans la suite, pour mieux appréhender l'effet de la grille sur les trajectoires électroniques.

2.5.2.5 Influence de la taille d'électrode

Il a été vu précédemment que le rapport h/R=1 était le plus favorable en termes de contrôle électrostatique. Mais qu'en est-il du point de vue des trajectoires ? Nous étudions ici l'influence de la taille d'électrode par rapport à la hauteur du nanotube (h/R) sur la dispersion des trajectoires, pour $V_{bias} = V_{-bias,Off}$ (Figure 2.45).

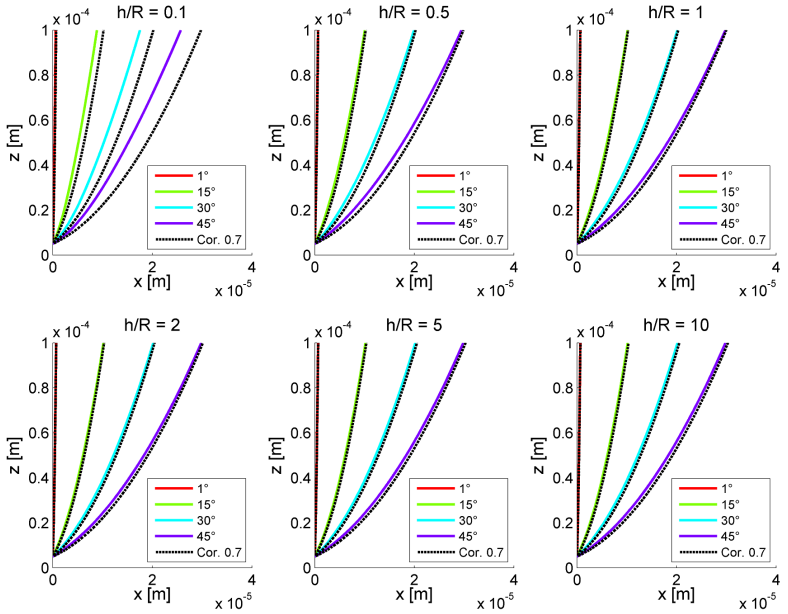


FIGURE 2.45: Trajectoires émises à un angle de 30 ° par un nanotube pour différents rapport h/R d'une électrode de contrôle polarisée à $V_{bias} = -V_{bias,Off}$.

Pour des rapports géométriques $0.5 < h/R < 10$, le modèle est en très bonne adéquation avec les simulations. En revanche, pour des rapports h/R très faibles ($\tilde{h} = 0,1$), le simple modèle avec une correction de la vitesse initiale s'éloigne de la simulation. Pourtant, conformément au modèle proposé, la vitesse transverse acquise à l'émission ne varie pas avec le rapport h/R, y compris pour h/R=0,1 (puisque la tension de polarisation est ajustée pour chaque taille d'électrode de sorte à multiplier le potentiel local par 2, voir Eq. (2.50)). Pour expliquer ce comportement, il faudrait tenir compte de l'effet de lentille divergente, induite par le champ généré par l'électrode, qui ne serait plus négligeable dans ces dimensions. Il faudrait alors décomposer la trajectoire en 3 zones :

1. la zone d'extraction, $r \in [0 - 5r_{apex}]$, où l'électron acquiert sa vitesse initiale (Eq. (2.50)) ;
2. la zone de lentille, $r \in [5r_{apex} - R]$, où les deux composantes de la vitesse sont modifiées par le champ généré par l'électrode ;
3. la zone de dérive, $r > R$, où seule la vitesse axiale (en z) de l'électron est augmentée sous le champ macroscopique.

Contrairement aux deux zones précédentes, la modélisation de la zone intermédiaire n'est pas évidente. Pour aller plus loin, on pourrait faire l'hypothèse d'équipotentielles hémisphériques, et réécrire les équations du mouvement. Ceci ne sera pas fait dans ce travail puisque la géométrie utilisée (h/R≥1) est bien représentée par le modèle.

Ces trajectoires ont été simulées pour une distance anode-cathode relativement faible (seulement 500 μm), ce qui minimise l'erreur sur leur dispersion. Il faut donc s'assurer que l'erreur commise reste négligeable pour une distance réelle dans un tube à rayons X, qui peut atteindre quelques mm. On a donc simulé les trajectoires dans un système anode-cathode séparées par une distance $H_{CA} = 1$ et 5 mm (Figure 2.46). La taille de la tache électronique sur l'anode définie comme le double de la coordonnée $x(y = H_{CA}, \theta = 30^\circ)$ a été comparée aux résultats annoncés par le modèle.

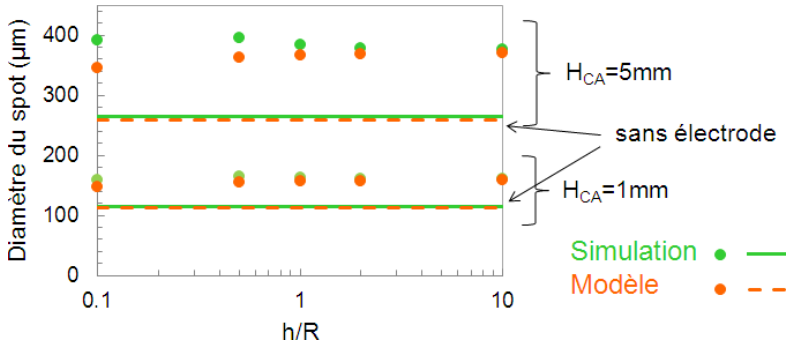


FIGURE 2.46: Diamètre du spot électronique pour un angle de 30 $^\circ$, pour deux distances anode-cathode H_{CA}=1 et 5 mm, en mode boost $V_{bias} = -V_{bias,Off}$ (rond) et sans électrode (ligne), selon le ratio h/R.

Comme le montraient déjà les trajectoires faites à plus petite distance (Figure 2.45), pour une taille de nanotube donnée, la taille de l'électrode n'a pas réellement d'influence sur la dispersion des trajectoires. En revanche la présence de l'électrode polarisée en mode boost $V_{bias} = -V_{bias,Off}$, entraîne une augmentation de la taille du spot de 50%. On pourra retenir un spot moyen de 384 μm à 5 mm pour un nanotube de hauteur 5 μm et de rayon 25 nm en régime de boost contre 260 μm sans polarisation. Cette dispersion supplémentaire peut paraître importante mais elle concerne le spot créé par un unique nanotube. Si l'on considère la zone émissive d'une cathode entière, d'un diamètre typique de 1 mm, la tache focale ferait alors moins de 1,4 mm au lieu de 1,25 mm (soit une augmentation de 12%). Ainsi, pour une cathode "large", le régime d'amplification n'est pas critique sur la taille du spot. En outre, même dans le cas d'un unique émetteur sans polarisation, la divergence du faisceau ne permet pas d'atteindre une tache focale suffisamment petite pour de l'imagerie résolue. Il faut donc nécessairement un système de lentille électromagnétique pour le focaliser. Par ailleurs, on note une erreur du modèle de 1 à 6% pour H_{CA}=1 mm, et qui s'élève à 2-12% pour H_{CA}=5 mm, ce qui est largement suffisant pour utiliser le modèle de trajectoire comme donnée d'entrée dans des simulations plus complexes du tube à rayons X entier.

2.5.3 Vers des nanotubes courts et fins

A hauteur de nanotube fixée, la taille de l'électrode importe peu sur la dispersion. On étudie maintenant l'influence de la hauteur du nanotube. En particulier, il a été souligné précédemment que les nanotubes courts et fins étaient les meilleurs candidats pour le contrôle électrostatique (faible tension d'extinction). Nous allons voir dans cette partie qu'ils présentent aussi l'avantage d'avoir une faible vitesse transverse et sont donc optimum pour aller vers des taches électroniques microniques. Les simulations précédentes ont été refaites en diminuant la taille du nanotube à h=1 μm avec un rayon d'apex r_{apex}=5 nm (pour garder le même h/r_{apex}). Les trajectoires pour des angles de 1 ° à 45 ° ont été tracées pour les différents ratio h/R.

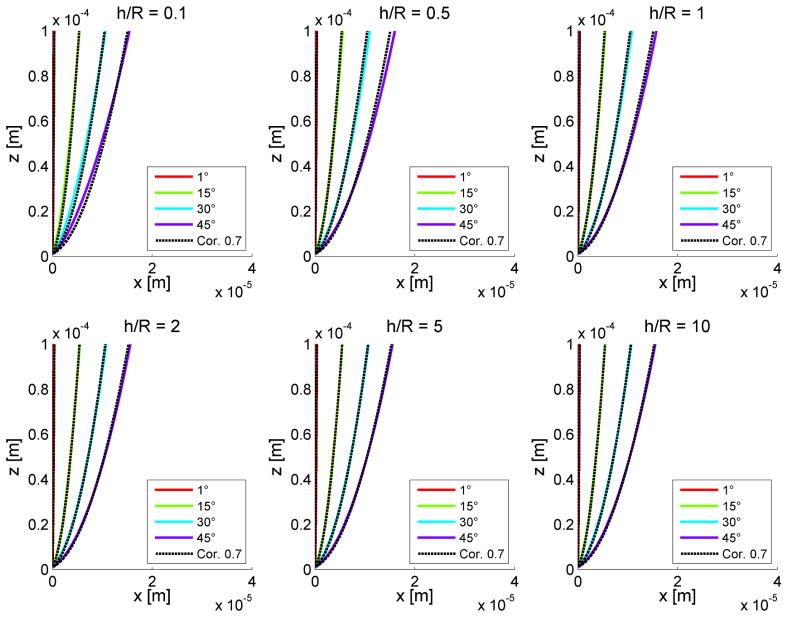


FIGURE 2.47: Trajectoires de nanotube courts et fins, h=1 μm et r_{apex}=5 nm, émises à un angle de 30 ° pour différents rapport h/R d'une électrode de contrôle polarisée à $V_{bias} = -V_{bias,Off}$.

Le modèle de trajectoire est encore plus proche de la simulation dans le cas du nanotube court et fin, pour une gamme de ratios h/R encore plus grande d'au moins 0.1 à 10. La divergence du faisceau est fortement réduite par rapport au nanotube plus long (Figure 2.45). En effet, la vitesse transverse en eV est proportionnelle à la hauteur du nanotube [6]. On observe donc un facteur 5 sur cette vitesse entre le nanotube de hauteur 1 μm avec une vitesse transverse de 14 eV et celui de 5 μm à 70 eV à θ=30 ° (Figure 2.48).

On simule également un nanotube court, h=1 μm, mais de rayon r_{apex}=25 nm. On vérifie que la vitesse transverse et la trajectoire ne dépendent pas du rayon d'apex mais uniquement de la hauteur du tube.

6. La vitesse transverse en eV est définie comme $v_x(eV) = \frac{m}{e} v_{0x}^2$

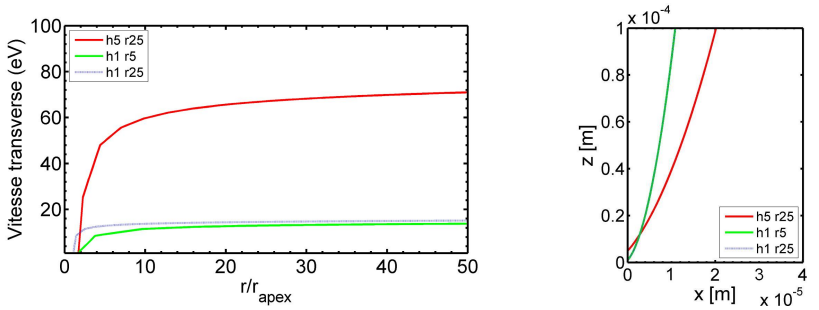


FIGURE 2.48: Comparaison a) des vitesses transverses et b) des trajectoires, pour un nanotube de géométrie : $h = 5\mu$m, r_{apex}=25nm ; $h = 1\mu$m, r_{apex}=5nm et $h = 1\mu$m, r_{apex}=25nm ($\tilde{h}$=1, θ=30 ° et $V_{bias} = -V_{bias,Off}$).

Du point de vue des trajectoires, c'est donc principalement la hauteur du nanotube qui influe sur la taille du spot.

2.5.4 Focalisation magnétique

Malgré l'optimisation du design de la cathode avec l'utilisation de nanotubes courts et fins, les taches électroniques sont encore de l'ordre de la centaine de μm. Pour descendre de plusieurs ordres de grandeur, il devient nécessaire d'apporter une focalisation du faisceau par des moyens externes à la cathode, avec un champ magnétique par exemple. Nous introduisons alors dans les équations du mouvement un champ magnétique $\vec{B} = -B\,\vec{e_z}$, colinéaire à $\vec{E}_{macro}$. Le principe fondamental de la dynamique devient

$$m\frac{d^2\vec{r}}{d^2t} = -e\left[\overrightarrow{E_{local}}(\vec{r}) + \frac{d\vec{r}}{dt} \wedge \vec{B})\right] \tag{2.59}$$

Le système est toujours invariant par rotation ϕ autour de l'axe z du nanotube. On projette donc une nouvelle fois dans le plan y=0 (c'est-à-dire ϕ=0) avec les conditions initiales associées :

$$\begin{cases} \ddot{x} = \dfrac{e}{m}B\dot{y} \\ \ddot{y} = -\dfrac{e}{m}B\dot{x} \\ \ddot{z} = \dfrac{e}{m}E_{macro} \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} x(0) = r_0\sin\theta_0, & \dot{x}(0) = v_0\sin\theta_0 \\ y(0) = 0, & \dot{y}(t=0) = 0 \\ z(0) = h + r_0\cos\theta_0, & \dot{z}(0) = v_0\cos\theta_0 \end{cases} \tag{2.60}$$

En notant la fréquence cyclotronique $\omega_B = eB/m$, les équations du mouvement s'écrivent

$$\begin{cases} x(t) = \frac{v_0}{\omega_B}\sin\theta_0\sin(\omega_B t) + r_0\sin\theta_0 \\ y(t) = \frac{v_0}{\omega_B}\sin\theta_0[\cos(\omega_B t) - 1] \\ z(t) = h + r_0\cos\theta_0 + v_0\cos\theta_0 t + \frac{e}{2m}E_{macro}t^2 \end{cases} \tag{2.61}$$

On peut alors en déduire le temps final t_f auquel l'électron atteindra l'anode ($z = H_{CA}$) :

$$t_f = \frac{v_0 \cos\theta_0}{eE_{macro}/m} + \sqrt{\frac{v_0^2 \cos^2\theta_0}{(eE_{macro}/m)^2} + \frac{2(H_{CA} - z_0)}{eE_{macro}/m}} \tag{2.62}$$

Les électrons sont très fortement accélérés par le champ électrique macroscopique (accélération de plusieurs dizaines de keV). On considère donc que $\frac{V_{bias}(\gamma-1)}{H_{CA}} \ll E_{macro}$. Par ailleurs pour des distances anode-cathode de l'ordre du mm, on peut considérer $z_0 \ll H_{CA}$. Une expression simplifiée du temps de parcours total est donc

$$t_f \approx \sqrt{\frac{2m}{e}\frac{H_{CA}}{E_{macro}}} \times \left[1 - \cos\theta_0 \sqrt{0.7\frac{V_{bias}(\gamma-1)}{H_{CA}E_{macro}}}\right] \tag{2.63}$$

A partir des équations (2.61) et (2.63), on exprime l'équation de la tache électronique sur l'anode (dans le plan $z = H_{CA}$), délimitée par son contour R(θ), où θ est toujours l'angle d'émission :

$$R(\theta) = \left[2\left(\frac{v_0}{\omega_B}\right)^2 \sin^2\theta\left(1 - \cos(\omega_B t_f)\right) + 2r_0\frac{v_0}{\omega_B}\sin^2\theta\sin(\omega_B t_f) + r_0^2\sin^2\theta\right]^{1/2} \tag{2.64}$$

La fonction R(θ) est minimale pour $\omega_B t_f = 2n\pi$. Avec les expressions (2.50) et (2.63), cette condition se traduit sur le champ magnétique par

$$B_{foc} = 2n\pi \times \sqrt{\frac{m}{2e}\frac{E_{macro}}{H_{CA}}} \times \left[1 - \sqrt{0.7\frac{V_{bias}(\gamma-1)}{E_{macro}H_{CA}}}\right]^{-1} \tag{2.65}$$

Plusieurs observations méritent d'être tirées de cette expression. D'une part, il existe plusieurs conditions de focalisation (Figure 2.49.a). On choisira généralement n=1 qui donne le plus petit champ B (il est en effet très difficile de produire des champs magnétiques élevés, typiquement au-delà de 1 T en magnétostatique).

D'autre part, on remarque que le champ de focalisation B est proportionnel à $\sqrt{E_{macro}}$. Il est donc judicieux de travailler en mode boost, pour diminuer l'apport du champ extérieur, et ainsi diminuer le champ magnétique à produire. Cela peut aussi se comprendre en regardant l'effet du champ sur la cinématique des trajectoires. En effet, les trajectoires $z(x)$ (ou le spot électronique R(θ)) sont les mêmes quel que soit le champ E_{macro} (voir 2.5.2.3). En revanche nous avons montré que les temps étaient dilués pour des champs plus faibles (Eq. (2.58)). L'accélération étant plus faible, le temps de dérive t_f pour atteindre l'anode est plus grand. Ou encore, pour une même tension d'accélération la distance H_{CA} est plus grande. Finalement, la force centripète requise pour amener l'électron vers l'axe central du faisceau est moins forte. Le pas de l'hélice formée par les trajectoires est plus grand, le champ B est plus petit.

Ainsi par exemple, pour un nanotube de hauteur $h = 5\mu$m, une électrode circulaire $R = h$, un champ extérieur $E_{macro} = 20V/\mu$m et une distance $H_{CA} = 1$ mm, la théorie donne un champ de focalisation à 1,59 T en mode boost alors qu'il ne faut que 1,13 T

pour focaliser les trajectoires dans un champ $E_{macro} = 10V/\mu$m. Ces valeurs de champ magnétique de focalisation peuvent paraître importantes. En réalité, elles pourront être fortement diminuées dans un système réel optimisé, notamment avec l'utilisation de champs magnétiques transverses, ainsi qu'avec une distance H_{CA} plus grande.

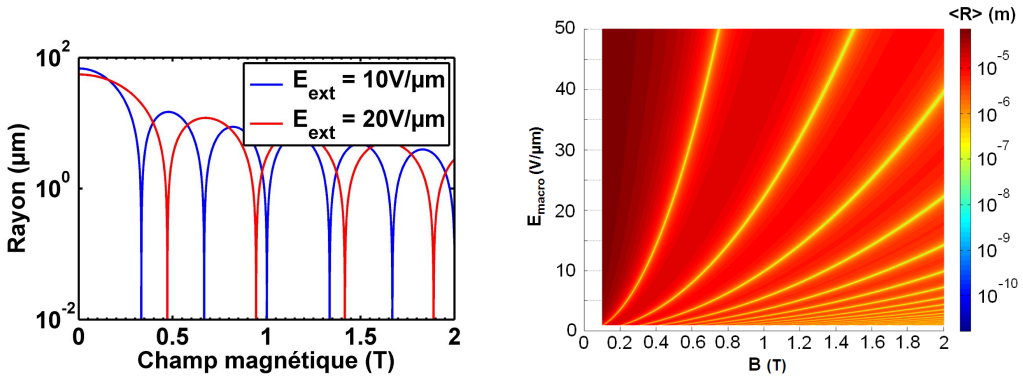


FIGURE 2.49: Conditions de focalisation électromagnétique sur les champs E_{macro} et B. a) Champ magnétique de focalisation à champ E_{macro} fixé. b) Cartographie des lignes de dispersion minimale R(θ) selon les champs E_{macro} et B.

Il a été dit précédemment que l'on pouvait considérer 36 ° comme l'angle maximal d'émission. Toutefois, même dans ce cône, tous les angles ne contribuent pas de la même manière au courant. On peut donc pondérer la dispersion d'un électron émis à l'angle θ par sa contribution réelle en courant pour se rapprocher au mieux de la taille efficace du spot électronique :

$$< R >= \frac{\int_0^{\pi/2} R(\theta)J(\theta)\cos\theta \mathrm{d}\theta}{\int_0^{\pi/2} J(\theta)\cos\theta \mathrm{d}\theta} \tag{2.66}$$

La cartographie de <R> obtenue en faisant varier indépendamment les champs électrique extérieur et magnétique fait apparaître les conditions de focalisation sous la forme d'un faisceau de courbes (Figure 2.49.b). En théorie, il serait possible d'atteindre des spots de taille nanométrique, quelle que soit la hauteur des tubes. Il ne sera donc pas préjudiciable, dans un premier temps, d'utiliser des nanotubes standards de hauteur h=5 μm.

La visualisation des trajectoires 3D sous COMSOL n'est pas évidente, mais nous avons essayé de les représenter vu de haut (Figure 2.50). A partir de ces tracés, nous estimons que l'expression Eq. (2.65)) donne une valeur correcte du champ de focalisation à 2.5% près. Les trajectoires de particules n'étant pas optimisées sous COMSOL, il faudrait ré-évaluer ces modèles avec des simulations plus précises (logiciel Opera de Cobham par exemple).

Effet du décentrage sur la focalisation magnétique

Les conditions de focalisation déterminées précédemment présupposent un nanotube centré sur son électrode. Or, il est possible que le nanotube se retrouve désaligné. La figure 2.51 présente le contour des taches électroniques non focalisées pour des nanotubes

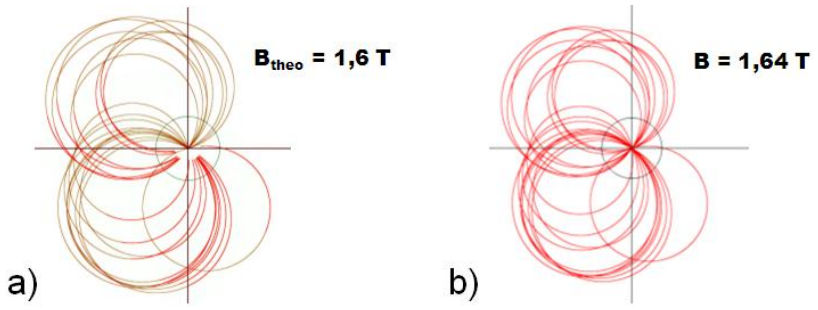


FIGURE 2.50: Trajectoires sous champ magnétique a) B_{theo}=1,6 T et b) B_{simu}=1,64 T.

décentrés, puis cette même tache une fois focalisée avec le champ magnétique calculé par l'expression précédente. Finalement, l'expression du champ de focalisation calculée

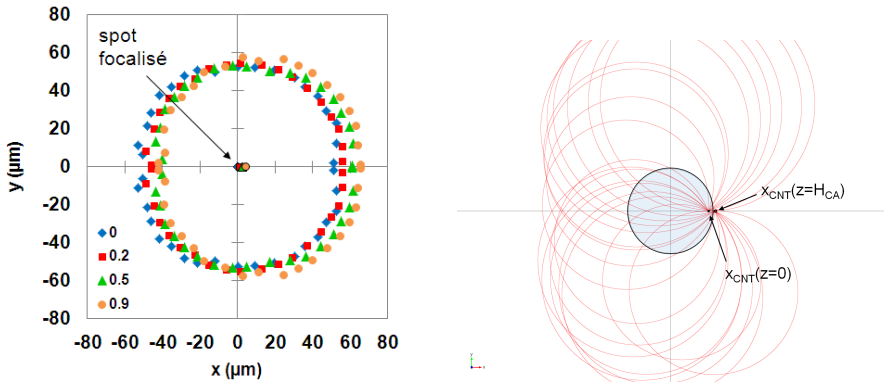


FIGURE 2.51: Effet du décentrage sur les trajectoires avec et sans focalisation.

pour un nanotube centré est également valable dans le cas d'un nanotube décentré sur son électrode de contrôle. L'erreur commise est uniquement due à la variation du facteur d'influence de l'électrode avec le décentrage, qui est négligeable pour des rapports $h/R \geq 1$. Le spot n'est pas déformé par la perte de symétrie engendrée par le désalignement. Il se forme toujours une tache circulaire sur l'anode, dont le centre est décalé du décalage du nanotube.

2.6 Principaux résultats de modélisation

La connaissance du champ électrique à l'apex du nanotube est primordiale dans le contrôle des propriétés d'émission de champ d'une cathode. Ce champ d'apex a été largement établi dans le cas d'une configuration simple de nanotube dans une diode plan/plan, mais son expression doit être revue dans le cas de structures plus complexes telles que nos cathodes à grille surfacique.

Nous avons donc étendu le calcul du champ électrique local au cas d'un système multi-électrode à géométrie quelconque, en s'appuyant principalement sur le modèle de sphère

flottante ainsi que sur l'approche par perturbation. La validité de ces hypothèses a été confirmée par des simulations par éléments finis, qui ont permis de définir des limites de validité : $100 \leq h/r_{apex} \leq 500$ et $|V_{CNT}| < 3 * hE_{macro}$. Le cas plus spécifique d'électrodes surfaciques à géométrie circulaire et en bande a été étudié, menant à une expression analytique du champ à l'apex d'un nanotube dans une configuration de triode plane, validée par des simulations.

Cette modélisation révèle toute sa puissance avec l'introduction du facteur purement géométrique Γ, qui quantifie le pouvoir de modulation intrinsèque de la structure d'après ses dimensions caractéristiques, en particulier h/R. De l'analyse de ce paramètre ressort tout l'intérêt à travailler à $h/R = 1$ pour bénéficier d'une modulation la plus forte et la plus homogène possible sur une population disperse en taille de nanotubes. La tension d'extinction étant proportionnelle à la hauteur du tube pour $h = R$, il y a tout intérêt à travailler avec des nanotubes courts (et fins).

Des études plus poussées prenant en compte le désalignement du tube par rapport à l'électrode et les structures réelles (micro-via et grille enterrée) ont également été menées. En particulier, l'influence de la couche de l'isolant présente dans les deux structures a été considérée et a abouti à une correction du modèle par rayon équivalent en jonction abrupte pour les structures micro-via. Elles ont également conduit à la détermination des paramètres optimaux en ce qui concerne l'épaisseur de l'isolant (entre 200 nm et 1 μm), et le pas entre électrodes ($p > 3R$) afin de limiter les phénomènes d'écrantage tout en conservant une densité de courant satisfaisante.

Finalement, les trajectoires des électrons émis par un nanotube dans une cathode à grille surfacique ont été modélisées par une approche simple encore une fois basée sur l'hypothèse perturbative. L'influence de l'électrode de grille peut être simplement traduite par une modification de la vitesse initiale, comme l'ont montré les simulations de trajectoires. Il a été vu que la géométrie de l'électrode importait finalement peu sur les trajectoires. En revanche, la hauteur du nanotube est un paramètre critique sur la dispersion puisque la vitesse transverse (acquise à l'émission) lui est proportionnelle. Il faut donc, encore une fois, travailler avec des nanotubes courts (et fins) pour diminuer la taille du spot. Par ailleurs, le fonctionnement en polarisation d'amplification du champ macroscopique provoque un élargissement des taches focales. Cet effet peut cependant être limité en introduisant un champ magnétique colinéaire au champ électrique pour focaliser les trajectoires.

Le prochain chapitre se concentre désormais sur la fabrication de ces cathodes à grille planaire, dont les paramètres géométriques viennent d'être examinés et optimisés.

Chapitre 3

Fabrication des cathodes commutables

Les différentes méthodes de fabrication des cathodes à nanotubes de carbone ont déjà été présentées dans le Chapitre 1. Nous présentons ici le processus de fabrication propre à nos cathodes commutables à nanotubes de carbone, et plus spécifiquement, la structure micro-via. Le déroulement de la préparation de telles cathodes se décompose en 3 étapes principales :

- la fabrication des substrats et leur structuration ;
- la croissance des nanotubes de carbone ;
- l'isolation des électrodes surfaciques.

Les deux premières étapes sont communes aux cathodes à réseaux verticaux de nanotubes de carbone. En revanche, la dernière est spécifique aux cathodes à grille qui possèdent des électrodes surfaciques. Elle emprunte à la microélectronique des techniques d'analyse de défaillance électrique.

3.1 Fabrication des substrats

La préparation des substrats se fait en deux phases : la structure de base avec le réseau de micro-via (fabriquée au CEA-LETI), suivie des dépôts propres à la croissance des nanotubes ainsi que de la structuration des électrodes réalisée par le LTCA (Laboratoire des Technologies et Caractérisations Avancées) de TRT.

3.1.1 Substrat intégrant les micro-vias

Le substrat de départ est une plaque de silicium fortement dopé N (dopage Sb) avec une résistivité de 20 mΩ.cm. Le silicium est ensuite oxydé thermiquement (*dry oxide* à

1050 ° C) de manière à former une couche épaisse de 1 μm de silice thermique (Figure 3.1.1). Cet oxyde est de très bonne qualité du point de vue électrique, notamment par rapport à un oxyde de type *wet* ou un oxyde déposé. D'une part, une épaisseur de 100 nm peut en théorie tenir des tensions de 200 V. En pratique, les substrats avec 1 μm de silice n'ont été testés qu'à 400 V au maximum, sans aucun signe de détérioration. D'autre part, nous avons évalué la défectivité de la silice déposée. A partir de toutes les puces fabriquées au cours de ce travail, nous avons compté le nombre de défauts révélés par des techniques d'analyse de défaillance électrique (voir 3.4) et ramené ce chiffre à la surface développée. Finalement, nous obtenons un taux de défectivité inférieur à 2 défauts/cm^2 pour les substrats LETI [1]. Nos composants présentant une surface de l'ordre du cm^2, ce point est crucial pour assurer un faible taux de défectivité des cathodes réalisées.

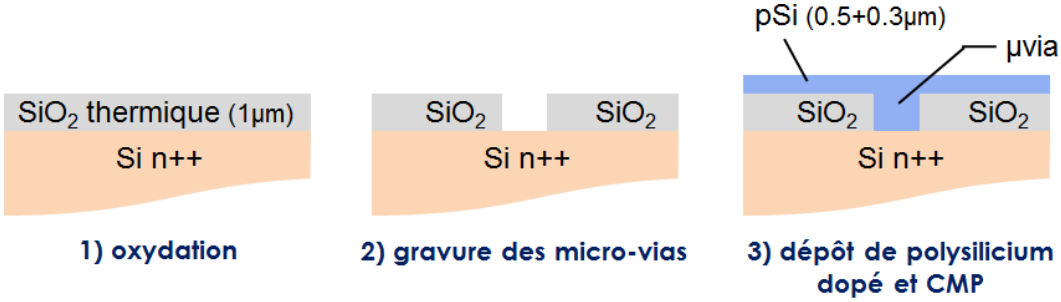


FIGURE 3.1: Schématisation du processus de fabrication des micro-vias au CEA LETI.

La couche de silice est ensuite ouverte jusqu'au silicium pour former un réseau de trous. Un dépôt conforme de polysilicium (pSi) fortement dopé n++ permet de remplir les trous et de former le réseau de micro-vias. Une première étape de polissage par CMP (*Chemical Mechanical Planarization*) jusqu'à la silice enlève le pSi excédentaire et forme une surface plane pour la suite. Dans le souci de garantir la bonne conformité du dépôt dans les micro-vias, il est préférable de travailler avec un rapport d'aspect 1. Nous avons donc choisi de faire des vias d'un diamètre 1 μm pour une même hauteur de 1 μm (Figure 3.2). Le risque de diminuer le diamètre est de refermer le haut du via sans avoir rempli le fond du trou (structure *void*), créant ainsi une discontinuité électrique qui mènera certainement à un claquage diélectrique de la structure. Il y a également le risque de piéger du gaz dont le relargage peut s'avérer critique pour les applications UHV (*Ultra High Vacuum*).

Une dernière couche de 250 nm de pSi fortement dopé n++ est déposée. Elle permet d'améliorer la conductivité surfacique des échantillons. En effet, les premiers tests effectués sans cette couche pSi ont révélé une plus grande propension au claquage électrique (cathodes de génération G1). Finalement, afin de s'assurer du meilleur état de surface possible pour déposer les couches suivantes, la surface subit une dernière phase

1. D'autres substrats Si avec dépôt de SiO_2 à haute température ont été testés, provenant d'un autre fournisseur. A l'inverse, ces substrats ont présenté une grande défectivité après le process de fabrication complet (en particulier après le plasma de croissance).

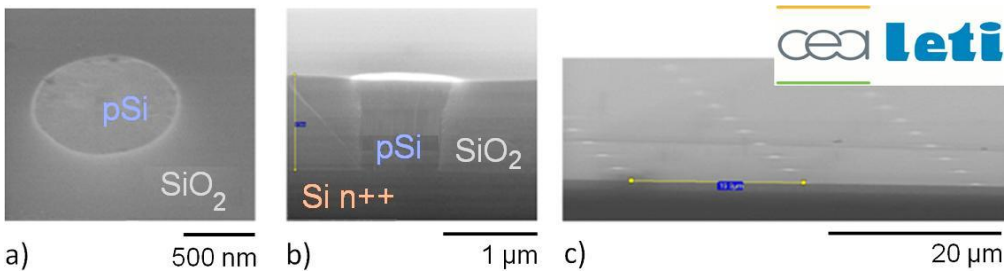


FIGURE 3.2: Images MEB d'un substrat avec micro-via et sans couche pSi en surface. a) Micro-via vu à 45 °, et b) en coupe ; c) vue rasante du réseau au pas de 20 μm.

de polissage par CMP qui lui garantit une faible rugosité (<1 nm rms) avec une couche résiduelle surfacique de pSi d'épaisseur 200 nm (cathodes de générations G2 et G3).

Cette première phase de fabrication des substrats est déterminante car elle fixe un certain nombre de paramètres géométriques qui ne pourront plus être modifiés par la suite. En particulier, le réseau de micro-vias : taille et géométrie du réseau (rond, carré), géométrie de la maille (carrée ou hexagonale), distance entre micro-vias, épaisseur et nature de l'isolant.

Deux séries de lots ont été fabriqués durant ce travail, avec de la silice thermique de 1 μm d'épaisseur, et des réseaux carrés différents (Figure 3.3), dont on trouvera les caractéristiques dans le tableau 3.1.

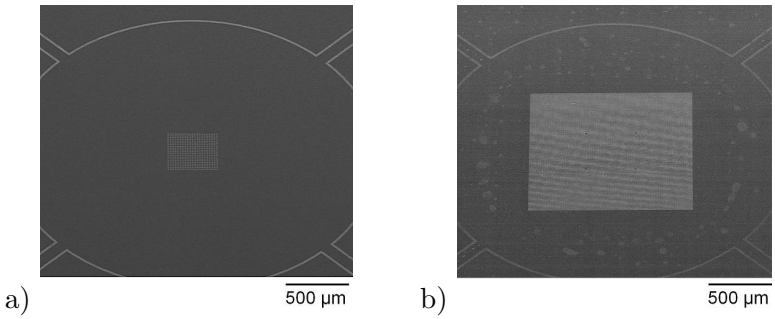


FIGURE 3.3: Images MEB des deux principaux réseaux étudiés dans ce travail : a) 400x400 μm^2 au pas de 20 μm et b) 1300x1300 μm^2 au pas de 8μm.

TABLE 3.1: Principales caractéristiques des trois générations de cathodes à micro-vias.

	G1	G2	G3
Couches de surface	TiN	pSi/TiN	pSiTiN
Taille du réseau (μm)	400x400	400x400	1300x1300
Pas du réseau (μm)	20	20	8

3.1.2 Structuration surfacique

A partir des substrats à micro-vias, on dépose les couches pour la croissance des nanotubes et on structure les électrodes surfaciques (Figure 3.4). Cette phase se décompose en trois étapes principales :

- dépôt pleine couche de TiN/Ni par pulvérisation et évaporation ;
- gravure IBE (*Ion Beam Etching*) des plots de nickel ;
- gravure RIE (*Reactive Beam Etching*) du pSi/TiN pour isoler les électrodes.

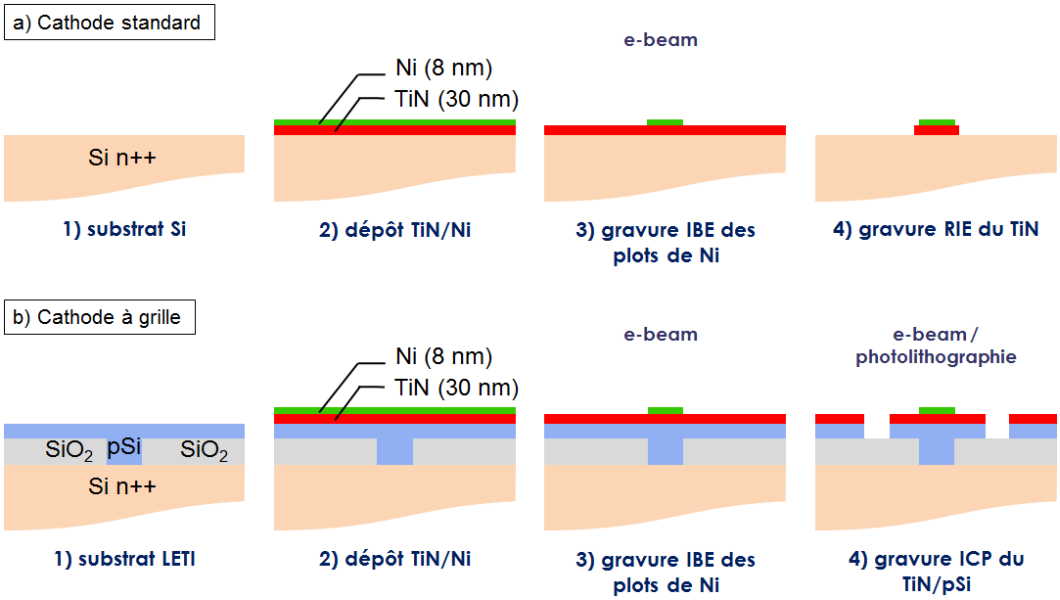


FIGURE 3.4: Schématisation a) du procédé standard de fabrication des cathodes à TRT et b) du procédé adapté pour les cathodes à grille à micro-vias.

Les substrats présentant une fine couche d'oxyde natif, il est habituel de commencer par une désoxydation au HF pour assurer un bon contact électrique avec les couches suivantes. On dépose ensuite une couche de nitrure de titane (TiN) de 30 nm d'épaisseur par pulvérisation. Elle servira de barrière de diffusion pour la croissance (voir 3.2.2). Le catalyseur, ici du nickel, est alors déposé en pleine couche par évaporation sur une épaisseur de 8 nm (Figure 3.4.2.b).

Une fois les deux couches déposées, on procède à la structuration du nickel pour former un réseau de plots de nickel alignés avec les micro-vias. Lors de la croissance des nanotubes, le catalyseur démouille pour former des nanoparticules hémisphériques dans l'idéal. Or le diamètre de cette particule détermine le diamètre final du nanotube. Il est donc important de quantifier correctement le volume de catalyseur présent pour chaque plot. Pour éviter les phénomènes de fragmentation de la couche mince lors de sa structuration (liés de manière corrélée à l'épaisseur et au diamètre), on préfère travailler à une épaisseur fixée et faire varier le diamètre pour former des plots de différents volumes (Figure 3.5). En particulier, des microplots (de 600 à 900 nm de diamètre) sont utilisés

pour faire croître des fagots de nanotubes (d'environ 25 nm de rayon d'apex), alors que des nanoplots (de 80 à 150 nm) sont utilisés pour faire croître des nanotubes individuels (rayon d'apex de 10-20 nm). Le dessin des plots submicroniques est réalisé par lithographie électronique sur une résine négative [2] pour limiter le temps d'écriture. Une fois la résine développée, la couche de nickel non protégée par les plots de résine est gravée par IBE. Seuls restent des plots de nickel alignés sur le réseau de micro-vias (Figure 3.4.3)

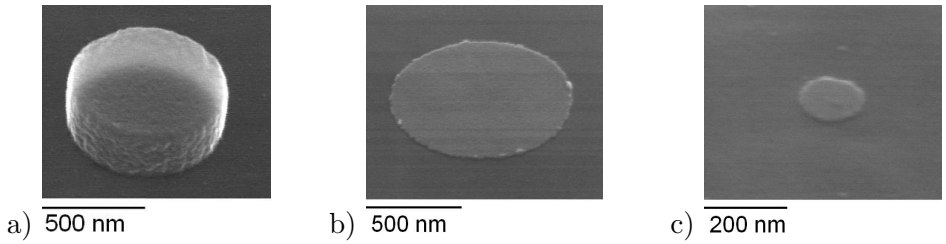


FIGURE 3.5: Images MEB a) d'un plot de résine protégeant un plot de nickel, b) un plot de nickel de diamètre 900 nm et c) 150 nm.

Pour les cathodes standards, une dernière étape de gravure RIE suit la gravure IBE afin de graver la surface TiN et de laisser apparaître une surface Si. Pour les cathodes à grille, une deuxième étape de lithographie est nécessaire afin de définir les motifs d'électrodes et de graver la bicouche TiN/pSi jusqu'à la silice. Cette dernière étape comporte deux types d'isolation des électrodes surfaciques :

- les couronnes, autour de chacun des plots de nickel pour former la structure d'électrode circulaire présentée au Chapitre 2. Elles sont réalisées par lithographie électronique ;
- le contour de l'électrode de grille, dont la forme est optimisée pour la robustesse électrique et l'intégration en tube RX (Figure 3.6). Il est défini par photolithographie.

Afin de limiter les problèmes de claquage électrique entre la grille en face avant et le substrat polarisé en face arrière, on cherche à réduire la surface soumise au champ électrique de polarisation. La solution choisie ici consiste à dessiner un motif d'électrode de grille en croix à 4 contacts (en bleu sur la Figure 3.6), chacun reporté dans un coin de la puce. Les bras connectant les 4 pads à la zone émissive (la zone soumise au champ d'anode) sont étroits pour limiter la surface polarisée mais suffisamment larges pour ne pas constituer une trop grande résistance d'accès. Le reste de la surface (en rouge) est connecté au substrat par des reprises de contacts sur les 4 côtés de la puce.

Les tailles de couronnes étant de l'ordre du micron (Figure 3.7), on utilise là encore la lithographie électronique (ou e-beam). En revanche, les chemins d'isolation du motif à 4 contacts développent une grande surface qui est difficile à insoler à l'e-beam (de

2. La résine négative insolée reste au développement. Elle est donc pratique pour former des "bosses" comme un réseau de plots de nickel par exemple. A l'opposé, avec la résine positive, seules les parties insolées partent au développement. Elle est donc adaptée pour la structuration de "creux" comme les isolations entre nos électrodes surfaciques.

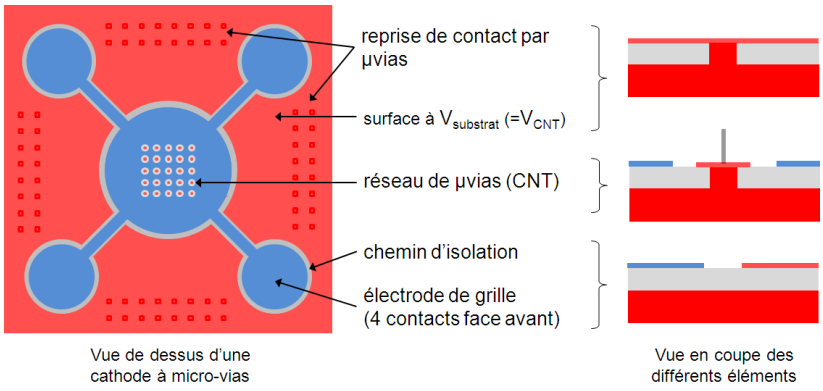


FIGURE 3.6: Schéma d'une puce à électrodes planaires à 4 contacts. La grille (en bleu) est généralement fixée au potentiel $V_{ref} = 0V$ alors que le reste de la surface (rouge) est connecté au potentiel des nanotubes par des reprises de contacts sur les côtés.

nombreux défauts apparaissent dus à des raccords de champ). Ce détourage est donc fait par lithographie optique avec une résine positive [2].

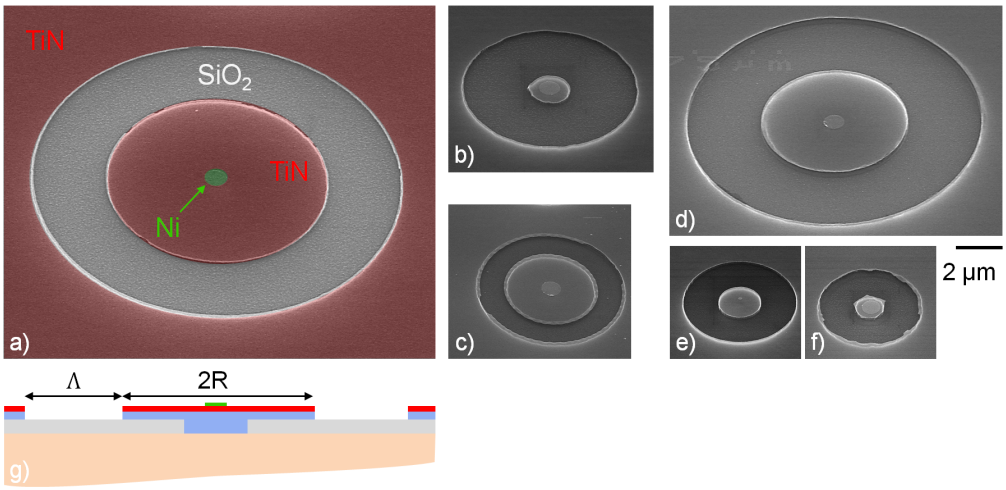


FIGURE 3.7: Images MEB (a-f) de différentes tailles d'électrode fabriquées (toutes les images sont à la même échelle : 2 μm). Le rayon de l'électrode R varie de 5 μm (a) à 0,6 μm (f) ; la largeur de l'isolation Λ varie de 3 μm (a,c) à 1 μm (c). Le schéma (g) présente la vue en coupe de la structure (a).

Dans les travaux précédents, une simple gravure sèche RIE suffisait car seule la couche de 30 nm de TiN était gravée. Ici, le processus de gravure a dû être revu pour graver les 200 nm supplémentaires de pSi. La gravure du TiN/pSi se fait alors par technique ICP-RIE (*Inductively Coupled Plasma*-RIE). L'ICP caractérise une méthode de production particulière du plasma de gravure. Elle permet de découpler la densité d'ions par rapport à leur énergie, en créant le plasma non pas par une polarisation du substrat, mais par un champ magnétique RF dans un cylindre extérieur autour du porte-échantillon. Ainsi, l'énergie des ions, qui détermine la sélectivité de gravure, est fixée par la polarisation du substrat, tandis que le champ magnétique agit sur la densité des ions. L'énergie des ions reste donc la même que précédemment pour garder la sélectivité par rapport à la silice,

tandis qu'en parallèle, la puissance du plasma est augmentée afin de graver l'épaisseur 10 fois supérieure. En contrepartie, cette technique particulière de RIE rend la gravure légèrement moins anisotrope. On observera donc régulièrement sur nos substrats une légère sous gravure dans les couronnes par exemple (Figure 3.8). Celle-ci disparaît pendant la croissance PECVD, mais les résidus ainsi pulvérisés peuvent se déposer ailleurs sur la cathode.

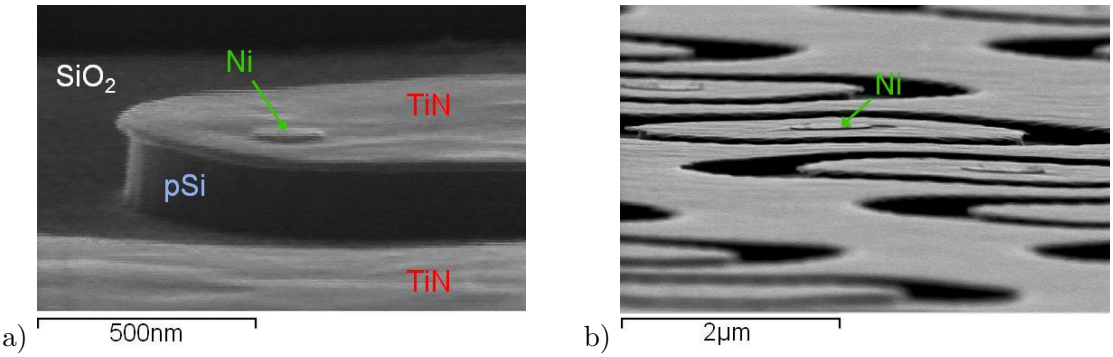


FIGURE 3.8: Images MEB des couronnes gravées par ICP, montrant une sous-gravure de plusieurs dizaines de nm.

Il est possible de s'assurer de la gravure du polysicilium jusqu'à la silice en effectuant des mesures locales de topographie par AFM (*Atomic Force Microscopy*) et de résistance par résiscope (Figure 3.9). Le résiscope est un AFM muni d'une pointe conductrice et d'un porte-échantillon polarisable. Un module électronique permet de polariser la pointe par rapport à l'échantillon et de mesurer le courant qui la traverse (donc la résistance locale sous la pointe). Lorsque la pointe balaie l'échantillon (mode contact), on obtient ainsi une cartographie de la résistance. L'analyse topographique réalisée sur

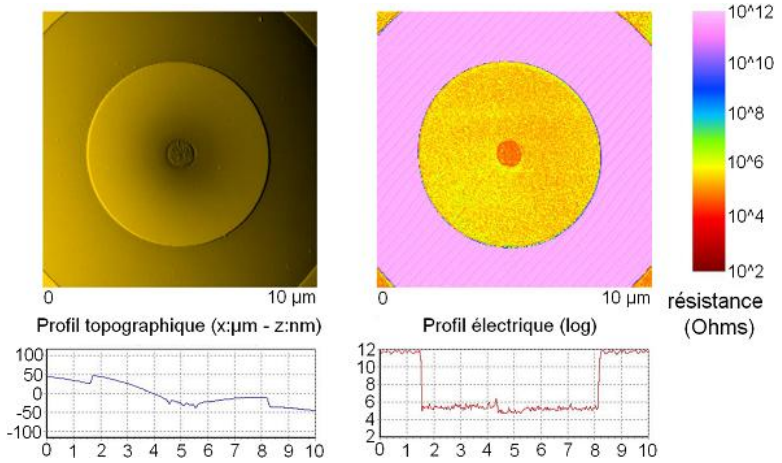


FIGURE 3.9: Images topographique par AFM (à gauche) et électrique par résiscope (à droite) d'un motif d'électrode circulaire.

une cathode G1 révèle une marche de 30 nm, correspondant à la gravure de la couche conductrice de TiN en surface (voir 3.1). On observe une légère cuvette au niveau du plot

de nickel correspondant à l'étape de CMP réalisée après remplissage du micro-via lors de la fabrication des substrats LETI, mais celle-ci n'est pas problématique pour l'étape d'e-beam. La cartographie de résistance indique une isolation importante et homogène dans la couronne (avec une résistance R> $10^{12}\Omega$), validant ainsi l'étape de gravure. Le plot de nickel apparaît quant à lui de couleur rouge, signe d'une bonne conduction (R< $10^{3}\Omega$), bien que réduite par l'oxydation surfacique.

Finalement, les plaques ainsi processées sont découpées en puces de 10x10mm^2 et sont prêtes pour l'étape de croissance des nanotubes de carbone.

3.2 Croissance de nanotubes sur les cathodes à grille

La croissance par PECVD se déroule en deux grandes étapes : le démouillage/mise en forme du catalyseur sur une barrière de diffusion par chauffage du substrat ; et la croissance verticale des nanotubes assistée par plasma d'un gaz carboné (Figure 3.10). Le mécanisme de la croissance PECVD ainsi que l'influence des paramètres de croissance sont détaillés Annexe C.

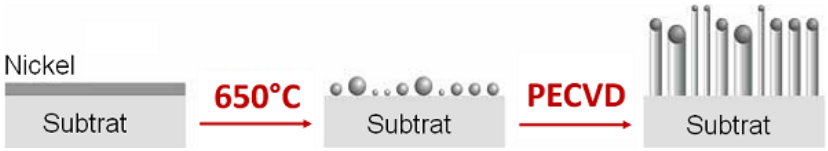


FIGURE 3.10: Schéma des étapes de la croissance PECVD.

Toutes les croissances réalisées au cours de ce travail ont été effectuées à TRT, dans un réacteur de croissance DC-PECVD de type Aixtron Black Magic (Figure 3.11). Un réacteur de croissance PECVD contient à la fois un système de chauffage et un système de génération de plasma. Selon les caractéristiques de production et de fonctionnement du plasma, on peut sous-catégoriser la PECVD en deux familles principales :

- DC-PECVD : la décharge électrique est issue d'un courant continu (*Direct-Current*). En régime continu, ce plasma n'est pas stable sur des surfaces isolantes car la décharge s'éteindra rapidement. Il faut dans ce cas utiliser un plasma DC pulsé ;
- MW et RF-PECVD : la décharge électrique est provoquée par un courant alternatif, de fréquence radio (RF) ou micro-ondes (*Micro-Wave*) généralement de 13,56 MHz et de 2,45 GHz respectivement. De telles sources peuvent maintenir le plasma sur une surface isolante avec une tension auto-générée.

3.2.1 Le réacteur PECVD

Notre réacteur Black Magic est considéré comme un bâti DC-PECVD (Figure 3.11). Le plasma est généré de manière quasi continue par une alimentation électrique continue. La chambre de croissance est sous atmosphère contrôlée (pression, gestion des gaz). Elle comporte un porte-échantillon chauffant, ou *heater*, en graphite dont la température est mesurée par un thermocouple, et régulée par un automate paramétré dans la console de commande. La température maximale est de 800 °C. Le support graphite est vissé sur des tiges polarisées à quelques volts (servant à le chauffer par effet Joule). Le plasma est créé par un jeu d'antennes polarisées entre -700 et -600 V placées sous le *heater*. La puissance peut atteindre une valeur maximale de 125 W. Les gaz sont introduits par une "douche" (*showerhead*) en haut de l'enceinte. Les gaz disponibles sont C_2H_2, NH_3, H_2, N_2 ainsi que He pour les nettoyages.

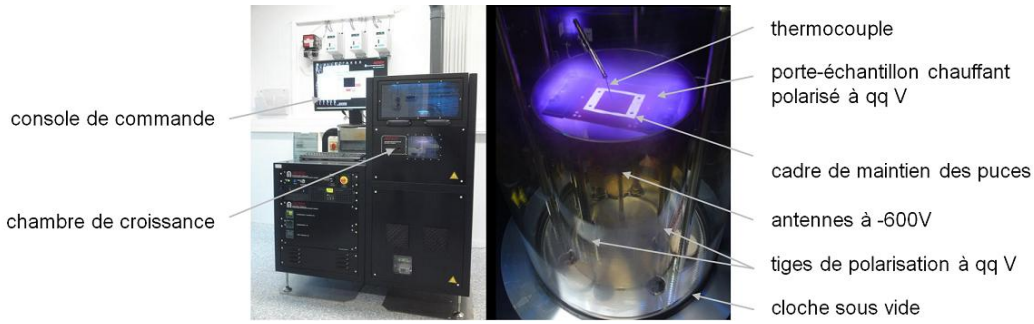


FIGURE 3.11: Image du réacteur de croissance PECVD. La "douche" d'introduction des gaz (non représentée ici) se situe au-dessus du porte-échantillon.

La console de commande permet de contrôler tous les paramètres de croissance (pression, débit de gaz, température et dynamique de chauffage, puissance du plasma, durée par exemple). L'utilisateur peut donc ajuster aux mieux les paramètres pour trouver les bonnes conditions de croissance. L'évolution de ces paramètres est enregistrée durant toute la durée de la croissance.

3.2.2 Processus de croissance spécifique aux cathodes à grille

Les croissances développées jusqu'à présent par le laboratoire concernaient les cathodes dites "standard", c'est-à-dire des cathodes à surface Si avec des micro/nanoplots de TiN/Ni. Les paramètres pour ces croissances sont bien maîtrisés dans notre réacteur. Cependant, les cathodes commutables étudiées ici exposent une surface TiN. La nature de la surface intervient *a priori* peu sur la thermique de la croissance (phénomène volumique), mais elle est importante dans le cas du plasma (interactions surfaciques). Ainsi, les cathodes à grille ont nécessité la création de nouvelles recettes de croissance PECVD pour prendre en compte ce changement de surface. En particulier, les conditions de démouillage et de nucléation ont été revues, de même que les paramètres de

croissance pure (puissance plasma, température, et durée). On notera que ces adaptations de procédé ont été effectuées avec des cathodes G1 et G2, c'est-à-dire des cathodes à réseau petit et peu dense (voir 3.1).

Le démouillage

L'étape de clusterisation du nickel est fondamentale pour initier la nucléation et déterminer le mode de croissance. Nous avons donc essayé de trouver les conditions optimales permettant la formation d'une bille de catalyseur, sphérique, sans perte de volume (Figure 3.12). Pour une raison de nombre d'échantillons disponibles avec micro-vias, nous avons réalisé ces tests sur des puces en TiN détouré de 5x5 mm^2, c'est-à-dire des puces à surface TiN ayant subi le même procédé de gravure à motifs circulaires que les cathodes à grille mais sur des substrats standards en Si, de sorte que toute la puce n'est qu'une seule et même électrode (puisqu'il n'y a pas de silice). Ces essais nous ont permis de choisir un démouillage sous 1 mbar de NH_3 à 650 ° C pendant 3 min.

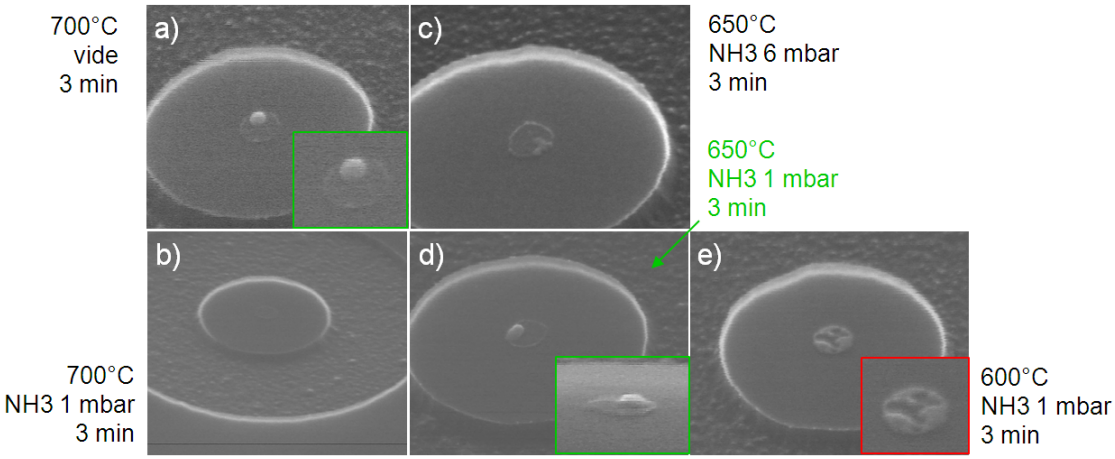


FIGURE 3.12: Images MEB de la clusterisation de Ni sur surface TiN pour différentes conditions. a) La particule est parfaitement démouillée sous vide à 700 ° C, mais b) le nickel disparait sous NH3 1 mbar. Descendre la température à 650 ° C mène à une belle particule (d) alors qu'à 600 ° C la température n'est plus suffisante pour démouiller le nickel (e). A 650 ° C/6 mbar, c) le nickel commence à disparaître.

La nucléation

La transition de l'étape de clusterisation à l'étape de nucléation consiste en l'allumage du plasma et l'introduction de l'acétylène C_2H_2. L'acétylène ne doit être introduit qu'une fois le plasma NH_3 allumé. Or le plasma NH_3 seul, pulvérise le catalyseur. En raison du temps de réponse du système, il est impossible d'introduire C_2H_2 et d'allumer le plasma en même temps. En effet, le plasma met plusieurs secondes à se stabiliser après allumage, causant le risque d'un manque de reproductibilité. La solution trouvée consiste donc à allumer le plasma NH_3 à faible puissance (30W) après avoir augmenté la pression à la pression de croissance (6 mbar) en fin de démouillage. L'acétylène est alors introduit et la puissance du plasma est progressivement augmentée. En procédant par étapes successives, on favorise la stabilité du plasma et la reproductibilité du procédé.

La croissance

Pour l'étape de croissance, la température reste inchangée par rapport aux puces surface Si. Elle est de 750 °C dans le cas des microplots et de 775 °C pour des nanoplots (le catalyseur étant présent en plus faible quantité dans les nanoplots, il faut augmenter la vitesse de croissance pour atteindre les hauteurs désirées d'après C.2.3).

En revanche, la surface TiN a des conséquences sur les conditions plasma. Dans notre réacteur, la puissance usuelle pour des croissances microplot et nanoplot sur surface Si était de 75 W. Une rapide étude a montré qu'avec une surface TiN, 75 W était suffisant pour aligner les tubes mais laissait de nombreux dépôts de carbone amorphe. En augmentant la puissance à 125W, le carbone amorphe est gravé mais les tubes sont de moins bonne qualité. On observe parfois des croissances par la base, résultant en des nanotubes d'orientation aléatoire, d'où l'appellation de croissance "cheveux" (Figure 3.13). La puissance optimale de croissance est donc fixée à 100 W, qui devient la nouvelle valeur de référence pour ce travail.

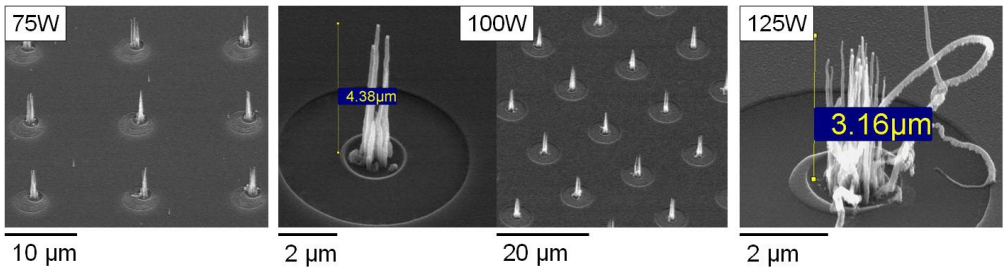


FIGURE 3.13: Images MEB de l'étape de croissance sur surface TiN pour différentes puissances plasma de 75W à 125W.

Par ailleurs, pour obtenir des hauteurs de nanotubes d'environ 6 μm, la durée de croissance a dû être quasiment doublée entre surface TiN et surface Si, en passant de 12 min à 20 min. Cette augmentation pourrait être attribuée à la plus grande puissance plasma nécessaire dans le cas du TiN, qui engendrerait une plus grande vitesse de gravure. Il faudrait donc attendre plus longtemps avant d'atteindre la même hauteur.

3.2.3 Remarques générales sur le design des cathodes à grille

Les cathodes à grille possèdent deux particularités : une surface TiN, par opposition à la surface Si des cathodes standards, qui nécessite la revue des paramètres de croissance ; la présence de fusibles entre les électrodes surfaciques pour éviter les claquages pendant la croissance. Ces deux éléments sont à la fois nécessaires et porteurs d'inconvénients.

La surface TiN

Le changement de surface des cathodes, de Si à TiN, pose des problèmes en croissance, parmi lesquels l'adaptation des conditions de croissance (bien maîtrisées sur Si) et l'apparition de croissances parasites (voir Annexe D). Face à ces complications, n'aurait-il

pas été plus facile de rester sur surface Si ? D'autant plus qu'il existe une couche de pSi de 200 nm sous le TiN (pour les cathodes G2 et G3). En gravant la majorité de la couche TiN, de sorte à ne garder que la barrière de diffusion sous les plots de nickel, il est possible de rester sur surface Si.

De telles croissances sur surface pSi ont été essayées. Cependant, nous avons observé que la couche de pSi déposée par le LETI se gravait sous le plasma. Une étude paramétrique (en puissance plasma, ratio des gaz et température) a été menée pour déterminer des conditions de non gravure, pour une durée de 15 min. Les résultats indiquent qu'à 125 W, toute la couche de pSi est gravée quelle que soit la température, de 600 ° C à 750 ° C. A 50 W, environ 2/3 de la couche est gravée quelle que soit la température, de 600 ° C à 750 ° C, et le ratio de gaz NH_3 :C_2H_2 de 3 :1 à 4 :1 (Figure 3.14.a). Finalement, aucune condition n'a été trouvée pour éviter la gravure du pSi dès lors que le plasma est allumé.

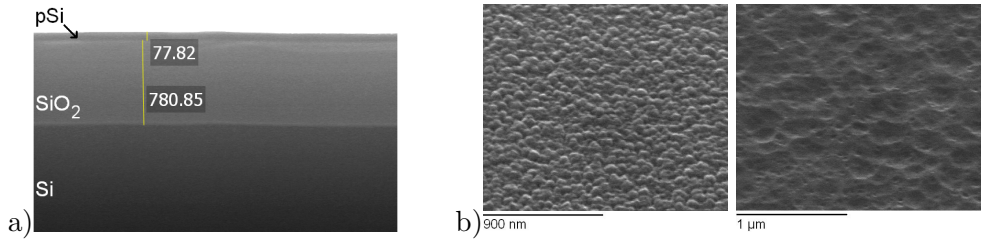


FIGURE 3.14: a) Image MEB en coupe d'un échantillon LETI sans TiN après une croissance de 15 min à 50 W. b) Images MEB de la surface de l'échantillon LPICM avant et après croissance de 10 min à 100 W.

Un autre type de pSi, provenant du Laboratoire de la Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM) a alors été étudié. Ce pSi microcristallin a été déposé par PECVD sur un wafer de Si. La mesure ellipsométrique a permis d'estimer l'épaisseur du dépôt à environ 200 nm. Deux simili croissances [3] ont été effectuées sur ces échantillons, de respectivement 5 et 10 min, dans les conditions de croissance nominales d'une cathode à grille. Les observations MEB montrent que, tout comme le pSi LPCVD du LETI, ce pSi épitaxié a aussi été gravé, d'environ 100 nm en 5 min. La couche a totalement disparu après 10 min de plasma (Figure 3.14.b). Ce phénomène de gravure pendant le plasma de croissance n'a jamais été observé sur du Si monocristallin (utilisé dans les cathodes standard) et il constitue donc une particularité des structures en Si polycristallin.

Par ailleurs, augmenter simplement l'épaisseur de pSi afin d'avoir une couche résiduelle suffisamment épaisse après croissance n'est pas une vraie solution. Des particules de Si, pulvérisées par le plasma, peuvent se redéposer sur les nanotubes de carbone et donc les fragiliser pendant l'émission. Elles peuvent également contaminer le gaz ou empoisonner le catalyseur. Malgré toutes les complications occasionnées par la surface TiN, il a donc été choisi de garder une surface TiN sur tout l'échantillon.

3. On appelle simili croissance, un traitement identique à une croissance mais avec un échantillon test qui ne produira pas de croissance de nanotubes.

Les fusibles

Les cathodes à grille possèdent, par définition, deux électrodes : soit toutes les deux en surface, soit entre la face avant et la face arrière de la puce. Dans le réacteur PECVD, la cathode est polarisée par la face arrière. Or, le plasma génère un flux de charges électriques sur la surface qui doivent être évacuées de la structure sous peine de l'endommager. Dans le cas des structures micro-vias, les électrodes support des nanotubes sont connectées au substrat par les vias, et permettent un certain écoulement des charges. En revanche, le reste de la surface (intérieur et extérieur de la croix) est flottante. Dans les cathodes à grille enterrée, la totalité de la face avant est déconnectée du substrat (intérieur et extérieur de la croix). Aucune évacuation des charges n'est possible.

La solution envisagée, pour éviter de trop fortes sollicitations électriques, est de reprendre le contact de la face arrière en face avant. La connexion peut se faire par la tranche, en ajoutant manuellement une pâte conductrice en bord de puce (colle graphite par exemple), ou de manière traversante (vias), en ajoutant des reprises de contacts sur les bords de la puce. Après avoir testé la première solution (bon marché mais incertaine), l'option des reprises de contacts en périphérie a été préférée.

La surface externe à la croix est désormais connectée dans les deux structures. Néanmoins, l'intérieur de la croix, isolé du reste de la surface, est toujours flottant (voir 3.6). Par conséquent, des fusibles ont été placés entre les deux électrodes surfaciques, dans les deux structures, micro-vias et grille enterrée. Ces ponts en pSi/TiN (Figure 3.15.a) permettent ou facilitent l'évacuation des charges et diminuent le risque de claquage de la structure pendant le plasma (Figure 3.15.b et c).

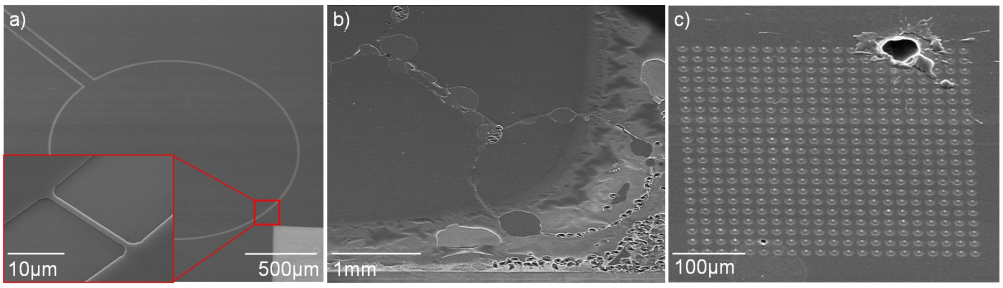


FIGURE 3.15: Images MEB : a) le fusible connecte électriquement la grille au reste de la surface avant, elle même connectée à la face arrière par des micro-vias ; b-c) sans fusible, des claquages peuvent arriver sur le pourtour des électrodes et dans le réseau.

La présence de fusibles est indispensable pendant la croissance, mais elle empêche la polarisation de la cathode pour son fonctionnement en émission de champ. Une méthode par ablation laser localisée a été mise au point pour les supprimer post-croissance (voir 3.4.2.3).

3.2.4 Cas des réseaux denses

Comme il a été annoncé en début de chapitre, trois générations de cathodes à micro-vias ont été produites au cours de ce travail (voir 3.1). Leur principale différence est le nombre de motifs d'électrode (nombre d'émetteurs) et la distance entre voisins. On appellera les cathodes à plus grand nombre d'émetteurs, les cathodes à réseau dense (G3), en opposition avec les cathodes à réseau peu dense (G1 et G2).

La première génération G1 sans couche de pSi en surface a permis de déterminer les nouveaux paramètres standards pour la croissance de nanotubes sur cathodes à grille. Elle a mis en évidence la problématique des claquages de surface lors de l'émission, dûs à la trop forte résistance de la couche conductrice en TiN. Les cathodes G2 ont remédié à ce problème en ajoutant une couche de pSi entre la silice et le TiN. Notons qu'aucune modification n'a dû être apportée aux paramètres de croissance au passage de G1 à G2. La majeure partie des résultats obtenus dans ce travail appartiennent à cette dernière catégorie G2, avec une taille caractéristique de motif R=3μm et Λ=3μm (Figure 3.16). Le réseau est constitué de fagots de nanotubes ou de nanotubes individuels.

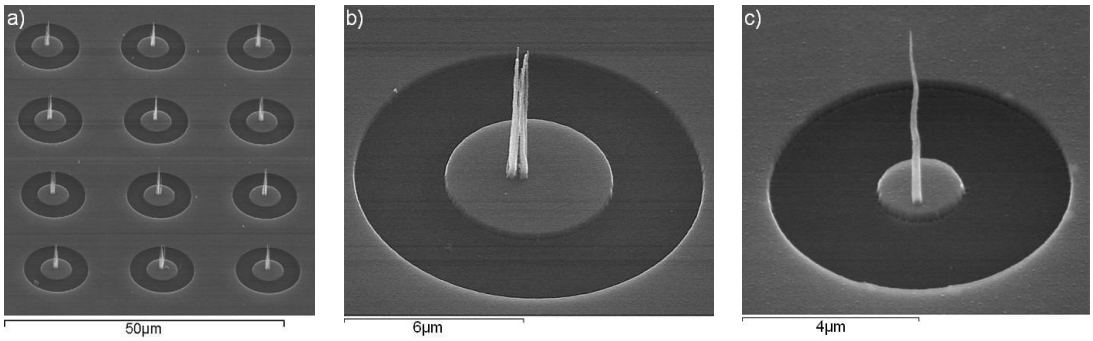


FIGURE 3.16: Images MEB a) d'un réseau peu dense de CNTs sur une cathode à micro-vias, b) d'un motif typique à fagot de CNTs et c) d'un motif à CNT individuel.

Les dernières cathodes G3, à réseau plus dense pour augmenter les courants d'émission, n'ont pourtant pas suivi la tendance prometteuse des résultats G2. En effet, nous nous sommes heurtés à des problèmes de croissance non rencontrés jusqu'alors, même dans le cas des cathodes standards. Rappelons que la seule différence entre les cathodes G2 et G3 est la densité d'émetteurs. Or, une recette de croissance standard sur surface Si fonctionne aussi bien sur des réseaux très peu denses au pas de 40 μm que sur des réseaux très denses au pas de 5 μm. Pourtant, tous les échantillons à grille G3 testés avec la recette G1-G2 ont conduit à des croissances de très mauvaise qualité, caractérisées par une très grande proportion de croissances "cheveux". Aujourd'hui encore, la cause réelle du problème est mal comprise. Nous avons toutefois essayé d'apporter des solutions pour améliorer la recette et obtenir des réseaux de nanotubes exploitables.

En particulier, une première série de modifications a porté sur les paramètres de croissance pure (puissance plasma et température). Un optimum a été trouvé en augmentant

la puissance à 125 W tout en gardant la même température de 750 ° C(Figure 3.17). Ces résultats pourraient suggérer que l'effet de proximité entre les nanotubes ou entre les motifs d'électrode perturbait électrostatiquement le plasma. Malgré l'amélioration de la croissance, la proportion de croissances "cheveux" était toujours trop importante pour avoir de bonnes performances d'émission.

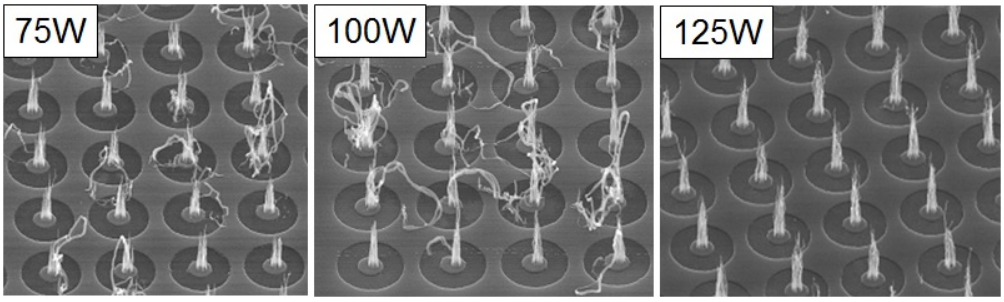


FIGURE 3.17: Amélioration de la croissance sur réseau dense en augmentant la puissance plasma de 100W à 125W.

Une deuxième série de corrections a permis d'améliorer nettement la qualité des tubes en changeant les conditions de démouillage. L'évaluation de la qualité de la croissance s'est basée sur le taux de croissance "cheveux". Celui-ci a été diminué, en passant de 70% à 3-10% en adoptant les conditions de démouillage décrites précédemment : recuit NH_3 1mbar pendant 3 min à 625 ° C, puis établissement progressif du plasma à 20 W pendant 20 s sous 6 mbar de NH_3 (Figure 3.18.b).

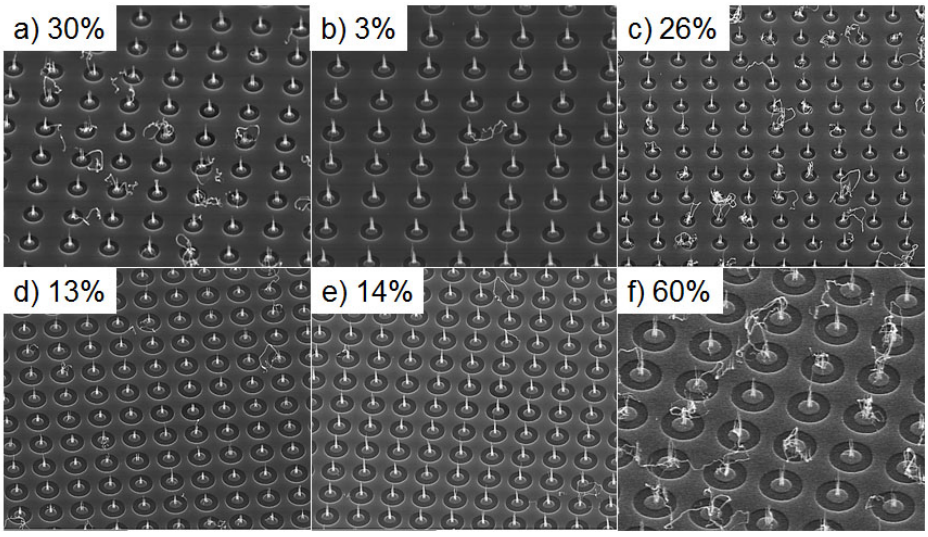


FIGURE 3.18: Amélioration du démouillage sur réseau dense selon le taux de "cheveux" en pourcentage. Un seul paramètre est changé par rapport à la référence b) recuit 625 ° C, 3min sous NH_3 puis plasma 20W de 20s. a-c) Recuit thermique de 2min30, 3min et 4min. d-e) Plasma 20W de 10 et 60s. f) Recuit thermique à 650 ° C 3min.

La remise en cause du démouillage indiquerait que l'augmentation de la densité d'émetteurs n'est peut être pas le facteur déterminant. Il pourrait s'agir d'une évolution [4] du catalyseur ou du TiN lors du processus de fabrication. L'analyse Auger des nouveaux échantillons G3, et des anciens G2, n'a pas révélé de différence dans la composition du TiN (Figure 3.19).

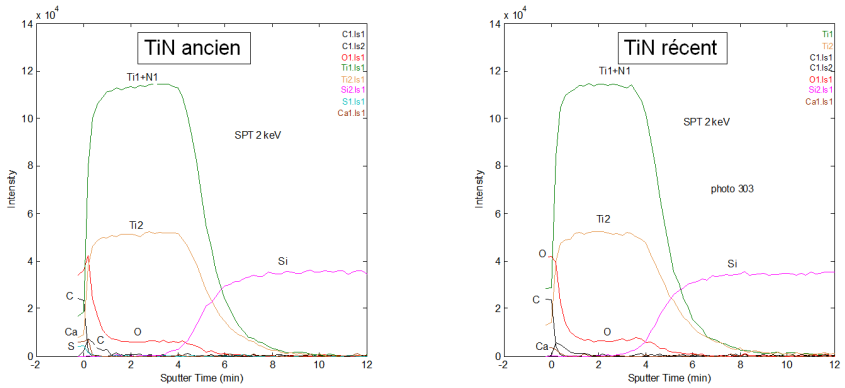


FIGURE 3.19: Analyse Auger du TiN des échantillons à réseau peu dense (ancien TiN) et à réseau dense (TiN plus récent).

Pour examiner la piste de l'évolution du catalyseur, nous avons réalisé un recuit réducteur sous 3 mbar de H_2 à 300 °C pendant 2 h avant d'être cru par PECVD selon les conditions optimales précédentes (Figure 3.18.b). La croissance a montré le plus faible taux de croissance "cheveux" jamais obtenu sur ces échantillons (de 1%), tout en gardant des nanotubes de bonne qualité (Figure 3.20). Cependant, ce résultat n'a pas été reproduit suffisament de fois pour conclure.

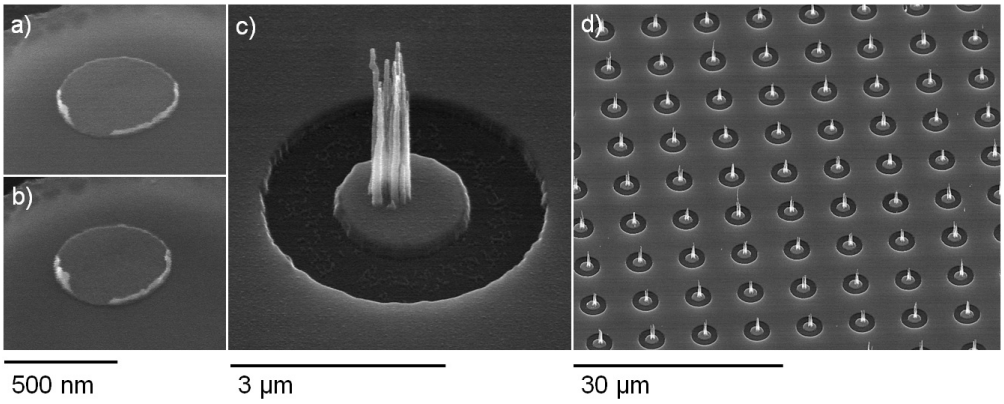


FIGURE 3.20: Images MEB d'un plot de nickel avant (a) et après recuit H_2 (b), et de la croissance qui s'en suit (c-d).

4. Il est important de préciser ici que ces échantillons à réseaux denses ont été traités plusieurs mois après les réseaux peu denses. Il est donc possible que les propriétés des matériaux déposés lors du processus de fabrication aient évolué entre temps.

Par ailleurs, nous avons également remarqué un lien de cause à effet entre les collerettes de résine sur les plots de catalyseur et les croissances non orientées, mais sans lien de réciprocité (condition suffisante mais pas nécessaire). Enfin, la surface de silice plus importante dans les réseaux G3 par rapport à G1-G2 n'est *a priori* pas à mettre en cause non plus. En effet, les croissances sur des réseaux avec une très grande surface de silice exposée (de type cathodes à grille enterrée, voir Chapitre 5) ne connaissent pas de problème de cet ordre.

En résumé, le problème de croissance observé pour les réseaux denses n'a pas été totalement expliqué. La modification seule des conditions de croissance, et l'ajout d'un recuit réducteur avant croissance, ne permettent pas d'obtenir des croissances sans défauts. On peut retenir plusieurs hypothèses :

- soit un problème matériau du côté du TiN/Ni : l'analyse Auger n'a pas révélé de différence de composition sur le TiN mais il peut exister d'autres variations (structurelles par exemple). L'oxydation du nickel est fortement probable mais d'origine obscure, en particulier puisque seules les cathodes à grille y sont sujettes ;
- soit un problème matériau du côté des substrats : les échantillons à problèmes proviennent d'un lot de fabrication différent des cathodes à réseau peu dense (qui fonctionnaient bien). Néanmoins cette hypothèse est peu probable car le procédé de fabrication est hautement contrôlé et les propriétés du substrat n'ont *a priori* pas d'impact sur la croissance ;
- soit un problème de design : la distance entre voisins serait trop petite, ce qui affecterait électrostatiquement le plasma (hypothèse soutenue par le meilleur alignement observé en augmentant la puissance plasma) ;
- soit un problème de statistique : la mauvaise croissance pouvait déjà exister sur les premiers échantillons de cathodes à grille mais elle n'est identifiée comme problème que sur les réseaux denses puisqu'il y a près de 100 fois plus d'émetteurs.

3.3 Recuit des nanotubes

La croissance PECVD est une croissance par la tête, ce qui implique que la particule de catalyseur se situe à l'apex du nanotube de carbone à la fin de la croissance. Or la présence de métal au niveau de la surface d'émission engendre certainement des modifications quant aux propriété d'émission de champ des nanotubes. En outre, le procédé de croissance PECVD nécessite que le catalyseur soit en contact direct avec l'acétylène. La particule métallique est donc à nu au sommet du nanotube, qui ne présente pas de surface carbonée, ou très peu et de mauvaise qualité cristalline. Après croissance, les cathodes à nanotubes de carbone subissent donc un recuit thermique, mis au point par le laboratoire [115], pour améliorer et stabiliser leur performances d'émission en retirant la particule de nickel et en graphitisant l'apex (Figure 3.21).

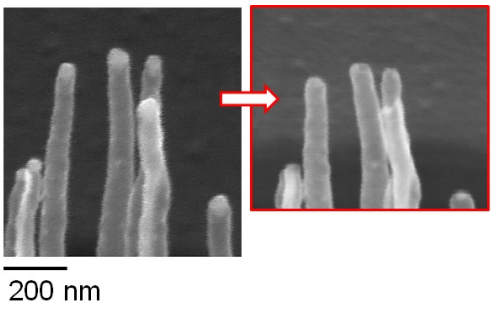


FIGURE 3.21: Image MEB de l'apex de CNT avant et après recuit thermique. Les particules de catalyseurs (en blanc) ont disparu après recuit.

La terminaison du nanotube par une coque graphitique bien définie garantit une meilleure stabilité de ses propriétés par rapport à un dépôt amorphe ou à une structure irrégulière. D'une part, plusieurs tests d'émission avec des nanotubes se finissant par des pointes triangulaires (dues à un arrachement ou une coupure du tube) ont montré que ces structures irrégulières n'étaient pas stables à fort courant (destruction de la pointe) [121, 122]. D'autre part, si l'avantage d'une structure fermée par rapport à une structure ouverte reste controversée en termes de facteur d'amplification [122, 123], il faut souligner que les nanotubes ouverts des expériences menées, ont été obtenus proprement et de manière individuelle (par étirement jusqu'à rupture, ou par découpe électrique [124] par exemple). Dans notre cas, il n'est pas possible de réaliser une terminaison aussi propre et nette de manière collective. Si le nanotube présente un apex ouvert, cela signifie l'évacuation brutale de la particule de catalyseur, accompagnée certainement d'un endommagement de la structure au sommet (de type épluchage par exemple). Or, il a justement été montré que des diminutions irréversibles du courant d'émission étaient corrélées à des dégradations du tube telles que l'effeuillage des couches graphitiques sur les parois, la suppression de la coque carbonée au sommet ou son amorphisation [125]. Finalement, une très bonne stabilité a été déjà atteinte lors de l'émission d'un unique SWCNT à bout fermé [126].

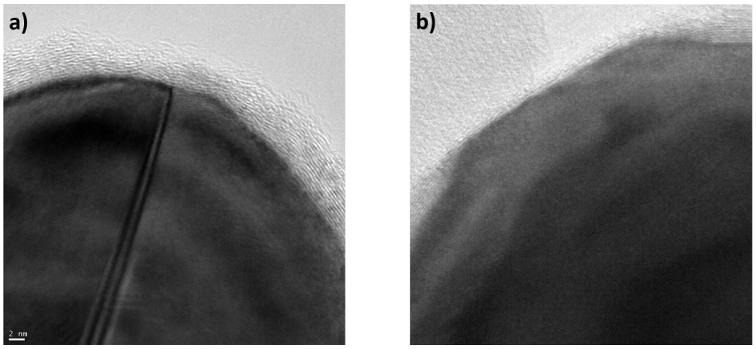


FIGURE 3.22: Image MET de l'apex d'un CNT a) recuit à 800 ° C et b) non recuit [115].

La graphitisation de l'apex peut se faire grâce à un recuit thermique à 800 ° C sous ultra-vide (Figure 3.22). A cette température, Andrianiazy a pu observer que le carbone

amorphe autour de la particule se dissolvait dans le nickel pour finalement précipiter sous forme de plans graphitiques [115]. Une coque graphitique de bonne qualité cristalline apparaît au sommet du nanotube.

Cependant, un recuit à 800 ° C n'est pas suffisant pour enlever la particule métallique qui doit préférentiellement être enlevée pour ne pas modifier le niveau de Fermi de la structure (comme le font les adsorbats d'ailleurs). Xu et al. [127] ont ainsi évalué expérimentalement le travail de sortie pour différentes morphologies d'apex : du sommet ouvert au sommet fermé, avec ou sans carbone amorphe, en passant par la présence du catalyseur au sommet (Figure 3.23). En particulier, ils ont mesuré un travail de sortie de 4,78 eV lorsque l'apex présente une coque graphitique sans carbone amorphe et sans particule (CNT n ° 3), alors qu'il est de 4,58 eV avec particule (CNT n ° 4).

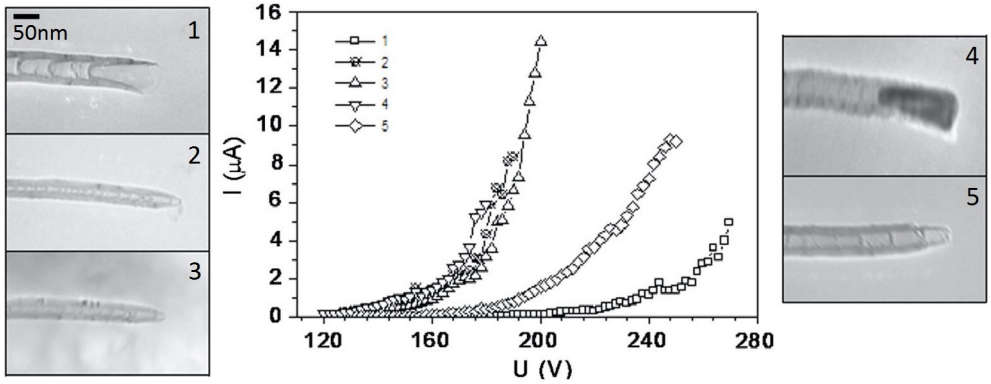


FIGURE 3.23: Effet de la morphologie de l'apex sur l'émission. Courbes I-V pour des nanotubes de carbone dont l'apex est 1) ouvert, 2) fermé avec du carbone amorphe et 3) avec une surface propre, 4) avec une particule de catalyseur, 5) épluché [127].

Au-delà de la mise en évidence de l'effet de la simple présence de la particule sur l'émission, ces résultats montrent tout l'impact de la structure de l'apex sur le travail de sortie. Or la présence du catalyseur favorise l'évolution du nanotube au cours de l'émission puisqu'elle permet à la réaction catalytique de graphitisation de se produire [5]. En gardant cette particule, le nanotube serait donc plus soumis aux instabilités au cours de l'émission, dues à l'évolution de son travail de sortie et de son facteur d'amplification.

Mise à part la transformation du carbone à l'apex, l'élévation de la température au sommet (T_{max} ≈2000 K [64]) peut provoquer l'évaporation de la particule de nickel (T_{fusion} ≈1350 K à 10^{-6}mbar, pression usuelle dans un tube RX) alors que le graphite est toujours à l'état solide (T_{fusion} >4000 K). Lors de son évacuation, le nickel doit passer à travers la coque carbonée et peut alors provoquer des dommages irréversibles.

Enfin, la nature métallique du catalyseur lui confère à lui aussi des propriétés d'émission de champ. Toutefois, ce comportement est d'ordre erratique ou du moins non contrôlé.

5. La température du nanotube augmente au cours de l'émission. Elle peut devenir suffisante pour amorcer la dissolution du carbone dans le nickel si celui-ci est toujours présent.

Ces remarques sont autant de motivations à retirer la particule de catalyseur pour améliorer la stabilité de l'émission. En effectuant un recuit thermique des nanotubes à 900 ° C sous vide, Andrianiazy a montré qu'il était possible d'évaporer la quasi totalité du nickel restant. L'étude comparative des propriétés d'émission de nanotube individuel, avec et sans recuit, a confirmé que le recuit améliorait l'émission. Notamment, le courant maximum atteignable avant claquage est plus important.

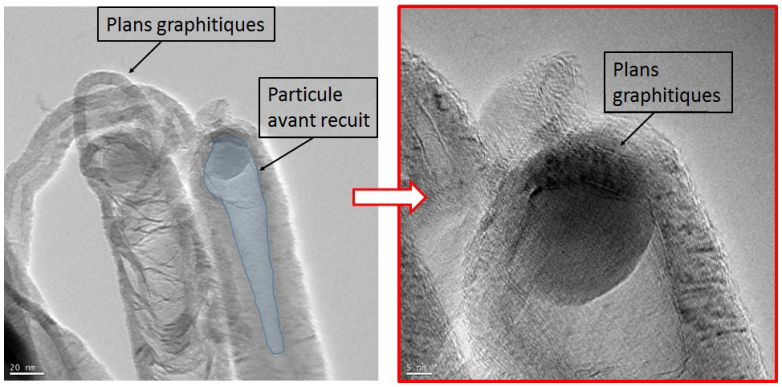


FIGURE 3.24: Images TEM de nanotube après recuit 900 ° C 1h [115]. La particule de nickel (fantôme bleu à gauche) a quasiment disparu de l'apex tandis que des plans graphitiques ferment le nanotube.

Augmenter la température ne permet pas d'accélérer la disparition du nickel et commence au contraire à dégrader le substrat. En revanche, prolonger la durée du recuit à 900 ° C augmente le degré de graphitisation de l'apex (par rapport à un recuit plus court ou un recuit à 800 ° C). Ce recuit, mis au point pour les cathodes standards par Andrianiazy, est appliqué tel quel pour les cathodes à grille.

3.4 Isolation électrique

Le principe des cathodes à grille repose sur la présence de deux électrodes surfaciques, contrôlées électriquement indépendamment l'une de l'autre. Or, après la croissance, ces deux électrodes sont toujours connectées par un fusible qu'il nous faudra donc enlever. Par ailleurs, il existe également des défauts non souhaités dans le réseau, qui mettent les électrodes en court-circuit total, ou engendrent simplement un courant de fuite. Ces défauts électriques, nuisant aux propriétés de modulation de la cathode, ont plusieurs origines :

- un problème matériau (activation par plasma des défauts présents dans la silice),
- un problème de fabrication durant la structuration du substrat (problème de gravure dans les pads ou dans les couronnes autour des micro-vias),
- un problème pendant la croissance des nanotubes de carbone (dépôt de carbone amorphe ou graphitiques entre les électrodes, présence de parasites, mauvaise croissance non orientée de nanotubes).

La nature aléatoire de ces défauts implique une analyse de défaillance électrique systématique, de toute la surface de l'échantillon, avant de commencer la caractérisation en émission de champ.

3.4.1 Retrait des fusibles

Pour la phase de croissance, des fusibles avaient été placés en surface et connectaient électriquement les deux électrodes pour éviter les claquages. Il est donc nécessaire de les enlever pour isoler les deux électrodes surfaciques. Ces fusibles sont simplement des ponts de quelques microns entre les deux électrodes, faits du même matériau que la surface (en pSi/TiN) ce qui les rend faciles à couper (par échauffement thermique notamment). Pour cette étape, l'option du laser pulsé a été choisie. Elle permet à la fois de détruire le fusible de manière systématique sur toutes les puces, et de réparer les défauts lorsque cela est nécessaire (voir 3.4.2.3). Les structures utilisées sont de l'ordre du micron, il est donc possible de focaliser un faisceau laser sur le défaut et de réaliser une destruction localisée, précise et maîtrisée. En choisissant la longueur d'onde, il est même possible d'attaquer sélectivement les matériaux (Tableau 3.2).

TABLE 3.2: Effet de pulses laser (YAG) selon le matériau pour 3 longueurs d'onde. Les tests ont été effectués sur un échantillon typique de cathode à grille présentant des surfaces en chacun des matériaux. (aucun : pas d'ablation observée, moyen : ablation contrôlée avec la puissance, fort : ablation explosive quelle que soit la puissance)

λ (nm)	TiN/SiO_2	SiO_2/Si n++	pSi
355	aucun	fort	-
532	aucun	aucun	fort
1064	moyen	aucun	moyen

Le laser pulsé n'a pas une puissance importante, en revanche il permet des densités de puissance significatives en déposant une énergie de quelques dizaines de μJ par pulse, sur une surface d'environ $100\mu m^2$, d'après la courbe de calibration effectuée (Figure 3.25).

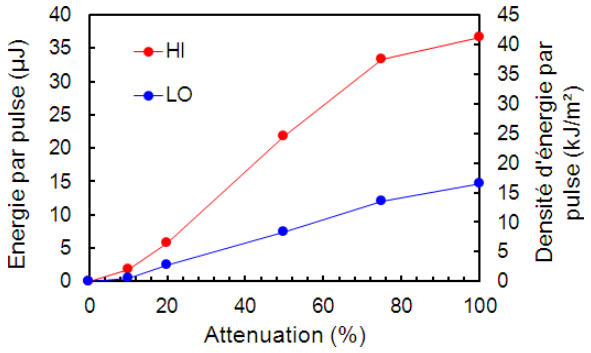


FIGURE 3.25: Courbe de calibration du laser en énergie par pulse selon l'atténuation, avec un objectif x50 NIR pour un spot de $30x30\mu m^2$. L'axe de droite donne la conversion de l'ordonnée en densité d'énergie par pulse. Calibration réalisée pour deux gammes de puissance du laser, haute intensité (HI en rouge) et basse intensité (LO, en bleu).

Un réglage plus précis de la puissance utilisée et du nombre de coups permet ensuite de ne détruire que le site visé en contrôlant la morphologie de destruction (pas de cratère ni de projection, bords nets). Dans ce travail, nous n'utilisons que la gamme de plus faible intensité LO, largement suffisante pour découper quelques microns d'épaisseur de pSi et TiN. Avec l'objectif x50 NIR, il est possible d'obtenir des marques de gravure propres et sans trop de risque de claquage (Figure 3.26). Au contraire, l'objectif x100 NIR produit une densité de puissance trop forte qui provoque beaucoup de projections (Figure 3.27).

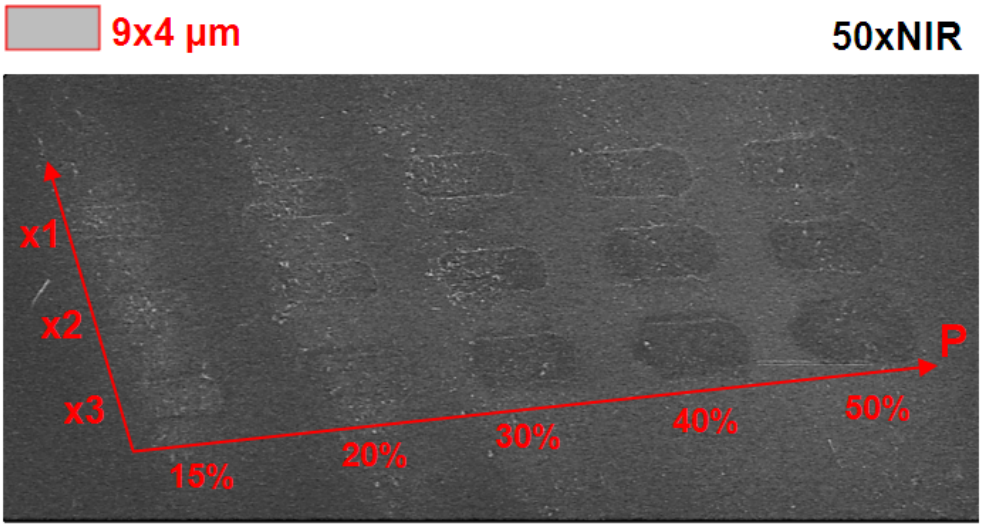


FIGURE 3.26: Images MEB des sites de destruction laissé par le laser à 1064 nm selon le nombre de coups et la puissance, pour deux objectifs différents de x50NIR.

Les découpes du fusible par ablation laser (Figure 3.28) ont donc été faites à l'aide d'un laser de découpe YAG, à la longueur d'onde de 1064 nm et à faible puissance (5 μJ/pulse, pulse de 9 ns) avec une optique adaptée dans le proche infrarouge (objectif x50 NIR). Cette méthode de retrait du fusible par ablation laser présente les avantages d'être parfaitement localisée, reproductible et ne met pas de contraintes électriques sur la structure (contrairement à des méthodes par pulse de courant ou de tension).

3.4.2 Isolation post-retrait du fusible

Il est très rare d'observer une bonne isolation entre les électrodes surfaciques directement après le retrait du fusible. En effet, nous mesurons généralement une isolation de l'ordre de 100 kΩ. Nous avons donc mis en place une méthode d'analyse de défaillance afin d'identifier et de supprimer les points de défauts électriques. A la fin de cette étape, nous obtenons des isolations électriques aussi bonnes que 100 GΩ.

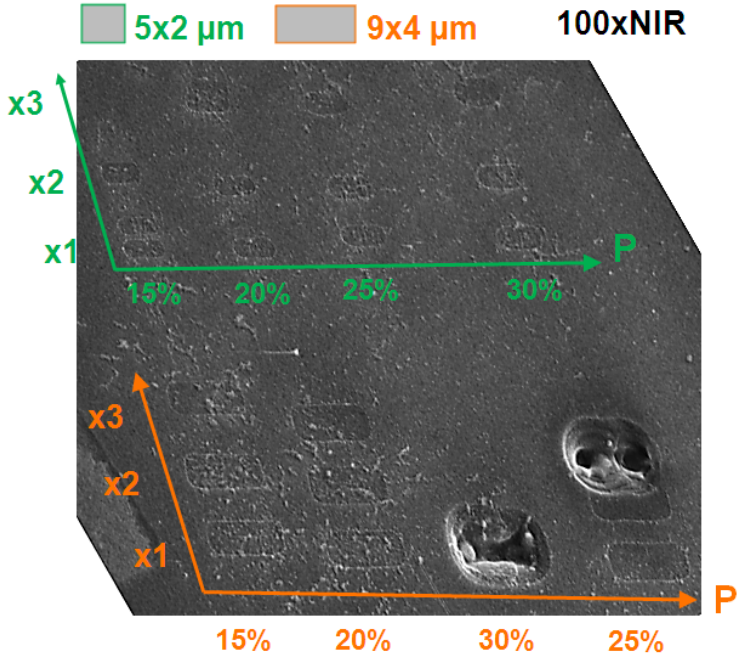


FIGURE 3.27: Images MEB des sites de destruction laissé par le laser à 1064 nm selon le nombre de coups et la puissance, pour deux objectifs différents de x100NIR.

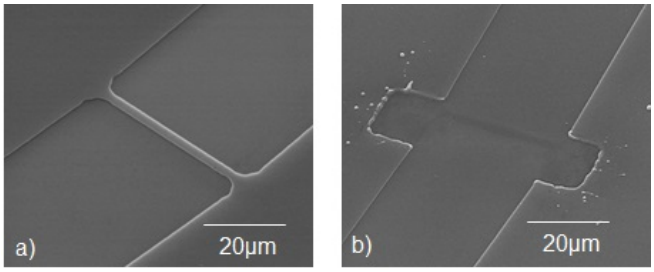


FIGURE 3.28: Images MEB du fusible a) avant et b) après ablation laser.

3.4.2.1 Méthodes d'analyse de défaillance

Les électrodes surfaciques sont séparées les unes des autres par un détourage gravé dans la surface jusqu'à la silice (Figure 3.6). Un défaut de surface localisé dans ces isolations peut alors être source d'une fuite de courant entre les électrodes. Il faut donc analyser l'ensemble des chemins d'isolation de la puce, dont le périmètre total s'étend à plusieurs mm. De même, les réseaux contiennent entre 400 et 30 000 motifs (selon G1-2 ou G3) susceptibles d'être en court-circuit, de taille micrométrique sur une surface de plusieurs mm^2. Il est donc indispensable de disposer d'outils d'analyse capables de balayer (rapidement) une grande surface, tout en ayant une résolution suffisante pour distinguer un motif d'un autre, espacé de quelques microns. Des techniques usuelles en microélectronique se sont rapidement imposées à nous :

- EMMI ou *EMission MIcroscopy* : des recombinaisons radiatives de paires électron/trou ont lieu au niveau des défauts. Les photons émis dans le visible sont détectés par une caméra ultra sensible ;
- la thermographie infrarouge (IR) : les défauts électriques constituent des résistances locales sur l'échantillon. Au passage d'un courant, ces défauts chauffent et émettent un rayonnement dans l'infrarouge, détecté par une caméra ultra-sensible ;
- MEB à contraste de potentiel : l'échantillon est polarisé *in-situ* dans un microscope électronique à balayage. Les propriétés des électrons secondaires émis varient en fonction du potentiel électrique de la surface et apparaissent différemment sur l'image. On obtient ainsi une image des défauts par contraste de potentiel (voir Chapitre 5) ;
- la décoration électrochimique : on réalise un dépôt électrolytique sur l'échantillon (utilisé comme électrode). Seules les régions en court-circuit pourront être "décorées" par des agrégats métalliques par exemple (voir Chapitre 5).

D'autres techniques d'analyse de défaillance approuvées par la microélectronique mériteraient d'être essayées, telles que l'EBIC (*Electron-Beam Induced Current*) [128] ou l'Obirch (*Optical Induced Resistance Change*) [129] par exemple. Ces techniques n'étant pas disponibles au laboratoire ou chez les partenaires, notre choix s'est concentré sur les méthodes EMMI et de thermographie IR.

Photoémission ou EMMI

La technique EMMI est utilisée en microélectronique pour détecter les défauts dans les semi-conducteurs [130]. Au passage du courant, des recombinaisons électroniques radiatives peuvent se produire lorsqu'un électron passe de la bande de conduction à la bande de valence, cédant ainsi son énergie sous forme de photon. Dans les semi-conducteurs, la photoémission peut avoir lieu naturellement, comme dans les transistors bipolaires saturés ou dans les diodes en polarisation directe par exemple. Mais elle peut également être significative de défauts tels que des trous dans les oxydes de grille, des fuites au niveau des jonctions PN, des électrons chauds, ou des transistors endommagés par des décharges électrostatiques.

Sa mise en œuvre nécessite une caméra très grande sensibilité pour détecter les faibles quantités de lumière émises localement par les défauts. L'expérience prend généralement place dans une chambre noire afin d'éviter toute perturbation lumineuse extérieure qui saturerait la caméra par exemple (Figure 3.29). Cette dernière nécessite d'ailleurs un système de refroidissement efficace pour éviter tout bruit thermique (refroidissement par effet Peltier dans le système utilisé).

L'échantillon à analyser est placé sous l'objectif d'un microscope surmonté de la caméra CCD (sensible du visible au proche IR dans le système utilisé). Il est polarisé par un système de pointes. Le système d'acquisition intègre les données sur des temps de l'ordre de la dixième de seconde pendant plusieurs minutes (cela peut prendre plusieurs heures



FIGURE 3.29: Photo d'un appareil de caractérisation EMMI.

pour certains dispositifs). La mesure se fait en prenant alternativement des images avec polarisation (censées révéler les points lumineux) et des images de référence, sans polarisation, qui leur sont soustraites.

Utilisant des objectifs de microscope optique, cette méthode permet à la fois d'observer une zone importante (typiquement une puce entière de 10x10mm^2) mais aussi de grossir l'image pour observer plus en détails (jusqu'à 250x250μm^2 avec un objectif adapté par exemple). L'avantage de cette méthode est sa grande résolution spatiale. Le phénomène de recombinaison des paires électrons/trous, et par suite de radiation, est local. La détection des fuites est donc limitée par la sensibilité et la résolution de la caméra. Avec la collaboration du Laboratoire d'Analyse des Technologies et Procédés Industriels de TRT (LATPI) qui possède un tel système, nous avons pu identifier avec une haute résolution un défaut présent sur une cathode à grille (Figure 3.30).

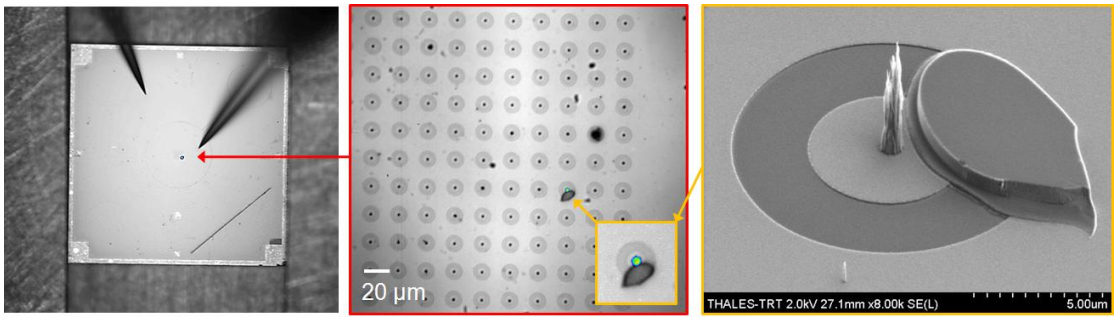


FIGURE 3.30: Détection de défaut électrique par EMMI à faible grossissement, puis grossissement plus fort pour localiser précisément le défaut et l'identifier au MEB.

L'inconvénient de cette technique est principalement la nature des défauts détectés. En effet, seuls les défauts permettant les recombinaisons radiatives sont identifiés. Pourtant, la recombinaison radiative dans un matériau à gap indirect (tel le silicium) est un phénomène lent car elle met en jeu un état intermédiaire d'énergie avec émission ou absorption d'un phonon. Cela signifie que la plupart des recombinaisons prenant place dans le matériau ne seront pas radiatives, et s'effectueront simplement aux points de

défaut ou aux joints de grain par exemple. Des courts-circuits de nature ohmique ou métallique ne peuvent pas être détectés. La lumière émise par des sites sous les métaux est, quant à elle, généralement bloquée. Une simple analyse EMMI ne permet donc pas toujours de détecter tous les défauts présents sur l'échantillon (Figure 3.31). Elle doit être couplée avec une autre méthode permettant la détection d'autres défauts, telle que la thermographie.

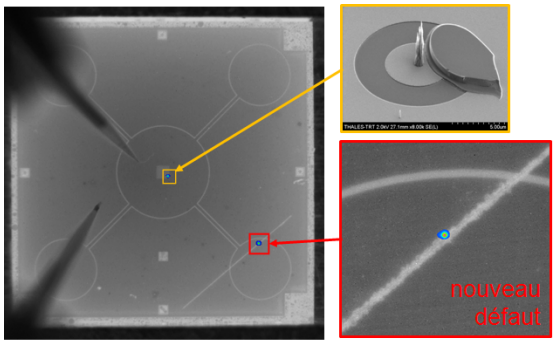


FIGURE 3.31: Analyse complémentaire par thermographie IR. En orange : détection d'un défaut déjà révélé par EMMI (et observé par MEB). En rouge : défaut non visible par EMMI. Points chauds vu à travers un objectif x1 à gauche et x12 à droite.

3.4.2.2 Thermographie infrarouge

Le laboratoire du LATPI possède également un appareil de caractérisation par thermographie infrarouge. Cet appareil consiste en un porte-échantillon chauffant, des supports de pointe pour polariser l'échantillon, une tourelle de plusieurs objectifs optiques surmonté d'une caméra CCD haute sensibilité. Il s'agit d'un détecteur InP, refroidi à l'azote liquide, et sensible dans la gamme infrarouge 3-5 μm (soit un corps noir à une température entre 500 et 1000 K).

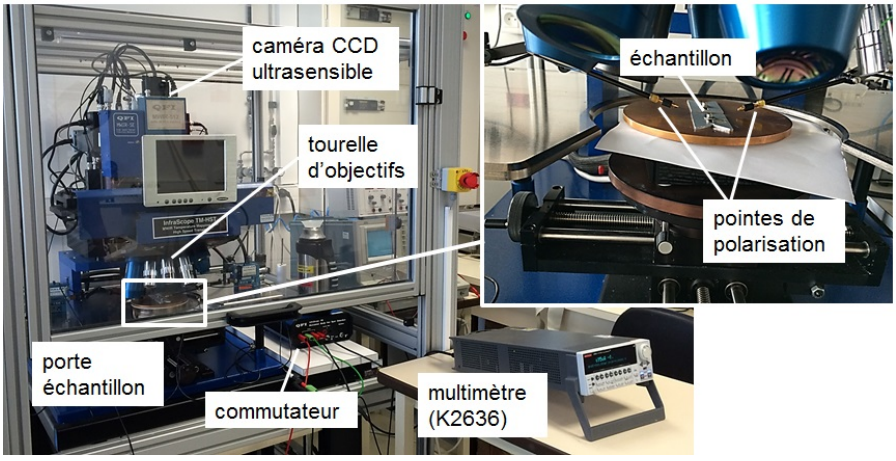


FIGURE 3.32: Photo de l'infrascope utilisé au LATPI.

L'analyse thermique suppose que les défauts électriques sont plus résistifs et/ou plus petits que le reste de la structure, de sorte que la densité de puissance thermique associée par effet Joule soit suffisante pour être détectée. Pour un corps noir (corps qui absorbe tout le rayonnement électromagnétique qu'il reçoit), l'augmentation de la température s'accompagne par un rayonnement. La loi de Wien (3.1) indique la longueur d'onde λ_{max} du pic maximal d'émission à la température T. Ainsi pour des températures entre 300 et 3000 K, le pic d'émission appartient à la gamme des infrarouges entre 1 et 10 μm.

$$\lambda_{max} = \frac{2,898 \times 10^{-3}}{T} \tag{3.1}$$

La loi de Stefan-Boltzmann (3.2) lie la densité de puissance M émise par le corps noir à sa température T, avec σ la constante de Stefan-Boltzmann ($\approx 5,67 \times 10^{-8}$ W.m^{-2}.K^{-4}).

$$M = \sigma T^4 \tag{3.2}$$

Les radiations ainsi émises dans l'infrarouge (loi de Wien) sont détectées par la caméra CCD. De même que pour l'EMMI, l'utilisation de différents objectifs permet d'analyser des régions de taille plus ou moins grande, rendant accessible une fois encore, une première analyse grossière de l'échantillon entier (Figure 3.31) suivie d'une analyse plus fine (zone de 400x400 μm^2 avec un objectif x20, Figure 3.33).

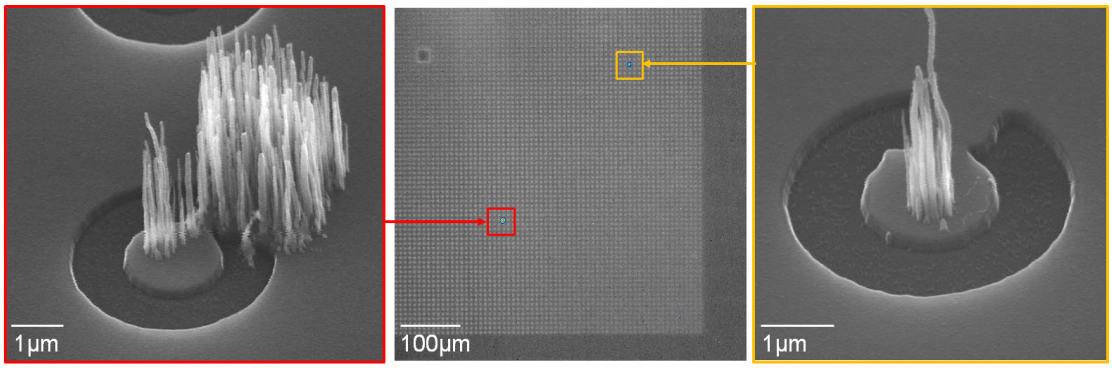


FIGURE 3.33: Détection de défauts par thermographie IR. Images MEB (à gauche et à droite) des défauts identifiés par thermographie (au centre) avec un objectif x20.

Cette technique non destructrive est un outil puissant pour repérer les défauts puis les réparer, certes, mais c'est également un atout de choix pour mieux comprendre leur origine. Comme le montrent les figures 3.30 et 3.33, l'EMMI et la thermographie IR possèdent une résolution spatiale suffisante pour nous permettre de discerner exactement quel motif (de l'ordre de 2 μm) est source de fuite. Couplées à une observation par microscopie électronique, ces techniques d'analyse rendent aisée l'identification des défauts, alors qu'il faudrait plusieurs heures pour scruter au MEB les dizaines de milliers de motifs dans le réseau, ainsi que les millimètres de chemin d'isolation. Sans parler des défauts volumiques ponctuels dans la silice, qui sont parfois activés par le plasma de croissance (Figure 3.34).

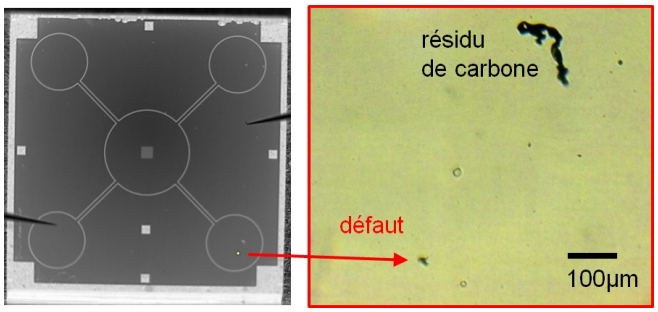


FIGURE 3.34: Détection d'un défaut volumique par thermographie IR. A gauche, point chaud dans le contact à surface pSi/TiN (défaut traversant). A droite : identification du défaut au microscope optique.

Pour ce type de défaut, la détection visuelle est impossible : d'une part, car il faudrait balayer attentivement tout la surface de la puce (soit 1 cm^2 avec un faisceau électronique de quelques μm^2), et d'autre part, car la silice est recouverte par la bicouche pSi/TiN. Grâce à cette analyse systématique par thermographie IR, nous avons identifié plusieurs types de défauts :

- les défauts de gravure ;
- les défauts ponctuels dans la silice ;
- les défauts de croissance (nanotubes, dépôts de carbone amorphe).

Les défauts de gravure correspondent tous à des ponts de pSi/TiN non gravés entre les deux électrodes surfaciques, mais ils peuvent être de deux sortes : soit ils proviennent directement d'une mauvaise gravure du pSi/TiN (Figure 3.33 de droite), soit ils sont créés plus tôt, dès l'étape de gravure du nickel (Figure 3.33 de gauche). Qu'il s'agisse d'une mauvaise lithographie avec des restes de résine ou d'une mauvaise gravure IBE, tout résidu de nickel non gravé fait office de masque pour l'étape suivante de gravure du TiN par ICP-RIE. On peut facilement distinguer le premier cas du second après croissance, avec l'apparition de nanotubes sur le défaut dû au nickel. Avant croissance, ces deux types de défauts sont difficilement repérables (voir l'encart en microscopie optique de la figure 3.35) et seule une analyse sur la composition chimique du défaut, telle l'EDX, permet de les distinguer (Figure 3.35).

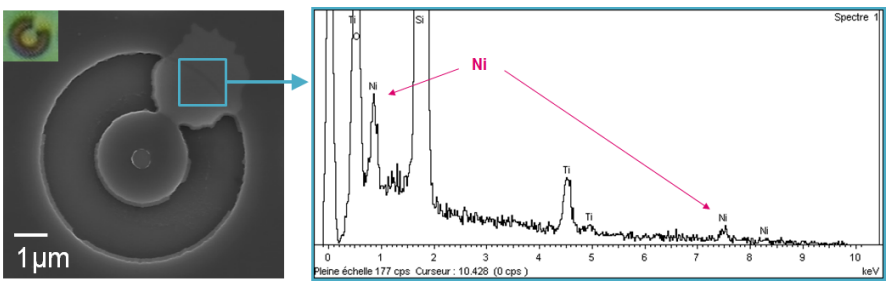


FIGURE 3.35: Analyse EDX (carré bleu) d'un défaut confirmant un micromasquage par résidu de nickel. L'image en encart est une vue du défaut au microscope optique.

Ces défauts sont problématiques dans le réseau, puisque leur destruction risque d'endommager les nanotubes alentours, mais ils sont également présents dans les chemins d'isolation où la surface à détruire peut être très importante (Figure 3.36).

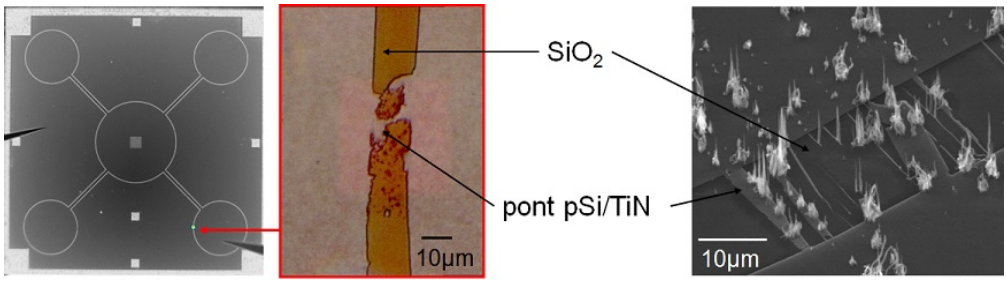


FIGURE 3.36: Défauts de gravure dans les chemins d'isolation. A gauche : thermographie IR avec 1 point chaud. Au centre : image optique (silice gravée en orange et pont pSi/TiN non gravé en beige). A droite : image MEB du défaut de gravure.

Il pourrait être avancé que le motif de grille dessiné sur ces échantillons développe un périmètre important (plusieurs mm^2), et qu'il aurait été plus simple de délimiter la grille par le carré circonscrit. On rappelle ici que cette décision repose sur la plus grande maîtrise supposée des défauts surfaciques par rapport aux défauts volumiques potentiels. Alors qu'un carré possède un plus petit périmètre que notre motif en croix, il développe une surface beaucoup plus importante en contrepartie.

Outre les défauts intrinsèques de la silice qui apparaissent dès sa fabrication (chemin de conduction traversant ou *pinhole*), d'autres défauts peuvent être créés ou activés sous de forts champs électriques, lors de la croissance sous plasma [131] ou de l'émission de champ par exemple (Figure 3.37). Le phénomène de claquage électrique pendant la croissance est fortement limité ici grâce à l'utilisation de fusible.

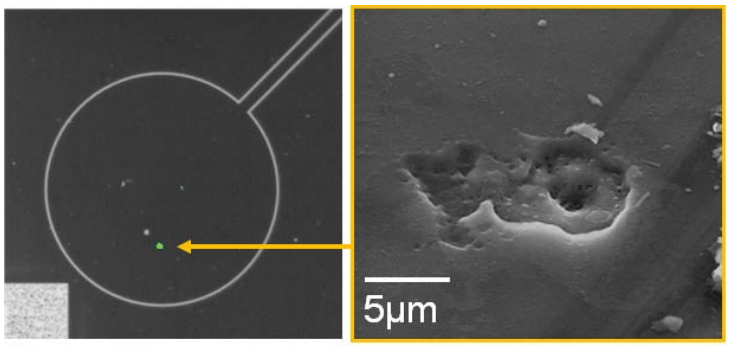


FIGURE 3.37: A gauche : détection d'un défaut volumique par thermographie IR. A droite : image MEB du défaut créé lors d'un claquage en émission.

En ce qui concerne les défauts apparaissant avec la croissance, il n'est pas rare d'observer des dépôts de carbone volumineux en surface des cathodes à grille. Plus spécifiquement, ces dépôts apparaissent dans les isolations, sur la silice à nu (Figure 3.38).

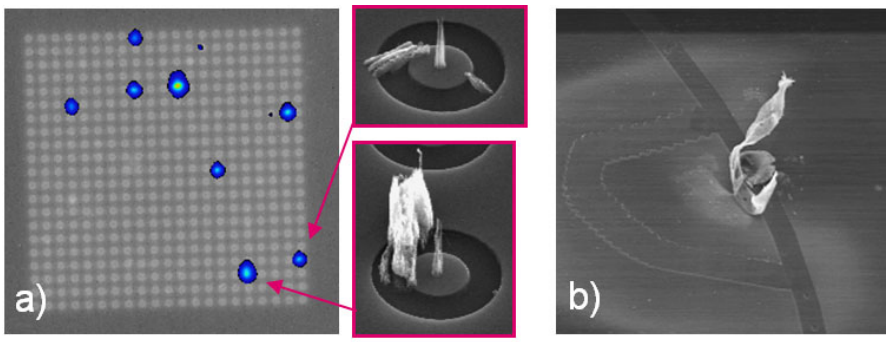


FIGURE 3.38: Défauts dûs à des dépôts de carbone pendant la croissance : a) dépôt dans les couronnes détectés par thermographie IR ; b) résidus de carbone dans un chemin d'isolation.

Certains d'entre eux ont été analysés par spectroscopie Raman [132], afin de déterminer leur structure carbonée (Figure 3.39). On identifie généralement deux signaux caractéristiques du graphite : entre 1320-1400 cm^{-1} (bande D pour désordonnée), et entre 1530-1640 cm^{-1} (bande G pour graphitique). La bande D provient des défauts de la structure (présente dans tous les matériaux ayant des liaisons C–C type sp^2) tandis que la bande G est caractéristique du graphite. Plus le rapport des intensités des pics I_G/I_D est grand, meilleure est la qualité cristalline de la structure. Un signal autour de 2700 cm^{-1} (pic 2D) apparaît parfois pour les liaisons sp^2. Lorsque le nombre de couches graphitiques est faible (<5), le rapport I_G/I_{2D} peut être utilisé pour déterminer leur nombre. Un grand pic fin indique une monocouche de graphène.

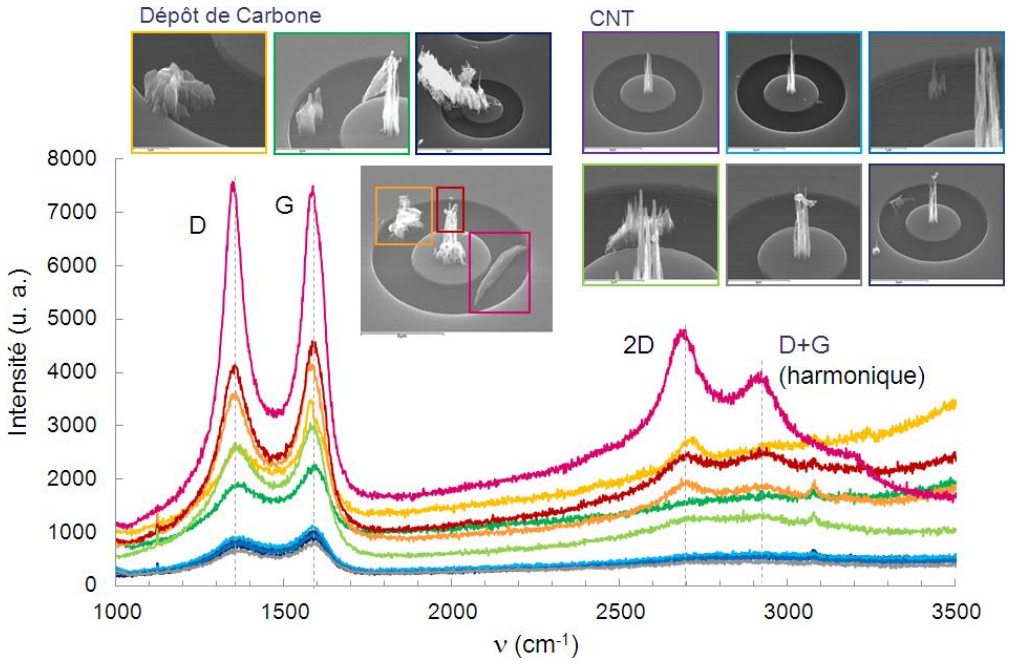


FIGURE 3.39: Spectres Raman obtenus sur des dépôts de carbone et des nanotubes. Le faisceau laser utilisé a une longueur d'onde de 514 nm et un spot de diamètre 700 nm.

Les résultats indiquent tous la présence de deux pics intenses D et G à 1350 et 1580 cm^{-1} de rapport $I_G/I_D \approx 1$ indiquant une qualité cristalline moyenne, autrement dit la présence de carbone graphitique mais aussi amorphe. Étonnamment, ce résultat s'observe également sur les nanotubes dont on sait qu'ils possèdent des feuillets graphitiques. On pourrait l'expliquer par la structure multiparoi des nanotubes (avec de nombreux feuillets) et par leur orientation verticale, parallèle avec le faisceau laser, qui permet une moins bonne caractérisation [133]. De plus, certains dépôts présentent un pic 2D avec un grand rapport I_G/I_{2D} indiquant un grand nombre de couches graphitiques. Notamment, celui au pic 2D le plus grand (en rose) pourrait provenir du *heater* en graphite dans le réacteur de croissance. Remplacer ce dernier et nettoyer le réacteur pourraient aider à limiter ces dépôts.

D'autre part, les nanotubes eux-même peuvent constituer des courts-circuits (Figure 3.40). Nous avons évoqué précédemment l'importance d'avoir un bon démouillage pour ne pas avoir de croissance CVD ou "cheveux". Outre les mauvaises propriétés d'émission de ce type de nanotubes, les croissances non alignées sont une source dramatique de courts-circuits. Le nanotube peut par exemple croître dans le plan du substrat, connectant ainsi les deux électrodes de part et d'autre de la silice (Figure 3.40.a). La croissance s'effectuant par la base, la hauteur du nanotube n'est pas contrôlée, de même que son orientation. Celui-ci, même s'il commence par une croissance verticale, finit alors par retomber sur l'électrode adjacente (Figure 3.40.a et b). En outre, ces défauts dus au nanotubes peuvent apparaître en cours d'utilisation de la cathode. Mis à part les claquages de la structure, les nanotubes peuvent eux aussi être fortement endommagés, notamment arrachés et expulsés ou soufflés (fusion de leur plot en pSi, arrachement électrostatique ou mécanique...). En retombant, ils peuvent former un pont au-dessus des couronnes du réseau, dont chaque extrémité connecte une électrode (Figure 3.40.c et d). Il est toutefois possible de limiter cette gêne, en jouant sur les paramètres géométriques de la cathode, notamment la hauteur du nanotube par rapport à la largeur Λ de l'isolation ($h < \Lambda$).

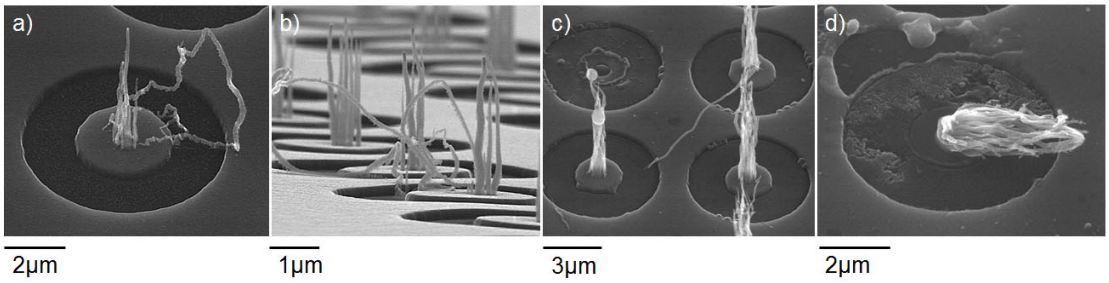


FIGURE 3.40: Défauts dûs aux nanotubes de carbone : a-b) croissance "cheveux", c-d) CNT arrachés et retombant à cheval sur les deux électrodes.

Enfin, la thermographie IR ne permet pas de détecter tous les défauts électriques. Ainsi, si la fuite est trop importante, la résistance de fuite sera trop faible pour être détectée comme point chaud. On peut dans ce cas voir apparaître un échauffement diffus le long du bras directement polarisé par la pointe, mais la fuite n'est pas dans le bras. La fuite

étant très importante, elle force le courant à passer par le bras, qui s'échauffe car lui aussi est résistif (résistance surfacique du TiN pad à pad : R=6 kΩ). On se trouve dans un cas où la résistance surfacique du TiN est du même ordre de grandeur que la résistance de fuite (700μA à 5V, soit R_{fuite} ≈7 kΩ sur la figure 3.41).

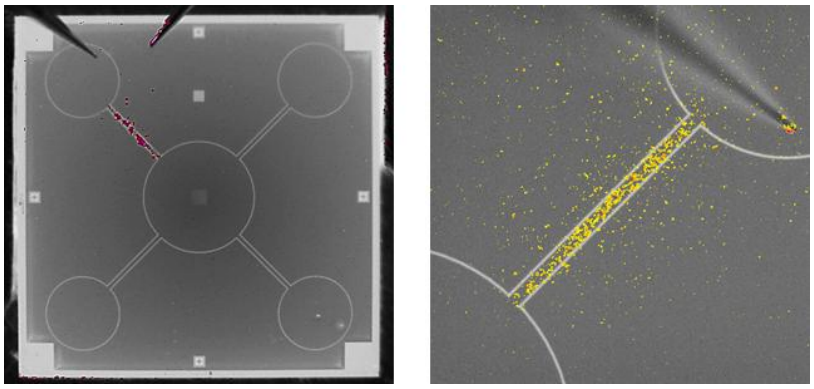


FIGURE 3.41: Images de thermographie IR d'un même échantillon avec la pointe de polarisation sur deux contacts différents. Le bras d'accès au réseau qui est polarisé par la pointe chauffe alors qu'il ne contient pas de fuite et qu'aucun point chaud n'est détecté.

La thermographie est une mesure différentielle, puisque l'on détecte des points chauds se démarquant du reste de l'échantillon. Ce n'est pas la température qui nous intéresse en valeur absolue mais bien l'élévation de température due au défaut. Ainsi, pour qu'un défaut soit repérable, il doit créer une fuite suffisamment conséquente de manière individuelle (typiquement quelques dizaines de μW pour être détecté avec la caméra CCD utilisée). Si la fuite n'est pas localisée mais répartie sur une surface ou entre un nombre trop important de petits défauts, aucun point chaud n'apparaîtra.

En résumé, plusieurs méthodes de détection des défauts ont été testées sur les cathodes à micro-vias, parmi lesquelles la thermographie IR et l'EMMI. Ces deux méthodes permettent de détecter les défauts sur de grandes surfaces avec une bonne résolution. Avec les équipements disponibles au laboratoire, bien que l'EMMI autorise une plus grande résolution, notre préférence se tourne vers la thermographie IR. Celle-ci nous aura permis d'identifier des défauts non détectés par l'EMMI, et elle est plus facile d'utilisation. D'autres techniques d'analyse de défaillance ont été essayées sur des cathodes à grille enterrée (voir Chapitre 5).

3.4.2.3 Méthodes de réparation des défauts

Les défauts détectés et localisés précisément, principalement grâce à la thermographie IR, sont ensuite supprimés. Pour cela, plusieurs techniques de réparation de défauts sur Si existent.

Réparation électrique par pulses de courant ou tension

Lorsque de nombreux défauts apparaissent sur la cathode (dépôts de carbone par exemple), une méthode de destruction étendue pourrait s'avérer pratique et rapide. La plus utilisée est la réparation électrique. Au passage d'un courant, le défaut solide, de forte résistance, va chauffer par effet Joule jusqu'à changer d'état et s'évaporer [134]. La méthode généralement employée est d'envoyer des pulses de courant pour atteindre des puissances élevées. Cette technique largement utilisée en microélectronique n'est pourtant pas optimale dans notre cas. En effet, la destruction des défauts n'est pas maîtrisée. De nouvelles dégradations encore plus importantes peuvent apparaître sur la cathode (destruction d'émetteurs, chemins de claquage fragilisant la structure) sans pour autant supprimer le défaut. Sur la figure 3.42, on peut ainsi voir les résultats destructeurs d'un tel traitement sur une cathode, sans succès d'isolation.

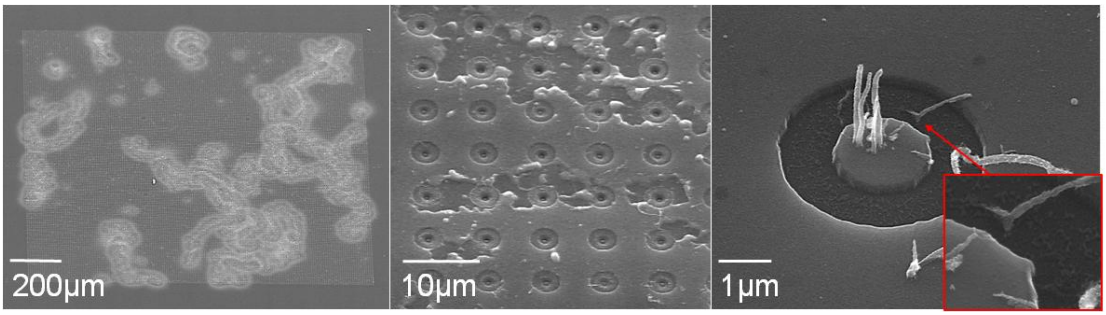


FIGURE 3.42: Images MEB d'une puce après réparation par pulse de courant. Presque la moitié du réseau a été détruite. Quelques courts-circuits provoqués par des nanotubes sont détruits par rupture (encart).

Il est également possible de supprimer les défauts en montant la tension électrique. De petites décharges électriques peuvent en effet claquer certains défauts et diminuer le courant de fuite (phénomène fréquemment observé lors du conditionnement de la cathode dans son enceinte d'émission). Dans le cadre de l'étude des dépôts de carbone (qui constituait une source non négligeable de défauts sur certaines cathodes), la cartographie complète des dépôts a été effectuées sur plusieurs cathodes, avant et après montée en tension. Les morphologies des dépôts ont ainsi été comparées, et l'impact des réparations électriques sur ce type de défaut a pu être évalué. Au final, très peu de différences ont pu être observées (4 défauts sur 400 cartographiés).

La modification des dépôts de carbone s'est traduite principalement par la sublimation du dépôt ou la rupture d'un filament de carbone (Figure 3.43). L'évolution de la résistance de la cathode pendant la montée en tension montre la présence nette d'au moins deux claquages à 15 et 30 V, lors desquels l'isolation a gagné respectivement 2 et 4 ordres de grandeurs. Après cette montée en tension jusqu'à 40 V, la puce est toujours en très bon état, aucune dégradation n'est observée (pas de claquage de nanotube, ni de claquage du TiN). Cette méthode est donc efficace pour détruire des défauts de type carbone, responsables de grosses fuites de courant mais très localisés.

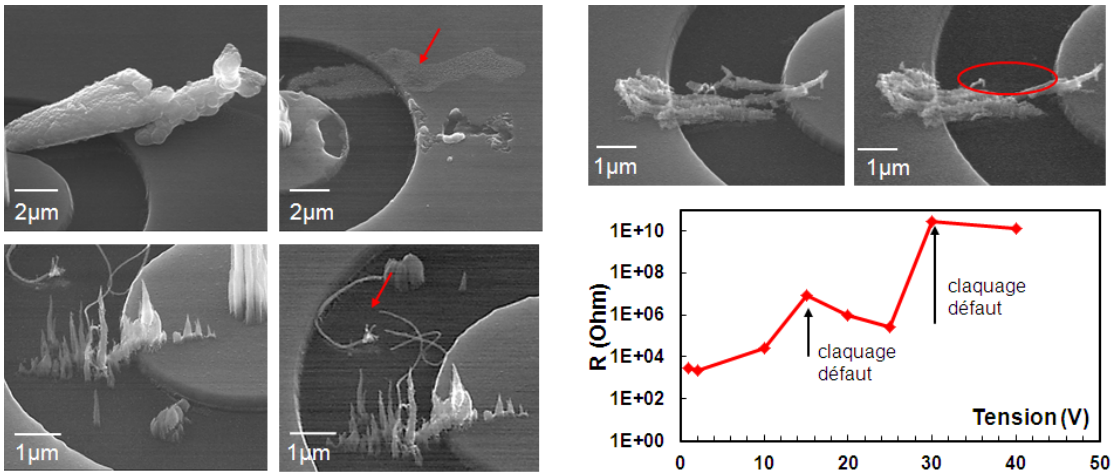


FIGURE 3.43: Images MEB de dépôts de carbone avant et après réparation par montée en tension. Le graphique représente l'évolution de l'isolation de la puce lors de la montée en tension de polarisation.

Réparation par laser

Ces deux méthodes de claquage par pulses de courant ou de tension, ne sont pas efficaces sur des défauts en pSi/TiN. Elles ne pourront donc pas être utilisées pour détruire le fusible ou des défauts de gravure dans les chemins d'isolation ou les couronnes. L'option de l'ablation laser ayant fait ses preuves pour le retrait du fusible, nous avons opté pour cette dernière pour réparer minutieusement les défauts localisés en thermographie IR. En effet, comme nous l'avons précisé précédemment, l'équipement de laser de découpe permet de se déplacer précisément et facilement sur l'échantillon, sur des distances de l'ordre du centimètre avec une résolution estimée à 0,5 μm. De même qu'en thermographie IR, il est possible de visualiser l'échantillon entier puis de repérer la localisation du défaut avant d'y focaliser le spot laser. La taille de l'ablation laser peut être réduite à 1 μm pour ne détruire que le défaut visé sans dégrader la surface autour (Figure 3.44). Les conditions utilisées sont les mêmes que celle utilisée pour le retrait du fusible : objectif x50 NIR à faible puissance (environ 30-35% dans la gamme LO) à la longueur d'onde 1064 nm.

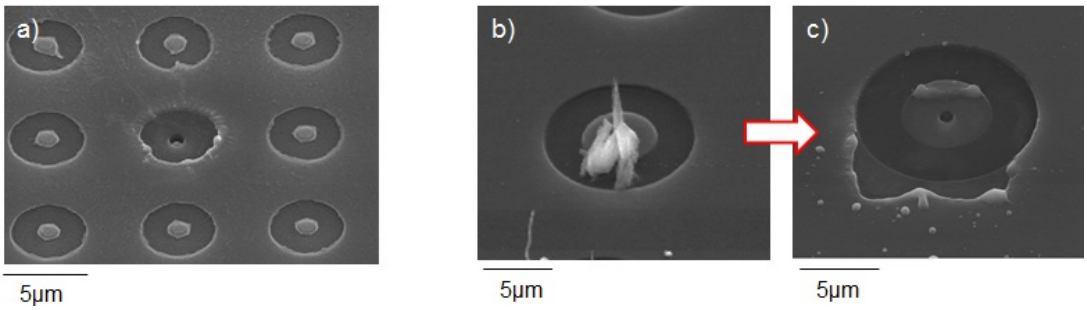


FIGURE 3.44: Images MEB de réparations de défauts par laser a) avant et b-c) après croissance.

Bien que l'équipement utilisé autorise une très bonne précision, il reste préférable de minimiser les réparations laser. Elles peuvent engendrer des poussières (résidus de matière fondue par exemple) qui se redéposent à la surface et peuvent avoir un impact sur la durée de vie de la cathode entre autres (Figure 3.45 à droite).

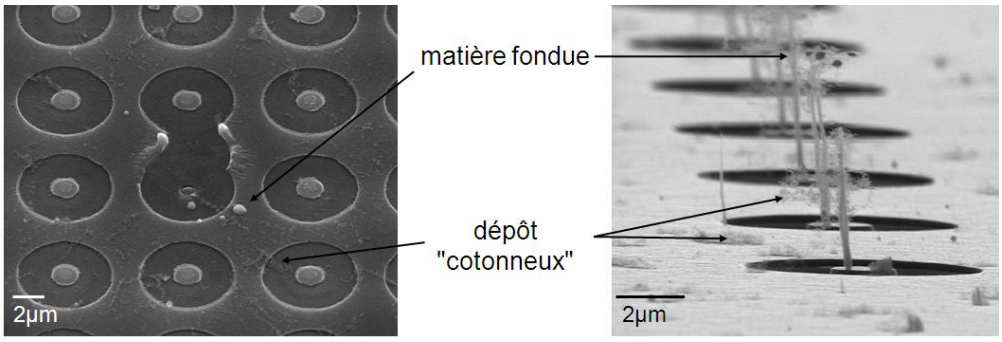


FIGURE 3.45: A gauche : images MEB d'un coup de laser maîtrisé sur un défaut de gravure avant croissance. A droite : CNT recouverts de résidus projetés lors de l'ablation laser après croissance.

Il est aussi possible de créer de nouveaux défauts lorsque les nanotubes de carbone, décollés du substrat ou soufflés par le coup laser, viennent se déposer entre les électrodes (Figure 3.46). Enfin, plusieurs observations de cathodes après émission ou après polarisation, montrent le développement de chemins de claquage à partir des sites lasés.

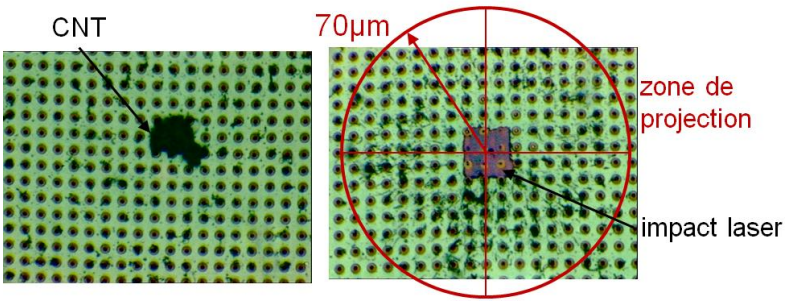


FIGURE 3.46: Images optiques d'un défaut constitué de CNT, détruit par laser et laissant une zone de projection d'un rayon de 70 μm.

On notera d'un point de vue pratique que l'isolation électrique de la cathode est à prendre en compte dès son design, notamment concernant le réseau des micro-vias. En effet, l'identification des défauts et leur destruction sélective n'est possible que par l'utilisation de repères au sein même du réseau. Afin de faciliter le repérage, il a été choisi d'utiliser un réseau carré à maille carrée (au détriment du facteur de compacité, plus important dans un réseau à maille hexagonale). Il est alors relativement facile de se déplacer dans la matrice.

Malgré ces astuces pour faciliter la détection, le repérage et la destruction des défauts, l'étape d'isolation d'une cathode peut prendre plusieurs heures. Comme il l'a été souligné, les défauts principaux sont d'ordre technologique (problème de gravure lors de la structuration du substrat, et problème de croissance si les matériaux ne sont pas de bonne qualité). Il est donc indispensable de s'assurer de la maîtrise et de la qualité de chacune de ces étapes pour limiter les réparations. D'autant plus que les cathodes à grille sont extrêmement sensibles à un autre problème, résultant lui aussi d'une mauvaise maîtrise des étapes de fabrication et/ou de croissance : les nanotubes parasites. Les études particulières traitant de la lutte contre les parasites sont détaillées en Annexe D.

3.4.2.4 Résumé des résultats de détection/correction

Ces techniques d'analyse de défaillance et de réparations des défauts ont été mises en œuvre sur les cathodes à grille. En particulier, la méthode utilisée systématiquement avec les meilleurs résultats est celle de la thermographie IR suivie des réparations par laser.

Isolation des réseaux de micro-vias

Celle-ci a commencé à être mise en œuvre dès la première génération de cathode (G1), c'est-à-dire des cathodes à réseau peu dense et sans couche de pSi entre SiO_2 et TiN. Elle a ensuite été poursuivie et développée pour les générations suivantes, à réseau peu dense avec une couche conductrice de pSi sous la couche de TiN (G2), puis pour les réseaux denses (G3). La figure 3.47 montre les résultats d'isolation $R_{substrat/grille}$ qui ont pu être obtenus pour ces différentes générations grâce au protocole appliqué.

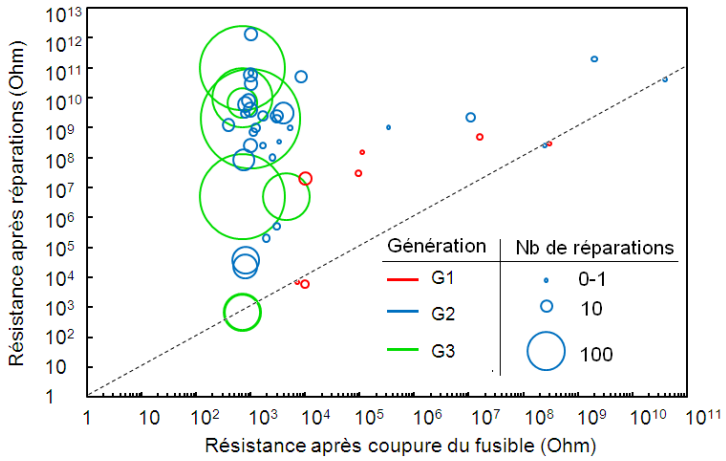


FIGURE 3.47: Résistance substrat/grille des cathodes après réparations en fonction de leur résistance initiale après la coupure du fusible après croissance. La taille des cercles indique le nombre de réparations effectuées.

La première génération G1 (rouge) a pu mettre en évidence l'apport de la méthode analyse/réparation pour isoler les cathodes à grille, avec des améliorations de plusieurs

ordres de grandeur. Nous avons ainsi atteint des résistances de l'ordre de $10^8\Omega$ à plusieurs dizaines de volts, soit un courant de fuite de 100 nA. Toutefois, ces isolations n'étaient pas suffisantes pour assurer les rapport On/Off visés. De plus, les cathodes G1 se sont révélées assez sensibles aux claquages de surface sous polarisation ($|V_{bias}| > 30V$). Nous avons donc ajouté une couche de pSi pour améliorer la conductivité de la surface et augmenter la tension de claquage.

Pour ces cathodes G2 (bleu), aucune isolation n'existait avant réparation ($R_{substrat/grille} \approx 1$ kΩ après croissance). Pour moins de 10 défauts détectés et réparés, une isolation de 1 GΩ à 40 V était obtenue quasi systématiquement. Cependant, l'analyse par point chaud est limitée par la puissance dissipée dans le défaut (on peut détecter jusqu'à 1μW). De plus, le montage crée lui aussi un courant parasite. Par conséquent, il est difficile d'obtenir des courants de fuite inférieurs à 40 nA à 40-50 V. L'isolation individuelle de ces cathodes demande environ 1 h.

On pourra remarquer que pour les générations G1 et G2, quelques cathodes étaient plus ou moins isolées avant toute réparation. Au contraire, la génération G3 à réseau dense était systématiquement en court circuit (à 0 V) après croissance (plusieurs dizaines d'autres cathodes, non représentées ici, ont été crues mais avaient un nombre de défauts trop important pour être réparées raisonnablement). Au vu du plus grand nombre de motifs d'électrode dans le réseau, le nombre de réparations a explosé pour les G3. Il est nécessaire d'identifier et de réparer plusieurs centaines de défauts (>500) pour obtenir des isolations d'environ 1 GΩ à 40 V. La durée consacrée à l'isolation d'une seule de ces cathodes se compte en jours (environ 1 semaine pour 500 réparations).

En conséquences, l'apport de la méthode développée ici avec analyse de défaillance par thermographie IR associée à la destruction des défauts par laser, est incontestablement le point clé de la fabrication des cathodes à grille, sans lequel aucune caractérisation électrique ne serait possible. La sélectivité des destructions réparatrices permet d'atteindre un haut niveau d'isolation sans dégrader la cathode, de sorte qu'elle devient opérationnelle pour l'émission. Pourtant, cette technique montre ses limites lorsque le nombre de réparations devient trop important, en particulier parce que le temps de réalisation devient démesuré. Nous avons ainsi réussi à isoler la majorité des cathodes à réseau peu dense avec des isolations de plusieurs gigaohms pour quelques défauts, tandis que très peu de cathodes à réseau dense ont pu être isolées au prix d'un travail laborieux.

Tenue en tension des structures couronnes

Lorsque les cathodes sont isolées, les cathodes devront résister à des sollicitations en tension. On cherche à savoir quelle tension maximale elles peuvent supporter avant de claquer. Comme il a été mentionné au Chapitre 2, la structure de micro-vias met en jeu deux types d'isolation : une isolation volumique entre la grille en face avant et le substrat en face arrière séparée par la silice ; et une isolation surfacique entre la grille et l'électrode de contrôle en face avant isolées par du vide (gravure).

Pour tester la tenue en tension volumique de nos substrats, nous avons polarisé des substrats pleine couche Si/SiO_2 (1 μm)/pSi sans vias (Figure 3.48). Afin d'être le moins dépendant possible des contraintes apportées par les procédés de fabrication (température, plasma), les substrats ont d'abord subi les procédés de croissance et de recuit thermique. Les échantillons testés ont ensuite tenu sans dégradation une polarisation de 400 V (±200V appliqués sur la face avant/arrière). L'isolation volumique ne semble donc pas être la plus critique.

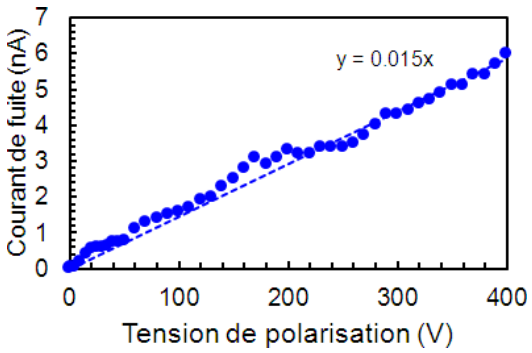


FIGURE 3.48: Mesure du courant de fuite avec la tension de polarisation les substrats Si/SiO_2/pSi.

Pour les isolations surfaciques, la tension de claquage devrait être plus sensible et devrait dépendre de la géométrie du motif d'isolation (largeur d'isolation Λ, taille de l'électrode R, présence d'angle, présence de protrusions due à la gravure). Nous avons donc testé différentes tailles de motifs circulaires d'électrode (variation de R et de Λ) sur des substrats à micro-vias, ayant vu le process complet d'une cathode (du dépôt TiN/Ni jusqu'au recuit thermique). Chaque motif, au pas de 100 μm, a été observé par MEB avant le test en tension (Figure 3.49).

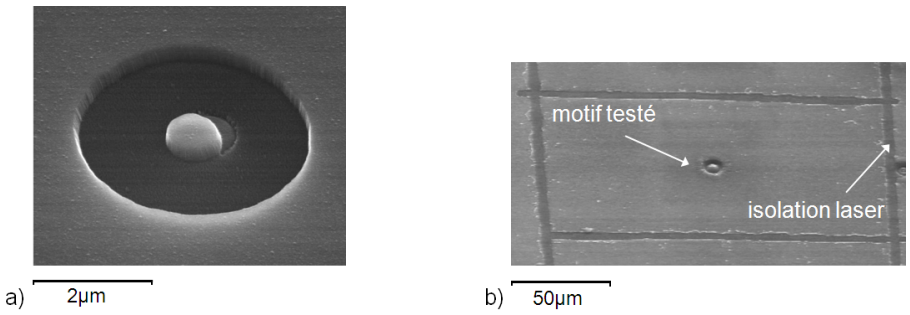


FIGURE 3.49: Image MEB a) d'une structure circulaire testée en tension et b) de l'isolation du motif au laser.

Chacun est isolé post-croissance par laser au centre d'un carré de 50x100μm^2. La polarisation se fait en appliquant une tension entre la face arrière de l'échantillon (connectée à l'électrode de contrôle par via) et la surface de grille isolée. Pour chaque motif, la tension est montée jusqu'à observer le claquage par destruction de la structure. On se

limite à une tension de 200 V. Les résultats sont présentés Figure 3.50 en prenant en compte le rayon de l'électrode R, la largeur de l'isolation Λ, le rapport Λ/R, ou le rayon extérieur $R + \Lambda$.

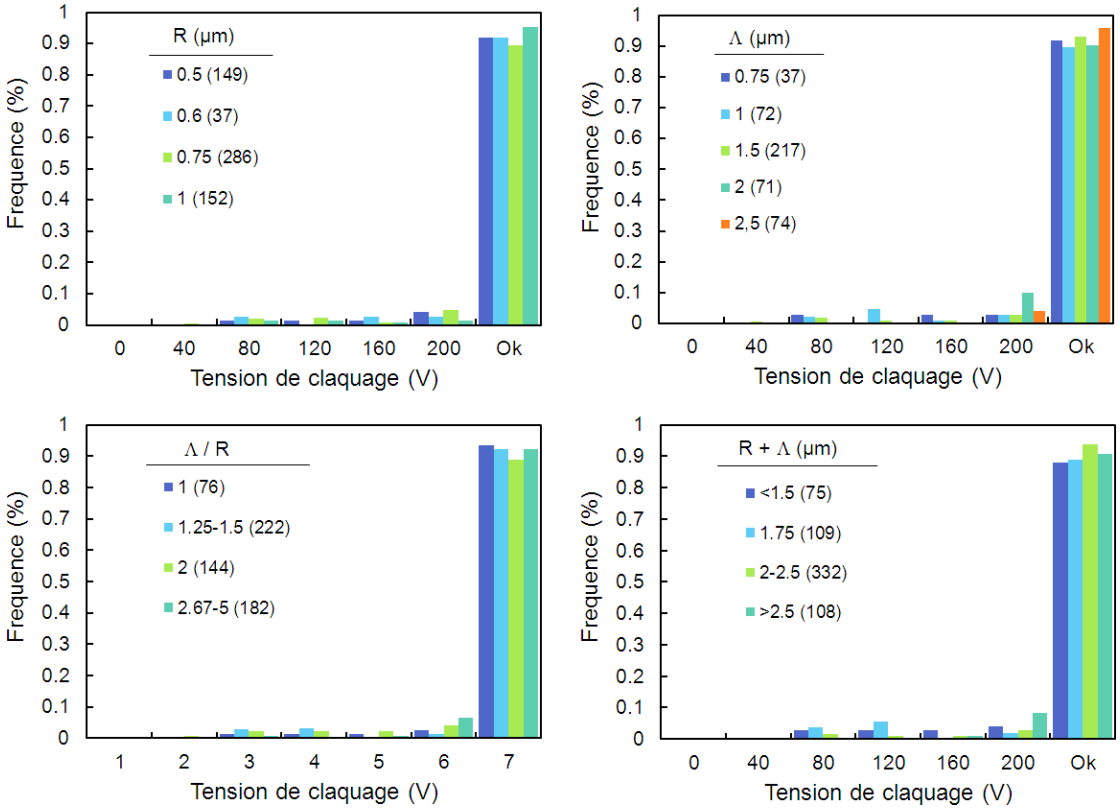


FIGURE 3.50: Tenue en tension selon la largeur de l'isolation Λ de l'électrode. Le chiffre entre parenthèse dans la légende indique le nombre de motifs testés.

Sur les 600 motifs testés, quelle que soit leur géométrie, aucun claquage n'est observé avant 40 V. De 41 à 200 V, moins de 10% des motifs ont claqué. Autrement dit, même pour des tailles caractéristiques R ou $\Lambda < 1\mu$m, la structure d'électrode circulaire sur son via est capable de supporter 200 V dans 90 % des cas. De plus, on remarquera étonnamment qu'aucune corrélation ne peut être faite entre la tension de claquage et les dimensions de l'électrode. D'après ces résultats, diminuer la taille des électrodes ne serait donc pas critique vis à vis de la tenue en tension des structures.

Néanmoins, il faut rester prudent. En effet, ces résultats on été obtenus sur des motifs individuels sans nanotubes. Les réseaux entiers testés sur des cathodes effectives ont quant à eux montré un comportement en polarisation très différent, avec l'apparition de claquage dès 50 V pour des motifs plus grands ($R = 3\mu$m, $\Lambda = 3\mu$m). Pour expliquer ces différences de comportement, on peut suspecter un effet de proximité des vias puisque ceux-ci sont espacés d'au maximum 20 μm sur les réseaux peu denses (et de 8 μm sur les réseaux denses). L'effet collectif peut être dû à la densité de vias (distance entre vias), à la largeur de grille entre motifs (bord à bord), à un phénomène de propagation

(destruction d'une zone entière ou des plus proches voisins) ou encore au nombre de vias (effet statistique).

3.5 Principaux résultats de fabrication et de croissance

Dans ce chapitre, nous avons exposé la méthode de fabrication des cathodes à grille à nanotubes de carbone, depuis les substrats à micro-vias fabriqués au LETI jusqu'à l'isolation des cathodes une fois qu'elles ont été crues.

L'étape de croissance PECVD est complexe. Bien que le mécanisme Vapeur-Solide-Solide semble le plus approprié dans le cas de la PECVD avec un catalyseur métallique, toutes ses subtilités ne sont pas encore comprises. On retiendra que le couple barrière de diffusion/catalyseur est déterminant pour l'étape de démouillage, elle-même décisive sur le type de mécanisme de croissance (par la base ou la tête). Dans les étapes de nucléation et de croissance, la nature du catalyseur influence la géométrie du nanotube (structure en arête de poisson pour Ni, structure tubulaire pour Fe). De plus, l'influence des paramètres de croissance PECVD a été étudié, en particulier sur la vitesse de croissance des tubes et sur leur alignement. Ces connaissances nous ont permis de mettre au point de nouvelles recettes de croissance spécifiques aux cathodes à grille. En particulier, les conditions de démouillage ont beaucoup évolué au cours de ce travail pour s'adapter à la surface TiN. Nous avons ainsi obtenu des croissances satisfaisantes en termes de morphologie des tubes et du nombre de défauts (taux de croissance "cheveux"). Néanmoins, des améliorations peuvent encore être apportées, en particulier sur la croissance des nanotubes individuels.

Face au problème majeur des défauts d'isolation des cathodes à grille, nous avons mis en place un protocole d'analyse systématique de défaillance, par thermographie IR suivie d'une étape d'ablation laser. D'autres voies d'analyse ont été explorées, qui ont permis dans leur ensemble, d'identifier l'origine de certains défauts, et par suite, de traiter le problème à sa source (gravure, parasites).

En bref, les cathodes à grille modélisées dans le Chapitre 2 ont été fabriquées, puis préparées de sorte à avoir toutes les propriétés requises à leur bon fonctionnement. Elles sont désormais prêtes à être testées en émission.

Chapitre 4

Caractérisation en émission de champ des cathodes à grille à micro-vias

Dans ce chapitre, nous présentons la caractérisation en émission de champ des cathodes à grille, une fois crues et isolées. Les caractérisations ont été menées à la fois pour des nanotubes individuels et sur des cathodes entières, en régime standard et en modulation. Outre les performances en niveau de courant, la stabilité de l'émission a été évaluée. Nous démontrerons que la structure des cathodes à grille permet la régulation en courant, mode qui améliore nettement la stabilité des cathodes. Lors de ce travail, certaines limitations de fonctionnement sont apparues. Nous les présenterons, ainsi que les solutions proposées pour les pallier. En dépit des limitations soulevées, nous présenterons les résultats d'intégration en tube RX des cathodes à grille.

4.1 Principe d'une mesure en émission de champ

Les mesures d'émission de champ nécessitent un montage électrique sous vide, comportant au moins deux électrodes, dont l'une est la cathode et l'autre l'anode. Une tension est appliquée entre les deux électrodes et on mesure le courant émis par la cathode et/ou le courant collecté par l'anode. La mesure de ce courant selon la tension appliquée forme ce que l'on appelle une caractéristique courant-tension (I-V), qui résume quasiment à elle seule les propriétés d'émission de champ de la cathode.

4.1.1 Introduction aux bancs de caractérisation d'émission de champ

Le montage le plus simple en émission de champ est une enceinte sous vide contenant deux électrodes mises sous tension. Il est nécessaire de travailler sous vide pour plusieurs raisons :

– augmenter le libre parcours moyen des électrons de sorte à s'assurer qu'ils arrivent jusqu'à l'anode (environ 100 nm à 1 bar, 0,1 mm à 1 mbar, 1 km à 10^{-9} mbar) ;

– augmenter la tension de claquage : d'après la loi de Paschen (Eq. (4.1)), le champ électrique de claquage (aussi appelé champ disruptif), à partir duquel un arc électrique peut se former dans un gaz, dépend de sa pression P et de la distance inter-électrode H (les constantes B et C sont mesurées expérimentalement et dépendent de la nature du gaz et des électrodes). Un meilleur vide permet une tension de claquage $V_{claquage}$ plus importante ;

$$V_{claquage} = \frac{B.PH}{C + \ln(PH)} \tag{4.1}$$

– diminuer la quantité d'adsorbats : toute molécule présente dans l'enceinte est susceptible d'affecter le comportement d'émission. Les adsorbats viennent adhérer à l'apex des nanotubes, modifiant ainsi leur travail de sortie par exemple, ou jouant le rôle d'antenne locale (dipôle). Ils constituent une des sources principales des instabilités du courant émis.

Afin de s'assurer de la tenue en tension du dispositif, et de collecter un courant le plus stable possible, il est donc préférable de travailler à très faible pression. En laboratoire, les enceintes de caractérisation ont généralement une pression P$< 5 \times 10^{-10}$ mbar, alors qu'en situation réelle, en tube RX, la pression ne descend pas en-dessous des 10^{-7} mbar. Cette différence constitue d'ores et déjà un avertissement concernant les possibles différences de performances en laboratoire et en tube RX.

Par ailleurs, dans les tubes RX, l'anode et la cathode sont des électrodes planes. Mais il existe aussi des montages de type pointe-plan, où l'anode est une pointe venant sonder la cathode plane (voir le SAFEM 4.2.1), ou des configurations pointe-pointe lors de caractérisations in-situ dans un microscope électronique par exemple (Figure 4.1). Quel que soit le montage, une tension V_{app} est appliquée entre l'anode et la cathode, et un courant I est mesuré sur au moins l'une des deux électrodes.

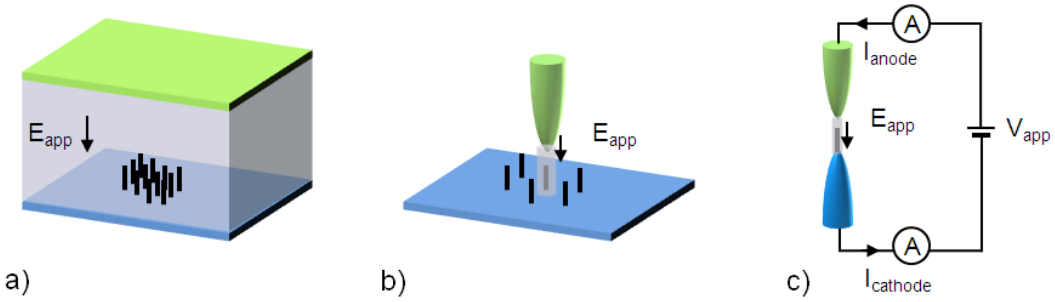


FIGURE 4.1: Schéma des différentes configurations de mesure d'émission de champ : a) montage plan-plan, b) pointe-plan, c) pointe-pointe. La zone soumise au champ électrique appliqué E_{app} (zone grisée) n'a pas la même taille selon le type de montage et ne permet donc pas le même type de caractérisation : collective (a), mesure individuelle de plusieurs émetteurs (b) et d'un unique émetteur (c).

Cependant, pour pouvoir comparer les résultats d'émission d'un montage à l'autre, il est indispensable de parler en termes de champ électrique appliqué et non de potentiel. Le champ électrique à l'apex E_{apex} est en effet la seule variable apparaissant dans la loi de Fowler-Nordheim (Eq. (1.3)). Qu'importe le montage diode, il est toujours possible de se ramener à ce champ comme le produit d'un facteur d'amplification β et d'un champ macroscopique appliqué E_{app}, équivalent à un champ macroscopique plan-plan : $E_{apex} = \beta E_{app}$.

Dans le cas plan-plan, on a simplement $E_{app} = V_{app}/H$. Dans le cas d'une géométrie plus complexe, le champ généré par les électrodes peut s'écrire comme $\overrightarrow{E}_{app} = -\overrightarrow{grad}(\gamma V_{app})$. Le paramètre géométrique γ doit être calculé pour chaque configuration spécifique. On peut alors tracer de manière universelle, la courbe I-E_{app}.

4.1.2 Traitement des courbes I-V

La courbe d'émission I-V_{app} ou I-E_{app} est l'essence même de la cathode, en ce sens qu'elle contient à elle seule toutes ses propriétés physiques d'émission :

- d'un point de vue macroscopique : son courant maximum I_{max} et sa courbe de fonctionnement ;
- d'un point de vue microscopique : son travail de sortie Φ, son facteur d'amplification β et son aire émissive $\mathcal{A}$.

Les données macroscopiques se lisent directement sur la courbe d'émission. Pour les autres paramètres, il est possible de les extraire en transformant la courbe dans le repère dit de Fowler-Nordheim : $\ln(I/V^2) = f(1/V)$. La courbe d'émission en coordonnées FN a alors pour équation :

$$\ln\left(\frac{I}{V_{app}^2}\right) = \ln\left(\frac{\mathcal{A} a_{FN} \beta}{H^2}\right) - \frac{b_{FN} H}{\beta} \frac{1}{V_{app}} \tag{4.2}$$

La pente de cette droite donne le facteur d'amplification de l'émetteur (ou de la cathode) sous réserve de connaître le travail de sortie Φ dont dépend le coefficient b_{FN} (Eq. (1.4)). On rappelle que le travail de sortie des nanotubes multiparois est estimé entre 4,5-4,9 eV [65]. Par suite, l'ordonnée à l'origine donne accès à l'aire émissive $\mathcal{A}$, quoique cette information ne soit pas directement exploitable en pratique [135].

Bien que très utilisée avec les cathodes standards pour comparer leurs performances *via* le facteur d'amplification β, cette mise en forme des courbes n'est plus aussi pertinente dans le cas des cathodes à grille. En effet, dès lors que la modulation est introduite, l'expression en coordonnées FN n'est plus aussi simple et β dépend de V_{bias}. Les résultats d'émission obtenus seront donc présentés sous la forme de courbes I-V ou I-E dans la mesure du possible.

4.2 Mesure individuelle d'émetteurs

Les propriétés d'émission de champ d'un unique émetteur peuvent être caractérisées dans chacun des montages évoqués précédemment, mais de manière plus ou moins appropriée :

- dans un montage plan-plan (Figure 4.1.a) : la zone émissive ne doit comporter que l'émetteur d'intérêt. Aucun parasite ne doit exister sur l'ensemble de la surface exposée au champ électrique de l'anode sous peine de participer et donc de perturber le courant d'émission ;
- dans un montage pointe-pointe (Figure 4.1.c) : un unique nanotube est monté sur une micro-pointe (en W, Ni, Au). Une autre pointe en regard, l'anode, le sonde grâce à l'utilisation de micro-manipulateurs dans un MEB par exemple. Cette technique nécessite la croissance d'un nanotube sur une pointe, in-situ [136] ou en réacteur [64], ou son dépôt post-croissance [27, 127, 137]. Bien que très répandu, le montage pointe-pointe n'est pas adapté à la caractérisation non destructive d'une cathode entière ;
- dans un montage plan-pointe (Figure 4.1.b) : une micro-pointe au potentiel d'anode exerce un champ électrique local au niveau d'un unique émetteur au sein d'une cathode entière [138].

Cette dernière configuration est celle utilisée dans le SAFEM ou *Scanning Anode Field Emission Microscope*, pour caractériser individuellement chacun des émetteurs d'une cathode sans la dégrader en transférant les nanotubes du substrat vers une pointe par exemple. Il s'agit donc d'une méthode de caractérisation individuelle des émetteurs, mais avec l'avantage statistique et pratique de pouvoir mesurer efficacement et facilement un grand nombre d'entre eux.

4.2.1 Présentation du SAFEM

Le SAFEM est un instrument de caractérisation individuelle des propriétés d'émission de champ d'un émetteur. L'anode est une micro-pointe (de rayon 1 μm) polarisée à la haute tension et motorisée dans les trois directions XYZ. Elle peut balayer une cathode entière (déplacement latéral à une précision de 250 nm) et s'approcher à quelques nm de l'apex des nanotubes (déplacement vertical à une précision de 100 nm). Lorsque ces derniers sont suffisamment éloignés les uns des autres, l'anode peut se rapprocher d'un émetteur en particulier (nanotube individuel ou fagot de nanotubes). La faible distance pointe-apex permet de générer un champ intense, localisé seulement au-dessus de l'émetteur sondé, de sorte que seul celui-ci émettra des électrons.

En face de l'anode, la cathode est maintenue dans un porte-échantillon spécialement conçu pour éviter les dérives latérales de la puce et la dilatation thermique (qui affecterait la distance pointe-apex). La cathode est encastrée dans un macor isolant mais repose sur un plan en inox, par lequel est polarisé le substrat. Le porte-échantillon dispose

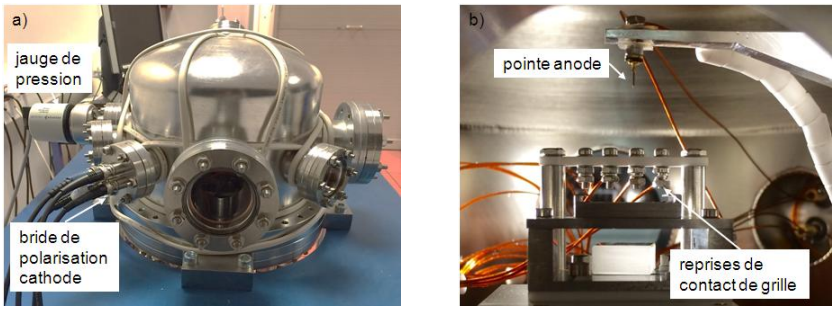


FIGURE 4.2: Photos du SAFEM : a) extérieur, b) intérieur.

de quatre ressorts plats assurant le contact électrique indépendamment sur les quatre contacts en surface d'une cathode à grille.

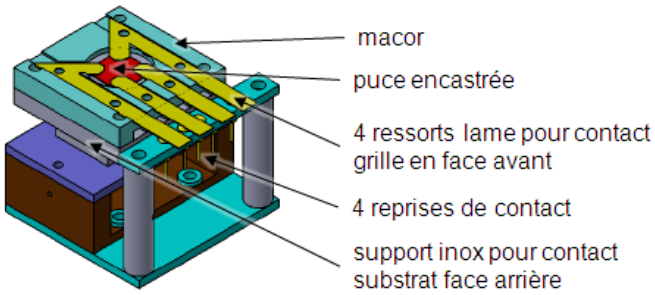


FIGURE 4.3: Schéma du porte-échantillon conçu pour les cathodes à grille.

Les deux électrodes, cathode et anode, sont placées dans une enceinte sous ultra-vide ($\approx 5 \times 10^{-9}$ mbar). La pointe SAFEM est contrôlée par un sourcemètre Keithley 748 qui peut appliquer une tension entre 0 et 1100 V et mesurer un courant de 1 pA à 1 A. La cathode est polarisée par un Keithley 2636 avec une mesure de courant précise à 1 pA.

La mesure d'émission de champ en SAFEM se déroule en 3 étapes [115] :

1. La localisation XY des émetteurs : une cartographie en tension de la puce est effectuée à courant constant, durant laquelle la pointe SAFEM balaie l'échantillon à une hauteur fixée. Les variations de la tension d'anode V_{SAFEM} traduisent les variations des propriétés d'émission de champ de la surface. A l'approche d'un émetteur, la tension V_{SAFEM} à appliquer pour collecter le courant demandé (11 nA) diminue. Ainsi, les minima de tension correspondent aux émetteurs (couleur rouge, Figure 4.4.a).

2. L'approche de la pointe : une fois les émetteurs localisés, la pointe est descendue en Z à courant constant au-dessus d'un émetteur. En théorie, sa tension atteindra 0 V lorsqu'elle atteindra l'apex du nanotube. En pratique on considère que 90 V correspondent à une distance pointe-apex de 10 nm (Figure 4.4.b). La pointe est ensuite remontée d'une distance définie par l'utilisateur. Grâce à l'approche,

l'utilisateur connaît la hauteur du tube h et la distance pointe-apex d, deux paramètres nécessaires pour calculer le champ à l'apex de l'émetteur généré par la pointe SAFEM.

3. La mesure : les propriétés d'émission sont mesurées, soit par des caractéristiques I-V (Figure 4.4.c), soit par des mesures de stabilité à tension ou courant constant.

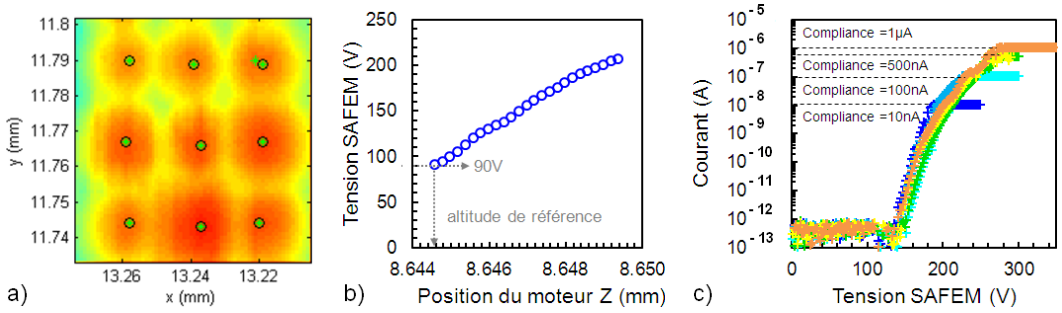


FIGURE 4.4: Etapes de la caractérisation d'émetteurs par SAFEM : a) carte de tension lors d'un balayage XY sur la même zone de CNTs à courant constant de 11 nA. Les émetteurs sont repérés par les minima de tension (points verts) ; b) approche de la pointe en Z à courant constant 11 nA ; c) mesures I-V à différentes compliances en courant. La ligne pointillée repère une ligne particulière de CNTs (dont la position a évolué au cours de l'expérience).

Ces trois étapes permettent d'aboutir à l'exploitation des caractéristiques en tension. Cependant, pour être exploitées en termes de champ électrique, il est nécessaire de déterminer le facteur d'amplification de la pointe SAFEM.

4.2.2 Détermination des paramètres SAFEM

Comme il a été mentionné, le SAFEM est une configuration pointe-plan, il est donc nécessaire de déterminer son facteur géométrique γ_{tip} pour déterminer le champ de potentiel généré. On reprend l'approche perturbative détaillée au Chapitre 2, avec r_{apex} le rayon de l'apex du nanotube au potentiel V_{CNT}, V_{tip} le potentiel de la pointe SAFEM, V_{bias} le potentiel de l'électrode de contrôle de facteur géométrique γ_{circ}. D'après les équations (2.4) et (2.5), le champ à l'apex E_{apex} du nanotube d'une cathode à grille s'écrit comme

$$E_{apex} = -\frac{0.7}{r_{apex}}\left(V_{tip}\gamma_{tip} + V_{bias}\gamma_{circ} - V_{CNT}\right) \tag{4.3}$$

La pointe est considérée ici comme un hyperboloïde de révolution autour de l'axe Z. Le bout de la pointe de rayon R_{tip} est placé à une distance H du plan de la cathode. Pour une telle géométrie, la fonction γ_{tip} s'écrit comme Eq. (4.4) (adaptée de Lekner [116])

$$\gamma_{tip}(z, H, R_{tip}) = \ln\left(\frac{1+\frac{z|\cos(\alpha)|}{H}}{1-\frac{z|\cos(\alpha)|}{H}}\right)\ln\left(\frac{1+|\cos(\alpha)|}{1-|\cos(\alpha)|}\right)^{-1} \tag{4.4}$$

où $\alpha = \arctan\left(\sqrt{R_{tip}/H}\right)$.

La figure 4.5 présente l'évolution du facteur d'amplification géométrique de la pointe γ_{tip} avec la distance pointe-nanotube pour différentes hauteurs de nanotube et une pointe de rayon typique R_{tip}=1μm. Pour de grandes distances ($d > 2\mu$m), la simulation correspond parfaitement au modèle pour toutes les tailles de nanotubes de 1 à 7 μm. Au contraire, pour les courtes distances ($d < 1\mu$m), le modèle s'éloigne des simulations, notamment pour les nanotubes courts (h=1μm). L'apparition de cette erreur signifie que le modèle de sphère perturbative n'est plus applicable lorsque la pointe se rapproche trop de l'apex du tube. En effet, la condition de perturbation du système implique la condition $R_{tip} \ll d$. En pratique, même s'il est possible de s'approcher à une centaine de nanomètre de l'apex du nanotube, il sera préférable de se placer à une distance plus importante de l'ordre de 1 à 4 μm pour pouvoir calculer le facteur d'amplification de la pointe avec exactitude.

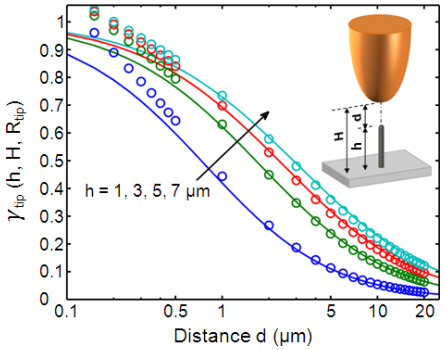


FIGURE 4.5: Evolution du facteur géométrique de la pointe SAFEM avec la distance pointe-apex d : comparaison entre le modèle analytique (ligne continue) et les simulations (cercles) pour plusieurs hauteurs h de nanotube, et un rayon de pointe R_{tip}=1μm.

La valeur de γ_{tip} dépend donc des paramètres du montage (R_{tip}) et des conditions d'utilisation (d et h). En supposant que la pointe ne s'affine pas pendant l'émission, son rayon peut être déterminé une seule fois pour toute la durée de l'expérience (par une mesure au MEB avant montage par exemple). La distance pointe-apex est fixée par l'utilisateur lors de l'approche. En revanche, la hauteur de l'émetteur change à chaque nouvel émetteur caractérisé et il faut donc réactualiser la valeur de γ_{tip} à chaque nouvelle caractérisation. En pratique, pour évaluer ces trois paramètres, on se référera à la méthode décrite en détails par Andrianiazy [111, 115].

4.2.3 Propriétés d'émission intrinsèques au nanotube

On caractérise les émetteurs d'une cathode à grille à réseau peu dense, constituée de nanotubes individuels au pas de 20 μm. Les premières mesures sont effectuées sans polariser la cathode ($V_{substrat}$=0V et V_{grille}=0V). On sollicite le nanotube petit à petit pour ne pas risquer de le claquer. Par analogie avec un métal, la présence de défauts engendre une fragilité de la structure cristalline du nanotube. Des défauts existent tout le long du corps du nanotube et de son apex. En sollicitant brutalement le nanotube, ces défauts n'ont pas le temps d'évoluer et peuvent conduire à la destruction de l'émetteur

(surchauffe explosive). En procédant par cyclage progressif, on autorise une certaine "plasticité", et la structure peut se déformer pour repousser sa limite de rupture. On peut par exemple imaginer une réadaptation de la structure cristalline au niveau d'un défaut, l'évacuation d'une impureté dans le nanotube ou le nettoyage de molécules adsorbées à son apex, sous l'effet de la température et/ou des contraintes électriques. On considère que 10 nA est un niveau de courant raisonnable pour commencer l'émission sans contrainte. Après plusieurs cycles d'émission bridée au même niveau de courant, la compliance [1] est progressivement augmentée vers 100 nA, 1 μA, 10 μA puis 100 μA (Figure 4.4.c).

En appliquant cette méthode de conditionnement de l'émetteur, nous avons réussi à obtenir un courant d'émission maximal de 100 μA sur un fagot de nanotubes (Figure 4.6.a). Peu d'émetteurs ont été caractérisés par cette méthode, mais les performances

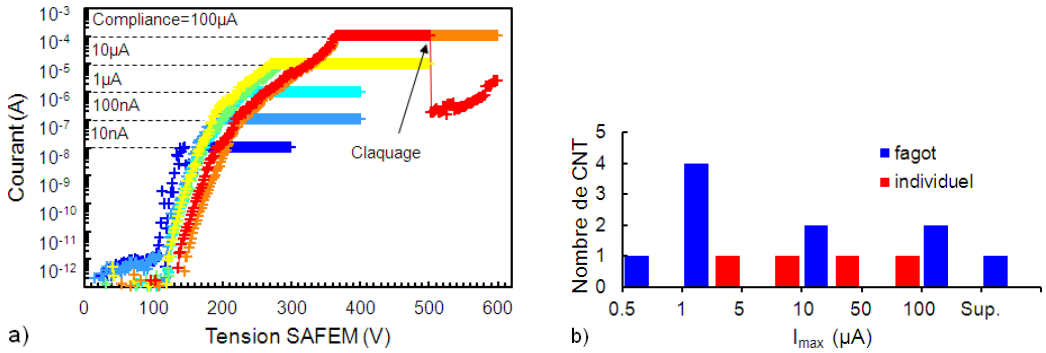


FIGURE 4.6: Caractéristique I_{max} de plusieurs émetteurs : a) cycles I-V sur un émetteur jusqu'au claquage à 100 μA ; b) histogramme des I_{max} obtenus sur 14 émetteurs.

obtenues correspondent aux études antérieures, avec des courants maximaux atteints avant claquage I_{max} entre 1 et 100 μA (Figure 4.6.b). Andrianiazy avait obtenu un courant I_{max} moyen de 20 μA sur 100 nanotubes individuels, avec une valeur maximale atteinte de 35 μA. Sur les 14 émetteurs caractérisés ici (10 fagots de nanotubes et 4 individuels), nous obtenons également un courant maximal moyen de 20 μA avec une valeur maximale de 100 μA. Cette caractéristique indiquerait une bonne qualité des nanotubes crus dans ce travail.

Le SAFEM permet également de faire des mesures d'émission dans le temps, en se plaçant à tension ou courant constant et en regardant respectivement le courant ou la tension évoluer. On met ici le nanotube à tension constante et on mesure les fluctuations du courant émis (Figure 4.7). La tension de travail était fixée pour travailler à 1 μA mais le courant chute brutalement dès les premières secondes autour d'une valeur moyenne de

1. La compliance, fixée par l'utilisateur, correspond à la valeur maximale que le multimètre peut mesurer sans changer sa consigne. Lorsque la mesure (de courant, de tension par exemple) dépasse cette valeur, le sourcemètre adapte sa consigne (respectivement de tension ou de courant) pour que la mesure ne dépasse pas la compliance. Fixer une compliance en courant lors d'une caractérisation I-V signifie que si le courant atteint la compliance lors de la montée de tension, la valeur de la tension délivrée n'augmentera pas sur le reste de la rampe croissante.

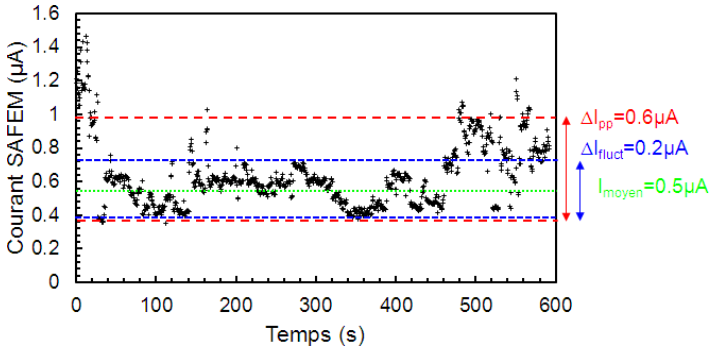


FIGURE 4.7: Evolution temporelle du courant à tension constante.

0,5 μA. Au cours des 10 min d'émission, le courant fluctue à $\pm$0,1μA avec des variations pic à pic de 0,6 μA. Malgré la courte durée d'émission, on se rend compte ici de l'instabilité intrinsèque des émetteurs, avec une fluctuation relative de courant d'environ 20%. A l'échelle d'un nanotube, ces fluctuations peuvent paraître importantes, mais de par leur nature aléatoire, elles ne se cumulent pas avec le nombre d'émetteurs. La stabilité intrinsèque d'une cathode devrait donc s'approcher de celle d'un émetteur unique, voire elle devrait diminuer avec le nombre d'émetteurs (par un effet de moyennage).

4.2.4 Modulation de l'émission d'un nanotube

Nous testons désormais les propriétés de modulation de la structure de grille en polarisant les électrodes de la cathode (V_{grille}=0V et $V_{substrat}$=V_{bias}). Cette étape peut se faire dès la localisation des émetteurs sur la puce lors du balayage à courant constant en XY. Ainsi, nous effectuons une cartographie de tension de la pointe SAFEM pour plusieurs tensions de polarisation (Figure 4.8).

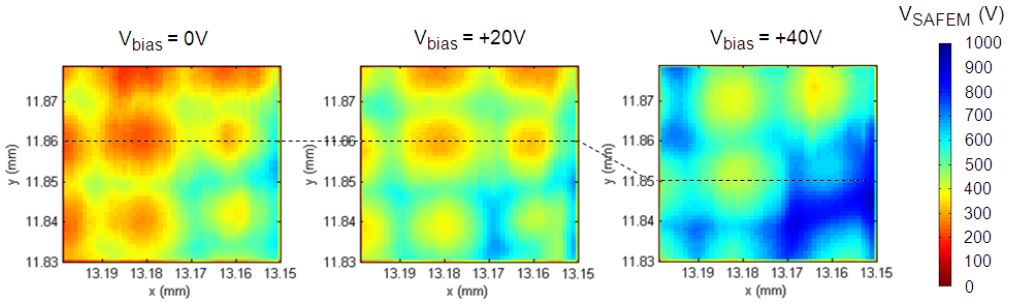


FIGURE 4.8: Cartographies de la tension SAFEM lors d'un balayage XY à courant constant pour plusieurs polarisations.

Au-dessus d'un émetteur, la tension de la pointe SAFEM diminue par rapport au reste de la surface (l'émetteur étant plus près de la pointe, la tension à appliquer pour obtenir le champ permettant de délivrer la consigne de 11 nA est plus faible, couleur rouge sur la cartographie). En polarisant la cathode en écrantage ($V_{bias} > 0V$), le champ à l'apex

de l'émetteur est plus faible que sans polarisation. Il faut donc appliquer une tension SAFEM plus forte pour obtenir le même courant. Ainsi polariser la cathode en positif, c'est-à-dire écranter l'émission, a pour effet de dissimuler les émetteurs lors du balayage XY à courant constant : la surface s'uniformise dans le bleu. A l'opposé, il peut être utile de polariser la cathode en amplification pour faire ressortir d'autant plus les émetteurs et mieux repérer le réseau (accentuation du contraste de couleur : rouge localisé au niveau des émetteurs et bleu ailleurs).

Les émetteurs localisés, et conditionnés par les cycles I-V progressifs sans polarisation, sont soumis à d'autres I-V mais à différentes tensions de polarisation de -40 V à +40 V (Figure 4.9.a). Le courant est limité en compliance à 10 μA.

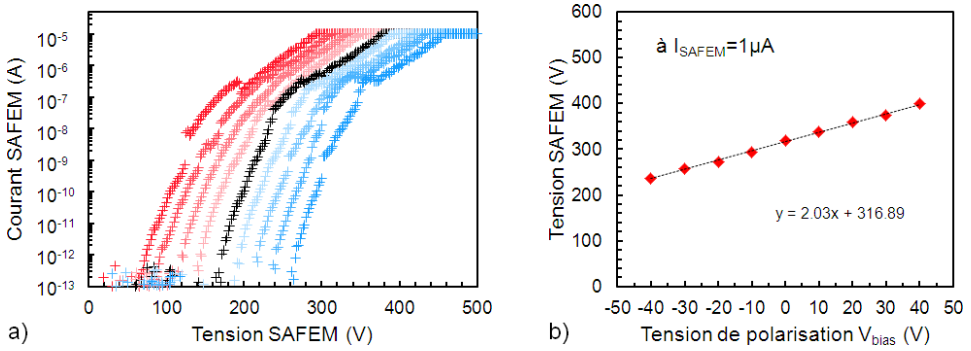


FIGURE 4.9: a) Caractéristiques I-V d'un fagot de nanotubes à grille (R=3μm, Λ=3μm) par SAFEM pour $-40V < V_{bias} < +40V$. b) Tension de SAFEM pour atteindre un courant d'émission de 1 μA en fonction de la tension de polarisation.

Ces résultats constituent la première démonstration expérimentale de la modulation de courant d'un nanotube individuel avec une cathode à grille. Ils affichent d'ores et déjà un rapport On/Off de 500 000 à 10 μA en appliquant seulement $\pm$40V.

Selon des considérations "horizontales" : les courbes courant-tension d'anode sont décalées selon la polarisation appliquée sur la cathode, entre la grille et le substrat. On vérifie que le décalage de tension SAFEM induit avec la polarisation est bien linéaire avec V_{bias} (Figure 4.9.b), avec une pente qui dépend des facteurs géométriques de la pointe SAFEM γ_{tip} et de la cathode à grille γ_{circ}. En moyenne, on observe un déplacement des courbes I-V en tension SAFEM appliquée de 20 V pour 10 V de polarisation.

$$\Delta V_{tip} = \Delta V_{bias} \frac{1 - \gamma_{circ}}{\gamma_{tip}} \tag{4.5}$$

Cependant, pour aller plus loin dans la validation du modèle il est nécessaire de connaître le facteur géométrique de la pointe en travaillant à différentes distances. Ces conditions supplémentaires n'ont pas pu être réalisées à l'heure où ces lignes sont écrites. Pourtant, il reste possible de comparer le modèle au premier ordre pour différentes tailles caractéristiques de cathodes à grille testées. En effet, l'étape d'approche de l'émetteur avant

de commencer les *I-V* permet de se placer à une distance de l'apex connue (d=4μm). De plus, la hauteur des nanotubes caractérisés par SAFEM a été préalablement mesurée par des observations MEB. Il ne reste donc que le rayon de la pointe comme inconnue. Pour deux des émetteurs étudiés (appelés CNT 1 et 2), de caractéristiques géométriques (h_1=8,4μm, R_1=3μm, Λ_1=3μm) et (h_2=4,3μm, R_2=1μm, Λ_2=3μm) nous avons tracé l'évolution du facteur géométrique de la pointe selon son rayon R_{tip} (Figure 4.10).

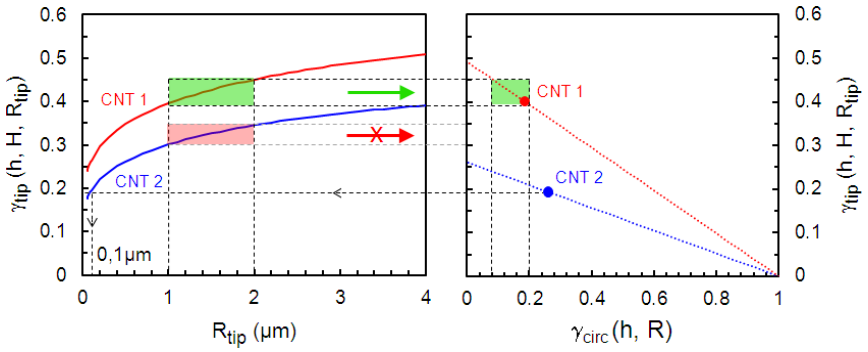


FIGURE 4.10: Facteur géométrique de la pointe SAFEM en fonction du rayon de pointe pour deux CNT mesurés. L'incertitude sur R_{tip} permet d'estimer une fenêtre de valeurs possibles du facteur géométrique de la cathode à micro-vias γ_{circ} correcte pour CNT 1 alors qu'il faut descendre à un rayon $R_{tip} = 0,1\mu m$ pour CNT 2.

On considère généralement, que les pointes fabriquées par attaque chimique [115] ont une géométrie assez reproductible avec un rayon compris entre 1 et 2 μm. Pour CNT 1, cette gamme de rayon permet d'obtenir un facteur géométrique γ_{circ} cohérent avec le modèle entre 0,086 et 0,20, pour une valeur théorique de 0,186 (Eq. (2.17)). En revanche, pour CNT 2, il faut descendre à un rayon de pointe de 100 nm pour s'approcher raisonnablement de la valeur prédite par le modèle γ_{circ}=0,26. Cette valeur de rayon, qui paraît faible au premier abord, reste envisageable si l'on considère la formation d'une protrusion (lors d'un claquage de la pointe par exemple). A défaut de valider de manière absolue le modèle développé, les résultats de modulation ne s'y opposent pas et entretiennent sa cohérence. La validation propre et complète du modèle se fera en mesure collective, pour laquelle il n'est pas nécessaire de caractériser l'anode.

La figure 4.9 présentait la modulation obtenue pour CNT 1, un fagot de nanotubes avec un rapport $\tilde{h_1}$=1,4. La figure 4.11 présente les résultats pour CNT 2, un nanotube individuel avec un rapport $\tilde{h_2}$=1,1. La modulation de CNT 2 est plus importante que pour CNT 1 avec, en horizontal, un décalage des *I-V* en tension de 38 V pour 10 V de polarisation, et en vertical, un nouveau record de modulation de courant de 10^6 en appliquant seulement 40 V. Ceci corroborerait le modèle d'un pouvoir de modulation plus important pour les plus faibles rapports $\tilde{h}$. Pour autant, il est difficile d'avancer cette affirmation au vu des remarques précédentes sur l'incertitude du facteur géométrique de la pointe SAFEM.

En outre, la modulation de cet émetteur révèle un nouveau comportement d'émission, avec une courbe *I-V* qui démarre pour un champ d'anode nul voire répulsif, dès lors

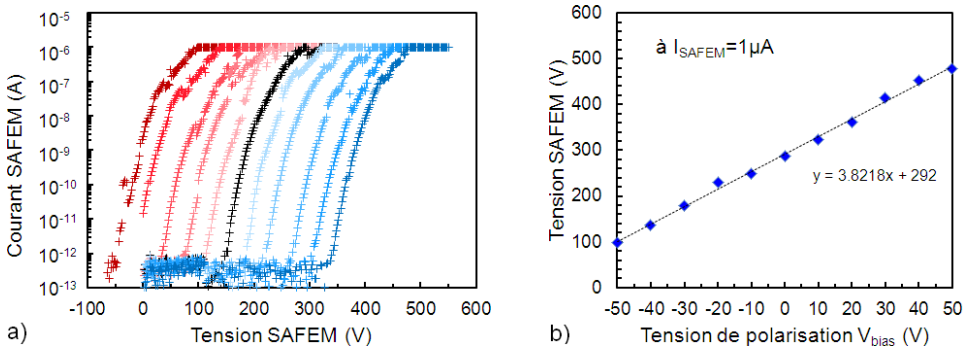


FIGURE 4.11: a) Caractéristiques I-V d'un nanotube individuel à grille (R=1μm, Λ=3μm) par SAFEM pour $-50V < V_{bias} < +50V$. b) Tension de SAFEM pour atteindre un courant d'émission de 1 μA en fonction de la tension de polarisation.

que la tension de polarisation est suffisamment négative (V_{bias} <-40V, régime d'amplification). Pour vérifier que cette émission peut effectivement s'apparenter à de l'émission sans champ extérieur, nous avons fait des simulations du champ électrique généré dans les deux configurations : avec une anode à 0 V et sans anode (Figure 4.12).

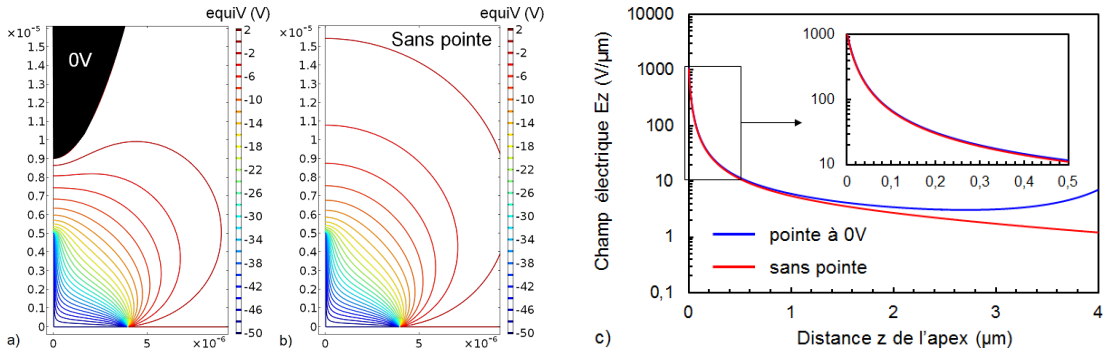


FIGURE 4.12: Simulation du champ électrique généré dans une configuration SAFEM avec une pointe à 0 V et sans pointe, en régime d'amplification V_{bias}=-50V : équipotentielles a) avec et b) sans pointe ; c) champ électrique sur l'axe z selon la distance à l'apex.

Il ressort qu'à cette distance du nanotube, la pointe n'a pas d'influence significative sur les lignes de champ à l'apex, et le champ électrique sur l'axe est identique jusqu'à une distance de 1 μm. On peut donc considérer que l'émission d'électrons observée avec l'anode à 0 V est équivalente à une émission sans anode.

Cette émission sans champ extérieur témoigne de l'efficacité du pouvoir de modulation du champ d'apex. Le champ extérieur (champ macroscopique) peut être utilisé dans le seul but de guider les électrons vers l'anode de collection. Grâce à cette structure de cathodes à grille surfacique, il devient évident que le champ d'extraction peut être décorrélé du champ d'accélération. Cette propriété est très intéressante dans les tubes RX par exemple, pour lesquels on souhaite pouvoir travailler avec le même courant

(même champ d'extraction) mais pour des énergies différentes (champs d'accélération différents).

En résumé, les premières mesures de caractérisation d'émetteurs individuels ont permis de démontrer le pouvoir de modulation des cathodes à grille, même si la validation exacte du modèle électrostatique reste encore à confirmer avec des mesures dans un montage plan-plan. Avec seulement 40 V de polarisation, nous avons obtenu des rapports On/Off de courant supérieur à 10^6 pour des courants de l'ordre de 1-10 μA. Il reste à voir si de tels niveaux de modulation pourront être obtenus à des niveaux de courant plus élevés sur des cathodes entières.

4.3 Mesure collective d'émetteurs

Après avoir caractérisé les propriétés d'un nanotube individuel, on s'intéresse ici à la caractérisation d'une cathode entière, de plusieurs centaines voire dizaines de milliers de nanotubes. Dans une population aussi nombreuse entre en jeu de la statistique, puisque tous les émetteurs ne sont pas identiques (voir 2.3.2). On ne peut pas simplement extrapoler le résultat d'un nanotube à une cathode entière. Nous avons donc caractérisé les cathodes en émission de champ, à l'aide d'un montage classique à anode plane.

4.3.1 Présentation du montage

L'émission de champ des cathodes se fait dans une enceinte sous ultra-vide ($< 5 \times 10^{-10}$ mbar), avec une anode plane en cuivre à une distance fixe, d'environ 240 μm mesurée optiquement à $\pm 10\mu$m. La cathode est encastrée dans un bloc macor isolant et polarisée par un ressort en face arrière. L'électrode de grille en face avant est connectée par un capot en cuivre à 4 contacts. Chacune des trois électrodes (anode, électrode de grille, électrode à nanotubes) est ainsi contrôlée électriquement indépendamment des autres.

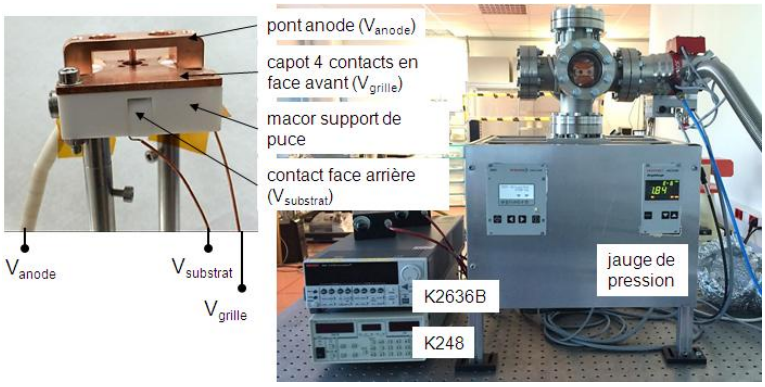


FIGURE 4.13: Photos de l'enceinte sous vide et du montage de caractérisation collective d'une cathode à grille par un capot 4 contacts (à gauche).

La haute tension d'anode est générée par un Keithley 248, dont la limite basse de mesure est de 1 μA. Les deux électrodes de la cathode sont pilotées au choix, en courant ou en tension, par un sourcemètre Keithley 2636 dont la résolution est au pA.

4.3.2 Caractérisation des cathodes sans polarisation

Dans un premier temps, la cathode est caractérisée en émission par des cycles *I-V* sans polarisation $V_{substrat}$=V_{grille}=0V. Les rampes de tension d'anode (aller-retour) sont progressivement augmentées jusqu'à ce que le courant total de la cathode atteigne un niveau de courant suffisamment important, d'environ 50 μA pour les réseaux peu denses à 400 nanotubes et 200 μA pour les réseaux denses à 27 000 nanotubes. Cette étape de conditionnement, déjà appliquée lors de la caractérisation individuelle des émetteurs (voir 4.2.3) est ici appliquée de manière collective pour les mêmes raisons (Figure 4.14).

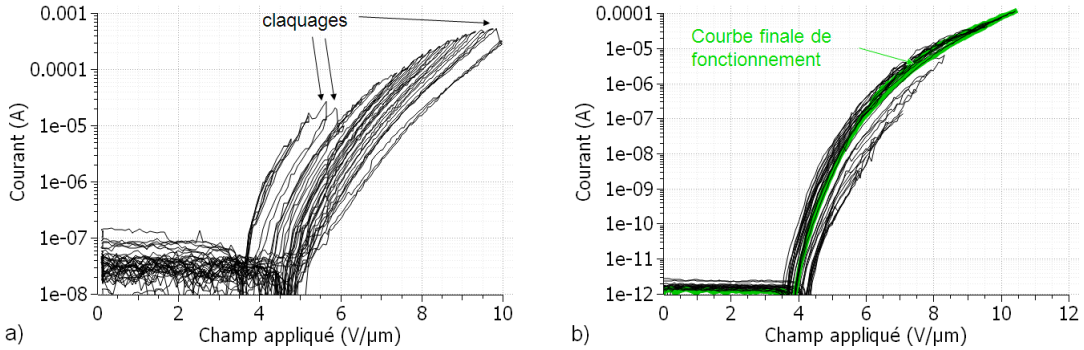


FIGURE 4.14: Courbes d'émission pendant le conditionnement d'une cathode à réseau a) dense et b) peu dense.

Pendant le conditionnement, de nombreux petits claquages (non destructifs) surviennent au cours de la montée en courant. Il est donc important de cycler les nanotubes à faible courant avant une utilisation effective à fort courant. Ainsi, seules des dégradations mineures des tubes sont observées (raccourcissement des tubes qui provoque un décalage des courbes vers les plus hauts champs par exemple), et non des destructions irréversibles de la cathode (désintégration des tubes, projection de matière venant du substrat, chemins de claquage). De plus, il peut être judicieux de travailler sans polarisation lors des premières émissions pour se concentrer sur la formation des nanotubes à l'émission de champ sans ajouter un stress supplémentaire sur la structure. Si ces claquages se produisaient dans une structure polarisée, le risque de dégradation de l'isolation de la cathode serait d'autant plus important. Le conditionnement s'arrête lorsque l'on a atteint le courant désiré et surtout, lorsque la cathode est stable, c'est-à-dire lorsque les courbes *I-V* sont reproductibles (courbes vertes Figure 4.14.b). On obtient alors la courbe de fonctionnement de la cathode.

Champ nominal

A partir de ces courbes, on peut par exemple comparer les cathodes en regardant leur champ nominal de fonctionnement à un courant donné selon leur longueur (Figure 4.15). Pour les 26 cathodes à réseau peu dense G1 et G2 (441 émetteurs), ayant vu le même procédé de croissance, on observe une hauteur moyenne entre 6 et 9 μm (les cathodes à $h_0 < 4\mu$m ont vu des temps de croissance plus courts). La majorité de ces cathodes a réussi à atteindre un courant de 100 μA. En revanche, la fenêtre de champ de fonctionnement induite par ce procédé de croissance est très large puisqu'elle s'étend de 8 à 14 V/μm (quand une application industrielle demande généralement un champ de fonctionnement dans une fenêtre de 1 ou 2 V/μm). La reproductibilité du procédé reste donc à améliorer en termes de performances d'émission. Rappelons ici que ces résultats ont été obtenus pour des émetteurs de type fagots de nanotubes, pour lesquels la géométrie est moins contrôlée et l'émission n'est pas optimale due au phénomène d'écrantage entre émetteurs d'un même fagot par exemple. Néanmoins, ces résultats font tout de même apparaître une tendance linéaire du champ de fonctionnement avec la hauteur des émetteurs, comme le suggérait le modèle de facteur d'amplification β_0 d'un émetteur.

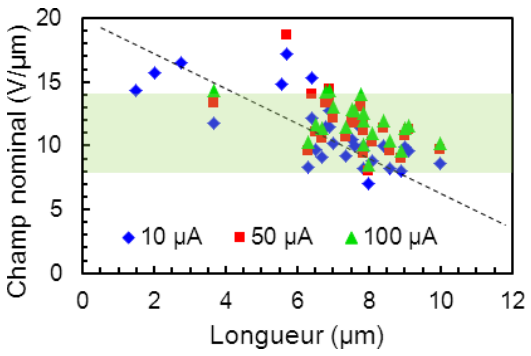


FIGURE 4.15: Champ nominal de fonctionnement selon h_0 à différents courants de 10, 50 et 100 μA. La droite illustre la tendance linéaire du champ avec la hauteur.

Facteur d'amplification

Les cathodes peuvent être caractérisées par leur facteur d'amplification global β extrait des courbes I-V en coordonnées de FN (voir 4.1.2). Ce paramètre peut constituer un critère d'évaluation des performances relatives d'une cathode, pour comparer plusieurs recettes de croissance par exemple. Il rend compte du rapport d'aspect géométrique global des émetteurs qui est difficile à mesurer spécifiquement. Ainsi, pour chacune des 28 cathodes caractérisées, nous avons mesuré leur facteur expérimental $\beta^{exp}_{0,cathode}$ à partir des courbes I-V (à V_{bias}=0V, et en prenant un travail de sortie constant de 4,6 eV). A partir d'observations MEB sur plusieurs centaines de nanotubes par puce, nous avons également déterminé la statistique de distribution de la hauteur des émetteurs (valeur moyenne h_0 entre 6 et 8 μm et écart-type σ entre 0,5 et 1,5 μm) et leur rayon moyen r_0. Ces données géométriques nous ont permis de calculer un facteur théorique $\beta^{th}_{0,CNT} = 0.7h_0/r_0$ basé sur la géométrie de l'émetteur moyen de la cathode, qui est comparé aux valeurs expérimentales (Figure 4.16).

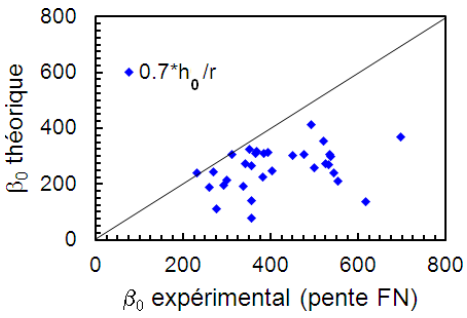


FIGURE 4.16: Comparaison des β_0 expérimentaux et théoriques (basés sur l'émetteur moyen) pour chaque cathode testée.

Pour l'ensemble des cathodes mesurées, le facteur d'amplification géométrique expérimental est supérieur à la valeur théorique (environ 2 fois plus grand). Une explication possible à cet écart est la nature hétérogène des émetteurs de la cathode. En effet, en pratique, une cathode ne possède pas N fois le même émetteur, mais elle présente une population diverse (généralement gaussienne) de nanotubes. Or, nous avons montré que la distribution de hauteur dans une population gaussienne avait pour conséquence d'augmenter le $\beta_{0,cathode}$ apparent de la cathode par rapport au $\beta_{0,CNT}$ de l'émetteur moyen (voir 2.3.2). Pour corriger cette erreur, nous avons donc déterminé un $\beta^{th}_{0,cathode}$ sur la base des observations faites en simulation, en prenant en compte la hauteur de l'émetteur contribuant le plus à l'émission, estimée à environ $h_{max} = h_0 + 2\sigma$ pour le type de population étudiée. Ces nouvelles valeurs ont elles aussi été comparées aux valeurs expérimentales (Figure 4.17).

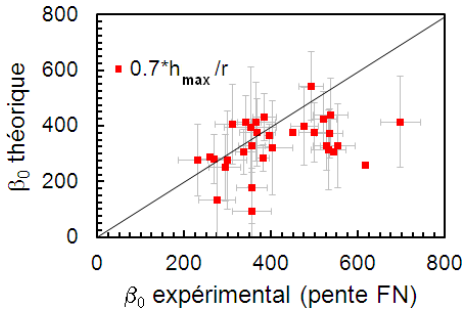


FIGURE 4.17: Comparaison des β_0 expérimentaux et théoriques (basés sur l'émetteur contribuant le plus au courant total) pour chaque cathode testée.

La prise en compte de la dispersion de h permet de faire correspondre les valeurs théorique et expérimentales de β_0, confirmant par la même occasion l'importance de maîtriser la distribution de hauteur des nanotubes. Néanmoins, l'écart reste important sur certaines cathodes. Pour expliquer ces écarts, nous avons estimé les erreurs induites par notre méthode d'exploitation des données. L'extraction de la valeur expérimentale du β_0 implique trois sources d'erreur : l'incertitude de la valeur du travail de sortie (entre 4,5 et 4,9 eV), l'erreur de mesure de la distance anode-cathode (environ 10 μm sur 240 μm) ainsi que l'erreur d'exploitation des courbes (quelle partie de la courbe fitter

pour s'affranchir du bruit de mesure ou du courant de fuite aux faibles courants, mais aussi de la saturation aux forts courants ?). Ces erreurs sont représentées par les barres horizontales (Figure 4.17). Le calcul du β_0 théorique est quant à lui sujet à deux incertitudes dues à la non uniformité de géométrie des émetteurs : une dispersion en hauteur, caractérisée expérimentalement par des observations MEB avec une bonne statistique et déjà prise en compte dans la valeur corrigée du $\beta^{th}_{0,cathode}$; et une dispersion en rayon, plus laborieuse à caractériser expérimentalement (en particulier pour des émetteurs de type fagot de nanotubes). Sur quelques dizaines de rayons mesurés par puce, on estime ainsi un écart-type supérieur à 5 nm pour un rayon moyen autour de 20 nm. Cette incertitude, reportée par les barres verticales, est significative dans l'erreur totale faite sur β_0. Le contrôle du rayon d'apex est donc particulièrement critique sur les performances d'un émetteur, et plus généralement d'une cathode. Dans ce contexte, la croissance de nanotubes individuels, avec contrôle du rayon par maîtrise de la taille de catalyseur révèle tout son avantage (voir Chapitre 5.2). Cette étude souligne également que des paramètres autres que géométriques entrent en jeu dans l'évaluation des performances d'émission d'une cathode. En particulier, la valeur du travail de sortie, modifiée par exemple par de l'adsorption à l'apex des tubes, peut modifier les facteurs d'amplification de plus de 10%.

En résumé, malgré les multiples validations du modèle théorique du facteur d'amplification pour un nanotube (simulations, validation expérimentale en émission individuelle), et muni des résultats de simulation d'une population de nanotubes, il reste difficile de se contenter de considérations purement géométriques et théoriques pour évaluer une cathode. Au vu des différences observées entre les facteurs réels d'amplification et ceux prévus par la théorie, il s'avère toujours pertinent de passer par une étape de caractérisation de l'émission (dans les mêmes conditions d'expériences) pour comparer les différentes cathodes.

Courant maximal

Nous avons poursuivi la caractérisation expérimentale des cathodes, en testant leur courant maximal d'émission (avant destruction de la cathode). La figure 4.18 récapitule les courants maximum atteints durant le fonctionnement des cathodes (avec ou sans polarisation). On pourra noter un courant maximal de 200 μA obtenu sur quelques

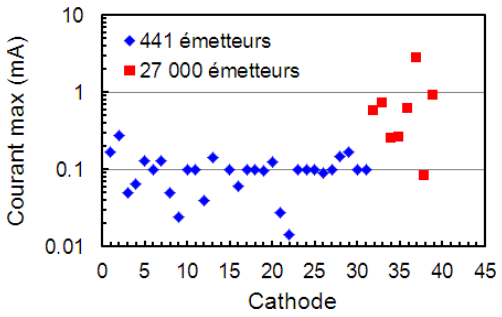


FIGURE 4.18: Récapitulatif des courants maximum des cathodes à grille à réseau peu dense (bleu) et dense (rouge).

cathodes à réseau peu dense (G2) et un courant maximal de 2,7 mA obtenu sur une cathode à réseau dense (G3). On remarquera le manque de gain de courant entre les cathodes à réseau dense et peu dense (avec moins d'un facteur 10 sur le courant maximal alors que le nombre d'émetteurs a été multiplié par 60). Il faut rappeler ici que les croissances réalisées sur les cathodes G3 ont posé quelques difficultés de fabrication avec notamment des croissances non orientées (de type "cheveux", voir 3.2.2). La mauvaise qualité de ces croissances a entraîné des instabilités dans l'émission, accompagnées de claquages intempestifs et destructeurs. La maîtrise des croissances sur les cathodes G3 devraient permettre d'améliorer le courant maximal.

Finalement, la caractérisation en émission standard des cathodes à grille constitue le moyen le plus pertinent pour évaluer et comparer les performances des cathodes. En particulier, nous vérifions ainsi la reproductibilité des procédés, et nous mettons en évidence que l'expression théorique du facteur d'amplification n'est pas suffisante pour rendre compte des performances d'une cathode entière. Les cathodes G2, qui ont occupé la plus grande partie de ce travail, ont montré des performances d'émission intéressantes. Elles pourront être améliorées en passant par une étape de développement/optimisation des croissances sur la génération suivante de cathodes G3.

4.3.3 Caractérisation de la modulation de courant

Après avoir été caractérisées en régime standard, les cathodes à grille sont soumises à des cycles *I-V* à différentes tensions de polarisation V_{bias}. On applique généralement des tensions de 10 à 40 V dans les deux polarisations. Un exemple de courbes typiques obtenues dans ce travail est présenté sur la figure 4.19, qui trace le courant d'anode en fonction de la tension d'anode. La courbe noire est la courbe d'émission nominale à V_{bias}=0V, les courbes en rouge sont obtenues en régime d'amplification à $V_{bias} < 0$ tandis que les courbes bleues caractérisent le régime d'écrantage avec $V_{bias} > 0$V.

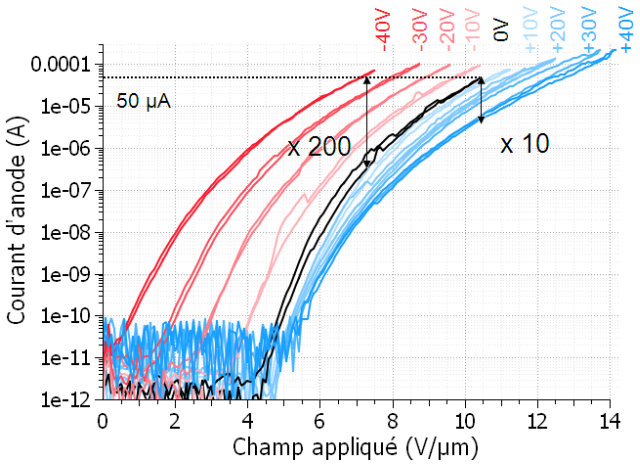


FIGURE 4.19: Courbes d'émission en modulation sur l'anode. A 50 μA, le rapport On/Off est de 200 en amplification et de 10 en écrantage, pour une polarisation de ±40 V.

Analyse des courbes *I-E* dans les différents régimes de polarisation

A la lecture du graphique, plusieurs constats s'imposent :

1. Les courbes *I-E* dépendent de la polarisation, avec une amplification du courant pour $V_{bias} < 0$V et une diminution pour $V_{bias} > 0$V.
2. Ce décalage n'est pas symétrique dans les deux polarités. Alors que, conformément à la théorie, les courbes d'amplification sont simplement translatées de ΔE_{macro} proportionnel à ΔV_{bias}, l'allure des courbes d'écrantage est quant à elle transformée, et elles ne se distinguent qu'à fort champ appliqué.
3. En termes de modulation de courant, on évalue le rapport On/Off à 50 μA en appliquant 40 V en amplification à 200, alors qu'il n'est que de 10 en écrantage.

Ce comportement peut s'expliquer en regardant l'évolution des autres courants caractéristiques de la cathode (Figure 4.20) : le courant de grille d'une part, et le courant du substrat (c'est-à-dire venant du réseau de nanotubes) d'autre part.

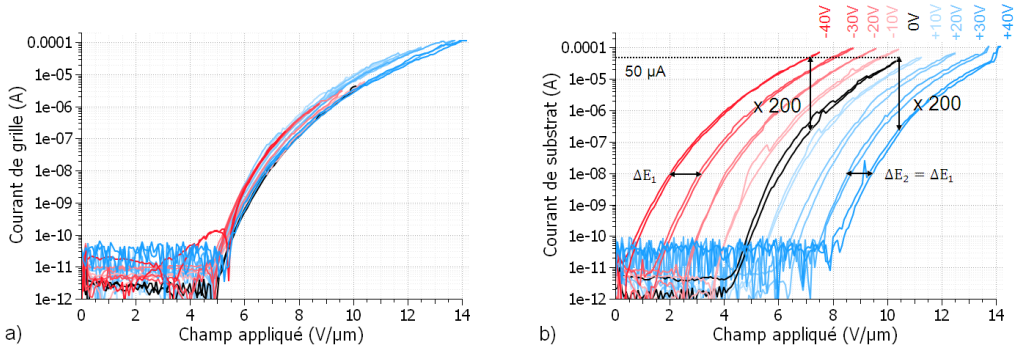


FIGURE 4.20: Courbes d'émission modulées des courants a) de grille et b) de substrat. A 50 μA, le rapport On/Off sur le courant substrat est de 200 en amplification et en écrantage, pour une polarisation de $\pm$40 V. Le décalage des courbes en champ est le même en amplification (ΔE_1) et en écrantage (ΔE_2) pour le courant substrat.

Ainsi, la mesure du courant de grille révèle une courbe *I-E* typique d'une émission Fowler-Nordheim. Il semblerait donc que des émetteurs parasites soient soumis au champ d'anode et émettent des électrons, de manière non négligeable (environ 5 μA à 10,5 V/μm alors que le courant du réseau est de 45 μA, soit 10% du courant total). Cette émission parasite n'est pas modulée par la tension de polarisation puisque les émetteurs se situent sur la grille et non sur les électrodes de contrôle. Proche des électrodes de contrôle, les nanotubes parasites sont modulés dans le sens opposé des nanotubes du réseau (le courant émis à $V_{bias} < 0V$ est inférieur à celui émis à $V_{bias} > 0V$).

A l'inverse, le courant venant du réseau de nanotubes est, lui, parfaitement modulé par la tension de polarisation (Figure 4.20.b). D'ailleurs, cette modulation est symétrique dans les deux polarités avec :

– en champ appliqué : un décalage des courbes ΔE_{macro} proportionnel à ΔV_{bias}, d'environ 1 V/μm pour 10 V de polarisation ;

– en courant : un rapport On/Off de 200 à 50 μA pour une polarisation de $\pm$40 V.

Or, le courant collecté correspond au courant émis par toute la zone émissive, c'est-à-dire à la somme des courants émis par les émetteurs parasites et les nanotubes du réseau (Figure 4.21). Lors de la modulation, la contribution en courant du réseau est modulée, alors que celle de la grille reste identique et agit comme un courant limite minimal en écrantage (mode de fonctionnement où le courant du réseau tend vers 0).

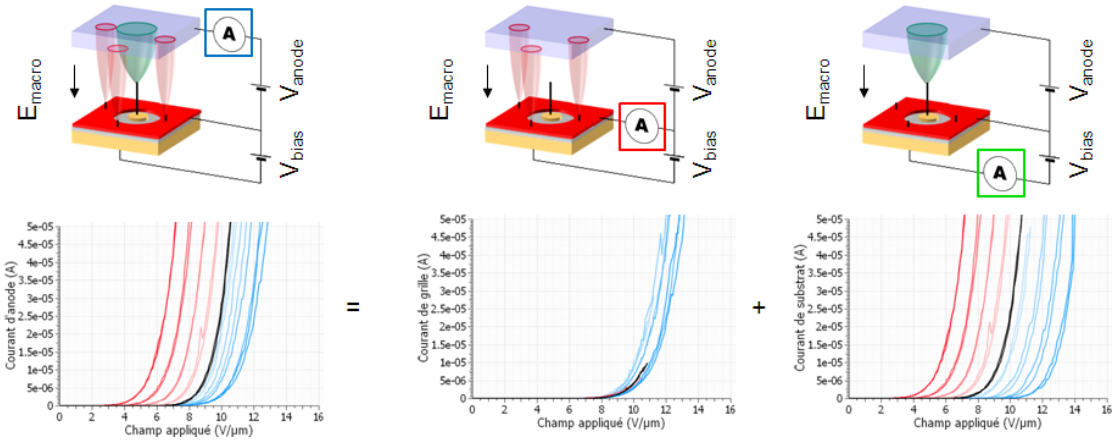


FIGURE 4.21: Courbes d'émission mesurées sur chacune des trois électrodes : anode, grille et substrat. Le courant d'anode est la somme des contributions des courants d'émission de grille et de substrat.

Ces résultats mettent en avant le rôle crucial des parasites dans les propriétés de modulation des cathodes à grille, contrairement aux cathodes standards pour lesquelles ils ont seulement un rôle dans la stabilité de l'émission. Leur présence est ici fondamentalement limitante, en particulier dans le régime d'écrantage. C'est pourquoi une étude spécifique du traitement des parasites dans le cas des cathodes à grille a été menée, avec la mise en place de différentes solutions technologiques au niveau de la fabrication des cathodes et de leur traitement post-croissance, chacune évaluée par un test d'émission de champ (voir Annexe D).

Résultats : synthèse des rapports On/Off obtenus

Pour autant, en ne considérant que le courant provenant du substrat, on peut évaluer le rapport On/Off potentiellement atteignable si l'on arrivait à se débarrasser des croissances parasites. Les résultats présentés Figure 4.22 regroupent les performances mesurées sur 23 cathodes à réseau peu dense. Le rapport On/Off considéré ici est déterminé par le rapport entre le courant de 50 μA de la polarité la plus négative (jusqu'à -60 V) et le courant obtenu au même champ pour la polarité la plus positive (jusqu'à +40 V). Les rapports sont calculés pour le cas idéal avec le courant substrat et pour le cas réel avec le courant d'anode.

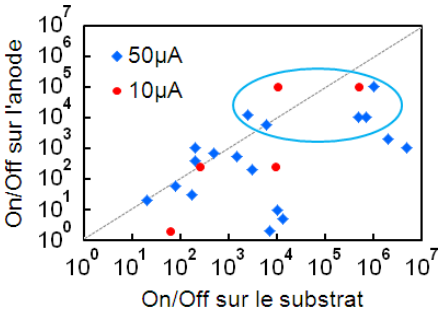


FIGURE 4.22: Rapport On/Off effectif sur le courant d'anode par rapport à celui idéal sur le courant de substrat, déterminé pour un courant On de 50 μA (bleu) ou 10 μA (rouge). Les 7 cathodes entourées ont un rapport On/Off $> 10^4$.

Ces résultats indiquent qu'un rapport On/Off idéal supérieur à 1 000 000 a pu être obtenu à de multiples reprises, et que plusieurs cathodes ont dépassé le rapport On/Off effectif de 10 000 sur le courant d'anode. A notre connaissance, ces performances n'ont jamais été atteintes à ce jour, pour des cathodes à nanotubes à grille planaire.

De plus, les points situés dans la partie supérieure du graphique (au-dessus de la droite) peuvent susciter quelques interrogations. Pour comprendre cette observation, il faut se rappeler que les cathodes à grille souffrent d'un problème d'isolation (voir 3.4). Or, le courant de fuite entre la grille et le substrat, s'il n'est pas visible sur le courant d'émission collecté par l'anode, fait partie du courant mesuré sur l'électrode de grille et du substrat. En considérant la fuite constante avec le champ extérieur, on peut soustraire par post-traitement le courant de fuite visible sans émission au reste des courbes I-V du substrat et de grille (fait sur tous les graphes), mais cette correction n'est pas parfaite et un courant d'*offset* (plus faible) existe toujours. Ainsi, le courant de fuite augmente le courant Off du substrat et donc diminue son rapport On/Off. On a donc deux effets qui entrent en jeu et qui agissent sur des courants différents : les parasites ajoutent un *offset* au courant d'intérêt sur l'anode, tandis que la fuite due à une mauvaise isolation affecte les courants de substrats et de grille, en plus de diminuer la polarisation effective de la cathode et donc la modulation du courant d'émission.

Enfin, le rapport de 10^4 déjà obtenu est exploitable dans bon nombre d'applications industrielles. Pour le secteur médical où un rapport de 10^6 doit être atteint, des améliorations restent à apporter mais celles-ci paraissent raisonnables au vu de l'avancée des résultats (Figure 4.23). En outre, si la valeur relative du courant On par rapport au courant Off est importante, la valeur absolue de chacun d'entre eux l'est également. En particulier, le courant Off détermine le courant de fuite du tube RX transformé en dose RX résiduelle sur le patient, il est donc primordial de le réduire. Or sur ce point également, les cathode à grille ont un avantage par rapport aux autres cathodes ou montages triode. Les photocathodes de Hudanski [110] par exemple (voir Figure 1.37),

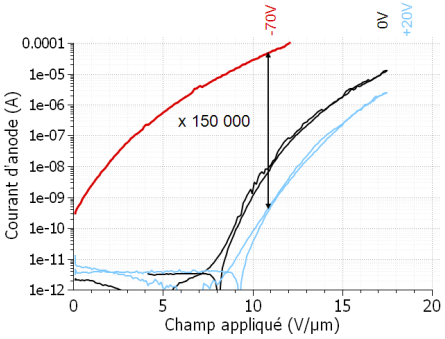


FIGURE 4.23: Courbes d'émission du meilleur rapport On/Off obtenu, de 150 000 pour ΔV_{bias}=90V à 50 μA et 40 000 à 100 μA.

sont illuminées en régime nominal. La diminution de la puissance lumineuse diminue le courant d'émission jusqu'à être limité par la caractéristique de la photodiode. Le courant Off est déterminé par le courant d'obscurité de la photodiode, qui reste passante dans une certaine mesure même sans être illuminée, avec un courant de fuite de plusieurs dizaines de μA. Avec les cathodes à grille, la possibilité d'amplifier et de diminuer le courant à un champ donné permet de s'affranchir de cette notion de courant de fuite ou courant Off limite. La seule limitation du courant Off (sur l'anode) est fixée par la tension de polarisation applicable sans claquage de la structure (et le courant parasite).

Validation expérimentale du modèle électrostatique

D'autre part, l'analyse du courant du substrat permet de s'affranchir des perturbations dues aux parasites et de comparer la modulation expérimentale d'une cathode entière au modèle théorique établi pour un nanotube (Figure 4.26). Nous avons déjà remarqué que le décalage en champ théorique des courbes I-E à un courant donné était inversement proportionnel au paramètre Γ (Eq. (2.31)). Partant de ce constat, nous avons proposé une première méthode manuelle d'extraction de Γ, qui procède par régressions linéaires successives (pour minimiser l'incertitude de mesure). On commence par tracer le champ appliqué à un courant donné I selon la tension de polarisation pour différents courants. Les courbes obtenues sont des droites d'ordonnée à l'origine $E_{macro,0}$ correspondant au champ de fonctionnement nominal sans polarisation et de pente a.

$$E_{macro|I} = E_{macro,0|I} + a_{|I}.V_{bias} \tag{4.6}$$

Pour chacun des courants, on peut donc calculer la tension d'extinction associée $V_{bias,Off|I} = E_{macro,0|I}/a_{|I}$ et tracer la courbe $V_{bias,Off|I} = f(E_{macro,0|I})$. Le modèle indique que l'on doit obtenir une droite de coefficient directeur $R\Gamma$ (Eq. (2.31)). Connaissant le rayon d'électrode R, on en déduit le paramètre Γ.

Cette méthode présente l'inconvénient d'être fastidieuse, avec la multiplication des points de mesure pour limiter l'incertitude. Nous avons donc créé un programme spécifique de traitement des I-E permettant la détermination expérimentale du Γ ainsi que l'extraction automatique des rapports On/Off par une méthode de minimisation

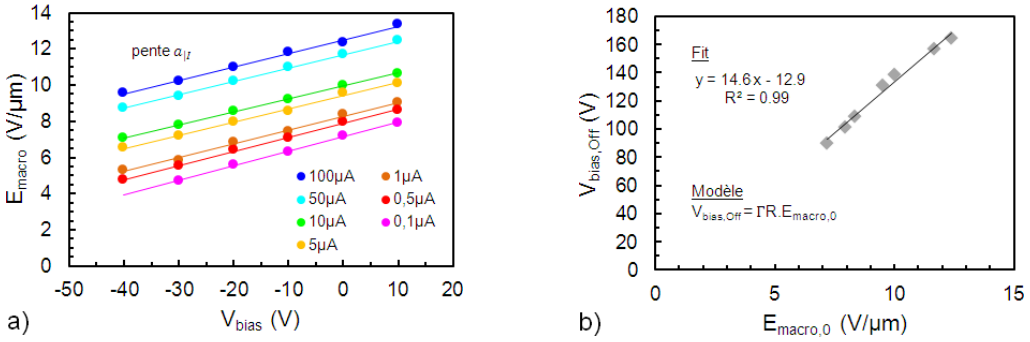


FIGURE 4.24: Méthode d'extraction du Γ à partir des courbes I-E : a) évolution du champ de fonctionnement selon la polarisation pour différents courants ; b) tension d'extinction en fonction du champ macroscopique à V_{bias}=0V.

(Figure 4.25). L'algorithme est fondé sur la même hypothèse du décalage en champ avec la polarisation (Eq. (2.31)). Pour chacune des courbes avec polarisation, il applique la translation en champ correspondante de manière à superposer la courbe polarisée à la courbe standard à 0V. L'algorithme consiste donc à chercher le paramètre Γ tel que la distance entre les courbes *I-E* pour les différentes polarisations soit minimale.

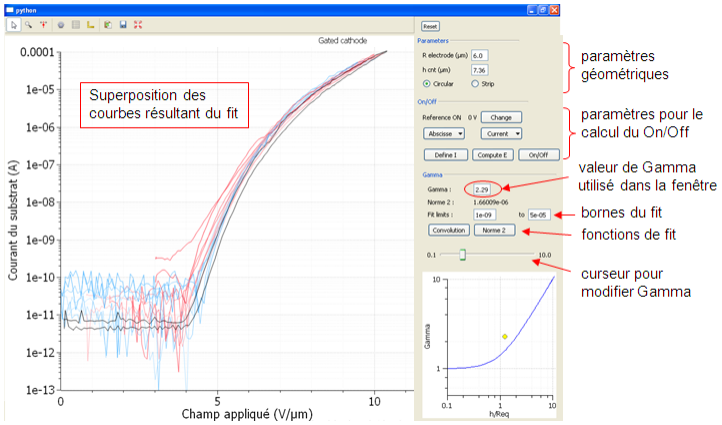


FIGURE 4.25: Capture d'écran du programme créé pour l'exploitation des courbes IV des cathodes à grille, notamment l'extraction du paramètre Γ et des rapport On/Off.

Les résultats obtenus sont présentés Figure 4.26. En considérant simplement le rayon d'électrode et en comparant les résultats à la courbe théorique du modèle à transition linéaire, deux constats s'imposent :

1. les résultats expérimentaux ne se superposent pas à la courbe du modèle théorique à transition linéaire $\tilde{\Lambda}$;

2. l'allure de la courbe expérimentale est similaire à la courbe théorique du modèle à jonction abrupte, mais avec des abscisses décalées.

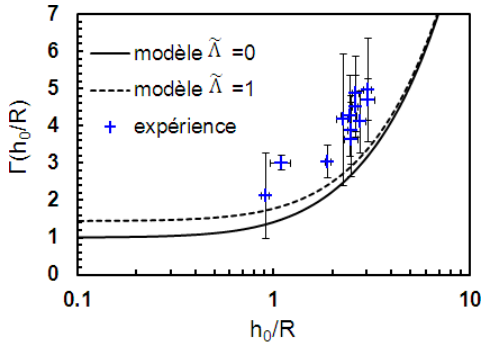


FIGURE 4.26: Comparaison du facteur de modulation Γ expérimental et théorique

Au Chapitre 2 nous avions étudié l'influence de la structure réelle des micro-vias sur la modulation. Nous avions ainsi montré que pour la géométrie de notre structure (notamment en termes d'épaisseur d'isolant), l'hypothèse de linéarité du potentiel le long de l'isolant n'était pas valable et que le modèle de Γ à transition linéaire ne pouvait pas s'appliquer. Au contraire, l'allure du potentiel dans la couronne d'isolation indiquait un modèle de jonction abrupte de potentiel avec l'introduction d'un rayon équivalent $R_{eq} = R+\Lambda$. Nous avons donc retracé les résultats expérimentaux comme $\Gamma(\tilde{h_{eq}})$ et nous y avons également ajouté une correction sur la perte de modulation due à l'écrantage entre électrodes (Figure 4.27). Avec ces deux corrections, les résultats expérimentaux obtenus sur des cathodes entières sont en très bonne adéquation avec le modèle théorique établi pour un nanotube unique.

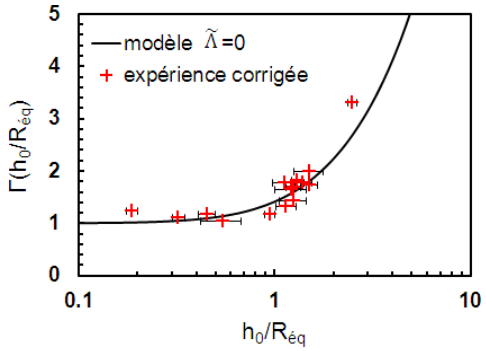


FIGURE 4.27: Comparaison du facteur de modulation Γ expérimental et théorique en tenant compte du modèle de rayon équivalent et de la correction de l'écrantage des électrodes.

En conclusion, nous avons démontré le principe de la modulation de l'émission sur des dizaines de cathodes à grille surfacique à nanotubes de carbone. Les courants obtenus pour des cathodes à réseau peu dense restent améliorables, de l'ordre de 200 μA pour un courant d'utilisation en modulation entre 50 et 100 μA. Le rapport On/Off du courant obtenu pour des polarisations de l'ordre de $\pm$40 V a atteint régulièrement 10^4 sur le courant collecté par l'anode. Cette démonstration marque peut-être les prémices d'une nouvelle ère de la modulation de l'émission de champ avec des cathodes froides. Il faudra

bien sûr, pour cela, augmenter le nombre de cathodes avec de telles performances d'une part, et augmenter le niveau du courant d'émission d'autre part. Par ailleurs, alors que le modèle électrostatique établi pour un nanotube de carbone a été validé en analysant les courbes d'émission à partir du courant substrat, on observe une dissymétrie de la modulation sur le courant d'anode, en particulier en régime d'écrantage. Nous avons ainsi confirmé expérimentalement les deux problèmes principaux observés lors de la fabrication des cathodes, qui gênent à la fois leur fonctionnement et leur caractérisation : l'isolation des électrode surfaciques et les croissances parasites.

4.4 Stabilité et régulation

Les cathodes comme sources électroniques dans les tubes sous vide sont généralement utilisées en fonctionnement à champ macroscopique donné, de sorte à délivrer un courant constant le plus stable possible. Afin d'assurer la fiabilité des systèmes, on recherche donc des sources stables dans le temps, capables de produire un courant avec une très faible fluctuation (stabilité dynamique à court terme) et sans dérive temporelle (stabilité à long terme). Quelles que soient les causes de l'évolution temporelle de l'émission, l'enjeu de la stabilité du courant est primordial pour la plupart des applications. Alors que dans les microscopes électroniques, il est possible de "flasher [2]" la pointe pour la nettoyer des impuretés et retrouver le courant d'émission nominal, il n'est pas possible de réparer les cathodes dans un tube RX lorsqu'elles montrent des signes de faiblesse (le risque encouru de détérioration du tube entier est bien trop important par rapport au gain potentiel).

Une solution serait de réguler le courant émis, en adaptant la tension d'extraction des émetteurs. Cette solution est impossible à mettre en œuvre dans le cas des cathodes standards puisque la tension d'extraction (anode-cathode) est déjà imposée par le champ macroscopique d'accélération (qui fixe l'énergie des photons X générés). En revanche, avec les cathodes à grille et l'intégration d'une troisième électrode sur la surface émettrice, il devient possible de découpler la tension d'accélération de la tension d'extraction des nanotubes grâce à la tension de polarisation grille-substrat V_{bias} (comme il l'a été montré précédemment en SAFEM avec l'émission sans champ extérieur, voir 4.2.4).

Dans un premier temps, nous avons donc caractérisé la stabilité intrinsèque des cathodes à grille, que nous avons par la suite améliorée grâce à leur capacité innovante à réguler le courant d'émission.

2. Pour réparer ou entretenir des pointes dont le courant d'émission commence à faiblir, une technique consiste à envoyer une forte impulsion de courant dans la pointe. Sous la chaleur induite, ce "flash" permet de vaporiser d'éventuelles impuretés ou d'affiner la géométrie de la pointe.

4.4.1 Mesures de vieillissement

Une cathode, même si elle a été cyclée plusieurs fois (étape de conditionnement) n'est pas un composant aux propriétés intemporelles, mais bien un système dont les caractéristiques évoluent au cours du temps. Nous effectuons donc des mesures de vieillissement pour évaluer le comportement d'émission à long terme.

La stabilité des cathodes est mesurée sur des durées plus ou moins longues pouvant aller de quelques dizaines de minutes pour les plus fragiles, à plusieurs dizaines d'heures pour les plus robustes. Le principe de la mesure est simple : l'anode est progressivement montée en tension jusqu'à atteindre le champ de fonctionnement désiré, choisi selon le champ lui-même ou plus généralement selon le courant cible (entre 10 et 50 μA pour les cathodes à réseau peu dense, et de 200 μA pour les cathodes à réseau dense [3]). Une fois le champ macroscopique atteint, la cathode est laissée libre d'évoluer à champ constant.

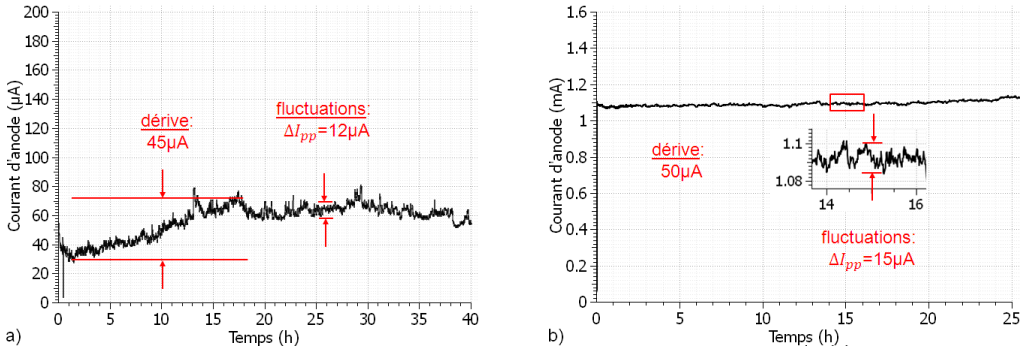


FIGURE 4.28: Courbes de stabilité a) d'une cathode à grille à réseau peu dense sur une base de 50 μA ; et b) d'une cathode standard sur une base de 1,1 mA.

La figure 4.28 montre deux courbes de vieillissement typiques, réalisées sur une cathode à grille à 441 émetteurs (à gauche) et sur une cathode standard à 100 000 émetteurs (à droite). On propose deux grandeurs permettant de caractériser l'évolution temporelle de l'émission :

- la fluctuation rapide de l'émission, que l'on pourrait appelée bruit dynamique, en ce sens qu'il s'agit de fluctuations à haute fréquence autour d'une valeur moyenne ;
- la dérive temporelle, qui correspond à une lente évolution du courant moyen, de pente positive ou négative.

La comparaison absolue de ces deux paramètres indique des valeurs similaires selon le type de cathode. La dérive est d'environ +50 μA sur 25 h, que la cathode ait 441 ou 100 000 nanotubes. Si la dérive était négative, on expliquerait la diminution du courant par une destruction ou une dégradation des émetteurs (claquage ou raccourcissement

3. L'objectif pour ces nouvelles cathodes à grille est d'arriver à un test de vieillissement à 1 mA, comme c'est déjà le cas sur leurs homologues standards à plus forte maturité technologique.

des tubes, Figure 4.29.a). Mais nous avons affaire ici à une dérive positive du courant, qui, du reste, est fréquemment observée au cours du vieillissement d'une cathode. Ce comportement pourrait traduire une amélioration structurelle des émetteurs à travers l'amélioration du facteur d'amplification par affinement de la pointe (Figure 4.29.b) ou une réorganisation cristalline pour améliorer la conductivité des nanotubes par exemple [139]. Cependant, on mesure généralement les même β_0 avant et après vieillissement. On peut donc supposer que cette évolution n'est pas intrinsèque à la cathode mais résulterait de l'évolution d'un paramètre extérieur, tel l'atmosphère de l'enceinte (voir 4.4.3).

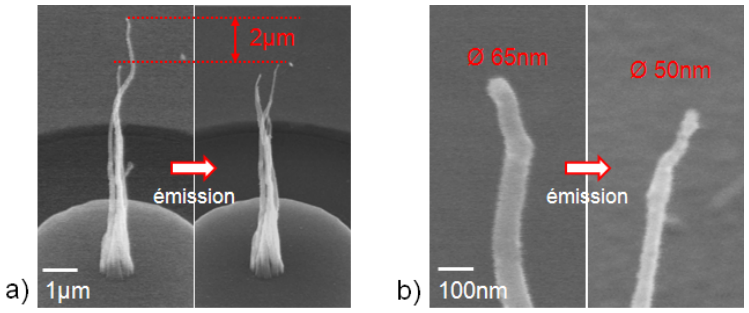


FIGURE 4.29: Evolution de la géométrie des nanotubes au cours de l'émission : a) raccourcissement du tube, b) affinement de l'apex.

Quant aux fluctuations rapides, elles sont de respectivement 12 et 15 μA pic à pic pour la cathode à peu d'émetteurs et celle à beaucoup d'émetteurs. Ce même ordre de grandeur entre les deux types de cathodes reflète un aspect statistique de l'émission, avec une composante aléatoire (du moins erratique). Dans le cas contraire, la somme des fluctuations de la cathode à réseau dense serait beaucoup plus importante que celle à réseau peu dense. Cette composante aléatoire du courant est généralement expliquée par l'instabilité que provoquent les mécanismes d'adsorption/désorption de molécules sur la surface émissive. Ainsi, Jin et al. ont observé le même niveau de fluctuations rapides pour l'émission d'un nanotube unique à différent courants (respectivement 0,96 μA à 2 μA et 1,04 μA à 26 μA [140]). Ils expliquent ce comportement par la présence plus importante des adsorbats à faible courant, qui se traduit par une contribution relative plus importante qu'à fort courant.

D'ailleurs, si l'on considère ces mêmes variations en termes de contributions relatives par rapport au courant total, le constat est bien différent pour chaque cathode : une fluctuation dynamique de 13% pour les réseaux peu denses contre 1,3% pour les réseaux denses, et une variation totale de courant de presque 100% sur la cathode à réseau peu dense ! Il est certain que la cathode à peu d'émetteurs serait considérée comme très instable, à l'inverse de la cathode à beaucoup d'émetteurs qui paraît fiable. Ces courbes mettent donc en évidence d'une part l'intérêt de disposer de nombreux émetteurs lorsque l'on cherche la stabilité du courant (augmentation statistique de la stabilité), et d'autre part la difficulté qu'il y a à fournir un courant stable avec très peu d'émetteurs comme cela peut être le cas avec un émetteur unique dans les microscopes électroniques [141, 142].

Notons que déjà avant la démonstration d'un unique nanotube de carbone comme source ponctuelle d'électron dans un TEM par de Jonge et al. [28], Dean et al. avaient observé et caractérisé l'instabilité de l'émission de nanotubes individuels [143]. En particulier, à travers l'observation in-situ de SWCNT dans un microscope à émission de champ (ou FEM pour *Field-Emission Microscope*), les auteurs ont mis en évidence le rôle de l'adsorption sur l'instabilité de l'émission. Ils proposent un mécanisme de chimisorption des molécules à la surface émissive des tubes qui se traduit par la création de nouveaux états d'énergie. Ces états intermédiaires, à quelques Ångströms de la surface, sont propices à la création d'une condition de résonance de l'effet tunnel (on parle d'émission par effet tunnel résonant [144], Figure 4.30). Le courant localisé au niveau de la molécule adsorbée est donc considérablement augmenté, avec une variation pouvant aller jusqu'à deux ordres de grandeurs entre l'émission d'un SWCNT avec et sans molécule adsorbée. On notera que le courant résultant suit encore la loi de Fowler-Nordheim puisqu'il est toujours dû à l'effet tunnel.

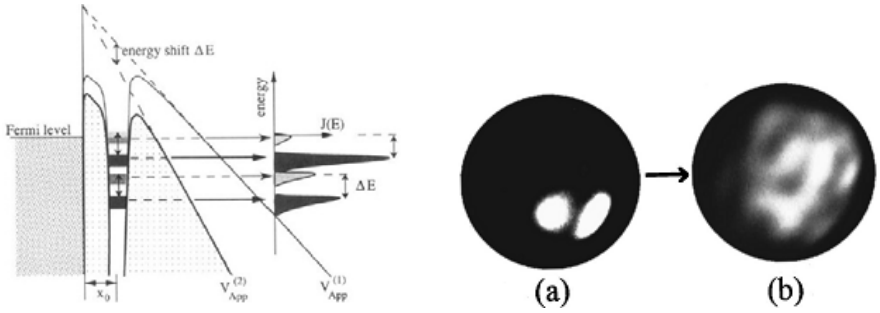


FIGURE 4.30: A gauche : schéma de l'effet tunnel résonant provoqué par l'adsorption de molécule à la surface émissive. A droite : figure FEM typique d'un nanotube a) avec et b) sans adsorbat.

Finalement, les auteurs renforcent la validité de cette hypothèse par l'observation des figures d'émission associées. A température ambiante, les nanotubes produisent une figure d'émission de champ à plusieurs lobes, caractéristique de la présence d'adsorbats. Or, ces lobes disparaissent à haute température en même temps qu'une chute brutale du courant. Les auteurs concluent alors que les adsorbats jouent le rôle d'amplificateurs locaux de l'émission jusqu'à leur désorption, accélérée à haute température. La dynamique non contrôlée d'adsorption/désorption des molécules à l'échelle d'une cathode coïncide plutôt bien avec le comportement de fluctuations dynamiques observé.

En résumé, il apparaît clairement une instabilité de l'émission des cathodes à nanotubes sur deux échelles de temps. Une dérive à long terme d'une part, qui s'explique par une évolution structurelle de la cathode. Des fluctuations rapides d'autre part, attribuées en particulier aux mécanismes d'adsorption/désorption à la surface émissive des tubes. On retiendra également que la présence d'adsorbats se traduit généralement par une augmentation du courant d'émission.

4.4.2 L'hystérésis dans les courbes *I-V*

Il est également possible de rendre compte de la stabilité des nanotubes de carbone sur une courte durée, à partir des courbes *I-V* aller et retour par exemple. Ainsi, lors des nombreuses caractérisations effectuées au cours de ce travail, nous avons pu remarquer un phénomène d'hystérésis sur les courbes *I-V* standards (V_{bias}=0V), comme sur les courbes avec polarisation (V_{bias} <0V ou V_{bias} >0V). Les cathodes fabriquées au laboratoire, qu'il s'agisse de cathodes à grille ou de cathodes standards à surface Si, semblent présenter une émission plus forte à l'aller qu'au retour (Figure 4.31).

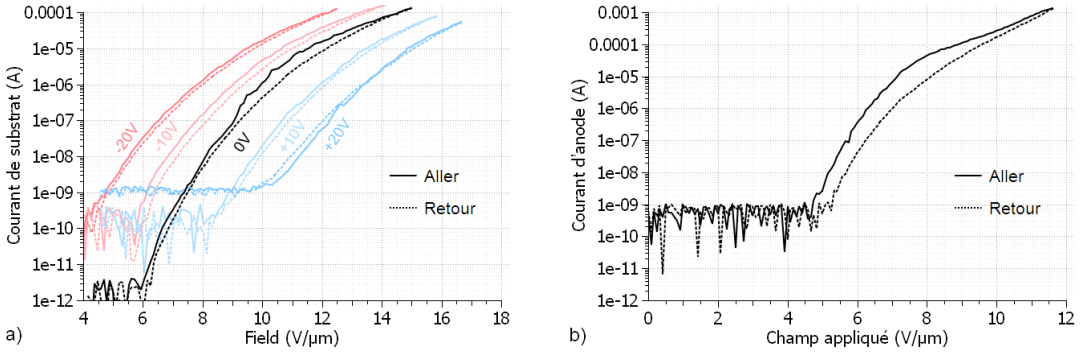


FIGURE 4.31: Comportement d'hystérésis de l'émission a) pour une cathode à grille quelle que soit la polarisation, et b) pour une cathode standard.

Ce phénomène a déjà été observé lors de l'émission de plusieurs matériaux carbonés, tels des films de carbone amorphe [139, 145], des films poreux de *Diamond-Like Carbon* [146], du graphène [147], des tapis de nanotubes verticaux [148, 149] ou des nanotubes individuels [140]. Plusieurs théories ont été émises pour expliquer l'hystérésis dans les courbes *I-V* :

- l'effet tunnel résonant assisté par la présence d'états localisés dû à la molécule adsorbée [143] ;
- une émission par des états intermédiaires d'énergie [145] ;
- un alignement des dipôles formés par les terminaisons de surface [146] ;
- un effet de charge dans les isolants [150] ;
- un effet d'adsorption/désorption [147, 149] ;

Alignement des dipôles

La théorie basée sur l'alignement des dipôles permet d'expliquer dans certains cas, une émission plus forte au retour qu'à l'aller. Elle se base sur deux constats : les propriétés d'émission de champ dépendent i) de la nature des espèces qui terminent la surface (atomes de carbone, impuretés métalliques, molécules adsorbées) et ii) du champ local au niveau de ces terminaisons. Lors de la montée en tension, les différentes espèces à l'apex des nanotubes tendent à aligner leur moment dipolaire avec le champ extérieur. Ce faisant, le champ local au niveau de la surface émissive est augmenté par rapport au cas

sans adsorbat. A fort champ appliqué, tous les dipôles sont alignés et le courant global de la cathode est optimal. Lors de la descente en tension, les courbes sont identiques jusqu'au champ critique qui permettait l'alignement de tous les dipôles. Dans la zone de champ intermédiaire, le champ est trop faible pour maintenir activement l'alignement des molécules contre une perturbation extérieure. En revanche, l'inertie des moments dipolaires permet de conserver un certain alignement (meilleur qu'à l'aller) sur une fenêtre de champ plus large. En conséquence, le courant de la courbe retour est donc égal à celui de l'aller à fort champ, supérieur pour les valeurs intermédiaires avant de revenir à son niveau de l'aller à faible champ lorsque tous les dipôles ont retrouvé leur orientation d'origine.

Dans notre cas, nous observons un hystérésis inverse avec une émission plus forte à l'aller qu'au retour. De plus, après un vieillissement de quelques heures, l'hystérésis disparaît et la courbe *I-E* est légèrement décalée vers les champs plus forts (Figure 4.32). Après remise à l'air libre et repompage de l'enceinte, le phénomène d'hystérésis réapparaît et la courbe est de nouveau décalée vers les plus faibles champs. Pour expliquer ce comportement, nous nous appuyons sur les résultats précédemment évoqués de Dean et al. [143] et nous proposons une analyse du mécanisme thermodynamique d'adsorption/désorption à l'interface.

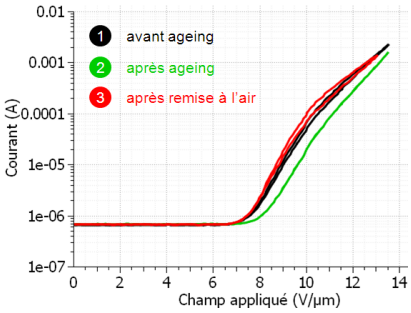


FIGURE 4.32: Hystérésis des *I-E* avant et après vieillissement, et après remise à l'air.

Effet de l'adsorption/désorption : application à notre enceinte de mesure

Considérons une surface, possédant des sites d'adsorption, et un gaz au voisinage de cette surface. Alors les molécules de gaz s'adsorbent et se désorbent de la surface à des vitesses notées v_{ads} et v_{desorb}, selon la réaction

$$q_{gaz} + * \rightleftarrows q^* \tag{4.7}$$

où q_{gaz} est une molécule en phase gazeuse, * un site d'adsorption vide et q^* une molécule de gaz adsorbée. A l'équilibre, la quantité de molécules de gaz adsorbées est donnée par

$$q^* = S.\frac{KP}{1+KP} \tag{4.8}$$

où S est le nombre de sites total sur la surface, K le coefficient d'adsorption et P la pression partielle de la molécule. Le coefficient d'adsorption varie comme Eq. (4.9), avec

K_0 une constante et Q la chaleur d'adsorption.

$$K = K_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \tag{4.9}$$

Ainsi, plus le produit KP est grand, plus il y a de molécules adsorbées (grand co-

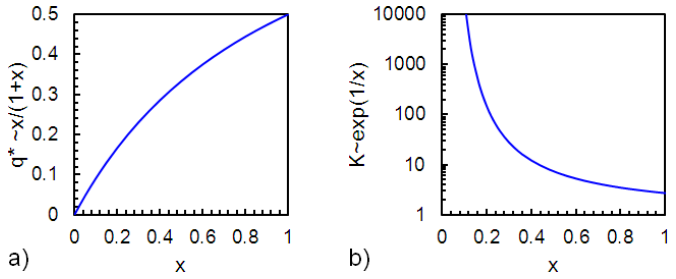


FIGURE 4.33: a) Evolution du coefficient d'adsorption avec la température. b) Evolution de la quantité de molécules adsorbées avec le coefficient d'adsorption et la pression.

efficient d'adsorption et approvisionnement en molécules gazeuses). Au contraire, plus la température est élevée, plus le coefficient d'adsorption est faible, et moins il y a de molécules adsorbées.

Dans l'enceinte de mesure, on a deux surfaces d'adsorption : les nanotubes et les parois de l'enceinte. Il co-existe donc deux équilibres d'adsorption avec des coefficients différents K_{CNT} et K_{enc} (Figure 4.34.a). L'étuvage de l'enceinte (par cordon chauffant sur les parois) permet de déplacer l'équilibre des molécules adsorbées sur les parois de l'enceinte. Au début du chauffage, la température des parois augmente fortement. Le coefficient K_{enc} diminue, permettant alors la désorption des molécules aux parois. La pression de l'enceinte augmente fortement durant les premières heures d'étuvage. Sous l'effet du pompage, les molécules désorbées sont progressivement évacuées de l'enceinte et la pression diminue. A la fin de l'étuvage (environ 18 h de pompage à chaud), la pression a atteint son seuil minimal et n'évolue plus. A cette étape, on considère que la majorité des molécules adsorbées aux parois ont été dégazées et éliminées. Par conduction, l'étuvage chauffe également la cathode mais de manière moindre que les parois. Il reste toujours des molécules fortement adsorbées sur les nanotubes.

Avant émission, l'enceinte est dans son état initial d'équilibre (P, T, q^*_{cnt}). La quantité de molécules présentes dans l'enceinte est supposée constante aux échelles de temps courts des I-V. On analyse l'évolution des différents paramètres pendant l'émission :

1. Montée en tension : le courant augmente avec la tension, la température du nanotube augmente. D'après l'équation (4.9), le coefficient d'adsorption K_{CNT} diminue, donc la quantité de matière adsorbée sur les nanotubes diminue (Eq. (4.8)) : on a de la désorption à la vitesse v_{desorb}. Ainsi, les adsorbats sont fortement liés au nanotube à faible champ électrique, mais leur mobilité augmente au fur et à mesure que la température du nanotube augmente. Avec l'augmentation du champ électrique à l'apex, une compétition s'installe entre l'attraction électrostatique des molécules à

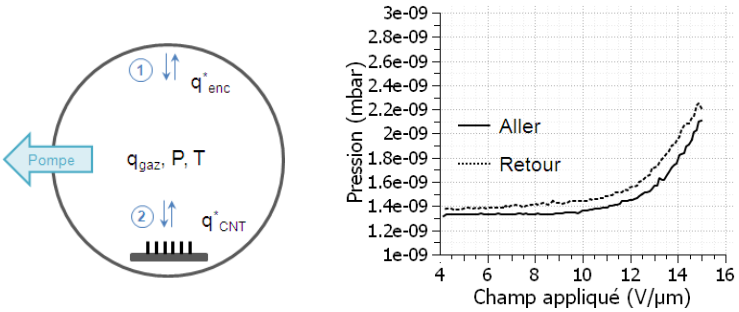


FIGURE 4.34: a) Schéma des réactions d'adsorption dans l'enceinte de mesure : (1) adsorption sur l'enceinte, affectée par l'étuvage ; (2) adsorption sur les CNT, affectée par l'émission. b) Hystérésis de pression lors d'un I-V.

la surface et l'augmentation de leur mobilité. Finalement, à fort champ électrique, bien que les molécules soient attirées à l'apex, aucun lien fort (liaison chimique) ne se forme et les molécules sont désorbées sous l'effet de la température. Par conséquent la quantité de matière sous forme gazeuse dans l'enceinte augmente : la pression P augmente, en accord avec les mesures expérimentales (Figure 4.34.b).

2. Descente en tension : le courant émis diminue, la température aussi. Le coefficient d'adsorption augmente, déplaçant ainsi l'équilibre : les molécules de gaz se ré-adsorbent à la vitesse v_{ads}. Les mesures montrent que le courant de la descente est plus faible que le courant de la montée (Figure 4.31). Ceci implique d'une part que $v_{ads} < v_{desorb}$ et d'autre part que le palier de tension de 1 s est trop court pour atteindre l'équilibre d'adsorption. D'où la différence de courant à l'aller et au retour, et le phénomène d'hystérésis observé.

3. Fin d'un aller-retour : la pression en fin d'émission (retour) est légèrement plus élevée qu'avant émission : tout n'est pas encore ré-adsorbé.

Fort de ces observations, il apparaît que la mesure de la stabilité reflète, en grande partie, plus un état de l'enceinte de mesure que les propriétés de stabilité intrinsèque de la cathode. Il est donc indispensable de s'assurer de la qualité du vide dans l'enceinte avant toute mesure d'émission de champ, et en particulier avant des mesures de stabilité. Enfin, en limitant l'exposition des échantillons et de l'enceinte à l'air libre, et en améliorant l'étuvage de l'enceinte, il est possible d'améliorer facilement la stabilité apparente de l'émission.

4.4.3 Influence de l'environnement d'émission

La stabilité de l'émission étant très largement dépendante des paramètres extrinsèques à la cathode tel la pression, nous étudions ici plus en détails d'autres paramètres extérieurs comme la température et la nature des gaz présents dans l'enceinte.

4.4.3.1 Influence de la température

La température est un facteur déterminant dans le processus d'adsorption/désorption (Eq. (4.9)). Nous proposons ici une étude qualitative de l'impact de la température sur l'émission. Pour cela, nous avons chauffé l'enceinte pendant une mesure de vieillissement à tension constante, pour obtenir un courant de 200 μA sur une cathode à réseau dense (Figure 4.35). Après environ 1 h d'émission, l'enceinte est chauffée pendant 30 min par un cordon chauffant enroulé autour des parois, puis elle est immédiatement refroidie par un ventilateur.

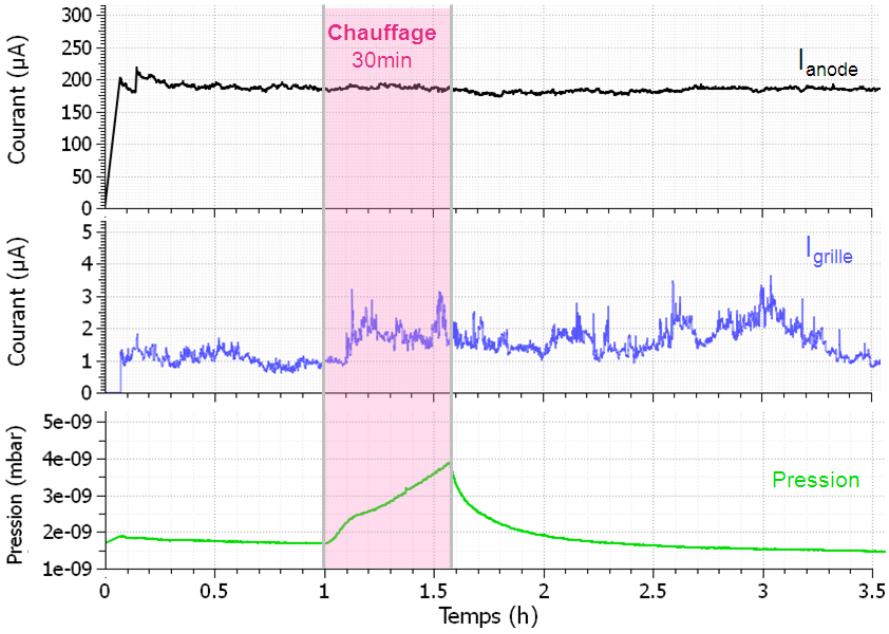


FIGURE 4.35: Influence de la température sur le courant et la pression pendant une mesure à tension constante. L'enceinte est chauffée pendant 30 min à t=1h.

L'augmentation de température est bien visible sur la courbe de pression, avec une augmentation immédiate et rapide (dégazage), puis une augmentation plus lente sur toute la durée du chauffage (loi des gaz parfaits). En revanche, aucune variation n'est observée sur le courant d'émission (I_{anode}). Le courant de grille double pendant le chauffage mais ne redescend pas à son niveau d'origine une fois l'enceinte refroidie. La fluctuation de courant due à la température n'est donc pas significative sur cette expérience. En réalité le cordon chauffant permet d'atteindre une température d'environ 100 $^\circ$C à la surface externe de l'enceinte, mais il n'a que peu d'impact sur la température de la cathode.

Un montage spécifique a donc été conçu pour chauffer une cathode par faisceau laser (Figure 4.36). Une lentille optique associée à un système mécanique de translation/rotation, permet d'aligner et de focaliser une fibre laser de puissance sur la face arrière d'une cathode, placée dans son support d'émission sous vide. L'étalonnage de la température de surface avec l'intensité du laser a été réalisé en plaçant un thermocouple en contact avec

la face arrière d'un substrat de silicium. Il faut entre 1 et 2 min d'éclairement pour que la température se stabilise.

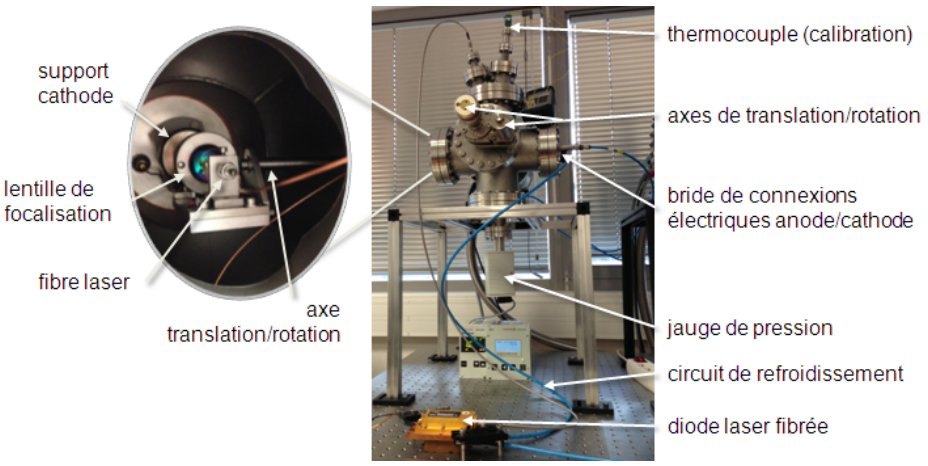


FIGURE 4.36: Photo du montage de caractérisation de l'émission selon la température par fibre laser : enceinte globale à droite, et vue interne lors de l'alignement du faisceau sur la cathode à gauche.

On fait varier la température lors d'une mesure de vieillissement à tension constante, pour deux niveaux de courant de 330 μA et 930 μA. Le laser suit un cycle de créneaux de 60 s d'éclairement espacés de 140 s, ce qui doit permettre à la température de se stabiliser entre chaque mesure. La puissance est augmentée un peu plus à chaque créneau, de sorte à avoir un créneau de température d'environ 20 ° C supérieur au précédent (Figure 4.37).

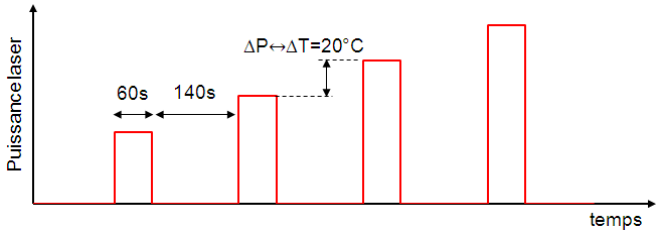


FIGURE 4.37: Signal du laser pour l'expérience en température.

Pour chaque température, on relève la variation de courant par rapport au niveau moyen de l'émission sans laser (Figure 4.38).

Avec ce nouveau banc expérimental, l'influence de la température sur le courant devient manifeste. Le courant d'émission augmente linéairement avec la température de la cathode de 30 à 200 ° C. Il faut toutefois dépasser les 100 ° C pour voir une augmentation significative du courant, supérieure à 10 μA, et qui peut atteindre plusieurs dizaines de microampères à 200 ° C. De plus, pour une même température, le saut de courant est plus important pour un courant moyen plus élevé. Néanmoins, la variation relative du

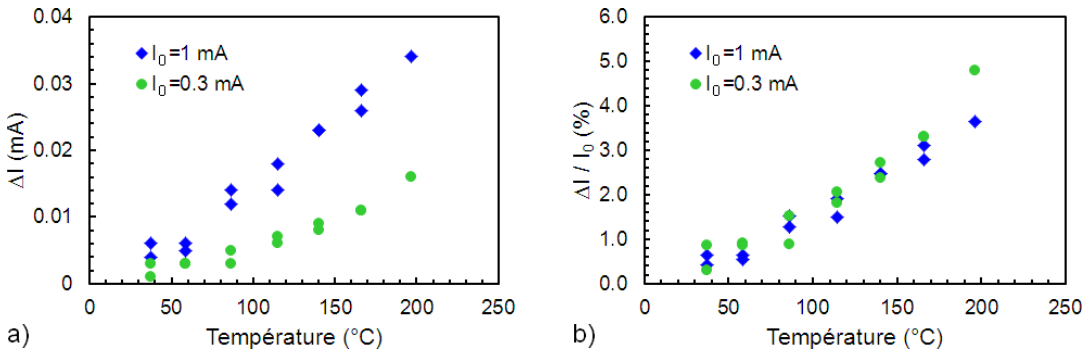


FIGURE 4.38: Variation de courant a) absolue et b) relative en fonction de la température de la cathode.

courant avec la température ne dépend pas du niveau initial. Elle n'est que de 1% à 100 ° C et reste inférieure à 5% à 200 ° C.

En conséquence, si la température de l'enceinte semble peu affecter l'émission, la température de la cathode a une influence indéniable sur le courant émis. Soulignons tout de même que pour de faibles fluctuations de température, l'effet reste moindre avec une variation relative de courant de 0,02% par ° C. Cette instabilité due à la température n'est pas à prendre en compte au premier ordre dans une utilisation classique, mais elle peut vite le devenir si les contraintes thermiques augmentent, soit à cause des conditions de fonctionnement extrêmes, soit si le courant nominal d'émission devient très important (et que la cathode monte en température).

4.4.3.2 Influence des gaz

Nous avons suggéré précédemment que la stabilité de l'émission dépendait fortement de la pression, ou plus précisément, des adsorbats. Or, toutes les molécules gazeuses ne sont pas réactives de la même manière *a priori*. Nous nous intéressons donc ici à l'effet des adsorbats selon leur nature.

Un impact polémique

Des études ont montré que des gaz réputés neutres comme l'argon n'avaient pas d'effet sur l'émission [151]. En revanche, en ce qui concerne les autres gaz les plus fréquents dans l'atmosphère, les résultats divergent selon les auteurs. Ainsi, alors que l'oxygène et l'azote semblent diminuer les performances des nanotubes pour certains [151, 152], ils permettent également de les augmenter pour d'autres [153]. L'impact de l'hydrogène est aussi sujet à polémique. En l'introduisant dans les mêmes proportions que l'oxygène, Wadhawan et al. n'observe pas de modification du courant émis par des MWCNT [151], contrairement à d'autres travaux qui montrent son effet amplificateur [152, 153]. Ce comportement est d'autant plus attendu que l'hydrogène est connu pour se physisorber sur les structures carbonées [154]. Enfin, le monoxyde de carbone amplifierait l'émission des nanotubes de carbone d'après Hata et al. [153].

En résumé, si l'effet des gaz sur l'émission est encore incompris dans la littérature, il n'en reste pas moins critique, en particulier concernant les gaz comme l'oxygène et l'hydrogène. Nous nous concentrerons ici sur l'effet de l'hydrogène et de la vapeur d'eau, identifiés comme les sources de pollution les plus importantes dans nos enceintes de caractérisation pendant l'émission (Figure 4.39). Le suivi temporel des espèces présentes dans l'enceinte est assuré par un spectromètre de masse.

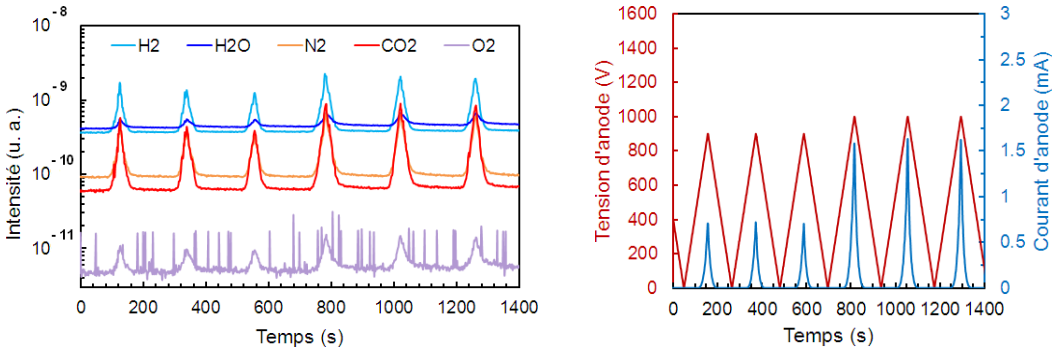


FIGURE 4.39: Spectre de masse typique durant des I-V et tension d'anode en fonction du temps associée.

Effet de l'hydrogène

La cathode est mise en vieillissement à tension constante de sorte à avoir un courant d'environ 20 μA. Lorsque le courant est stabilisé, l'hydrogène est introduit dans l'enceinte par une micro-fuite à partir d'une bouteille d'hydrogène pur, à une pression de 5×10^{-7} mbar. L'effet sur le courant est immédiat (Figure 4.40.a).

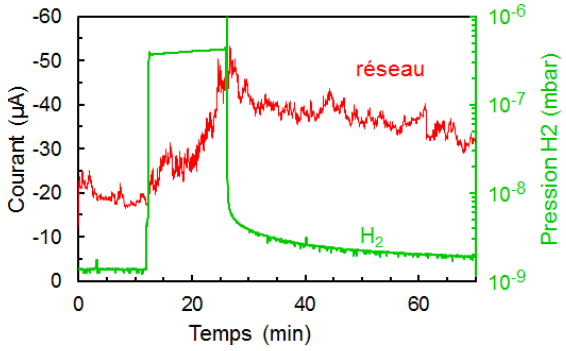


FIGURE 4.40: Impact de H_2 sur le courant.

Sous l'augmentation de la pression partielle d'hydrogène dans l'enceinte, le courant d'émission (mesuré sur le substrat) augmente fortement, en passant de 20 μA à 50 μA en 10 min. Une fois la micro-fuite refermée, le courant de substrat diminue très lentement. Après 40 min d'émission sans H_2, l'émission est toujours presque deux fois supérieure au niveau initial. Ces résultats confirment que la présence d'hydrogène modifie les propriétés d'émission des cathodes à nanotubes de carbone. Pour une pression partielle

importante de $5{\times}10^{-7}$ mbar, l'hydrogène a tendance à augmenter le courant dans notre cas d'étude.

Effet de la vapeur d'eau

La vapeur d'eau est créée dans l'enceinte en chauffant localement une paroi à l'aide d'un pistolet à air chaud. Les molécules adsorbées sur la paroi interne à cet endroit se désorbent, sans que la température globale de l'enceinte ne soit affectée. On considère ici que la principale source d'adsorbats dans l'enceinte est sous forme de molécules d'eau (vérifié par le suivi du spectromètre de masse).

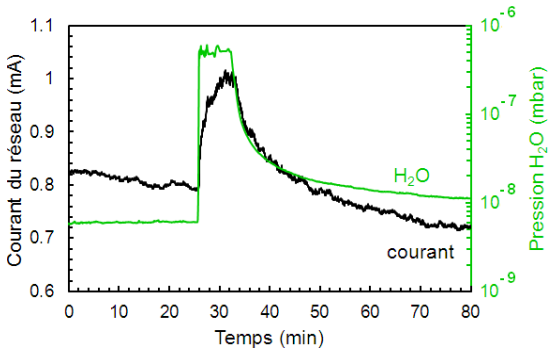


FIGURE 4.41: Impact de l'introduction de 5×10^{-7} mbar d'eau pendant 400 s sur le courant.

On observe une augmentation du courant de 25% pendant le créneau de 400 s à une pression partielle en vapeur d'eau d'environ $5{\times}10^{-7}$ mbar. Le courant redescend exponentiellement dès la fuite refermée et continue sa dérive négative initiale. L'émission d'une cathode à nanotubes de carbone est donc très sensible à la présence d'eau, beaucoup plus qu'à celle de l'hydrogène introduit précédemment dans les mêmes quantités. On pourrait attribuer cette sensibilité accrue à la nature dipolaire de l'eau, dont le champ électrique induit viendrait s'ajouter à celui du champ extérieur (voir 4.4.2).

Finalement, en dépit de la littérature non unanime sur l'effet des gaz sur l'émission, nous avons mis en évidence l'impact significatif de la présence d'hydrogène et d'eau. Cette sensibilité des cathodes à leur environnement extérieur (pression, gaz, température) constitue un frein à leur stabilité et leur fiabilité d'utilisation en conditions réelles. Les cathodes à grille développées dans ce travail incarnent une solution à ce problème.

4.4.4 Régulation du courant

Pour lutter contre les fluctuations dues à des paramètres extrinsèques tels les variations de pression ou de température, les cathodes à grille peuvent être utilisées en mode régulation de courant. La notion de régulation employée ici est identique à celle du langage d'automatique. Elle implique une boucle de rétroaction du système, qui va

naturellement s'auto-corriger pour répondre à la consigne de courant demandée (Figure 4.42).

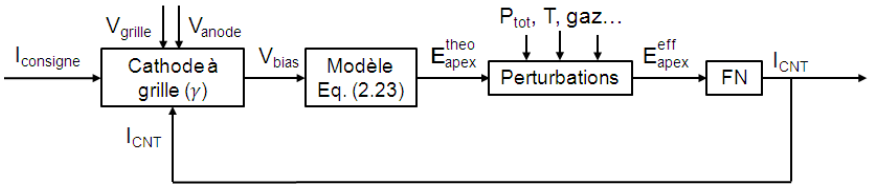


FIGURE 4.42: Schéma de principe de la régulation de courant avec les cathodes à grille.

4.4.4.1 Principe de la régulation

Dans un système classique de type diode, les cathodes doivent fonctionner à un champ extérieur nominal constant (qui fixe l'énergie des électrons donc des photons X), c'est-à-dire qu'elles fonctionnent à tensions constantes (sur l'anode et sur la cathode). Grâce à l'apport d'une troisième électrode au plus proche des émetteurs, il est possible de décorréler le champ extérieur d'accélération des électrons du champ extracteur à l'apex des nanotubes. On peut donc travailler à champ extérieur constant, mais à champ d'apex modulable.

Dans le cas des cathodes à micro-vias, le champ macroscopique d'accélération est fixé par les potentiels d'anode et de grille, des électrodes distantes de H :

$$E_{macro} = \frac{V_{anode} - V_{grille}}{H} \tag{4.10}$$

Le champ d'apex, et donc le courant, dépend quant à lui d'une troisième variable qui est la tension des nanotubes (V_{CNT}=$V_{substrat}$). En imposant ce dernier paramètre, le champ d'apex devient unique (Eq. (2.23)) et le courant devrait être stable. Mais ce comportement n'est valable qu'en théorie. En pratique, des paramètres extrinsèques autres qu'électrique (pression, gaz, température) ou même intrinsèques aux nanotubes (cristallinité, géométrie) peuvent perturber le système et provoquer une instabilité de l'émission. Pour stabiliser l'émission, une solution est de raisonner en sens inverse et d'imposer directement le courant souhaité sur les nanotubes, au lieu de passer par la variable intermédiaire de tension. Les deux modes de fonctionnement, à tension constante et à courant constant, peuvent être schématisés comme sur la figure 4.43.

Ainsi, en régulation, l'anode et la grille sont à tension constante, tandis que les nanotubes connectés au substrat sont en source de courant, donc en potentiel flottant. Dans ce mode de fonctionnement, ce n'est plus le courant qui varie au gré des perturbations, mais bien la tension des nanotubes qui évolue librement pour compenser ces fluctuations et permettre au réseau de délivrer le courant consigne. En pratique, on choisit de faire une régulation autour d'une valeur moyenne $V_{substrat}$=0V, ce qui permet de ne pas solliciter

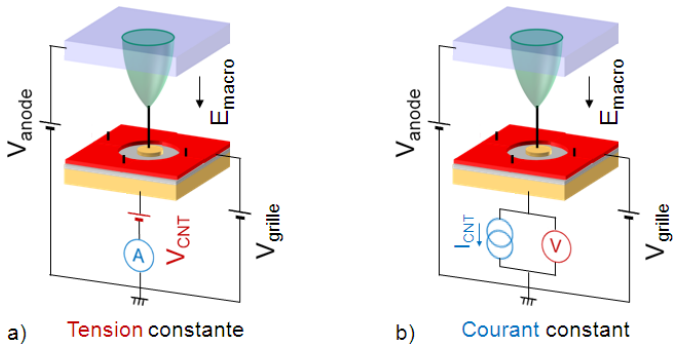


FIGURE 4.43: Schéma électrique des deux modes de fonctionnements d'une cathode : a) à tension constante, b) à courant constant.

inutilement la structure en la polarisant [4]. Lorsque les conditions d'émission font dévier le courant de consigne, le nanotube réagit immédiatement en s'autopolarisant à la tension V_{bias}=$V_{substrat}$ − V_{grille} telle que le nouveau champ d'apex modulé donne le courant Fowler-Nordheim demandé par la consigne.

Nous avons représenté la courbe J-E d'un émetteur typique à grille, caractérisé par h_0=7μm, r_{apex}=25nm, R=6μm (Figure 4.44 en rouge). Sur le même graphique nous avons également tracé la courbe de courant selon la tension de polarisation pour un champ extérieur fixé à 15 V/μm (en bleu). Il apparaît qu'une fluctuation de courant (importante) de ±20% sur le courant d'émission se traduit par une variation de seulement 2 V de la tension de polarisation autour de 0 V.

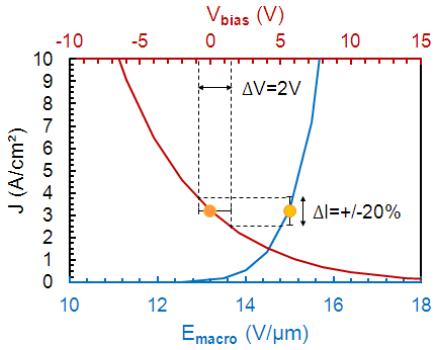


FIGURE 4.44: Impact d'une fluctuation de courant à un champ macroscopique de 15 V/μm sur la tension de polarisation en mode de régulation de courant.

On peut déjà suspecter que la régulation ne se fait pas de la même manière selon le

4. La mise en place de la régulation peut demander quelques précautions afin d'éviter le claquage de la structure en demandant un ajustement brutal de la tension de polarisation pour compenser un champ extérieur nul et répondre à la consigne en courant. Il peut être judicieux d'ajuster progressivement les paramètres électriques du circuit de manière à ne pas trop contraindre les nanotubes. On peut par exemple jouer sur la compliance en tension du substrat lors de la mise en place progressive du courant consigne, qui peut s'effectuer en parallèle de la montée de la tension d'anode, dans le cas simple où la tension de grille est à 0 V.

mode de polarisation. On trace pour cela la susceptibilité du courant avec la tension de polarisation pour les différents régimes. Il apparaît ainsi que la susceptibilité relative de la modulation est plus forte en écrantage. En d'autres termes, plus la polarisation V_{bias} tend vers la tension d'extinction $V_{bias,Off}$, plus il suffit d'une petite variation $\delta V_{bias}/V_{bias}$ de V_{bias} pour provoquer une grande variation de courant $\delta I/I$. Au contraire, plus l'amplification du champ due à l'électrode de grille est grande, moins le courant est susceptible à une variation de V_{bias}.

De plus, afin de conserver un champ macroscopique constant au cours de la régulation, il est plus judicieux d'imposer la tension de polarisation sur la grille. Le potentiel du nanotube peut alors librement s'autopolariser. En travaillant à $V_{substrat} \approx 0V$, l'amplification correspond donc à une tension de grille $V_{grille} > 0$ et l'écrantage à $V_{grille} < 0$.

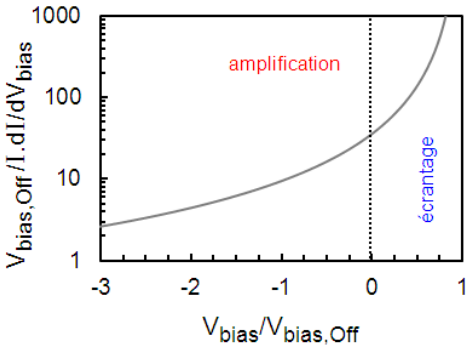


FIGURE 4.45: Susceptibilité de la modulation de courant selon le régime de polarisation.

4.4.4.2 Régulation sous variations de paramètres extérieurs

Nous avons mis en évidence l'instabilité que suscitaient les changements d'environnement, en particulier l'effet de la température, de l'hydrogène et de la vapeur d'eau. Pour chacun de ces éléments perturbateurs, nous avons effectué de mesures de vieillissement en régulation à courant constant. Durant toutes les expériences suivantes, la tension de grille est à 0 V. La tension d'anode est fixée de manière à obtenir un courant de 30 μA pour un potentiel initial de nanotube autour de 0 V.

Variation de température et pression

L'enceinte est étuvée à l'aide d'un cordon chauffant. Pendant cette opération, la température de l'enceinte augmente (bien que celle de la cathode ne soit pas aussi affectée) et les parois sont dégazées. Le spectre des espèces désorbées indique qu'il s'agit essentiellement d'eau et d'hydrogène (Figure 4.46).

Pendant le dégazage de l'enceinte, on observe entre autres une augmentation de la pression totale de l'enceinte. La réaction des nanotubes mis en source de courant à 30 μA est immédiate. Le potentiel du substrat, ajusté à 0 V avant l'étuvage, augmente

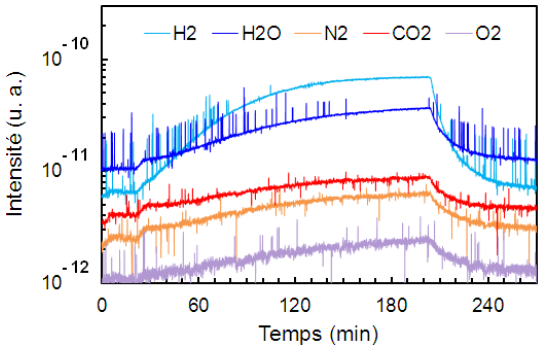


FIGURE 4.46: Spectrogramme de masse pendant un étuvage.

négativement jusqu'à atteindre 7 V à la pression maximale de 10^{-8} mbar (Figure 4.47). Le courant du substrat ne s'est pas écarté de la consigne pendant toute la durée du dégazage (Figure 4.47). Avec une fluctuation absolue de ±1,8 nA, le courant régulé est stable à 0,006%.

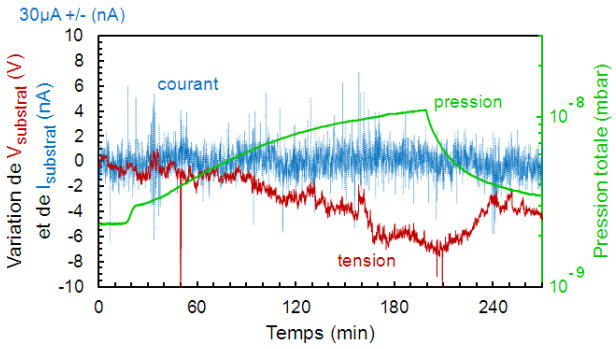


FIGURE 4.47: Régulation de courant lors d'un dégazage de l'enceinte. L'axe de gauche indique les variations du potentiel des nanotubes autour de 0 V (courbe rouge), et celles du courant régulé autour de 30 μA (en bleu).

De plus, la polarité négative du substrat par rapport à la grille indique que les nanotubes s'auto-polarisent pour compenser une diminution de courant (régime d'amplification $V_{bias} < 0$). Le potentiel des nanotubes diminue une fois l'étuvage arrêté. La courbe I-V réalisée après dégazage (non montrée ici) est décalée vers les plus hauts champs par rapport à la courbe initiale, ce qui traduit une dégradation de l'émission, en accord avec la valeur strictement négative de la tension de polarisation.

Régulation sous l'hydrogène

La même expérience de régulation à 30 μA est réalisée en introduisant de l'hydrogène dans l'enceinte, pendant 20 min à une pression de 5×10^{-7} mbar. Sous l'effet de l'hydrogène, le potentiel du substrat augmente, en passant de 0 V à environ 3 V (Figure 4.48.a). Cette variation indique que les nanotubes s'auto-polarisent pour compenser une amplification du champ (régime d'écrantage $V_{bias} > 0$).

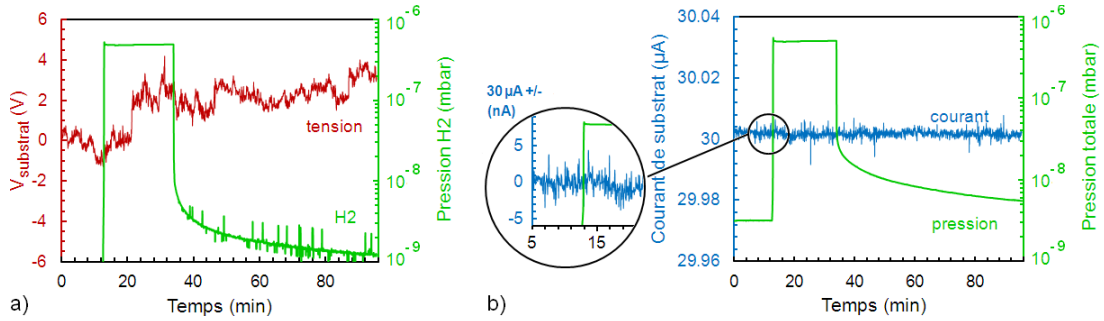


FIGURE 4.48: Régulation de courant sous H_2 : a) variation du potentiel des nanotubes avec la pression de H_2, b) variation du courant substrat.

La dérive positive de l'émission avec l'hydrogène correspond au comportement déjà observé pendant les mesures de stabilité à tension constante (voir Figure 4.40). En revanche, grâce au fonctionnement en régulation, le courant d'émission est cette fois-ci stable pendant l'introduction du gaz, avec une fluctuation de ±0,004% autour de la consigne (Figure 4.48.b).

Régulation sous vapeur d'eau

Le test de régulation est reproduit dans un environnement riche en vapeur d'eau (pression partielle de 5×10^{-7} mbar). La figure 4.49.a montre l'évolution du potentiel des nanotubes au cours du temps, qui s'adapte pour contrer la perturbation. Alors que la variation de courant pouvait atteindre 40% en stabilité à tension constante (Figure 4.41), le courant est ici parfaitement régulé à 30 μA, avec une variation relative initiale de 0,005% et de seulement 0,01% avec la vapeur d'eau (Figure 4.49.b). Dans le même temps, la variation de la tension de polarisation est de seulement +6V en régulation (Figure 4.49.a).

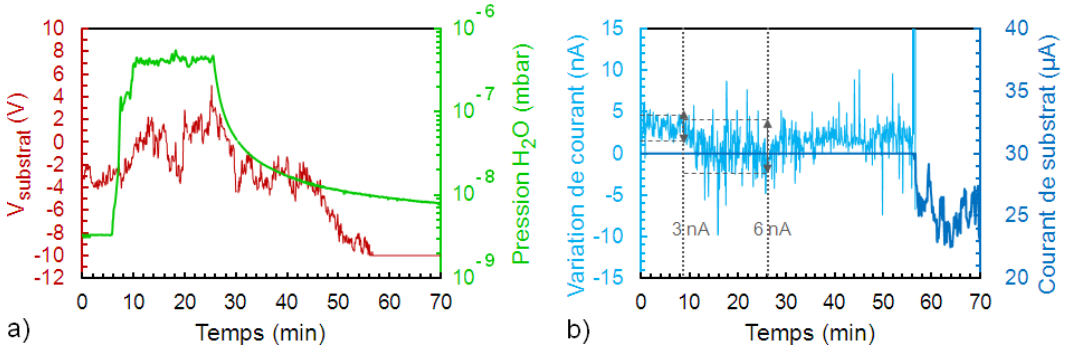


FIGURE 4.49: Régulation de courant sous H_2O : a) variation du potentiel des nanotubes avec la pression de H_2, b) variation du courant substrat.

Conclusion

En résumé, les cathodes à grille permettent de réguler le courant en compensant les instabilités de l'émission par auto-polarisation des nanotubes par rapport à la grille. Le

courant délivré peut atteindre des stabilités records inférieures à 0,02%, et cela même dans des conditions extrêmes d'utilisation avec exposition aux gaz.

4.4.5 Influence du régime de fonctionnement sur la stabilité

La démonstration de la régulation a été faite avec une polarisation initiale nulle (V_{grille}=0V et $V_{substrat}$ ≈0V). Néanmoins, il peut être utile de travailler dans un certain régime, amplification ou écrantage, pour déplacer le point de fonctionnement de la cathode, pour diminuer la contribution des parasites, ou pour des considérations sur les trajectoires par exemple. Dans ce cas, on ne peut plus garder la grille à 0 V et imposer un potentiel de nanotube positif ou négatif comme fait jusqu'à présent puisque le potentiel des nanotubes doit rester flottant. On décide donc du régime de fonctionnement en imposant une tension de grille V_{grille} <0V pour l'écrantage et V_{grille} >0V pour l'amplification. Ce changement de référence n'introduit qu'une correction négligeable sur le champ macroscopique.

Pour voir l'impact des différents régimes de fonctionnement sur la stabilité du courant, nous avons effectué des mesures de vieillissement à tensions constantes, dans chacun des trois régimes (V_{grille}=-30, 0 et 30V). La tension du substrat est fixée à 0 V. La tension d'anode est ajustée pour obtenir un courant substrat de 10 μA. L'évolution temporelle des trois courants caractéristiques du système est étudiée (Figure 4.50). On notera que la cathode testée a un courant de fuite d'environ 700 nA à 30 V (visible sur le courant de fuite en amplification), et un courant parasite de 10 μA au champ correspondant à un courant de substrat de 10 μA à V_{grille}=0V.

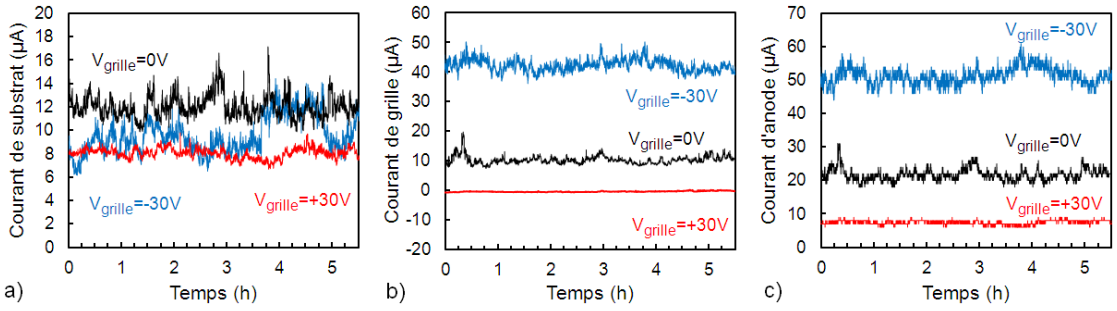


FIGURE 4.50: Stabilité des courants a) de substrat, b) de grille, et c) d'anode à tension constante ($V_{substrat}$=0V).

La stabilité respective des différents courants du circuit met en évidence le gain à travailler en amplification (courbes rouges). En effet, la fluctuation du courant d'anode (le courant d'intérêt) est de plus petite amplitude en amplification ($\Delta I_{anode,pp}$=1,2μA) par rapport au régime nominal (courbes noires), lui même de plus petite amplitude que le régime d'écrantage (courbes bleues, $\Delta I_{anode,pp}$=7μA). Ceci s'explique principalement par l'évolution du courant de grille, principalement composé du courant parasite, dont le comportement de modulation est inverse à celui du réseau de nanotubes. Ainsi, le courant

de grille augmente en régime d'écrantage et diminue en amplification. Par conséquent les fluctuations sont exacerbées en écrantage ($\Delta I_{grille,pp}$=6μA) et au contraire réduites en amplification ($\Delta I_{grille,pp}$=0,18μA). Le courant d'anode correspondant au premier ordre à la somme des courants de substrat et de grille, ses fluctuations sont directement répercutées sur la stabilité de l'anode. De plus, dans le cas idéal où le courant de grille est réduit, la stabilité du courant de substrat est elle aussi meilleure en amplification. Par suite, on retiendra qu'il est préférable de travailler en régime d'amplification pour limiter les fluctuations du courant d'anode et améliorer sa stabilité.

Le même type de mesure est effectué à courant constant sur le substrat. On cherche à savoir quel régime de modulation permettra de réguler le courant avec les plus faibles variations de polarisation (c'est-à-dire les plus faibles variations de $V_{substrat}$ autour de 0 V). Les nanotubes sont mis en source de courant à 30 μA, et on observe les fluctuations de leur potentiel pour des tensions de grille dans les trois régimes, V_{grille}=-30, 0 et 30V (Figure 4.51).

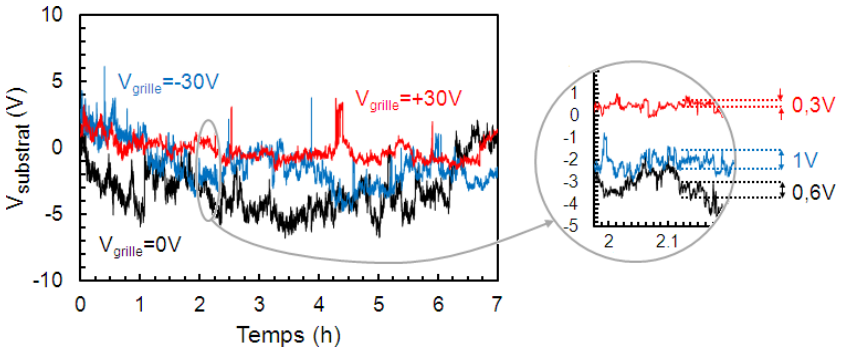


FIGURE 4.51: Variation du potentiel des nanotubes selon le régime de modulation à courant constant.

De même que pour les mesures de vieillissement à tension constante, c'est le régime d'amplification qui engendre les plus petites variations (0,3 V pic à pic en amplification contre 1 V en écrantage). Cette observation peut paraître en contradiction avec l'étude précédente de la susceptibilité, qui indiquait un plus grand δI en écrantage pour un δV_{bias} donné (Figure 4.45). Une explication possible serait la dissymétrie du courant de fuite, légèrement plus important en régime d'écrantage sur la cathode testée (environ 1,5 μA contre 0,7 μA en amplification). Les fluctuations à compenser seraient donc plus faibles en amplification, d'où de plus petites variations de la polarisation. Par ailleurs, les variations du courant d'anode (non représenté ici) suivent le même comportement que précédemment (Figure 4.50.c) avec des fluctuations très faibles en amplification. Le courant cathode étant parfaitement régulé, ces fluctuations correspondent à celle du courant de grille qui n'est pas modulé et qui est similaire à celui des mesures à tension constante (Figure 4.50.b). Par conséquent, c'est bien toujours parce que le régime d'amplification bride l'émission des parasites, qu'il fournit la meilleure stabilité du courant d'anode.

Ces derniers résultats mettent en avant une condition nécessaire à la régulation du courant qui mérite d'être soulignée. Le fonctionnement en régulation de courant sur le réseau de nanotubes ne peut être efficace que si le courant de fuite (différent du courant parasite) entre le substrat et la grille est largement inférieur au courant de régulation (ce qui est le cas ici). Cette remarque est fondamentale pour de la régulation sous polarisation (puisque le courant de fuite augmente avec la polarisation). En pratique, avec des cathodes à grille présentant des défauts (parasites, isolation) il n'est donc pas toujours possible de travailler en amplification pour limiter les instabilités dues aux parasites.

4.4.6 Conclusion et principaux résultats de stabilité

Pour conclure, on ne saurait trop insister sur l'apport des cathodes à grille sur la problématique de la stabilité du courant. Un des principaux freins au développement des cathodes à nanotubes de carbone dans les systèmes à émission de champ industriels est leur manque de stabilité sur le long terme (dégradation progressive des émetteurs). Bien qu'il soit désormais possible de fabriquer des cathodes fonctionnelles pendant plusieurs centaines d'heures à un fort courant (>1mA), il est difficile d'obtenir une stabilité meilleure que ±0,8%.

Par ailleurs, les conditions de travail de la cathode peuvent elles aussi évoluer dans le temps avec un échauffement de l'enceinte sous les fortes puissances dissipées, des dégazages intempestifs provoqués par des claquages, ou encore l'environnement extérieur du tube qui peut changer (cycle circadien de température/pression, environnement d'utilisation différent de celui du banc de test par exemple). Nous avons montré que la modification de chacun de ces paramètres pouvait avoir de lourdes conséquences sur le courant émis. En particulier le dégazage de molécules d'eau dans l'enceinte semble largement amplifier le courant.

Le principe des cathodes à grille autorise un nouveau mode d'émission de champ, en travaillant non plus à tension de cathode constante mais à courant constant. Cette nouvelle fonctionnalité se traduit concrètement par la régulation du courant d'émission, grâce à l'auto-polarisation des nanotubes du réseau. Ainsi, il est possible d'obtenir des courants présentant des fluctuations extrêmement faibles, de l'ordre de ±0,02% sur le courant substrat, avec seulement une dizaine de volts, et cela même dans des conditions extrêmes d'utilisation (exposition sévère aux gaz). La régulation de courant efficace sur l'anode est quand à elle limitée par les fluctuations non régulées du courant de grille. Pour réduire ces fluctuations, il est judicieux de travailler en régime d'amplification.

Finalement, le pouvoir régulateur des cathodes à grille a atteint son point d'orgue avec le résultat d'une émission à 200 μA pendant 100 h stable à ± 0,8μA (Figure 4.52).

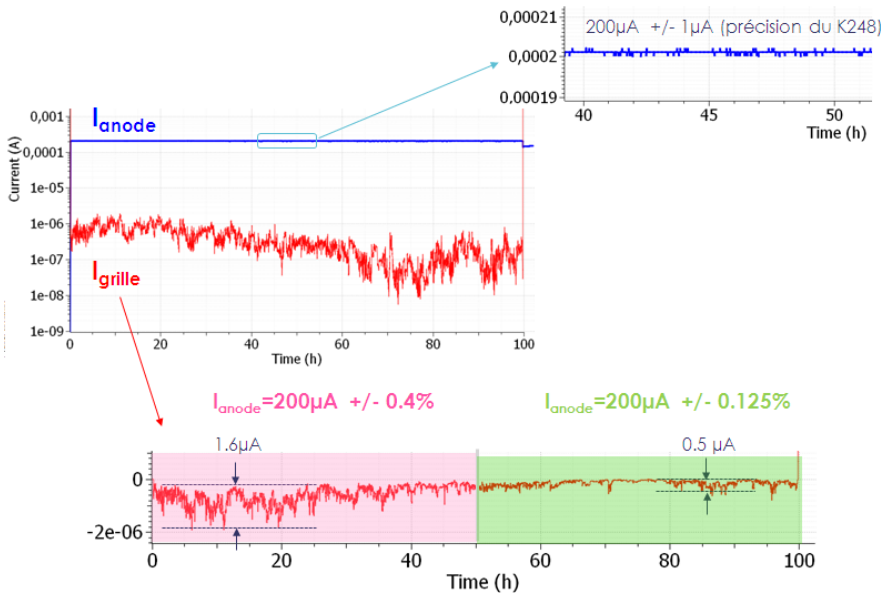


FIGURE 4.52: Régulation de courant à 200 μA pendant 100 h.

4.5 Intégration en tube RX

Ayant fait leur preuve dans un montage "basse" tension (<5kV), les cathodes à nanotubes de carbone à grille ont ensuite été intégrées dans un tube RX prototype développé par Thales Electron Devices. Elles ont ainsi permis l'obtention de plusieurs acquisitions RX en continu et ont été testées pour la modulation du faisceau RX.

4.5.1 Présentation du tube RX

Le système de production des rayons X contient au moins deux éléments : un générateur de haute tension et le tube RX en lui-même qui produit les photons X. Le générateur délivre ici une tension maximale de 140 kV. Le tube RX utilisé est un prototype destiné aux tests d'intégration. Si le principe de l'émission est le même que pour une enceinte classique de caractérisation, plusieurs différences majeures existent.

Tout d'abord la pression du vide. Dans un tube RX scellé, la pression est généralement limitée à 10^{-6} mbar, ce qui peut avoir des conséquences sur la stabilité comme nous l'avons vu. L'avantage d'utiliser un prototype est qu'il est possible d'utiliser un système de pompage dynamique, qui permet d'assurer une pression d'environ 10^{-9} mbar même après des dégazages inopportuns. La pression dans le tube de test est donc proche de celle de l'enceinte de caractérisation.

D'autre part, la distance anode-cathode est fixée par rapport aux conditions de fonctionnement du tube pour l'application visée. Elle résulte notamment d'un compromis entre l'énergie de fonctionnement et les contraintes de claquage électrique, mais aussi la taille de spot. En effet, rappelons que les électrons émis par effet tunnel ont une vitesse

transverse à l'émission qui tend à faire diverger le faisceau électronique. Des éléments de focalisation sont donc généralement nécessaires. Le réglage précis de la distance est un point délicat de l'assemblage du tube car il se fait généralement par ajustement mécanique (précision rarement mieux que 0,5 μm). En prenant une grande distance, on minimise son erreur relative, et par suite l'erreur faite sur le champ électrique. La distance typique utilisée est de l'ordre du millimètre contre quelques dixièmes de millimètres en enceinte. On rappelle qu'un des avantages des cathodes à grille est notamment de pouvoir décaler le point de fonctionnement des cathodes pour pallier un mauvais ajustement de la distance anode-cathode.

Enfin, les tensions appliquées dans un tube RX sont de plusieurs dizaines de kilovolts pour générer des photons X de haute énergie. Cela pose deux problèmes majeurs :

- en accélérant les électrons, ces hautes tensions accélèrent également les contre-ions générés par la collision des électrons sur l'anode. Bien que les nanotubes de carbone soient connus pour leur robustesse au bombardement ionique, l'implantation ionique peut affecter le dopage des matériaux de surface, ou créer des défauts dans les isolants. Une dégradation de l'isolation des électrodes de surface est donc possible dans un tube RX.
- l'utilisation de la très haute tension rend difficile le contrôle indépendant de chacune des trois électrodes avec une grande précision. En particulier, la mesure de courant sur l'électrode à la haute tension (anode) est limitée au microampère. Il n'est également pas possible de mesurer le courant de la cathode (ni du substrat ni de la grille).

Dans le montage utilisé, la cathode est polarisée en face avant par un wehnelt à picots (en contact sur les quatre contacts circulaires de l'électrode de grille de surface) tandis que le substrat est connecté par la face arrière (Figure 4.53).

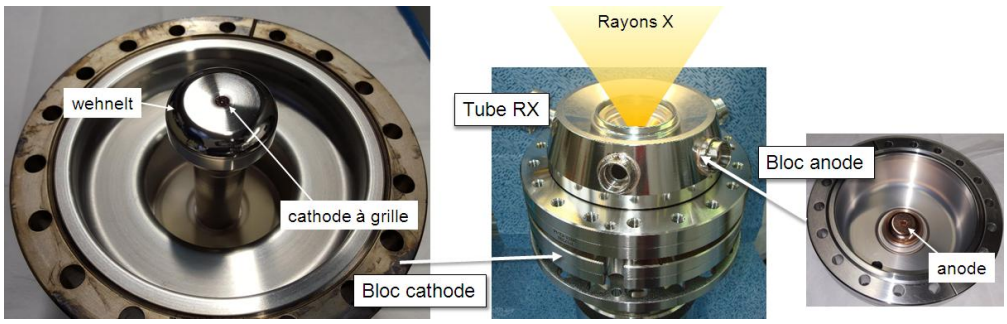


FIGURE 4.53: Photos de l'intégration d'une cathode à grille dans un tube RX.

4.5.2 Système de commande de la grille

Pour contrôler notre cathode à grille, un troisième élément est ajouté entre le générateur haute tension et le tube RX, sous la forme d'un boîtier de pilotage par photo-contrôle

(Figure 4.54). Ce module électronique, développé par TED, fait directement le lien entre les basses tensions de la cathode (tension de substrat et de grille) et la haute tension de l'anode. Il est remarquable au sens où il intègre un contrôle basse tension dans un système à la haute tension, avec des composants électroniques standards. Pour se protéger contre les arcs électriques, il est immergé dans un gaz diélectrique sous pression (SF6).

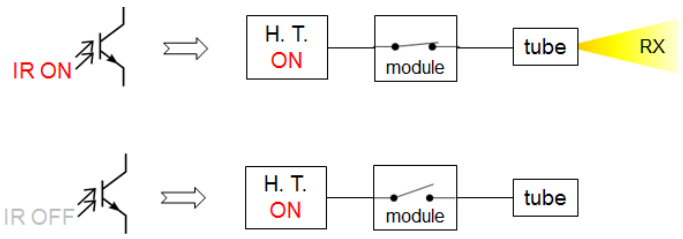


FIGURE 4.54: Schéma global du système de génération et contrôle de rayons X.

Son principe de fonctionnement est basé sur l'utilisation d'un phototransistor comme commutateur, pour permettre ou non l'émission alors que la haute tension est activée. Contrairement au montage diode où le champ macroscopique, servant à l'extraction et à l'accélération, implique que le potentiel des émetteurs est fixé, le champ macroscopique d'accélération est ici appliqué entre l'anode (haute tension) et la grille. La basse tension est donc fixée sur la grille (par une pile) tandis que le potentiel des nanotubes est flottant (analogue au mode de régulation de courant). Il est piloté par le phototransistor.

Le phototransistor, en parallèle avec une diode Zener inverse, est placé en série avec les nanotubes. Selon son éclairement, le courant suit deux chemins distincts :

– <u>état ON :</u> le phototransistor est éclairé, il est passant alors que la diode Zener est bloquante (Figure 4.55). Le courant passe uniquement à travers le phototransistor. Celui-ci s'autopolarise (il adapte la tension à ses bornes selon le courant qui le traverse ou inversement) pour correspondre à sa caractéristique I-V. Sa tension fixe le potentiel des nanotubes ;

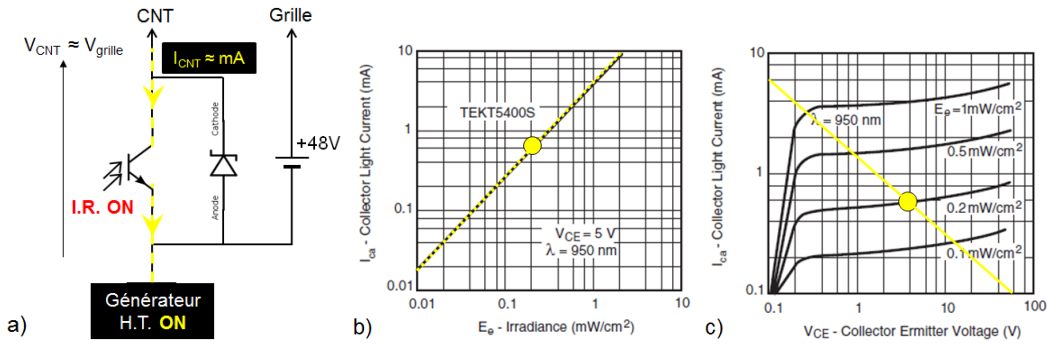


FIGURE 4.55: Principe de fonctionnement du circuit de pilotage en état ON : a) schéma du circuit, b) caractéristique courant-émittance et c) courant-tension du phototransistor. En jaune est représenté le point de fonctionnement ON typique.

– état OFF : le phototransistor n'est pas éclairé, il se comporte comme un interrupteur ouvert (Figure 4.56). Le courant des nanotubes est forcé de passer par la branche de la diode Zener (polarisée en inverse). Celle-ci devient la référence de tension pour les nanotubes.

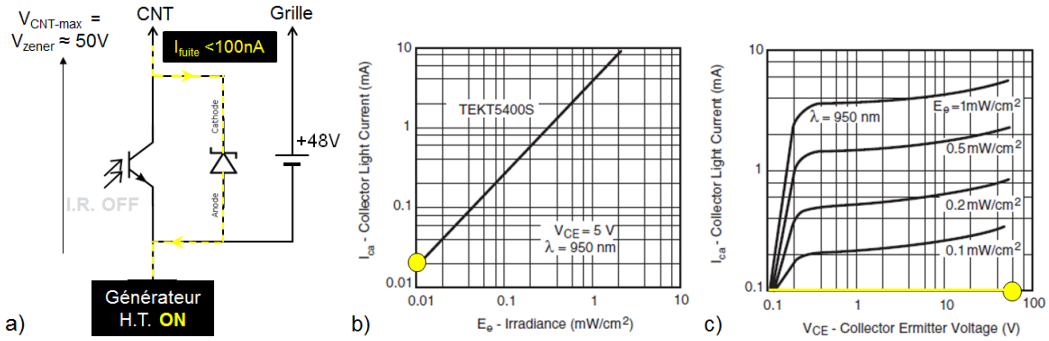


FIGURE 4.56: Principe de fonctionnement du circuit de pilotage en état OFF : a) schéma du circuit, b) caractéristique courant-émittance et c) courant-tension du phototransistor. En jaune est représenté le point de fonctionnement OFF typique.

Plus précisément, contrairement à une diode classique qui ne laisse passer le courant que dans un seul sens, la diode Zener devient conductrice en inverse lorsque la tension à ses bornes est supérieure à sa tension de seuil (Figure 4.57). Elle maintient ensuite la tension à cette valeur.

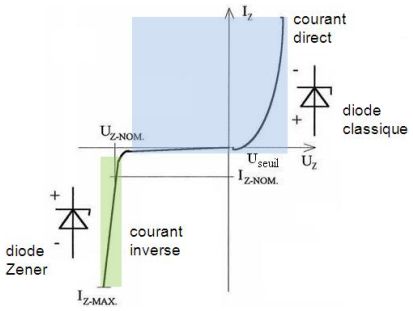


FIGURE 4.57: Caractéristique *I-V* d'une diode Zener avec son domaine d'utilisation en vert (différent de celui d'une diode classique en bleu).

La diode Zener a donc plusieurs fonctions : elle permet à la fois de protéger le phototransistor contre les surtensions, et de fixer le potentiel des nanotubes à l'état OFF lorsque le phototransistor n'est pas éclairé. Avec un courant inverse inférieur à 100 nA, le courant de fuite dans la diode est faible au premier ordre. Toutefois, le rapport On/Off pour un courant de 1 mA ne pourra pas dépasser 10^4.

On remarquera que fixer le potentiel de grille par un élément actif à un potentiel non nul, présente l'avantage de travailler par défaut dans le régime de polarisation qui nous convient le mieux. En particulier, nous avons choisi de fixer le potentiel de grille à 48 V, tandis que la diode Zener utilisée possède une tension de seuil de 62 V, ainsi :

– à l'état ON, la cathode est en régime d'amplification. Le potentiel des nanotubes est fixé par le phototransistor, soit environ 0 V. La tension de polarisation est négative, $V_{bias} \approx -48$V.
– à l'état OFF, la cathode est en régime d'écrantage. Le potentiel des nanotubes est fixé par la tension d'avalanche de la diode Zener. La tension de polarisation est positive, $V_{bias} \approx +14$V.

Nous avons donc fait le choix de favoriser l'amplification qui est le régime le plus favorable pour limiter les émissions parasites et donc optimiser la modulation et la stabilité du courant. Finalement pour moduler l'émission, il suffit de moduler le signal IR envoyé par LED sur le phototransistor.

4.5.3 Mesures d'émission en tube RX

Contrairement aux caractérisations en enceinte de test, l'émission en tube RX ne mesure, et ne s'intéresse, qu'au courant collecté sur l'anode (puisque seul ce dernier génère les photons X). Tous les courants présentés ici seront donc les courants d'anode.

Les premières mesures d'émission confirment d'une part la validité du montage RX, spécialement conçu pour ces cathodes commutables. Elles permettent notamment d'obtenir des images RX de bonne qualité (Figure 4.58), démontrant que les cathodes à nanotubes de carbone incarnent une nouvelle source d'électrons efficace.

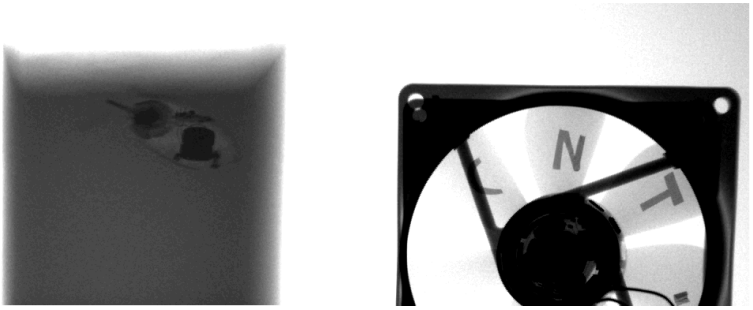


FIGURE 4.58: Images RX a) d'un poisson mécanique dans l'eau et b) d'un ventilateur, obtenues avec une cathode à nanotubes de carbone à grille.

La cathode à grille est ensuite testée en modulation grâce au pilotage par photo-contrôle (Figure 4.59.a). On effectue d'abord un I-V sans éclairer le phototransistor (courbe noire, OFF) puis en l'éclairant (courbe rouge, ON). On se limite à un courant de 100 μA. La courbe d'émission est bien décalée vers les plus faibles tensions lorsque le phototransistor est éclairé (correspondant bien à un régime d'amplification).

On obtient ainsi pour la première fois un rapport On/Off de 2000 sur le courant à 100 μA avec une polarisation ΔV_{bias} de seulement 62 V, en tube RX à 60 kV.

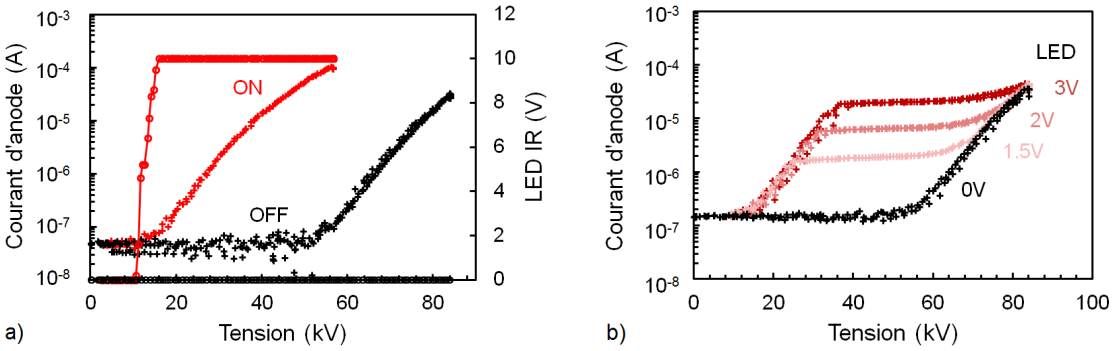


FIGURE 4.59: Courbes *I-V* en tube RX piloté par photo-contrôle, en régime a) linéaire et b) saturé du phototransistor.

On soulignera également que ce rapport On/Off a été obtenu pour un phototransistor en régime linéaire. Lorsque celui-ci fonctionne dans sa gamme de saturation, c'est-à-dire lorsque le courant FN demandé par le champ macroscopique est trop important par rapport au courant de fonctionnement du phototransistor dans cet état d'éclairement (Figure 4.55.c), le courant collecté par l'anode correspond finalement à la caractéristique *I-V* du phototransistor (Figure 4.59.b). Dans sa zone de saturation, le phototransistor limite le courant d'émission et peut donc être utilisé comme stabilisateur de courant.

Par ailleurs, le courant minimum est de 50 nA en tube RX, alors qu'il était de 1 pA en enceinte de caractérisation (Figure 4.19). Il correspond au courant de fuite du module électronique dont la diode Zener possède un courant inverse d'environ 100 nA. Le boîtier électronique, bien qu'efficace, constitue une limitation non négligeable de la modulation permise par les cathodes à grille en tube RX et pourrait être amélioré.

On notera que d'autres cathodes ont été intégrées et testées en tube RX, dont les résultats mitigés divergent de ceux obtenus en laboratoire : un rapport On/Off de 300 en tube alors qu'il était de 10^4 en enceinte par exemple. Deux phénomènes peuvent expliquer ce constat. D'une part, l'anode du tube RX est plus large que celle de l'enceinte de test. La surface exposée au champ macroscopique est donc plus importante. Cela ne pose pas de problème dans le cas idéal mais en pratique, la présence d'émetteurs parasites dispersés sur toute la surface augmente considérablement le courant d'émission provenant de la grille. Or, celui-ci n'est pas modulé par la cathode et il agit donc comme un *offset* sur le courant d'anode. D'autre part, malgré l'isolation des électrodes de surface, il existe un courant de fuite entre la grille et le substrat. Ce courant de fuite est susceptible d'affecter la polarisation de la Zener qui n'applique plus le même potentiel au pied des nanotubes. Ces deux limitations déjà évoquées tout au long de ce travail, montrent toute leur portée ici dans l'intégration en tube RX. Des améliorations devront donc être apportées pour exploiter les cathodes à grille à la hauteur de leur capacité.

Malgré ces difficultés, les cathodes fabriquées au cours de ce travail nous ont permis de démontrer une modulation continue du flux RX à différents courants sans changer la haute tension du tube (Figure 4.60).

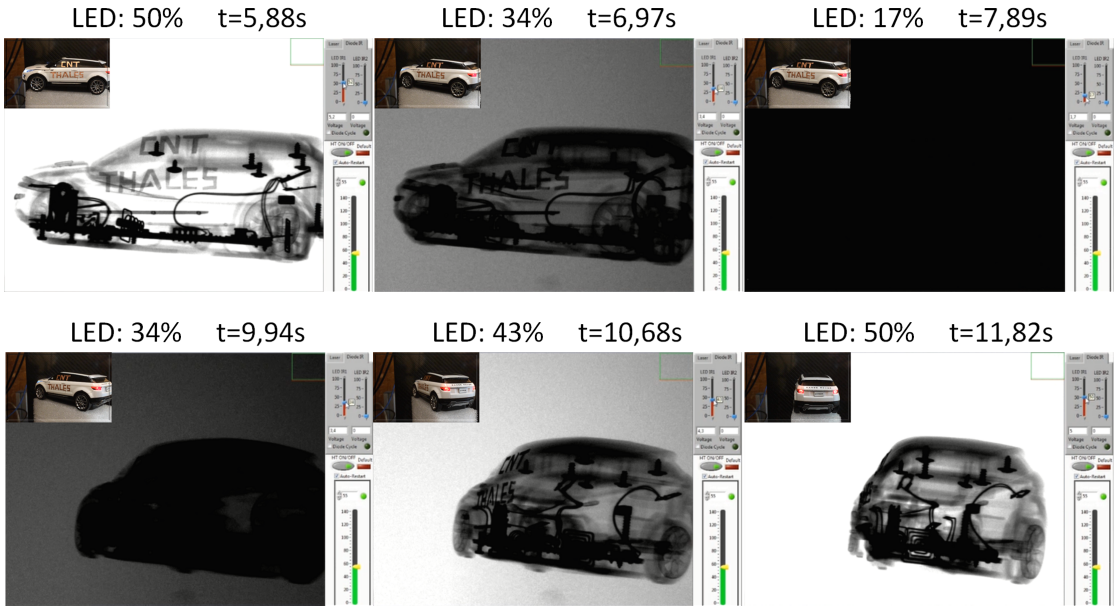


FIGURE 4.60: Images RX issues de la modulation du flux RX d'un tube à 60 kV par photo-contrôle. A droite, le panneau de commande de la tension du tube fixée à 60 kV (en vert) et de la puissance IR modifiée dans le temps (en rouge). En insert, vue réelle de l'objet analysé.

Lors de cette (quasi) tomographie, l'alimentation haute tension du tube est fixée à 60 kV (curseur vert en bas) tandis que la puissance de la LED IR qui pilote la carte électronique est variée de 50% à 0% (curseur rouge en haut). Les captures vidéo, espacées d'environ 1 s, montrent bien l'évolution du flux RX envoyé sur la voiture miniature en rotation. Ces résultats démontrent directement le potentiel des cathodes à grille à être utilisées pour des applications médicales de type tomographie ou multi-source (voir Chapitre 1).

En outre, des tests de modulation à très basse fréquence mais sur une grande durée ont été effectués (Figure 4.61). Le signal IR de la LED est modulé pour former un signal créneau de 40 s de période (courbe orange). Ainsi pendant 16 h, la tension du tube est fixée à 57 kV et le courant d'anode (courbe bleue) est modulé à la même fréquence entre 50 nA et 38 μA (On/Off de 800). Ce résultat ne doit pas être vu comme une caractérisation fréquentielle de la cathode, mais plutôt comme une démonstration de la robustesse de la modulation après des milliers de cycle On/Off du tube en conditions réelles.

La cathode seule a été caractérisée à plus haute fréquence en enceinte, avec un générateur de fonction en association avec un analyseur de spectre. Une fréquence de coupure apparaît autour de 1 kHz (Figure 4.62) mais elle n'est pas forcément représentative de celle de la cathode seule. Elle caractérise le montage dans son ensemble avec les problèmes d'adaptation d'impédance, de couplage capacitif/inductif etc. Par conséquent, nous pouvons seulement conclure que les cathodes à grille peuvent au moins répondre à une modulation à la milliseconde (généralement suffisant pour de l'imagerie médicale). D'autres caractérisations en fréquence mériteraient d'être menées.

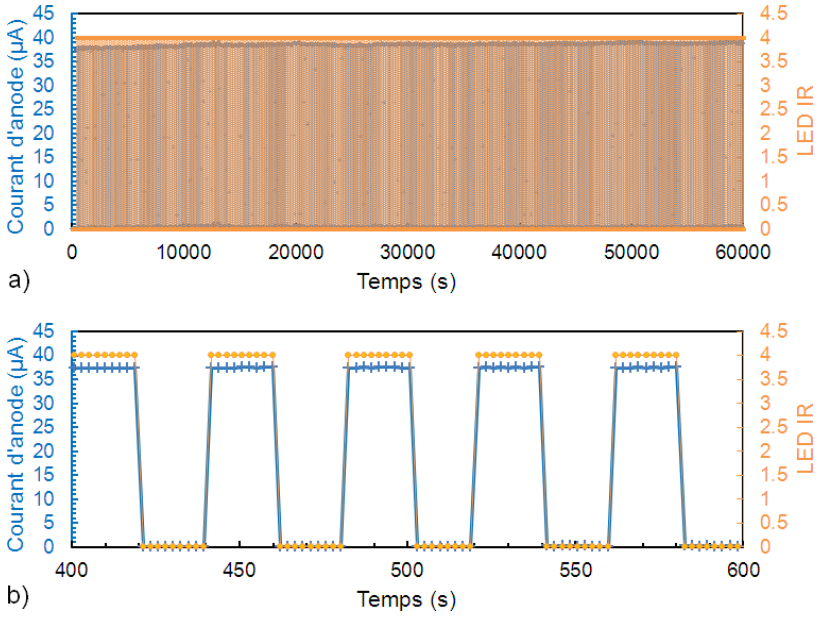


FIGURE 4.61: Evolution temporelle du courant d'émission (courbe bleue) lors de la modulation à 25 mHz du laser (courbe orange) qui illumine le phototransistor pilotant la polarisation de la cathode. a) Durée totale de modulation et b) grossissement sur quelques périodes.

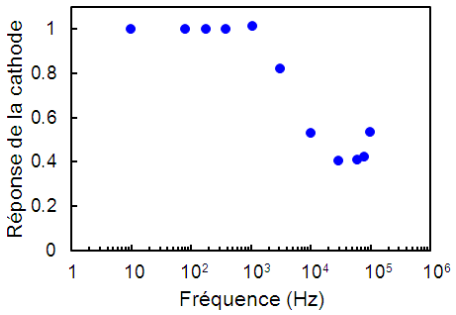


FIGURE 4.62: Réponse fréquentielle (ou gain en amplitude) de la cathode à grille.

En conclusion, les cathodes à grille conçues et fabriquées dans ce travail ont permis d'obtenir des images RX dans un tube à haute tension. Pour la première fois, un rapport On/Off de 2000 a été obtenu en tube à 60 kV, au moyen d'un pilotage par photo-contrôle IR (équivalent à une polarisation ΔV_{bias}=62V). La stabilité de ce mode de fonctionnement a été démontrée sur une durée de 16 h, pendant laquelle le signal IR modulé à très basse fréquence entraînait la modulation du courant d'émission selon le rapport On/Off de 800. Pour finir, soulignons que la cathode a été testée en tout plus de 100 h (caractérisation en montage "basse" tension compris) sans montrer de baisse de performances.

4.6 Résultats fondamentaux d'émission

Pour conclure ce chapitre, rappelons que les cathodes à grille ont été caractérisées de trois manières différentes, chaque technique amenant son lot d'informations. Des résultats pionniers dans le domaine de l'émission modulée, et de l'application au tube RX, ont été obtenus.

En particulier, les études SAFEM ont caractérisé des émetteurs individuels. Elles ont permis de garantir une certaine qualité des nanotubes avec un courant maximum de 100 μA par émetteur. Le principe de la modulation avec des cathodes à grille a été prouvé avec la réalisation d'un rapport On/Off de 10^6 pour une polarisation de 40 V. Grâce à ce pouvoir de modulation, nous avons montré que les cathodes à grille permettaient également d'extraire les électrons sans champ extérieur, ce qui leur ouvre les portes d'autres applications telles la génération de microplasma par exemple [155].

Les mesures collectives en enceinte ont permis de valider le modèle électrostatique développé au Chapitre 2 avec une bonne statistique. Nous avons obtenu à de multiples reprises des rapport On/Off supérieur à 1000 sur l'anode, et atteignant 10^6 sur le courant substrat. D'ailleurs, nous avons mis en évidence deux limitations intrinsèques sur la modulation, qui sont les parasites (courant de grille non modulé) ainsi que la faiblesse de l'isolation entre les électrodes surfaciques.

La particularité des cathodes à grille leur confère le pouvoir de réguler le courant. Nous avons évalué l'instabilité des cathodes à tension constante, puis nous avons prouvé l'efficacité de la structure de grille pour la régulation de courant. Pour aller plus loin, la régulation a été exploitée et attestée dans le cadre de perturbations extérieures sur l'émission (température, pression, adsorbats). Pour finir, nous avons mesuré une stabilité inférieure à 0,4% sur 100 h d'émission à 200 μA.

La caractérisation des cathodes s'est achevée par leur intégration en tube RX. Pour la première fois, le courant a été modulé d'un rapport 2000 dans un tube RX à très haute tension, par un système électronique de pilotage photo-contrôlé. Nous avons ainsi pu enregistrer une simili tomographie, en modulant le flux RX par photo-contrôle tout en gardant la tension du tube constante à 57 kV.

Au cours de ces caractérisations, les problèmes de croissance parasite et de faiblesse de l'isolation se sont imposés. Nous avons donc développé une autre structure de grille permettant de remédier à ces limitations : les cathodes à grille enterrée.

Chapitre 5

Cathodes à grille enterrée

Les cathodes à grille à micro-vias ont déjà donné des résultats plus que satisfaisants concernant la modulation de l'émission de champ. Cependant, nous avons mis en évidence des limitations qui freinent leur développement à plus grande échelle nécessitant un taux de réussite plus important. En particulier, les problèmes de l'isolation électrique et des croissances parasites doivent être résolus pour envisager une industrialisation.

Au chapitre 2 nous avons présenté plusieurs structures de cathodes possibles pour moduler localement le champ à l'apex des nanotubes. Parmi elles, la structure surfacique ou interdigitée (dont on ne parlera pas ici), la structure mixte avec des micro-vias (Chapitre 4) et la structure volumique ou structure à grille enterrée. Dans ce chapitre, nous verrons comment cette dernière semble incarner la solution idéale aux problèmes qui nous occupent.

De plus, nous avons évoqué le bénéfice qu'il y aurait à travailler avec des nanotubes plus courts (et plus fins), à la fois pour une meilleure modulation et pour une taille de spot réduite. Dans ce chapitre, nous exposerons ainsi une nouvelle méthode permettant la croissance de tels nanotubes et sa mise en place sur les cathodes à grille enterrée.

5.1 Fabrication et caractérisation des cathodes à grille enterrée

En première approximation, les cathodes à grille enterrée ont une structuration de surface et un principe de fonctionnement similaire à leurs contreparties à micro-vias. La différence réside dans la connexion électrique des électrodes, qui leur permet de conserver leurs propriétés primaires d'émission de champ et de modulation, tout en leur conférant des propriétés secondaires plus avantageuses. Les étapes de fabrication sont donc très proches des procédés précédents pour les cathodes à micro-vias (Chapitre 3) et leur caractérisation suit les mêmes principes (Chapitre 4).

5.1.1 Intérêt de la grille enterrée

La structure de grille enterrée prend sa dénomination du fait que l'électrode de contrôle (l'électrode sans nanotubes appelée électrode de grille) est complètement recouverte par les autres couches (Figure 5.1). Ainsi, la surface n'est plus composée que d'une seule électrode portant les émetteurs et étant soumise au champ électrique externe.

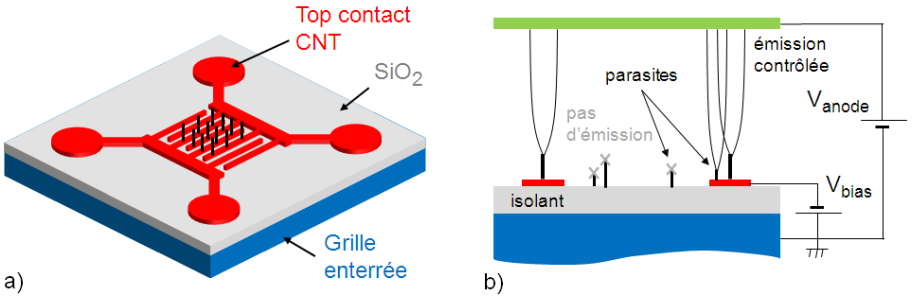


FIGURE 5.1: a) Schéma global et b) vue en coupe d'une cathode à grille enterrée.

Cette configuration permet de répondre aux deux limitations soulevées par la structure micro-via :

1. L'émission parasite : toute la surface conductrice soumise au champ extérieur est connectée à la même électrode, annulant ainsi toute existence d'émetteurs parasites. En effet, soit des nanotubes parasites ont poussé sur la surface isolante, auquel cas ils ne sont pas connectés électriquement et ne participeront donc pas à l'émission. Soit, les parasites ont poussé sur l'électrode de surface, auquel cas ils seront modulés comme les "bons" nanotubes.

2. L'isolation électrique : par définition, la structure enterrée transforme l'isolation semi-surfacique des micro-vias vers une isolation totalement volumique. Avoir une unique électrode en surface, séparée de l'électrode de grille par une pleine couche de diélectrique (de plusieurs centaines de nanomètres), permet de fortement diminuer les courants de fuite possibles. Il faudrait avoir des défauts traversant dans le diélectrique (*pin-holes*) pour générer un courant significatif entre la surface et le substrat.

Sur le papier, la structure de grille enterrée semble donc posséder tous les atouts pour résoudre les problèmes rencontrés avec la structure micro-vias. La fabrication est censée être elle aussi plus avantageuse, notamment l'étape de correction des défauts de gravure qui était très chronophage et qui ne devrait plus avoir lieu d'être.

5.1.2 Préparation des cathodes

Suivant le même schéma de fabrication que les cathodes à micro-vias, les cathodes à grille enterrée sont d'abord structurées par le LTCA, puis les nanotubes de carbone sont crus par PECVD et les cathodes sont isolées.

5.1.2.1 Fabrication des électrodes

Les cathodes à grille enterrée demandent moins d'étapes de fabrication que les cathodes à micro-vias. Il suffit en effet d'une simple structure empilée pleine couche conducteur/isolant/conducteur. Le substrat de départ est donc beaucoup moins contraignant en termes de fabrication et de coût par rapport aux structures micro-vias. En pratique, nous utiliserons ici la technologie silicium, avec un empilement $Si/SiO_2/pSi$ identique : un substrat Si fortement dopé n++, recouvert d'une couche de silice thermique de 1 μm d'épaisseur puis d'une couche de pSi d'environ 200 nm. Les matériaux spécifiques à la croissance des nanotubes sont les mêmes que pour les cathodes à micro-vias. On dépose donc une couche de TiN par pulvérisation d'environ 30 nm suivie d'une couche de Ni par évaporation d'environ 8 nm d'épaisseur.

En ce qui concerne la structuration, les procédés de gravure sont identiques mais la lithographie est simplifiée (Figure 5.2). L'objectif de cette génération de cathodes étant notamment de faciliter l'industrialisation du produit, nous avons choisi de simplifier le motif de catalyseur pour être compatible avec une photolithograhie plus accessible, plus rapide, moins coûteuse et moins critique. En particulier, afin d'éviter les problèmes d'alignement (plus critiques sur une géométrie asymétrique avec des bandes), nous avons opté pour un process auto-aligné menant à des carrés de catalyseur de $2x2\mu m^2$.

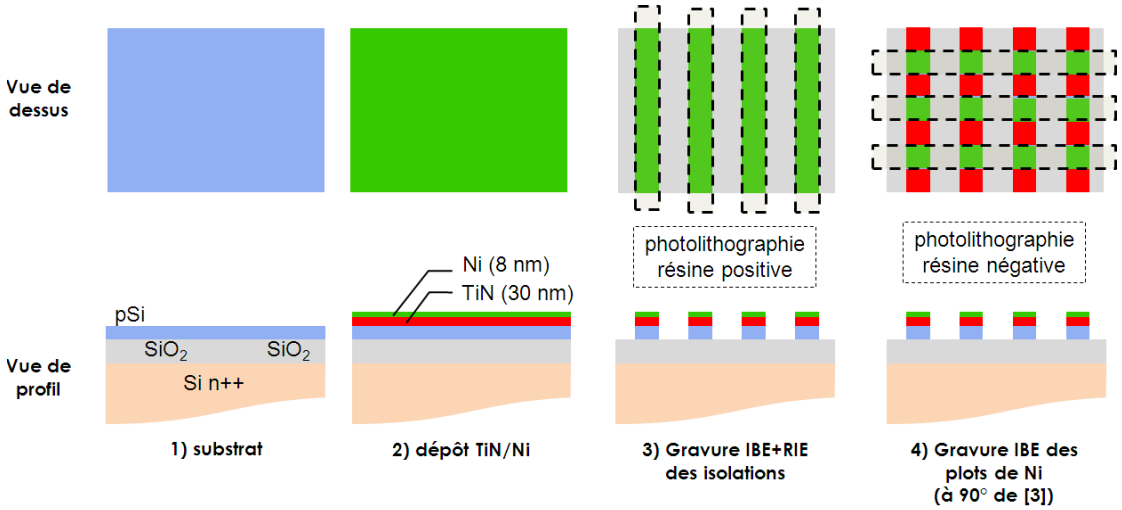


FIGURE 5.2: Etapes de fabrication d'une cathode à grille enterrée

Le réseau final est donc constitué par des électrodes en bandes, de 2 μm de large (R=1μm) et d'environ 1 mm de long espacées au pas de 5 μm (Figure 5.3.a et b). Le réseau de catalyseur forme un quadrillage carré sur ces bandes. L'électrode de surface est connectée par quatre contacts en croix (même design que pour les cathodes à micro-vias). La nature et l'apparence de la surface étant similaires ou proches des surfaces des cathodes à micro-vias, la croissance des nanotubes est identique aux recettes précédentes (Figure 5.3.c) et les nanotubes sont également recuits (voir 3.2.2 et 3.3).

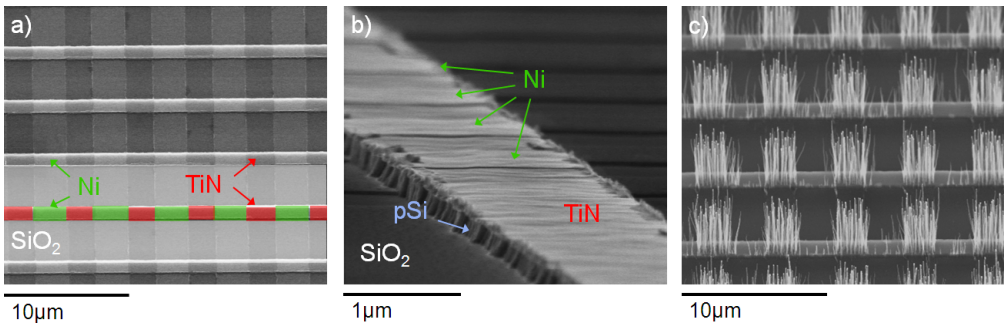


FIGURE 5.3: Images MEB d'une cathode à grille enterrée, avant croissance (a-b) et après croissance (c).

5.1.2.2 Isolation des cathodes à grille enterrée

De par leur structure verticale, très peu de défauts électriques apparaissent et nécessitent d'être réparés. Ceux-ci sont principalement dus à des défauts dans la silice ou dans le chemin d'isolation extérieur du motif à quatre contacts (Figure 5.4). Les défauts de gravure du motif d'électrode en surface n'étant plus un problème, il est choisi de structurer une zone plus grande que la taille du réseau, dans le but de diminuer la surface de fuite volumique tout en limitant la surface d'isolant exposée au champ extérieur.

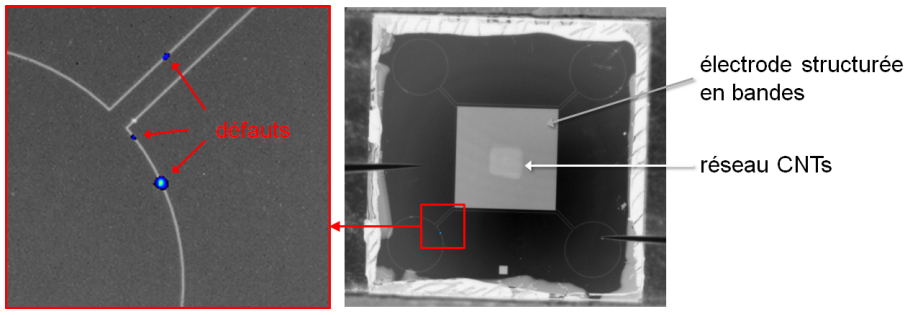


FIGURE 5.4: Thermographie IR d'une cathode à grille enterrée.

De même que pour les cathodes à micro-vias, nous avons principalement utilisé la thermographie IR pour détecter les défauts sur les cathodes à grille enterrée. Néanmoins, nous avons également testé d'autres méthodes d'analyse sur des cathodes en court circuit, pour lesquelles la thermographie traditionnelle ne donnait pas de résultat.

MEB avec contraste de potentiel

L'imagerie par contraste de potentiel est appliquée dans le cadre de la microscopie électronique, avec la polarisation d'un échantillon dans une enceinte de MEB. Le flux des électrons secondaires reçus par le détecteur dépend du potentiel électrique de leur lieu de création. Or, le potentiel de la surface est modifié localement au niveau des défauts. Ainsi le flux des électrons émis par les défauts sera différent du flux des électrons provenant de la zone sans défaut, dont le potentiel est uniformément celui imposé.

Les expériences de MEB à contraste de potentiel ont été effectuées au CEA Saclay. Le porte-échantillon permet de contrôler indépendamment le potentiel du substrat (en face arrière) et le potentiel de l'électrode en face avant par 4 contacts (Figure 5.5). Le porte échantillon est isolé du support du MEB porté à la masse, par une feuille isolante de Kapton.

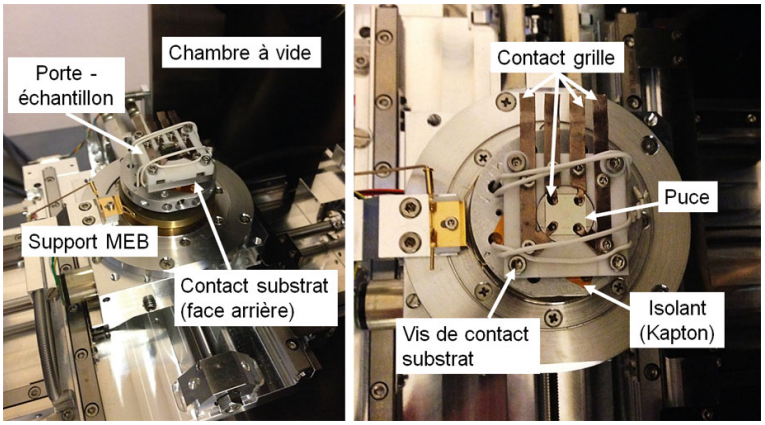


FIGURE 5.5: Photos du montage de caractérisation MEB à contraste de potentiel au CEA Saclay.

Le principe de la technique a été vérifié sur une puce parfaitement isolée de type grille enterrée, dont la structure est présentée Figure 5.6).

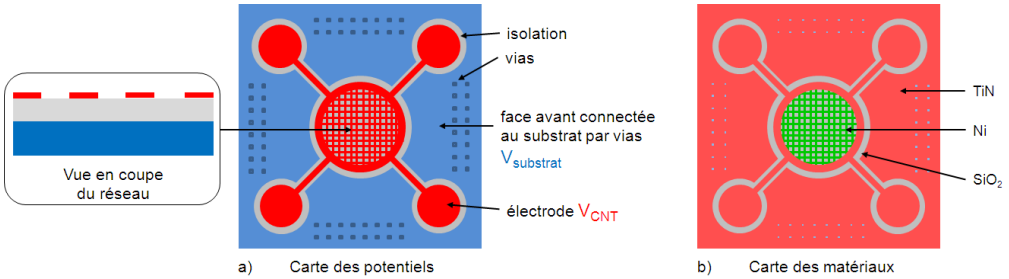


FIGURE 5.6: Carte a) des potentiels et b) des matériaux sur une cathode à grille enterrée.

Les observations par MEB à contraste de potentiel sur une cathode isolée laissent apparaître les diverses zones de potentiel dans des nuances de gris différentes (Figure 5.7).

Sous polarisation, l'électrode en face avant (V_{CNT}) se démarque du reste de la surface ($V_{substrat}$, polarisée par la face arrière par des reprises de contact sur les côtés) en accord avec la carte des potentiels précédente (Figure 5.6.a). Plus la tension augmente, plus le contraste s'accentue. Une tension de signe opposée inverse le contraste.

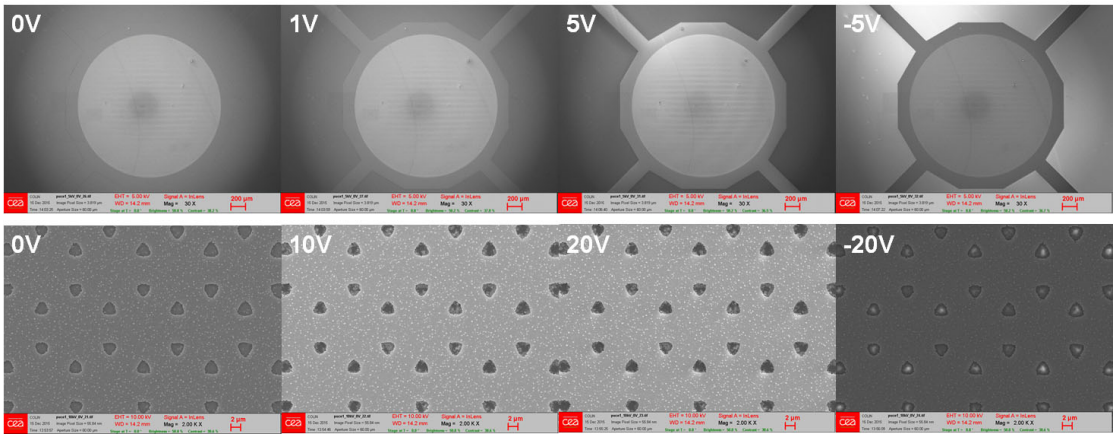


FIGURE 5.7: Images MEB à contraste de potentiel sur une puce à grille enterrée isolée. En haut : images de la zone émissive avec le début des 4 bras de contacts. En bas : images du réseau en étoile.

Par ailleurs, sur la série d'images en plan large (en haut), on peut remarquer la couleur plus claire de la zone émissive, même à 0 V. Ce contraste qui ne vient pas de la polarisation est dû à la différence de matériau : il s'agit d'une puce non crue, le réseau est recouvert d'une couche de nickel alors que le reste de la surface est en TiN (Figure 5.6.b). De plus, la série du bas montre l'électrode du réseau structurée en étoile par les ouvertures triangulaires débouchant sur l'isolant. La silice ainsi découverte apparaît elle aussi d'une couleur particulière (différente des deux autres électrodes) puisqu'elle rend compte de la perte de potentiel du substrat dans l'épaisseur de l'isolant. Ainsi, cette première expérience valide le fonctionnement de la technique pour distinguer des différences de potentiel dès une tension de 1 V sur notre système.

Des puces non isolées de type grille enterrée (et micro-vias) ont alors été testées. Cependant, aucune différence de contraste n'a pu être observée (Figure 5.8). Les courants de fuite étant importants, il n'était pas possible de polariser les échantillons sous trop haute tension sous peine de dépasser la limite de mesure de l'ampèremètre utilisé. La cathode analysée ici est en court circuit franc probablement le reflet d'un défaut diffus et non localisé. Ainsi, la résistance substrat/grille est très faible sur toute la surface et le gradient de potentiel associé est finalement uniforme. Le MEB à contraste de potentiel ne détecte donc pas de différence de potentiel.

Décoration électrochimique

Le dépôt électrolytique est une autre méthode (par voie chimique) pour détecter les fuites volumiques dans des couches d'isolant. En appliquant cette méthode sur des cathodes à grille enterrée, l'objectif visé n'est pas de détecter des fuites après croissance (cette

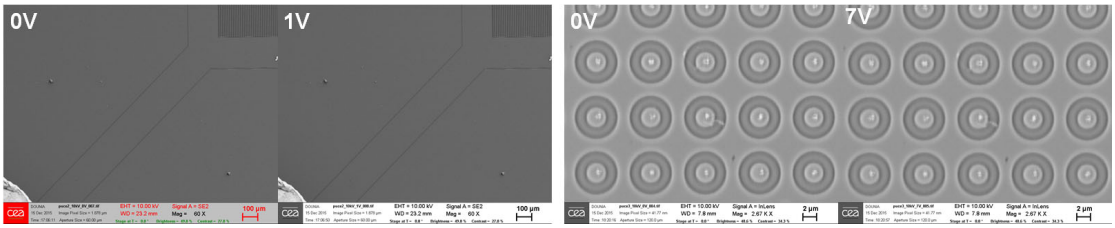


FIGURE 5.8: Images MEB à contraste de potentiel sur une puce à grille enterrée (à gauche) et une puce à micro-vias (à droite) non isolées.

méthode est destructrice pour les cathodes), mais plutôt d'évaluer la densité de défauts dans la couche de silice (avant croissance). Une partie des cathodes à grille enterrée a été fabriquée sur des substrats possédant une couche de silice de 500 nm. L'isolation de ces échantillons particuliers s'est révélée difficile après croissance, et l'analyse de défaillance électrique par thermographie IR rarement efficace. La silice employée est donc soupçonnée de contenir une densité de défauts plus importante que la silice déposée par le LETI. La décoration électrochimique ayant fait ses preuves dans la détection des défauts (*pinholes*) de la silice thermique dans la microélectronique [156, 157], elle semblait parfaitement convenir pour la détection des défauts sur nos dispositifs.

Le montage utilisé est un montage d'oxydo-réduction par électrolyse. L'échantillon (cathode) est plongé dans une solution électrolytique avec une anode métallique. Le substrat (silicium) est polarisé par sa face arrière. La face avant (SiO_2 ou pSi/SiO_2 dans notre cas) n'est pas polarisée (Figure 5.9.a). L'isolation se fait soit par un joint torique contenant la solution électrolytique d'un seul côté de la puce, soit en utilisant une solution électrolytique isolante. En appliquant une tension entre les deux électrodes, la réaction d'électrolyse, qui nécessite un transfert de charges, ne peut se faire qu'aux chemins de conduction, c'est-à-dire au niveau des défauts (tels que des chemins de conduction traversant la couche). Ainsi, seules les régions en court-circuit pourront être "décorées" par des cristaux métalliques par exemple (Figure 5.9.b).

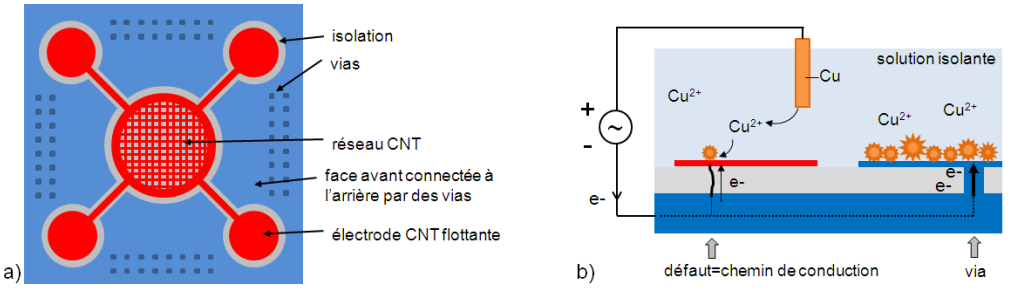


FIGURE 5.9: a) Schéma d'une cathode à grille enterrée et b) de la décoration électrolytique au cuivre attendue selon la zone en surface de la puce (électrode flottante en rouge ou surface polarisée en bleu).

Un dépôt électrolytique au cuivre a donc été effectué sur des cathodes à grille enterrée. La puce est plongée dans une solution isolante de sulfate de cuivre ($CuSO_4$: 0,6M et

H_2SO_4 : 30mM) avec une anode en cuivre (Figure 5.10). On applique une tension AC de quelques volts pendant au moins 4 min, temps suffisant pour que des cristaux de cuivre se forment.

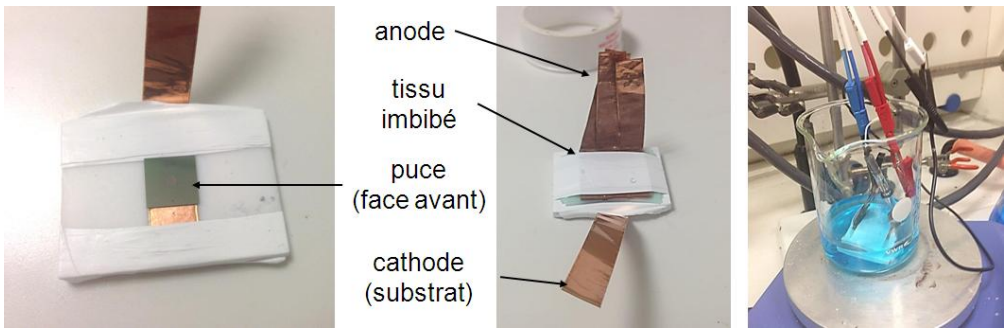


FIGURE 5.10: Montage d'électrolyse pour la décoration électrochimique.

La décoration obtenue sur la puce à grille enterrée est uniformément éparse (Figure 5.11). Cette faible densité est suffisante pour délimiter l'électrode flottante (zone 2) du reste de la surface polarisée par vias (zone 1) : comme attendu, des agrégats de cuivre se concentrent sur la zone 1 qui est connectée au substrat et donc polarisée. En revanche, dans les conditions utilisées, ce type de dépôt ne permet pas de repérer des défauts locaux présents dans le réseau (zone 2). En effet, en superposant les points chauds révélés par thermographie IR avec une image MEB après décoration, on s'aperçoit que des cristaux se sont formés à des endroits *a priori* sans défaut. Au contraire, certains points chauds ne présentent pas de cristaux. Il est donc difficile de valider la corrélation entre la formation de cristaux et la présence de fuite.

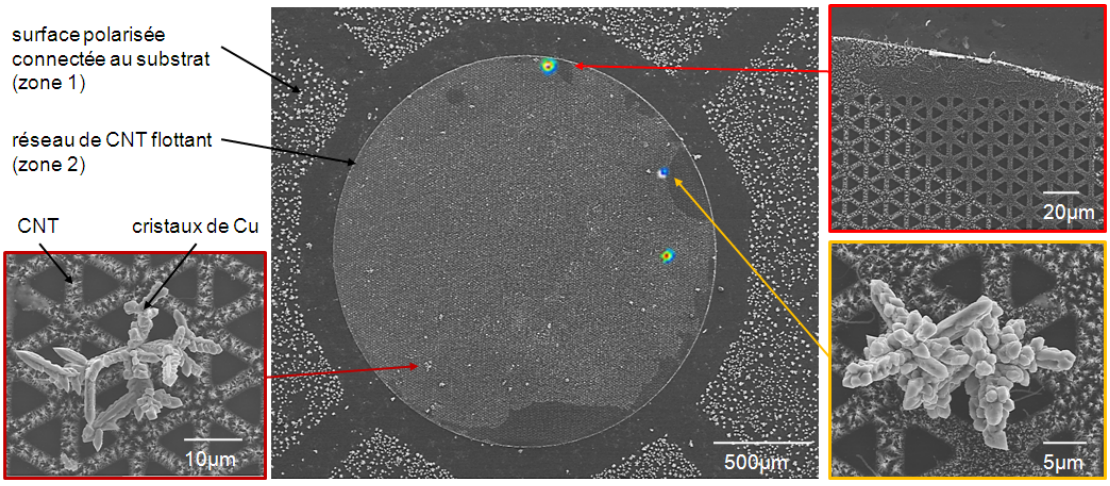


FIGURE 5.11: Images MEB d'une puce à grille enterrée non isolée, avec CNT et après décoration électrochimique au cuivre. Les gros points blancs à l'extérieur du cercle sont des cristaux de cuivre. Les 3 points chauds détectés par thermographie IR ont été superposés à l'image MEB. Seul un cristal de cuivre (encadré en orange) a pu être corrélé à un point chaud.

Bilan des techniques d'analyse de défaillance

Deux autres techniques de détection des défauts ont été essayées sur les cathodes à grille enterrée en complément de la thermographie IR. Le MEB à contraste de potentiel permet bien de distinguer des zones de potentiel distinct lorsque les électrodes sont déjà isolées mais il ne semble pas adapté dans notre cas pour détecter des défauts dispersés sur une grande surface. La décoration électrochimique réalisée, seule ou combinée avec la thermographie IR, ne donne pas une cartographie suffisamment résolue pour identifier les défauts. En conclusion, la thermographie IR reste l'outil le plus efficace pour détecter les défauts des cathodes à grille. Ces défauts sont ensuite réparés par ablation laser comme pour les cathodes à micro-vias.

5.1.2.3 Résumé de la fabrication des cathodes à grille enterrée

En résumé, la fabrication des cathodes à grille est largement équivalente à celle des cathodes à micro-vias, avec l'avantage d'un substrat plus simple (superposition de couches) et la possibilité de réaliser tout en photolithographie. L'analyse de défaillance est considérablement réduite avec quelques défauts périphériques facilement identifiables par thermographie IR et réparables par ablation laser. Si cette technologie paraît être la plus facile à industrialiser avec un gain de temps et d'argent non négligeable, il reste à vérifier qu'elle permet d'atteindre les performances d'émission et de modulation visées.

5.1.3 Caractérisation en émission de champ sous polarisation

Les cathodes à grille enterrée sont testées dans les mêmes montages que les cathodes à micro-vias. Le contact par la face arrière polarise cette fois-ci la grille alors que le capot quatre contacts en face avant polarise les nanotubes. Les mêmes caractérisations d'émission et de modulation ont été réalisées sur ces cathodes (rapport On/Off, régulation de courant).

5.1.3.1 Modulation

De même que pour les cathodes à micro-vias, le pouvoir de modulation des cathodes à grille enterrée est évalué par leur rapport On/Off lors des caractérisations I-V. Les cathodes sont cyclées pour émettre un courant d'environ 100 μA, puis on leur applique une polarisation entre les émetteurs en surface et la grille en face arrière. On s'intéresse au courant collecté par l'anode (Figure 5.12). Les caractéristiques de la cathode analysée ici sont : $h_{CNT} = 3.4\mu$m, $R = 0.8\mu$m, $p = 5\mu$m et $e = 1\mu$m (avec p le pas entre électrodes et e l'épaisseur de la silice).

Tout d'abord, on remarque que la modulation du courant d'anode est symétrique pour les deux polarités. Le courant de grille, non modulé par la polarisation, est en effet négligeable comparé au courant du réseau (4 nA à 50 V). Il ne semble pas provenir d'une

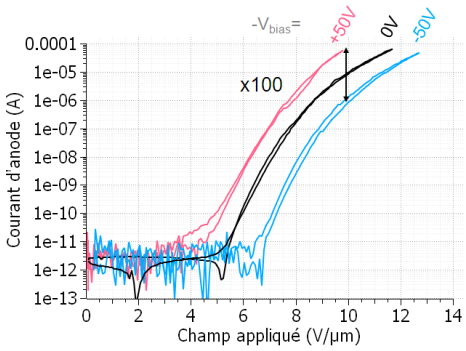


FIGURE 5.12: Courbes I-V des cathodes à grille enterrée polarisée à $V_{bias} = \pm 50$V.

émission de champ mais simplement d'un courant de fuite. Ce résultat met en évidence l'intérêt de la grille enterrée pour lutter contre le courant des croissances parasites. Avec cette structure, on peut ainsi augmenter la taille du réseau sans risquer d'augmenter drastiquement les problèmes d'isolation ou des parasites. Par exemple, la zone émissive fait ici 1,3x1,3mm^2, ce qui permet d'atteindre un courant maximal de 400 μA.

Ensuite, l'effet de la modulation est significatif pour des polarisations plus importantes que celles des caractérisations précédentes. Ainsi, pour une polarisation de $\pm$50V, la modulation est seulement d'un rapport 100, soit environ 10^4 fois moins que pour les cathodes à micro-vias. Cette baisse de performances s'explique en partie par la géométrie en bande moins efficace que la géométrie circulaire ($\Gamma_{rect} \approx 2\Gamma_{circ}$), mais surtout par la structure de grille enterrée. En effet, nous avons montré par simulations que l'épaisseur de l'isolant pouvait fortement affecter la modulation (voir 2.4.1.1). En particulier, pour une épaisseur de l'ordre de grandeur de la demi-largeur de bande ($e \approx R$), le facteur de modulation $\Gamma(h/R)$ doit pouvoir se rapporter au modèle idéal (e=0) en allongeant fictivement la hauteur du nanotube de l'épaisseur e, tel que $\Gamma(h/R, e = 0) \approx \Gamma((h + e)/R, e)$, soit $\Gamma = 5,8$. On peut également prendre en compte l'influence de la proximité des électrodes, qui augmente cette valeur de 20%, aboutissant à $\Gamma = 7$. Or la valeur de Γ extraite des mesures expérimentales est évaluée à 50. De petites corrections du modèle ne permettent pas de prendre en compte une telle divergence. En revanche nous suspectons un effet d'écrantage dû à la structure en paquet des émetteurs (carrés denses de 2x2μm^2), contrairement au cas modélisé d'une unique pointe isolée. L'écrantage serait d'ailleurs également visible à travers le courant maximal atteint (400 μA) relativement faible comparé à la surface émissive.

5.1.3.2 Comportement hystérétique de l'émission

Par ailleurs, l'émission des cathodes à grille enterrée laisse apparaître un comportement non observé avec les cathodes à micro-vias. On remarque ainsi un hystérésis fort sur les courbes I-V aller/retour pour une tension de polarisation $|V_{bias}|$ >80V (Figure 5.13).

Plusieurs comportements atypiques apparaissent dans ces courbes.

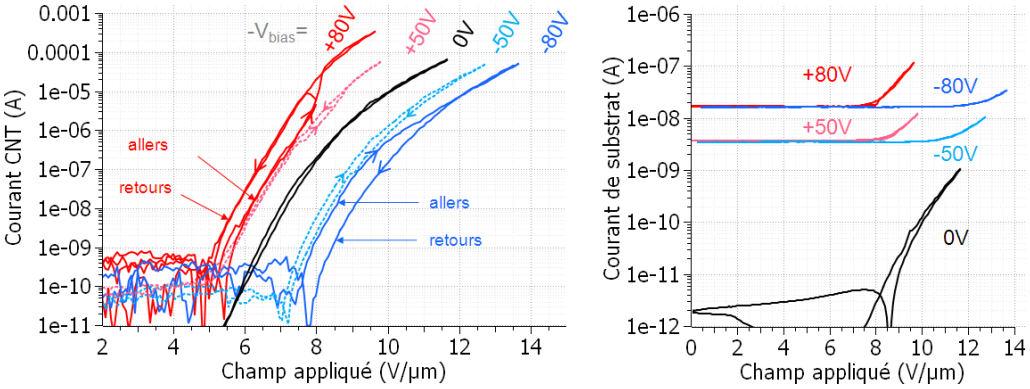


FIGURE 5.13: Courbes I-V des cathodes à grille enterrée polarisée à V_{bias}. A gauche, le courant d'émission du réseau (le courant de fuite est soustrait pour plus de lisibilité). A droite, le courant de substrat est tracé en valeur absolue (on a $I_{sub} < 0$ pour $-V_{bias} < 0$ en écrantage et inversement en amplification).

1. L'émission se comporte différemment à la rampe aller et retour de la tension d'anode. La courbe de descente à 80 V est modulée par un facteur Γ cohérent avec celui obtenu pour la polarisation de 50 V. En revanche, la montée se superpose à la courbe à 50 V, agissant comme une limite de la modulation.

2. Le phénomène d'hystérésis (ou de saturation de la modulation) n'est visible qu'à faible courant. Les courbes aller et retour se rejoignent à plus fort courant, autour de 30-50μA, et restent superposées jusqu'au courant maximal.

3. Malgré une isolation volumique avec une couche épaisse de silice, on observe un courant de fuite sur le substrat (Figure 5.13.b) : $I_{sub \to CNT} = 3,5nA$ à $V_{sub} = 50V$ et $I_{sub \to CNT} = 16nA$ à $V_{sub} = 80V$, et un courant de sens opposé pour une tension opposée.

4. Le courant de substrat augmente avec le champ appliqué, même sans polarisation. Avec polarisation, il devient supérieur au courant de fuite sans champ extérieur (en restant du même signe).

Toutes ces particularités font penser à un phénomène d'écrantage électrostatique de la grille enterrée, qui diminuerait son potentiel effectif en surface et par suite, diminuerait la modulation du champ à l'apex des nanotubes sans modifier l'allure des I-V. La grande surface de silice à nu développée sur les cathodes à grille enterrée est susceptible d'accumuler des charges en surface, et soutient cette hypothèse. En outre, on remarquera que l'impact sur la modulation se fait de manière symétrique dans les deux signes de la polarisation. Par conséquent, s'il s'agit d'un problème d'accumulation de charges en surface, celles-ci prennent un signe opposé selon le régime de modulation. En particulier, on aurait affaire à des charges négatives dans le régime d'amplification et à des charges positives dans le régime d'écrantage.

En se basant sur cette explication, nous reprenons le modèle développé sur la charge dans les isolants (voir 2.4.1.3) avec un potentiel flottant V_i à la surface de la silice et la

présence d'une densité de charge surfacique σ. Dans l'expérience menée ici comme dans les simulations précédentes, la grille enterrée est polarisée à V_{sub} tandis que les nanotubes sont à $V_{CNT} = 0V$. La diminution du facteur de modulation d'un rapport 5 traduirait un potentiel flottant en surface 5 fois inférieur, soit V_i=10V au lieu des 50 V appliqués sur le substrat en régime d'amplification. D'après l'expression du potentiel flottant (Eq. (2.43)), on en déduit une densité de charges surfaciques $\sigma_{50V} = -1,6 \times 10^{-3}\text{C.m}^{-2}$, soit une densité surfacique de pièges de 10^{12} cm^{-2}, ce qui est cohérent avec la valeur critique pour laquelle apparaît une chute de modulation dans les simulations effectuées précédemment.

Si cette densité de charges était constante ou qu'elle avait atteint sa valeur maximale, alors le potentiel flottant pour $V_{bias} = -80V$ serait $V_i = 40V$, ce qui entre en contradiction avec l'observation 1. En effet, puisque la montée à 80 V se superpose à celle de 50 V, alors on doit avoir les même potentiels en surface, soit $V_i = 10V$. Ainsi, pour satisfaire cette condition, il est nécessaire que la densité de charges évolue avec la polarisation, de sorte que $\sigma_{80V} = -2,7 \times 10^{-3}\text{C.m}^{-2}$, soit $|\sigma_{80V}| > |\sigma_{50V}|$. Or on observe que le courant de fuite $|I_{sub\to CNT}|$ augmente lui aussi avec la polarisation. Dès lors, il est tentant d'établir une corrélation entre l'apparition de la charge surfacique et le courant de fuite.

L'épaisseur de silice est trop importante pour envisager un courant volumique de charges, traversant de l'électrode de surface vers le substrat. Nous proposons alors un mécanisme de conduction surfacique de charge (Figure 5.14). On raisonne ici sans champ extérieur, et pour $V_{sub} < V_{CNT}$ (écrantage).

1. Les lignes de champ dans le diélectrique sont dirigées de l'électrode de surface vers le substrat.

2. Les électrons à la surface de l'isolant sont alors mis en déplacement et attirés vers l'électrode des nanotubes. D'où la mesure $I_{CNT} > 0$ (par convention le courant d'un générateur est positif lorsque celui-ci fournit le courant, donc lorsqu'il reçoit des électrons).

3. Ce déplacement induit une déplétion d'électrons à la surface de la silice, qui conduit à l'apparition d'une charge surfacique de trous ($\sigma > 0$).

4. De l'autre côté de l'isolant, une charge surfacique négative apparaît à l'interface (Si/SiO_2) pour conserver la neutralité de la charge dans le diélectrique ("effet condensateur"). Ces électrons sont injectés par le générateur pour maintenir la tension demandée sur le substrat, d'où $I_{sub} < 0$.

Ce mécanisme de déplacements de charges dans la structure de grille enterrée sous polarisation est cohérent à la fois avec l'observation du phénomène d'écrantage électrostatique, et de l'existence du courant de fuite. Pour expliquer la propagation des charges en surface, on pourra suggérer un déplacement par saut de piège en piège par exemple. Bien que la silice fabriquée soit de très bonne qualité et ne comporte initialement que peu de défauts, nous suspectons une dégradation de sa surface sous les différents plasmas

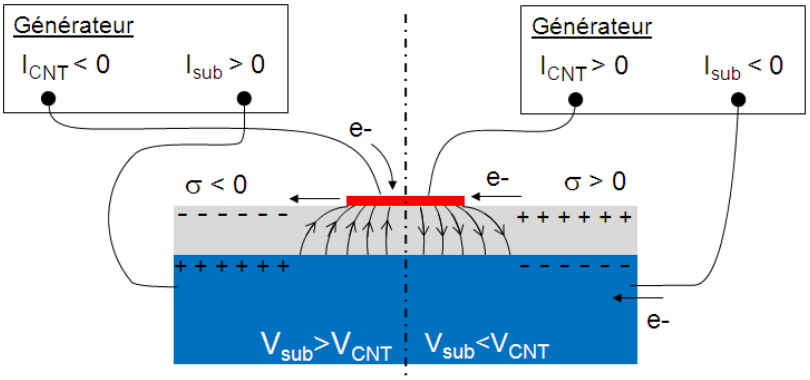


FIGURE 5.14: Schéma de déplacements de charges dans la structure de grille enterrée, dans les régimes d'amplification (à gauche) et d'écrantage (à droite).

de fabrication et croissance. Plus que l'effet de l'implantation de charges par rayonnement extérieur (qui finiraient par être évacuées par les électrodes les plus proches) nous suggérons plutôt l'effet de la création d'un grand nombre de défauts dans la silice, qui agiraient comme des pièges électrostatiques (voir Annexe B).

Pour vérifier s'il s'agit d'un problème d'accumulation de charges, et du même temps limiter ce phénomène, il faudrait regarder l'évolution du courant de fuite sous irradiation UV. En effet, les rayons UV augmentent la mobilité des charges [158] et favorisent leur évacuation vers les électrodes les plus proches pour éviter l'accumulation. Dans le cas où le problème proviendrait bien d'une accumulation de charges, une solution pourrait être de modifier la distance inter-électrode :

- soit en la diminuant pour limiter la surface d'isolant et donc l'injection des charges d'une part, et pour raccourcir la distance à parcourir de la charge vers l'électrode pour être évacuée ;
- soit en l'augmentant pour concentrer l'injection des charges loin des électrodes et donc limiter leur impact sur le potentiel de l'axe des électrodes.

Ces explications permettent de justifier la diminution de la modulation par rapport au modèle théorique. En revanche, elles sont incomplètes en ce qui concerne le comportement d'hystérésis aller-retour. Nous avons fait remarquer que l'hystérésis disparaissait pour une certaine valeur de courant, autour de 30 μA (Rq. 3). A partir de cette valeur, les courbes aller et retour sont confondues. La courbe retour étant modulée proportionnellement à la tension de polarisation selon le même facteur de modulation Γ que pour la courbe à 50 V, on en déduit que le phénomène d'écrantage en surface de la silice a diminué aux forts courants. La densité surfacique de charges aurait diminué pour retrouver sa valeur observée à une polarisation de 50 V.

Nous proposons un effet d'échauffement pour expliquer ce comportement. Avec l'augmentation du courant d'émission, la température des nanotubes augmente, en particulier localement au niveau du contact nanotube/substrat.Les émetteurs formant des carrés denses de 2x2μm^2, l'échauffement affecte une grande partie de l'électrode de surface.

Sous l'effet de la température, la mobilité des charges dans la silice augmente et d'autres mécanismes de courant de fuite deviennent possibles (Schottky etc.). Ceci est cohérent avec Rq.4 sur l'augmentation du courant de substrat avec le champ extérieur (alors qu'il devrait être indépendant). Avec l'augmentation de la mobilité, la charge statique qui apparaissait avec la déplétion d'électrons (dans le cas de l'écrantage) n'a plus le temps de se former, et la densité de charge diminue. La modulation retrouve son effet à fort champ.

Ces explications ne sont que des hypothèses. D'autres expériences spécifiques devraient être menées pour les confirmer ou les réfuter.

5.1.3.3 Régulation du courant

L'utilisation des propriétés de modulation pour réguler le courant ne nécessite pas que celle-ci soit très efficace. Ainsi, malgré les faibles rapport On/Off obtenus avec les cathodes à grille enterrée, nous avons démontré la régulation du courant sur plusieurs heures (Figure 5.15). Les nanotubes sont mis en source de courant pour délivrer un courant de 80 μA avec un potentiel flottant autour de 0 V tandis que la grille enterrée est fixée à 0 V (standard) ou +50 V (amplification). On observe une fluctuation du courant

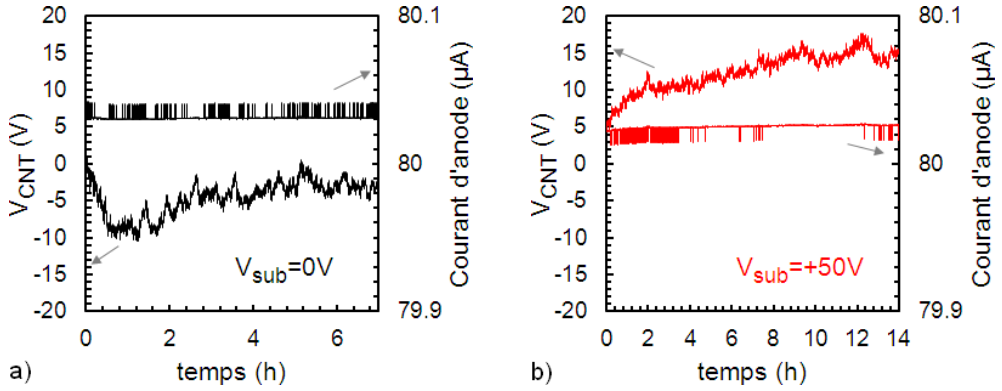


FIGURE 5.15: Régulation du courant d'anode (axe de droite) avec une cathode à grille enterrée, sans polarisation et avec $V_{bias} = -50V$.

sur l'anode de 0,1 μA (limitée par la résolution de mesure) pour une variation de la tension de polarisation de $\pm$2V.

5.1.4 Résumé des performances

Les cathodes à grille enterrée constituent une solution alternative aux cathodes à micro-vias. Elles sont attrayantes par leur simplicité de fabrication, avec une technologie plus simple, plus rapide et moins coûteuse, donc plus accessible pour l'industrialisation. Elles apportent une solution aux problèmes d'isolation et d'émission parasite soulevés par les cathodes à micro-vias.

Cependant, elles leur restent inférieures en terme de modulation. D'une part, le facteur de modulation en lui-même est plus faible, comme prévu par le modèle théorique. D'autre part, profiter de l'isolation volumique pour augmenter la polarisation s'est révélé inefficace. Il est apparu un phénomène de saturation de la modulation, attribué à un effet d'accumulation de charges en surface. Ainsi, le rapport On/Off est seulement de 100 à ±100V. Le problème de charges dans les isolants étant assez complexe à traiter, la résolution de cette limitation mérite des études complètes supplémentaires et n'a pas pu être réalisée dans ce travail.

Malgré la modulation moins performante, les cathodes à grille enterrée ont fait preuve d'autres qualités intéressantes voire suffisantes. En particulier, nous avons pu vérifier que l'émission parasite, critique pour les micro-vias, n'était plus présente et que le courant de fuite avait largement diminué. Par ailleurs, même si elles sont réduites les propriétés de modulation existent toujours et sont suffisantes pour permettre la régulation du courant avec efficacité.

En l'état, les cathodes à grille enterrée s'affichent déjà comme une solution parallèle aux cathodes à micro-vias, en adressant d'autres applications moins exigeantes en termes de modulation de courant mais plus contraignantes sur le plan économique. Mais il est possible d'aller plus loin et d'améliorer leurs propriétés d'émission et de modulation en combinant leur structure d'électrodes à une nouvelle méthode de fabrication de nanotubes courts et fins.

5.2 Des nanodiamants pour des nanotubes courts et fins

Nous avons vu lors des diverses simulations qu'il était préférable d'avoir des nanotubes courts pour les propriétés d'émission (plus grande densité d'émetteurs, plus forte modulation à nanotube court devant la taille de l'électrode, trajectoires plus resserrées). Cela dit, pour garder un facteur d'amplification géométrique du même ordre de grandeur que pour les nanotubes plus longs, il est nécessaire de diminuer également leur rayon d'apex. Or nous avons explicité qu'en croissance PECVD, le diamètre des nanotubes était fixé par le volume de catalyseur, directement corrélé au diamètre du plot de nickel dans notre procédé de fabrication (son épaisseur étant fixe). La réduction de la taille des tubes doit donc passer par une étape de réduction du diamètre du plot de nickel.

Cependant, la taille de plots est limitée par la résolution de la lithographie utilisée. En lithographie optique sous UV, il est possible de réaliser facilement des diamètres microniques. Avec les derniers équipements de l'état de l'art en lithographie Extrême UltraViolet (EUV), il est possible de descendre à quelques dizaines de nanomètres [159] mais ces résultats restent marginaux et trop immatures pour de l'industrialisation. En lithographie électronique, des motifs de quelques nanomètres sont créés mais là encore au prix d'équipements ultra-perfectionnés et coûteux qui restent exceptionnels. Ainsi, avec un équipement de lithographie à faisceau d'électrons standard, on réalise raisonnablement des plots de 80 nm de nickel.

L'idée ici est de recourir à une gravure par masque dur, qui ne nécessite pas de lithographie préalable (Figure 5.16) : le masque a déjà la taille finale des objets à créer. On utilise pour cela des nanoparticules dont la taille peut varier de 1 nm à 1 μm. Pour garantir une bonne maîtrise de la gravure, le masque ne doit pas être altéré durant le process (pas de déformation, faible vitesse de gravure par rapport au matériau cible à graver). Les nanoparticules devront donc posséder de bonnes propriétés mécaniques, notamment en terme de résilience (capacité à absorber de l'énergie lors d'une déformation). Elles doivent également être neutres vis à vis du catalyseur pour ne pas empêcher ou dégrader la croissance et la qualité des nanotubes. Notre choix s'est ainsi porté sur le diamant, compatible avec le procédé de croissance de nanotubes avec sa composition 100% carbonée, et qui a déjà fait ses preuves comme masque de gravure pour la fabrication de nanofils [160].

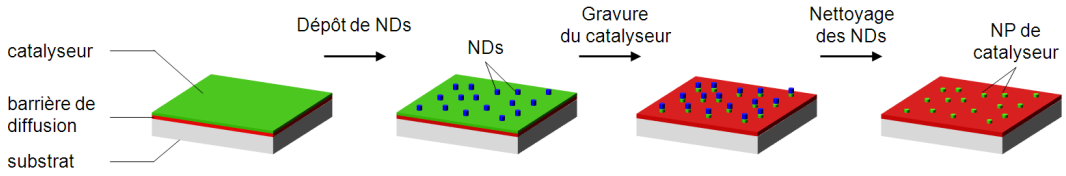


FIGURE 5.16: Schéma du principe de micromasquage à base de nanodiamants.

5.2.1 Synthèse des nanodiamants

Le diamant est une autre forme allotropique du carbone, constitué d'atomes dans un état d'hybridation sp^3, organisés selon une structure cristalline cubique à faces centrées, avec quatre atomes supplémentaires en position $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Les nanodiamants (NDs) sont donc des particules cristallines de diamant de taille nanométrique, généralement entre 5 et 100 nm selon la méthode de fabrication (Figure 5.17) :

- par détonation d'un mélange d'explosifs et d'une source carbonée [161]. Lors de l'explosion, les conditions de formation de nano-clusters de diamant sont réunies pendant un bref instant, et la cristallisation des clusters est arrêtée au bout de quelques microsecondes. Le produit de la détonation se constitue d'agglomérats de plusieurs centaines de nanomètres, contenant des nanodiamants primaires d'environ 5 nm, enrobés d'une couche de carbone amorphe et d'impuretés métalliques. Il faut donc purifier les agglomérats pour éliminer la couche non diamantée (traitement par bain acide) puis procéder à la désagglomération par broyage. Après traitement, on obtient finalement des nanodiamants monodisperses entre 2 et 10 nm.
- par synthèse Haute Pression Haute Température (HPHT) [162]. Des substrats macroscopiques de diamant de haute qualité sont fabriqués par pressage. La température joue sur la cristallinité tandis que la pression détermine la taille des grains [163]. Les substrats sont ensuite broyés jusqu'à obtenir une taille nanométrique. Les nanodiamants ainsi obtenus (NDs HPHT) sont purs et de bonne

qualité cristalline. Il faut ensuite les trier par taille pour obtenir des distributions homogènes entre 20 et 100 nm.

La technique par détonation donne les populations les plus monodisperses, mais les nanodiamants sont trop petits pour l'usage que l'on souhaite en faire. Dans ce travail, nous avons donc utilisé des nanodiamants HPHT utilisés par le CEA-LIST, d'une taille moyenne de 20 et 100 nm.

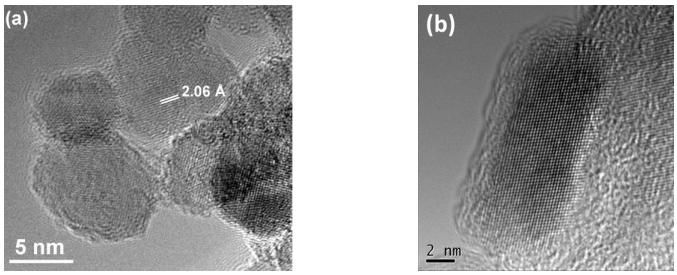


FIGURE 5.17: Images TEM de nanodiamants par a) détonation et b) HPHT [164].

Les nanoparticules peuvent être utilisées comme poudre solide mais elles sont plus souvent utilisées en suspension dans une solution, on parle alors de solution colloïdale. Les nanodiamants ont de bonnes propriétés colloïdales, c'est-à-dire qu'ils peuvent être dispersés dans un solvant, notamment de l'eau, de manière stable et durable dans le temps (au contraire des autres matériaux carbonés, naturellement hydrophobes, qui nécessitent des fonctionnalisations chimiques). Cette stabilité presqu'intrinsèque est due à leur chimie de surface, qui dépend principalement des traitements de purification qu'ils subissent après synthèse. En effet, les nanodiamants sont constitués d'un cœur hydrophobe de carbone diamant sp^3, d'une couche intermédiaire de carbone amorphe sp^2 et de terminaisons de surface oxygénées à forte électronégativité (Figure 5.18.a). Ces groupes génèrent une charge électrostatique négative à la surface des nanodiamants, qui les empêche de s'agréger par la répulsion coulombienne induite. Pour caractériser

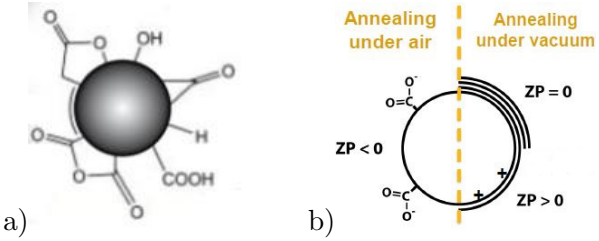


FIGURE 5.18: a) Schéma d'une nanoparticule de diamant stabilisée par une chimie de surface à forte électronégativité. b) Effets d'un traitement thermique sur le potentiel ζ du nanodiamant.

la stabilité des suspensions colloïdales on utilise généralement la notion de potentiel ζ, défini comme le potentiel électrique à la surface des particules entourées des ions de la solution. Lorsque $\zeta = 0$, il n'y a plus de répulsion entre les particules et la suspension n'est plus stable avec agrégation des particules. Selon les applications, il peut être

préférable d'avoir $\zeta > 0$ ou < 0 ce qui est facilement réalisable par différents traitements [165] (Figure 5.18.b). Les nanodiamants utilisés ici ont naturellement un potentiel $\zeta < 0$, mais ils subissent quand même un traitement thermique sous air pour homogénéiser et augmenter la proportion de terminaisons négatives. D'autant que la charge de surface négative est une propriété critique pour le dépôt envisagé des nanodiamants sur un substrat, aussi appelé *seeding*.

5.2.2 Dépôt des nanodiamants

Les nanoparticules peuvent être déposées sur un substrat selon plusieurs méthodes (analogues aux méthodes de dépôts humides des nanotubes de carbone, voir 1.4.3) : *drop casting*, électrophorèse, *spin coating* (SC), *dip coating* (DIP), ultrasons (US) [160], *spray*, *ink-jet*, ou encore *microprinting* (voir références dans [166], Figure 5.19).

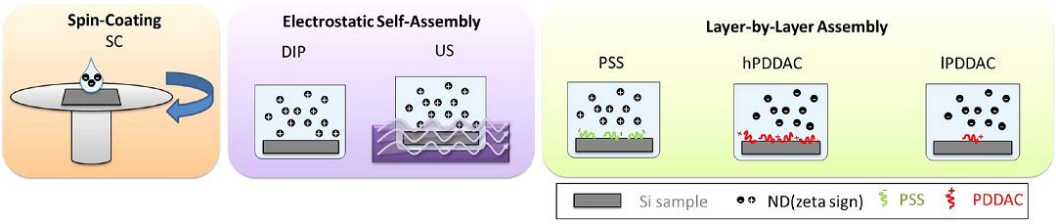


FIGURE 5.19: Méthodes usuelles de dépôt de nanodiamants (issu de [166]).

La méthode employée ici a été développée par le CEA-LIST [167]. Elle s'appuie sur la charge des nanodiamants pour les attirer et les fixer sur un substrat de charge opposée par interactions électrostatiques. On dépose préalablement sur le substrat, une couche intermédiaire de polyélectrolytes sur laquelle viendront s'auto-assembler les particules, d'où le nom d'assemblage couche par couche (ou LbL pour *Layer-by-Layer*). Le principal avantage de l'auto-assemblage par couche par rapport à d'autres méthodes de type Langmuir par exemple, est la rapidité et la facilité de la technique. Il suffit de plonger l'échantillon successivement dans les solutions de polyélectrolytes puis de colloïdes sans précautions particulières de manipulation (pas besoin d'équipement particulier pour contrôler la vitesse d'immersion/émersion ou l'angle du substrat par rapport au liquide par exemple). En outre, les films de Langmuir sont adaptés pour des films de molécules amphiphiles mais ils restent plus délicats pour des dépôts de particules en suspension. La méthode LbL s'adapte quant à elle à une grande variété de substrats et d'objets déposés, dont les nanoparticules [168]. Elle n'est pas limitée aux films planaires et peut être appliquée pour le dépôt de couches denses et uniformes sur des structures 3D [169].

Nous utilisons ici des nanodiamants à potentiel $\zeta < 0$. Le substrat est donc préalablement recouvert d'un polymère organique cationique, le PDDAC (poly(chlorure de diallyldiméthylammonium)), connu pour des assemblages de nanoparticules LbL [168]. De par ses longues chaînes carbonées, le PDDAC est hydrophobe et se dépose sur le substrat Si par simple *dip coating* (Figure 5.20). L'échantillon est ensuite rincé à l'eau ultra-pure

pour ne laisser qu'une couche de quelques nanomètres de PDDAC, avant d'être plongé dans la solution de nanodiamants. La répulsion électrostatique entre les particules limite la formation d'agrégats et les nanodiamants négatifs sont déposés sur le substrat positif sous la forme d'une monocouche dispersée. L'échantillon est une nouvelle fois rincé à l'eau ultra-pure pour enlever les nanodiamants non adsorbés. Il est finalement séché sous flux d'azote.

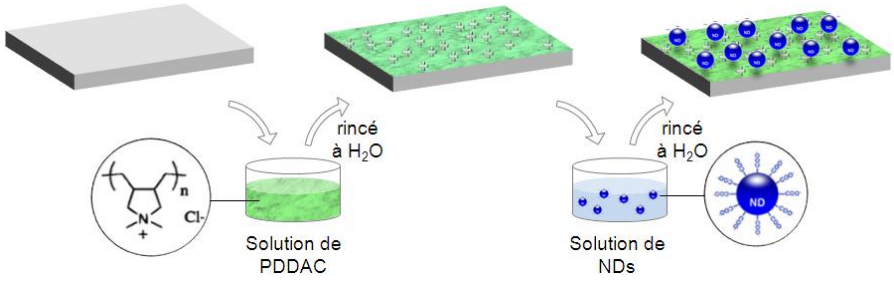


FIGURE 5.20: Dépôt des nanodiamants sur un substrat par méthode électrostatique.

Notre équipe a testé deux solutions de NDs de taille 20 et 100 nm. La dispersion en taille des solutions est caractérisée par *Diffusion Light Scattering* (DLS) et indique des distributions centrées respectivement entre 17-20 nm et 43-50 nm (Figure 5.21). Ces solutions ont été diluées à différentes concentrations (de 0,001 mg/mL à 0,33 mg/mL) puis dispersées sur des substrats Si, préalablement recouvert de PDDAC, déposé lui aussi à différentes concentrations. Outre la dilution des solutions, il est possible de jouer sur les temps de trempe pour optimiser les conditions du dépôt.

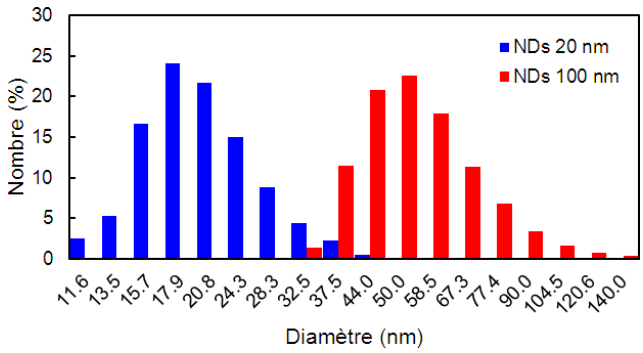


FIGURE 5.21: Spectre DLS des solutions de nanodiamants 20 et 100 nm.

Les caractéristiques à contrôler sont l'uniformité du dépôt, la densité de particules et leur distribution en taille. L'uniformité n'est pas un problème avec cette technique de dépôt, la surface à couvrir ($\approx$1mm^2) et les densités recherchées. Dans notre application de micromasquage, nous cherchons à avoir une dispersion de nanodiamants peu dense, se rapprochant de celle des réseaux ordonnés de nanotubes de carbone courts (environ 1 μm de hauteur au pas de 1 μm), soit une densité entre 1 et 10 NDs/μm^2. En jouant sur les paramètres de *seeding* (concentrations du PDDAC et de la solution de nanodiamants,

temps de trempe), il est possible de trouver des conditions aboutissant au dépôt uniforme de nanodiamants sur substrat Si avec une densité entre 10 et 200 ND/μm^2 (Figure 5.22).

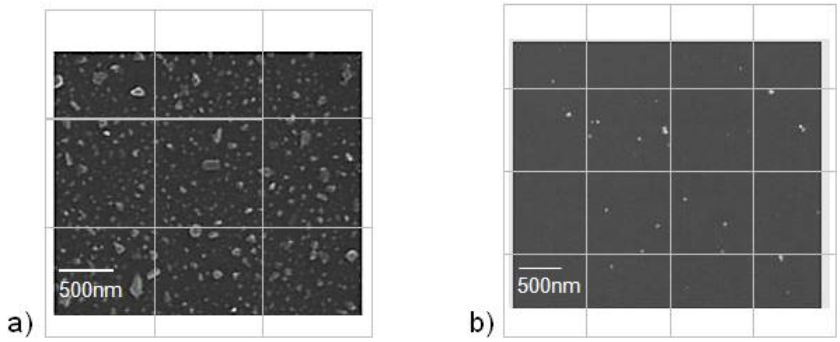


FIGURE 5.22: Images MEB d'une dispersion de nanodiamants sur Si a) à forte densité et b) optimisée pour une faible densité (quadrillage de 1x1μm^2).

Quelles que soient les conditions, le dépôt contient une plus grande proportion de particules entre 13-20 nm de diamètre pour les NDs 20 nm et entre 30 et 70 nm pour les NDs 100 nm (Figure 5.23), en accord avec les spectres DLS.

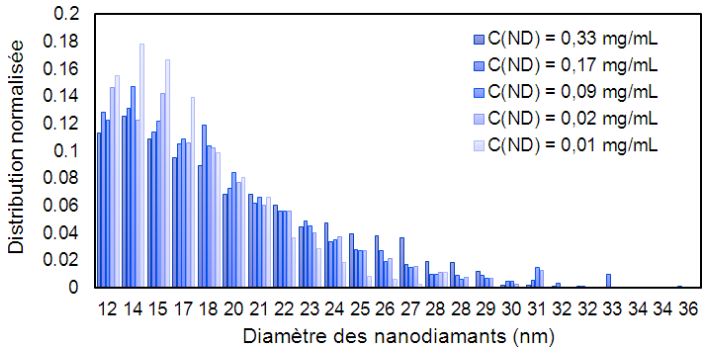


FIGURE 5.23: Distribution en taille des NDs 20 nm dispersés sur substrat Si pour différentes concentrations en NDs.

Après optimisation des dépôts sur Si, des dépôts sur substrat Si/TiN/Ni ont été effectués. Aucune différence n'est observée d'avec les dépôt sur Si, ce qui souligne l'avantage de cette technique à être facilement transférable sur différents substrats.

5.2.3 Gravure et nettoyage des nanodiamants

Il s'agit ici d'évaluer le potentiel des nanodiamants comme micromasque de gravure pour la fabrication de nanoplots de catalyseur. L'objectif de cette nouvelle approche de fabrication n'est pas de développer un process de A à Z mais plutôt de s'appuyer sur les briques technologiques déjà existantes et ne leur apporter que des corrections mineures. Ainsi, nous souhaitons toujours utiliser du nickel comme catalyseur et la gravure se

fera par IBE (avec un plasma Ar^+). Pour que le masque soit efficace, les nanodiamants doivent résister à la gravure le temps de graver la couche de nickel. Ils doivent également conserver leur forme pour que l'empreinte laissée corresponde à celle de la particule et ne soit pas déformée (dans l'idéal une particule de 50 nm de diamètre doit laisser un plot de nickel de 50 nm de diamètre). Nous nous intéressons donc à la résilience des nanodiamants, et à leur vitesse de gravure dans les conditions de gravure IBE du nickel, en jouant plus particulièrement sur le temps de gravure.

A partir d'observations MEB, nous mesurons le diamètre mais aussi la hauteur des particules sur le substrat, puisque cette dimension est directement liée au temps de gravure maximum que pourront supporter les nanodiamants (Figure 5.24).

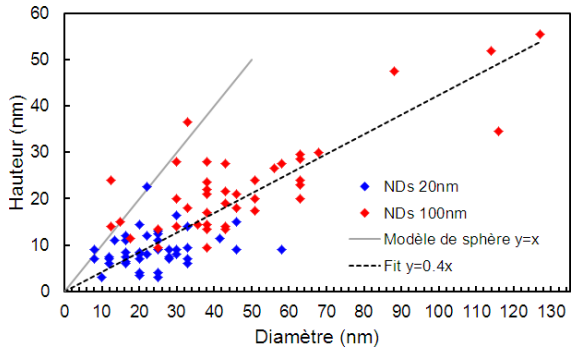


FIGURE 5.24: Hauteur des nanodiamants déposés selon leur diamètre.

Il apparaît que les particules ne suivent pas un modèle sphérique de taille, mais possèdent une base environ deux fois plus large que leur hauteur (des nanodiamants de diamètre 20 nm ne sont hauts que de 10 nm). Ce comportement peut être expliqué par des considérations électrostatiques : la surface la plus grande expose la charge la plus forte et sera donc plus attirée sur le substrat. Cette caractéristique pourrait poser problème puisque des nanodiamants de faibles hauteurs tiendront moins bien la gravure.

Dans un premier temps, nous évaluons le comportement des nanodiamants sous IBE en effectuant une gravure longue de 5 et 10 min sur substrat Si avec des NDs 100 nm. Les observations MEB après gravure (Figure 5.25) permettent d'évaluer la vitesse de gravure du silicium à 9 $nm.min^{-1}$. En revanche, il est moins évident d'estimer celle des nanodiamants puisqu'on ne connait pas leur hauteur initiale. Il est possible de faire une première approximation basée sur la relation diamètre/hauteur précédente (Figure 5.24). Avec un diamètre d'environ 137 nm après 10 min gravure, nous supposons ainsi une hauteur initiale d'environ 58 nm, qui nous conduit à une vitesse de gravure de 0,3 $nm.min^{-1}$.

Pour affiner cette valeur, on procéde à une analyse plus statistique. Malgré la difficulté de caractériser les particules de diamètre inférieur à 40 nm après gravure, la figure 5.26 montre la nouvelle morphologie des particules de NDs 100 nm après 5 et 10 min d'IBE. Les deux droites ont une pente similaire mais avec un décalage en ordonnée de 8 nm. On

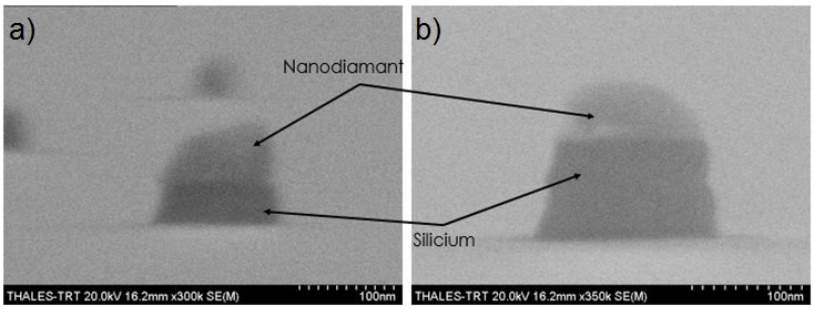


FIGURE 5.25: Images MEB de nanodiamants après IBE a) 5 min et b) 10 min.

peut alors estimer une vitesse de gravure de 1,6 nm.min^{-1} pour ces tailles de particules. La gravure du nickel ne prenant que 1 à 2 min, même les nanodiamants de plus petites tailles devraient tenir la gravure.

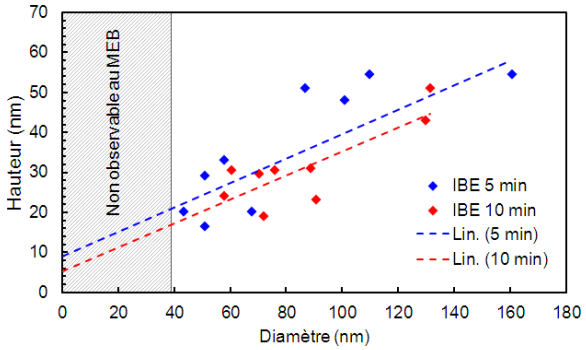


FIGURE 5.26: Hauteur des nanodiamants selon leur diamètre après IBE a) 5 min et b) 10 min.

Nous avons testé plusieurs temps courts de gravure du nickel sur TiN (typiquement entre 45s et 1min15) pour des dispersions de NDs 20 nm et 100 nm. Les NDs 20 nm ayant une faible hauteur, ils sont plus sensibles au temps de gravure et il est important de ne pas le surévaluer. Pour cela, le déroulement de la gravure est suivi par spectrométrie de masse, qui identifie les espèces gravées et projetées dans le réacteur. Malgré la disparition des nanodiamants les plus petits, nous parvenons à trouver des conditions de gravure conservant la majeure partie des particules dispersées.

Après gravure, les nanodiamants doivent être retirés. La plupart des méthodes utilisent des plasmas à base d'oxygène [160, 170]. Cependant, l'oxygène est à bannir dans notre procédé pour ne pas oxyder le catalyseur et assurer la croissance des nanotubes de carbone. Nous avons donc opté pour un nettoyage au plasma NH_3. Une fois encore, notre équipe a établi les conditions les plus douces possible qui permettent le retrait des particules, pour ne pas dégrader les étapes ultérieures de croissance (plasma 50 W à 250 $^\circ$C pendant 15 s par exemple).

Il faut désormais souligner qu'entre le dépôt des nanodiamants et la croissance de nanotubes, nous observons une perte de densité non négligeable au cours des différentes

étapes (Figure 5.27). Déjà évoqué lors de la gravure IBE, les différentes étapes peuvent être considérées comme un filtre en taille des particules, éliminant principalement les plus petites. Au final, seulement 10% des nanodiamants déposés donneront lieu à la croissance d'un nanotube. On peut donc utiliser des densités de *seeding* de l'ordre de 10-20 NDs/μm^2.

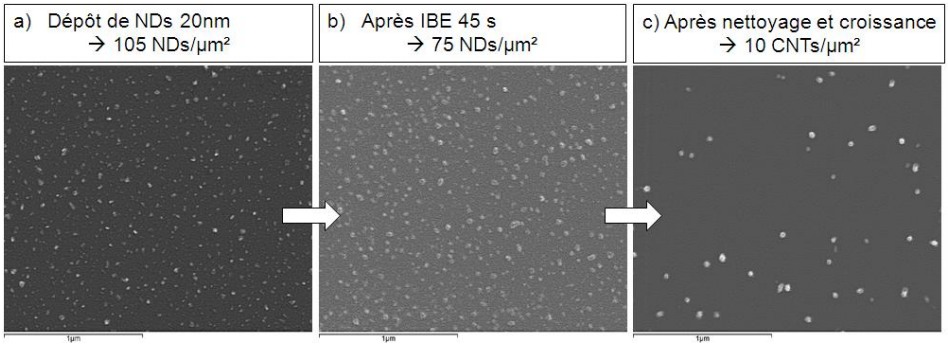


FIGURE 5.27: Evolution de la densité de NDs ou de CNTs au cours des étapes de fabrication à partir de nanodiamants.

5.2.4 Croissance de nanotubes courts et fins

L'objectif d'utiliser des nanoparticules comme masque de gravure était de pouvoir diminuer la taille du catalyseur, pour faire croître des nanotubes courts et fins d'environ 1 μm de hauteur.

Une des principales difficultés de la croissance PECVD lorsque les plots de catalyseurs sont petits, est la gestion de la perte de catalyseur. La croissance verticale du nanotube est le résultat d'une compétition entre la formation de plans graphitiques à l'apex du nanotube et la gravure de la coque carbonée qui se forme à la surface de la particule de catalyseur. Lorsque le volume de catalyseur est faible, le bombardement ionique du plasma peut devenir critique et graver totalement la particule de catalyseur avant que le nanotube ait atteint la hauteur désirée. En conséquence, il est relativement aisé de faire des tubes de plusieurs centaines de nanomètres, mais augmenter leur longueur pour dépasser 1 μm requiert plus de savoir-faire.

La croissance à partir de plots de 20-30 nm de diamètre a donc nécessité un travail complet d'optimisation des différentes étapes et paramètres de croissance, sur substrat Si dans un premier temps, qui ne sera pas détaillé ici. Les nouvelles recettes établies sur film de nickel (non structuré), mènent à des croissances de bonne qualité (Figure 5.28).

En bref, le procédé de croissance de nanotubes courts et fins à partir d'un micromasquage aux nanodiamants a été mis au point et validé sur substrat Si. L'objectif est désormais de l'implémenter sur les cathodes à grille à surface TiN.

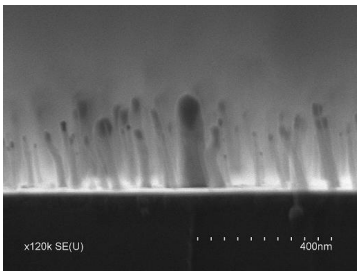


FIGURE 5.28: Croissance de CNTs à partir d'une lithographie par nanodiamants.

5.3 Intégration sur des cathodes à grille enterrée

Il a été choisi d'implémenter la technique de structuration du catalyseur par nanodiamants sur des structures à grille enterrée, et non des micro-vias, pour une raison principale de niveau de courant délivré. Pour s'affranchir des phénomènes d'écrantage dûs à la proximité des émetteurs, ceux-ci doivent être séparés d'une distance $p > 2h$, ce qui implique une faible densité de nanodiamants sur le substrat. Or les cathodes à micro-vias ont déjà une surface d'électrode de contrôle très restreinte par rapport aux cathodes à grille enterrée (pour une cathode de type G3, de réseau 1,3 mm^2, la surface apte à supporter des nanotubes est de 0,08 mm^2 alors qu'elle est de 0,7 mm^2 pour une cathode à grille enterrée de même zone émissive). Il est donc plus judicieux en premier lieu d'utiliser des cathodes à grille enterrée pour augmenter la proportion de nanodiamants déposés sur du nickel et favoriser le nombre de nanotubes qui pousseront.

Par ailleurs, sur grille enterrée, l'étape de pré-structuration du nickel pour localiser les croissances sur l'électrode de contrôle (et éviter les parasites) n'est pas nécessaire. Les nanodiamants peuvent donc être déposés directement sur du nickel pleine couche (avec tout de même la structuration des électrodes de surface).

5.3.1 Fabrication et croissance

Pour intégrer les nanodiamants sur les substrats à grille enterrée, il suffit d'assembler les briques élémentaires déjà développées et étudiées dans les paragraphes précédents.

Nous utilisons les substrats fabriqués selon la méthode décrite précédemment (voir 5.1.2, Figure 5.29.a). Avant dépôt des nanodiamants, le nickel est donc déjà pré-structuré pour former des carrés de 2x2μm^2 sur les électrodes de contrôle. Nous déposons ensuite la solution de nanodiamants selon le protocole détaillé pour le dépôt sur substrat Si (voir 5.2.2) de sorte à avoir une densité adéquate sur les carrés de catalyseur (Figure 5.29.b). Le nickel subit une deuxième étape de gravure IBE avec masquage des nanodiamants (Figure 5.29.c), ensuite retirés par plasma NH_3 (Figure 5.29.d). Les nanotubes sont ensuite crus par PECVD puis recuits. Nous obtenons finalement un réseau aligné de nanotubes courts et fins (de hauteur 0,6 μm et de rayon 6 nm) sur une cathode à grille

enterrée (Figure 5.29.e-f) en comparaison avec une cathode sans nanodiamant (Figure 5.3).

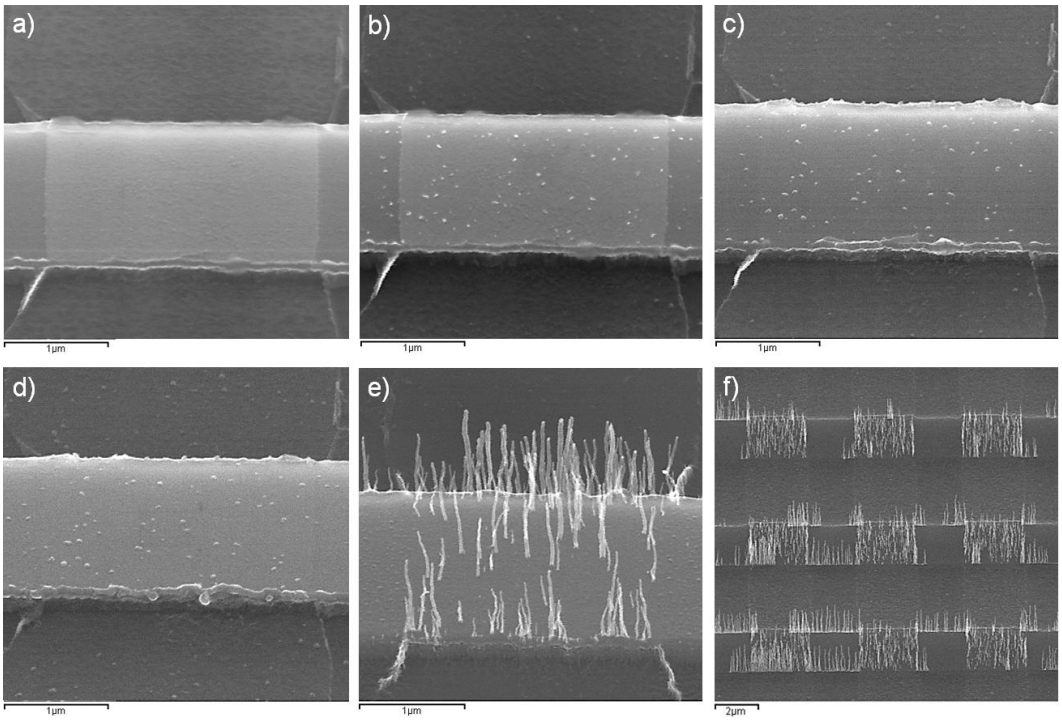


FIGURE 5.29: Images MEB des différentes étapes de fabrication d"une cathode à grille enterrée avec des nanotubes courts et fins. a) Electrode surfacique structurée. b) Après dispersion, c) gravure et d) nettoyage des NDs. e-f) Après croissance des CNTs.

Les cathodes sont ensuite isolées par thermographie IR et ablation laser selon le protocole établi précédemment.

5.3.2 Caractérisation de l'émission de champ

Au stade actuel de développement des nanotubes courts et fins, la caractérisation en émission de champ n'a pas pour ambition de battre des records de niveau de courant ou de modulation. Le but ici est simplement d'évaluer le potentiel de cette technologie. Nous cherchons donc à vérifier que les nanotubes courts et fins crus par masquage nanodiamant sont en effet capables d'émettre du courant.

Les premiers résultats d'émission ont ainsi permis d'atteindre un courant de 70 μA pour une zone émissive de 1 mm^2, soit une densité de courant de 0,007 A.cm^{-2} ou encore de 0,04 A.cm^{-2} en prenant en compte le facteur de remplissage des émetteurs sur la surface. Nous avons également réussi à moduler le courant d'un facteur 5, en polarisant la grille en amplification à 50 V (Figure 5.30).

Ce résultat peut notamment s'expliquer par le faible rapport d'aspect des nanotubes émetteurs (de seulement 100, limité par la hauteur de 600 nm) ainsi que par l'écrantage

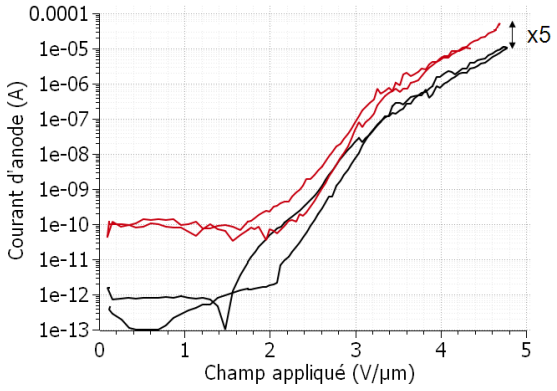


FIGURE 5.30: Courant d'anode d'une cathode à fabriquée par nanodiamant, polarisée à 0 V (noir) et -50 V (rouge).

entre les tubes. Par ailleurs, les propriétés de modulation existent mais restent limitées sur l'échantillon testé. On peut supposer que la répartition des émetteurs sur les électrodes (densité et décentrage par rapport à l'électrode) ainsi que le rapport d'aspect $\tilde{h}$ ne sont pas optimisés pour moduler efficacement le plus grand nombre des émetteurs (seulement une partie du courant émis est modulé).

Alors que l'émission modulée d'électrons par cette nouvelle méthode de fabrication des nanotubes courts et fins a pu être vérifiée, de nombreux aspects méritant des approfondissements n'ont pas pu être abordés lors de la caractérisation. En particulier, les simulations et l'étude sur les trajectoires avaient suggéré un gain important dans la diminution de la taille de spot électronique. La caractérisation des trajectoires n'a toutefois pas pu être abordée dans ce travail. Pour vérifier ce point, nous envisageons d'utiliser un écran phosphore sur l'anode pour imager la trace du faisceau électronique et comparer qualitativement son diamètre selon la taille des émetteurs. Il sera également possible de mesurer expérimentalement les vitesses transverses à l'émission.

En outre, les cathodes à grille testées ici sont issues de lots défectueux et n'ont pas pu être isolées convenablement. D'autres tests sur des cathodes à plus fortes isolations mériteraient d'être réalisés pour évaluer le réel apport des nanotubes courts sur les performances globales des cathodes.

5.4 Résultats du chapitre

Dans ce dernier chapitre nous avons étendu la structure des cathodes à grille aux cathodes à grille enterrée. Cette structure alternative constitue une solution aux problèmes évoqués avec les cathodes à micro-vias, notamment en termes de croissance parasite et d'isolation. Elles ont également servi de support au développement d'une nouvelle méthode de structuration du catalyseur pour la croissance de nanotubes courts et fins.

La fabrication des cathodes à grille enterrée est technologiquement plus facile et moins coûteuse que celle des cathodes à micro-vias. Le substrat de départ est un simple empilement de couches Si/SiO_2, que l'on retrouve dans la majorité des dispositifs électroniques (technologie SOI). La structuration des électrodes surfaciques est elle aussi moins contraignante en termes d'alignement, et nous avons proposé une méthode d'auto-alignement tout optique, qui s'affranchit de la lithographie électronique plus compliquée à mettre en place à l'échelle industrielle.

Les cathodes, crues selon le même principe que les cathodes à micro-vias, ont ensuite été isolées électriquement. Durant cette étape, peu de défauts ont été détectés, confirmant ainsi l'avantage de la grille enterrée pour les problèmes d'isolation et de courant de fuite.

La caractérisation en émission de champ a donné elle aussi des résultats satisfaisants. D'une part, nous avons vérifié que cette nouvelle structure constituait une solution efficace au problème de croissance parasite, en mesurant une nette diminution du courant de grille. Nous avons également vérifié que cette structure était capable de moduler le courant. Certes, les tensions à appliquer sont plus importantes que pour la structure à micro-vias (environ 2 à 5 fois plus importantes), mais elles restent raisonnables dans le domaine de la basse tension. Par ailleurs, le niveau de modulation à $\pm$50V n'est pas satisfaisant pour des applications de type On/Off mais il est suffisant pour assurer la régulation du courant.

Par ailleurs, nous avons observé des comportements atypiques de la modulation en appliquant des tensions de polarisation supérieures à 50 V. Nous avons proposé un mécanisme d'accumulation de charges dans la silice pouvant expliquer le comportement d'hystérésis. La dépendance du phénomène avec le courant d'émission nous a conduit à imaginer un effet de surchauffe locale au niveau du pied des nanotubes. D'autres expériences devront être faites pour vérifier ces hypothèses.

Nous avons ensuite développé une méthode de lithographie du nickel par micromasquage avec des nanodiamants. L'obtention de plots d'environ 20 nm nous a permis de faire croître des nanotubes courts et fins. Une fois optimisée sur substrat Si, cette méthode a été transférée sur cathode à grille enterrée dont les propriétés d'émission ont été mesurées. Les premiers résultats ont assuré la compatibilité de la méthode de fabrication avec l'émission de champ. Des niveaux de courants de 70 μA ont été obtenus sans dégradation de la cathode, et le principe de modulation sur ces structures à émetteurs courts et fins a été montré.

En conséquence, les résultats sur grille enterrée sont très encourageants, en particulier pour lutter contre les croissances parasites et les mauvaises isolations. Cette structure constitue une alternative prometteuse pour l'industrialisation des cathodes à grille, dans le cas d'une application nécessitant un courant stable mais pas de forte modulation.

Chapitre 6

Conclusion et perspectives

6.1 Conclusion

Les tubes à rayons X sont amenés à évoluer s'ils veulent atteindre de nouvelles performances et étendre leur champ d'applications. En remplaçant leur composant de base, la cathode thermoïonique en tungstène, par une cathode à émission de champ à base de nanotubes de carbone, l'objectif de ce travail était double : dépasser les limites de performances qui engluaient la technologie thermoïonique depuis ces dernières années en introduisant une technologie de rupture d'une part, et proposer de nouvelles propriétés rendues accessibles grâce à l'utilisation des nanotechnologies d'autre part.

Dans le premier chapitre, un bref tour d'horizon des systèmes RX existants nous a permis de relever les points essentiels que les nouvelles sources devaient adresser : la compacité du tube, la qualité du faisceau (distribution d'énergie, résolution spatiale, stabilité) et la flexibilité de fonctionnement avec la possibilité de commuter facilement et rapidement le faisceau. Parmi les divers principes d'émission électronique, nous avons retenu l'émission de champ comme la méthode la plus pertinente pour répondre aux spécifications des tubes RX. En effet, les cathodes à émission de champ, dites cathodes "froides", fonctionnent à température ambiante sous l'application d'un fort champ électrique, ce qui leur permet de s'affranchir des limites de dimensionnement et de temps de réponse dues à la thermique. Dans ce cadre, les nanotubes de carbone constituent des émetteurs faciles à produire, et intéressants pour générer un faisceau électronique résolu, à forte densité de courant et robuste dans le temps. Ainsi, nous avons proposé une structure innovante de cathode à grille surfacique à base de nanotubes de carbone, qui devra satisfaire les contraintes de fonctionnement courant/tension et qui renouvellera le secteur des canons à électrons en offrant la possibilité intrinsèque de contrôler le courant d'émission.

Le chapitre 2 a été consacré à l'étude et à la modélisation de cette structure. Dans un premier temps, nous avons proposé une approche électrostatique basée sur un modèle de sphère perturbative pour modéliser le champ à l'apex d'un nanotube de carbone dans le cas général d'un système multi-électrodes. Son expression analytique a été déterminée

précisément dans les cas spécifiques d'électrodes à géométrie circulaire et en bande. Ce modèle a été validé et approfondi par des simulations, qui nous ont permis d'étendre notre étude d'un unique motif à une cathode entière, et d'optimiser les différents paramètres géométriques (en particulier la hauteur des émetteurs h par rapport à la taille de l'électrode R). Nous avons ainsi prédit le comportement en émission avec polarisation de la grille, d'un émetteur individuel puis d'une cathode entière, en prenant en compte les effets de proximité et de distribution non uniforme de hauteur. Nous avons également modélisé les trajectoires électroniques dans la structure polarisée. Ces études nous ont menés à deux résultats importants : la géométrie circulaire $h/R = 1$ donne le meilleur contrôle électrostatique, et il est possible d'améliorer la résolution spatiale avec des nanotubes courts et fins.

A partir de ces critères de dimensionnement, nous avons fabriqué de tels dispositifs, en commençant par la réalisation de cathodes à micro-vias à géométrie circulaire, exposée dans le chapitre 3. Nous avons présenté les différentes étapes technologiques de la structuration des substrats avant de décrire l'étape de croissance PECVD des nanotubes de carbone. Face au faible taux d'isolation électrique des cathodes après fabrication, nous avons mis au point une méthode de détection et réparation des défauts, à partir d'analyse par thermographie IR et d'ablation laser. Grâce à ce protocole, nous avons atteint des niveaux d'isolation supérieurs à 100 Ω garantissant un courant de fuite minimal lors du fonctionnement en émission de champ sous polarisation.

Dans le chapitre 4, les cathodes à micro-vias sont caractérisées en émission de champ selon plusieurs méthodes. La caractérisation individuelle d'émetteurs au SAFEM nous a permis dans un premier temps de valider expérimentalement le modèle théorique de cathode à grille développé au chapitre 2, et de mesurer le premier rapport de modulation de courant jamais obtenu sur des cathodes à nanotubes de carbone, s'élevant à 10^6 en appliquant simplement 40 V de polarisation. Des dizaines de cathodes complètes ont ensuite été caractérisées dans un montage classique d'émission de champ, validant une fois de plus le modèle analytique établi. Des modulations records de courant, de 10^5 ont également été obtenues pour la première fois sur des courants de 100 μA, avec des tensions de $\pm$50V. Outre la modulation pure, nous avons révélé le potentiel de régulation de courant de ces cathodes, en démontrant une stabilité à 0,02% sur 100h à un courant de 200 μA. Cette propriété leur permet également de lutter contre les fluctuations du courant dues à l'environnement extérieur (variations de température et pression, pollution par des gaz). Enfin, des cathodes ont été intégrées en prototype de tube RX, dans lequel elles ont attesté de leur capacité de modulation. En particulier, nous avons obtenu pour la première fois un rapport de modulation de courant de 1000, traduit par la modulation On/Off du faisceau RX et donnant lieu à l'acquisition séquentielle d'images RX à énergie fixe sous 60 kV.

Cette configuration plus réaliste a mis en évidence les limitations de modulation et de régulation dues aux croissances parasites et au courant de fuite, ce qui a donné lieu à la conception de cathodes à grille enterrée, étudiées au chapitre 5. Sur le même principe que les cathodes à micro-vias, les cathodes à grille enterrée ont été fabriquées,

isolées et caractérisées en émission de champ. Bien qu'elles aient montré certains comportements atypiques sous forte polarisation, leurs résultats sont encourageants pour pallier les défauts des cathodes à micro-vias. En ce sens, elles incarnent une alternative convaincante pour une application ne nécessitant qu'une faible modulation, comme de la régulation de courant par exemple. Cette nouvelle structure a servi de premier test à l'implémentation d'une nouvelle méthode de fabrication à base de micromasquage nanodiamants pour la croissance de nanotubes de carbone courts et fins. Les gains en termes de trajectoires n'ont pas pu être évalués ici, mais le procédé de fabrication a été validé et laisse entrevoir de belles promesses pour le futur des cathodes à grille et à nanotubes de carbone en général.

6.2 Pour aller plus loin

Ce travail est le premier du genre à porter sur les cathodes à grille intégrée à base de nanotubes de carbone. Il n'est donc que la première étape d'un long travail d'optimisation avant d'arriver à la réalisation d'un système d'imagerie RX multi-sources compact pour la tomographie 3D.

Les excellents premiers résultats obtenus nous motivent à aller encore plus loin pour exploiter au mieux tout le potentiel de ces dispositifs innovants.

1. La première exigence est d'augmenter la densité de courant fournie jusqu'à au moins 1 A.cm^{-2}, pour égaler celle des cathodes standards. En effet, les premiers essais de cathodes à réseaux denses ont donné des nanotubes de qualité moyenne, et un effort supplémentaire doit être effectué sur la croissance.

2. L'utilisation de nanotubes courts et fins devrait permettre d'augmenter la densité d'émetteurs tout en gardant les mêmes propriétés d'émission de champ et de modulation (en choisissant bien les différents paramètres géométriques). Ils sont donc un moyen de parvenir aux densités de courant cibles (sous réserve de leur plus grande fragilité thermique qui réduit leur courant maximal avant destruction). Par ailleurs, ils devraient rendre possible la réduction de la taille de spot d'un facteur 4.

3. La fabrication à grande échelle et les performances de modulation sont principalement limitées par les défauts d'isolation. Si la structure de grille enterrée résout en partie ce problème, elle est toutefois intrinsèquement moins performante que la structure à micro-vias. Pour cette dernière, on envisage de gérer les défauts par l'approche inverse à celle développée ici, c'est-à-dire prévenir les défauts plutôt que les corriger. Ainsi, pour éviter la création de courts-circuits en surface après croissance, il est possible d'encapsuler les électrodes surfaciques sous un isolant, rendant alors le système insensible à toute dégradation des nanotubes, aux projections de

matière ou aux poussières. Une couche mince diélectrique (de caractéristiques optimisées) améliorerait ainsi la robustesse des cathodes tout en conservant le pouvoir de modulation de la structure.

4. Nous avons vu que les croissances parasites affectaient aussi la modulation et la stabilité de l'émission. Plusieurs pistes ont été ébauchées pour gérer ces défauts (voir Annexe D), notamment avec des solutions matériaux. En particulier, il est possible d'encapsuler les parasites sous un dépôt d'une couche diélectrique post-croissance. Cette solution est d'autant plus attrayante qu'elle rejoint la solution précédente pour réduire les défauts d'isolation. Par ailleurs, dans l'optique de fabrication de source mono-émetteur pour de l'imagerie très haute résolution avec une taille de spot nanométrique, il faudra prohiber toute présence d'émetteur parasite sur plusieurs mm^2.

Annexe A

L'émission de champ

L'émission de champ a été découverte au début du XXème siècle par Wood [171] qui observa pour la première fois des électrons extraits d'un métal à température ambiante par application d'un fort champ électrique. Jusqu'alors, on utilisait l'énergie thermique pour extraire les électrons d'un métal, selon le principe de l'émission thermoïonique. La théorie de l'émission de champ s'appuie sur le modèle de l'électron libre de Sommerfeld [172]. Elle fut développée par Fowler et Nordheim à la fin des années 1920, qui ont utilisé les apports de la physique statistique pour formaliser le modèle qui porte aujourd'hui leur nom. Ce dernier a connu des améliorations au cours des années suivantes, avec notamment la modélisation de la transition entre les régimes d'émission thermoïonique et d'émission de champ par Murphy et Good [173].

Dans cette partie[1], nous jetterons les base de la théorie de l'émission de champ pour arriver à l'expression du courant d'émission, qui constitue le principal argument de travail de cette étude. Il ne s'agit pas ici de s'attaquer à la démonstration exhaustive de la théorie de l'émission de champ (largement traitée en détails par d'autres [174]) mais plutôt de comprendre son origine et les différents mécanismes en jeu afin d'avoir les outils en mains pour analyser les résultats obtenus dans ce travail. Nous aborderons également les principales caractéristiques de l'émission de champ et ce qui en fait un moyen de production d'électrons plus avantageux par rapport à d'autres méthodes (thermoïonique, photoémission).

A.1 Loi de Fowler-Nordheim

Dans un métal, les électrons susceptibles d'être émis vers le vide sont les électrons du niveau de Fermi (dernier niveau occupé). En physique classique, un électron doit acquérir une énergie supérieure au travail de sortie Φ du matériau pour être émis vers le vide. Mais l'émission de champ se base quant à elle sur un mécanisme purement quantique de type

1. Adaptée de la thèse d'Eric Minoux [34].

effet tunnel, pour lequel un électron peut être émis sans avoir une énergie aussi grande. Ainsi, si la barrière de potentiel à l'interface vide-métal est suffisamment étroite, alors il existe une probabilité non nulle qu'un électron traverse la barrière, de par sa nature ondulatoire. Plus la barrière est étroite, plus la probabilité de passage est grande. Au repos, la barrière de potentiel à l'interface vide-métal est de largeur infinie. Cependant, en appliquant un champ électrique à la surface du métal, il est possible de courber cette barrière qui prend donc une largeur finie. On parle d'émission froide puisqu'elle se produit sans apport de chaleur, contrairement à l'émission thermoïonique.

La figure A.1 représente la barrière de potentiel à l'interface métal-vide en présence d'un champ électrique F à la surface du métal, E_F étant l'énergie de Fermi du métal et E_v celle du vide. On a représenté la distribution de Fermi-Dirac $f(E)$ qui représente la probabilité pour qu'un électron occupe l'état d'énergie E. On appelle $D(E_x)$ la probabilité de transmission d'un électron d'énergie E_x à travers la barrière de potentiel de largeur x pour cette énergie E_x (l'axe x étant normale à la surface).

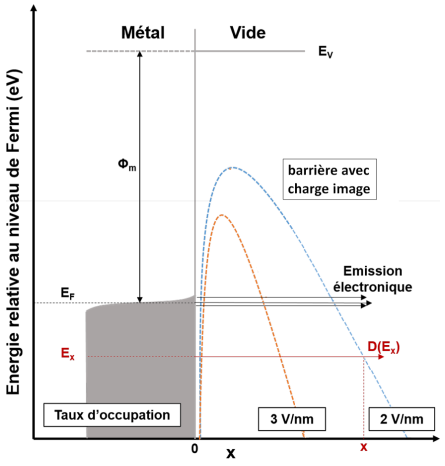


FIGURE A.1: Principe de l'émission de champ. Plus le champ à la surface est fort, plus la largeur de la barrière est fine (courbes orange et bleue).

La distribution d'occupation des états d'énergie par les électrons est décrite par une statistique de Fermi-Dirac. Cette probabilité est fonction du niveau de Fermi E_F et de la température T suivant la formule :

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

Dans le cas d'une surface plane, la probabilité pour un électron de traverser la barrière de potentiel ne dépend que de son énergie cinétique normale à la surface.

Soit un électron libre caractérisé par un vecteur d'onde $\vec{k} = \{k_x, k_y, k_z\}$, et une fonction d'onde $\psi(\vec{r}) = Ae^{i\vec{k}.\vec{r}}$. Alors sa vitesse suivant l'axe x est donnée par $v_x = \frac{\hbar k_x}{m}$ où m est la masse de l'électron. On peut alors calculer la densité de courant en utilisant la loi

d'Ohm ($j = nev$) :

$$\mathrm{d}J = ev_x \mathrm{d}n(k_x) D(E_x) \tag{A.2}$$

avec $\mathrm{d}n(k_x) = g(\vec{k})\mathrm{d}k_x \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} f(E_x, E_F, T)\mathrm{d}k_y \mathrm{d}k_z$ et $g(\vec{k}) = \frac{2}{(2\pi)^3}$. Soit, en intégrant cette expression : $J = 2e\int_{\vec{k}} f(E_x, E_F, T) D(E_x) v_x \frac{\mathrm{d}^3\vec{k}}{(2\pi)^3}$.

Si on applique un champ F, le potentiel dans le vide prend la forme d'une barrière triangulaire d'expression (Figure A.2) :

$$V(x) = E_v - eFx \tag{A.3}$$

Cependant, lorsque l'électron est émis par le matériau, il laisse une charge de signe opposée derrière lui (charge image). Il en résulte une force de rétention de l'électron dans le matériau, c'est l'effet Schottky. En tenant compte de cette charge image, la barrière s'arrondit selon l'expression Eq. (A.4) et il est plus facile de la traverser (Figure A.2).

$$V(x) = E_v - eFx - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{4x} \tag{A.4}$$

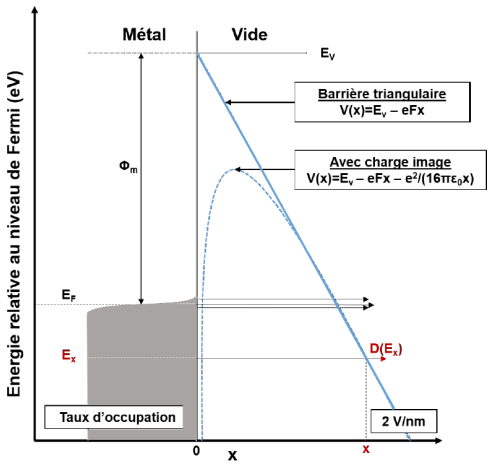


FIGURE A.2: Barrière de potentiel à l'interface métal-vide en présence d'un champ électrique, avec et sans la charge image.

Pour déterminer le courant d'émission possible avec une telle barrière de potentiel, il faut calculer le facteur de transmission D. Pour cela, on résout l'équation de Schrödinger $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ en raccordant les fonctions d'onde ψ, puis on utilise l'approximation de Wentzel-Kramer-Brillouin (WKB), qui consiste pour un système quantique donné, à ne développer la fonction d'onde qu'au premier ordre de la puissance du quantum d'action $\hbar$. On en déduit alors l'expression de la probabilité de transmission à travers la barrière :

$$D_{WKB}(E_x) = \exp\left(-2\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{V(x) - E_x}\mathrm{d}x\right) \tag{A.5}$$

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

En 1928, Fowler et Nordheim ont effectué un développement limité de l'expression (A.5) en introduisant le travail de sortie Φ, supposé constant sur la surface de l'émetteur et indépendant du champ électrique F tel que :

$$D_{WKB}(E_x) \approx \exp\left[-\frac{4\Phi^{3/2}}{3eF}\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}v(y)\right]\exp\left[\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}\frac{2\Phi^{1/2}t(y)}{eF}(E_x - E_F)\right] \tag{A.6}$$

Finalement, l'intégration de dJ (Eq. (A.2)) en utilisant l'approximation WKB (Eq. (A.6)) nous donne l'expression de la densité de courant en fonction du champ appliqué à température ambiante (T=300K) :

$$J_{FN}(F) = \frac{e}{4(2\pi)^2\hbar\Phi t^2(y)}F^2\exp\left(-\frac{4\sqrt{2m}v(y)\Phi^{3/2}}{3\hbar eF}\right) \tag{A.7}$$

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

$$y = \frac{\Delta\Phi}{\Phi} = \frac{\sqrt{\frac{e^3F}{4\pi\varepsilon_0}}}{\Phi} \tag{A.8}$$

Ces expressions peuvent être approchées par les formules suivantes :

$$\begin{cases} v(y) \approx & 0.96 - y^2 \\ t(y) \approx & 1.049 \end{cases} \tag{A.9}$$

En remplaçant les constantes par leur valeur numérique, l'expression de la densité de courant émise devient :

$$J_{FN} = \frac{1.42\times10^{-6}}{\Phi}F^2\exp\left(\frac{10.4}{\sqrt{\Phi}}\right)\exp\left(-\frac{6.56\times10^9\Phi^{3/2}}{F}\right) \tag{A.10}$$

avec F le champ électrique (en V.m^{-1}), Φ le travail de sortie (en eV) et J la densité de courant (en A.m^{-2}). Le courant I est alors donné par :

$$I(F) = \mathcal{A} \times J_{FN}(F) \tag{A.11}$$

où $\mathcal{A}$ a la dimension d'une surface (en m^2). En théorie, dans le cas d'une surface plane, il est facile de la quantifier comme la surface de la zone émissive. En pratique cela n'est pas si simple. La rugosité, la présence d'adsorbats etc. peut modifier les propriétés d'émission et changer la surface émettrice effective. Dans le cas d'une structure en pointe comme un nanotube, toute la surface de la pointe n'émet pas les électrons de la même manière (propriétés anisotropiques de l'émission). En pratique, ce paramètre n'est pas significatif ou même indicateur et il est rarement évalué à titre de comparaison entre différents émetteurs.

A.2 Distribution en énergie

Un des avantages des sources d'électrons à émission de champ est que la distribution en énergie des électrons émis est bien plus étroite que celle des sources thermoïoniques conventionnelles. Ainsi, la dispersion en énergie (généralement définie comme la largeur à mi-hauteur de la distribution d'énergie) est aussi faible que 0,2 à 0,5 eV contre quelques eV pour les sources thermoïoniques. Outre la dispersion en énergie (caractéristique de la résolution en énergie de la source), la mesure de la distribution en énergie donne de nombreuses informations sur le matériau telles que la valeur du travail de sortie, ses propriétés électroniques et plus précisément la densité d'états des électrons.

A.2.1 Calcul de la distribution en énergie

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

$$J = 2e) \int_{\vec{k}} f(E_x, E_F, T) D(E_x) v_x \frac{\mathrm{d}^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \tag{A.12}$$

On peut ainsi exprimer la densité de courant émis en fonction de l'énergie E des électrons par

$$J(E) = 2ef(E, E_F, T) \int_{|\vec{k}|^2=\frac{2mE}{\hbar^2}} D(E) v_x \frac{\mathrm{d}^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \tag{A.13}$$

En intégrant cette expression, on obtient la formule suivante :

$$J(E) = \underbrace{\frac{\sqrt{2m}}{4(2\pi)^2\hbar^2}\frac{eF}{\Phi^{1/2}}\exp\left[-\frac{4\sqrt{2m}\Phi^{3/2}}{3heF}\right]}_{B(F,\Phi)} \times \underbrace{\frac{1}{1+\exp\left(\frac{E-E_F)}{k_bT}\right)}}_{\substack{\text{Pour } E>E_F \\ \text{pente} \propto \frac{1}{k_bT}}} \times \underbrace{\exp\left[2\frac{\sqrt{2m}}{e\hbar}\frac{\Phi^{1/2}}{F}(E-E_F)\right]}_{\substack{\text{Pour } E<E_F \\ \text{pente} \propto \frac{F}{\Phi^{1/2}}}} \tag{A.14}$$

Cette formule peut être expliquée simplement. Dans un métal, la probabilité d'occupation des niveaux des électrons est décrite par la statistique de Fermi-Dirac. Pour une énergie $E > E_F$, la probabilité de traverser la barrière par effet tunnel est plus élevée (car la barrière est plus fine) mais la densité d'états décroît très vite. La distribution en énergie est donc constituée d'un pic centré autour de E_F avec une décroissance exponentielle des deux côtés, avec une pente proportionnelle à $1/k_bT$ pour les hautes énergies et une pente proportionnelle à $F/\sqrt{\Phi}$ pour les basses énergies (Figure A.3).

On a tracé sur la Figure A.4.a la distribution en énergie normalisée pour un émetteur métallique possédant un travail de sortie de 4,9 eV (valeur souvent admise pour les nanotubes de carbone [65, 175]), pour une température de 300 K et pour des champs électriques de 2 à 6 V. nm^{-1}. Le pic se situe proche du niveau de Fermi et la distribution s'élargit du côté des basses énergies avec le champ électrique appliqué (de pente proportionnelle à $F/\sqrt{\Phi}$ qui permet le calcul du travail de sortie). Inversement, à champ

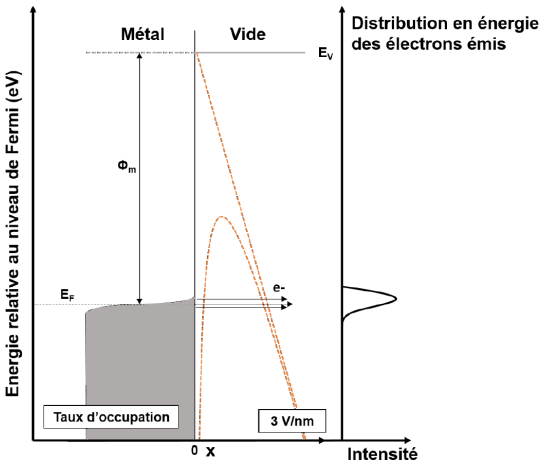


FIGURE A.3: Distribution en énergie des électrons émis par émission de champ.

constant, si on augmente la température alors le pic s'élargit du côté des hautes énergies (de pente proportionnelle à $1/k_bT$ qui permet le calcul de la température) comme le montre la Figure A.4.b.

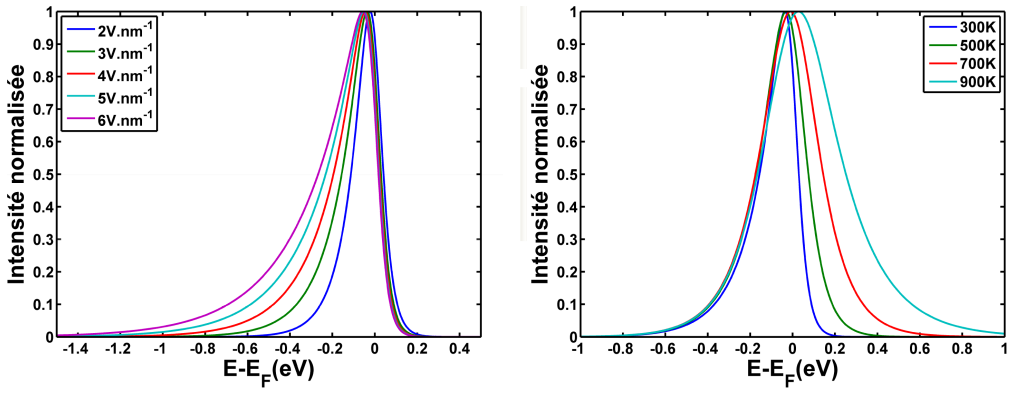


FIGURE A.4: Distribution en énergie des électrons émis par émission de champ : à différents champs électriques (gauche) ; à différentes températures (droite).

A.2.2 Propriétés électroniques

La distribution en énergie des électrons émis par des nanotubes de carbone a fait l'objet de nombreux travaux. Des largeurs de pic souvent comprises entre 0,2 et 0,3 eV ont été mesurées avec une largeur de pic deux fois plus petite que pour d'autres émetteurs métalliques. Cependant, certaines de ces distributions en énergie montrent des caractéristiques qui laissent supposer un mécanisme d'émission plus complexe :

- déplacement linéaire du pic avec le champ,
- le pic s'élargit peu du côté des basses énergies lorsque l'on augmente le champ,
- de nouveaux pics apparaissent.

Cette différence avec les prédictions théoriques proviendrait soit d'adsorbats à la surface de l'émetteur, soit d'états localisés à l'extrémité du nanotube, ce qui a pratiquement le même effet sur la distribution en énergie.

Etats localisés

L'hypothèse de la présence d'états localisés a été suggérée par des mesures expérimentales conduites sur des nanotubes de carbone [65, 143]. Elle est soutenue par des calculs théoriques qui montrent une différence de propriétés électroniques entre le corps du nanotube (continuum d'énergie) et son extrémité (états localisés) [176, 177]. Chaque état localisé donnerait lieu à un pic d'énergie.

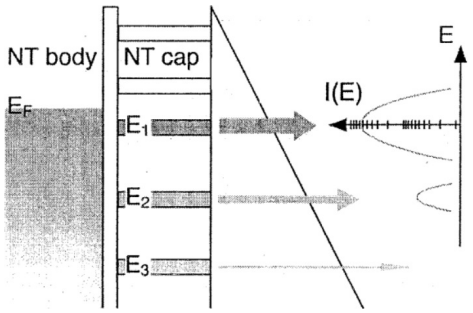


FIGURE A.5: Emission de champ avec états localisés.

Adsorbats

Une autre explication est la présence d'adsorbats, possédant des états localisés à la surface du nanotube de carbone [178]. L'émission de champ provenant du passage par effet tunnel d'un électron depuis le nanotube vers l'adsorbat, puis de l'adsorbat vers le vide, appelé émission par effet tunnel résonant (Figure A.6). Le déplacement des pics est dû à la pénétration du champ électrique dans l'adsorbat.

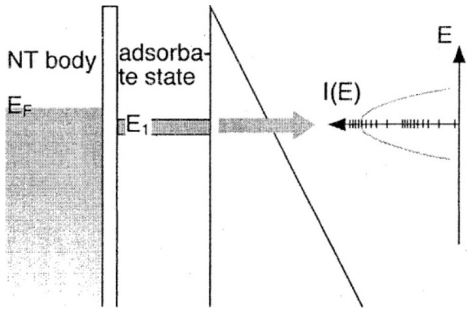


FIGURE A.6: Emission de champ par effet tunnel résonant dû à la présence d'adsorbat.

Annexe B

La charge dans les isolants

B.1 Comment se forme la charge dans les isolants ?

Un cristal parfait ne se charge pas. Pour qu'il y ait accumulation de charges, le matériau doit contenir des "pièges", telles des liaisons pendantes ou des défauts (lacunes, impuretés, dislocations, rugosité de surface par exemple). Le phénomène de charge est donc présent dans les structures à fort désordre chimique ou cristallin, et notamment les matériaux amorphes tels la silice thermique. Le paramètre qui conditionne l'accumulation de charges est la densité de pièges dans le diélectrique. Le taux de pièges dépend du matériau, de sa méthode de dépôt, des traitements qu'il subit, de sa rugosité. mais aussi des conditions d'utilisation (température, champ appliqué, durée de mise sous tension par exemple).

Un matériau se charge par un apport extérieur de charges, produit entre autres sous irradiation d'un faisceau de particules chargées ou par contact avec un matériau conducteur.

B.1.1 Injection de charges

Lors de l'observation ou de l'analyse d'un isolant sous faisceau électronique (MEB, ou analyse Auger par exemple), les charges incidentes sont piégées dans l'isolant, biaisant alors les interactions électron-matière et affectant la reconstruction de l'image et l'analyse de l'échantillon [179].

Pour être plus précis, sous bombardement électronique, les électrons secondaires produits par ionisation du matériau sont émis à la surface de l'isolant (phénomène d'émission électronique secondaire de rendement δ). A basse énergie, il y a plus d'électrons éjectés que d'électrons implantés dans le matériau, $\delta > 1$: la surface se charge positivement. Pour des énergies plus grandes, de quelques keV, le rendement d'émission secondaire est faible, $\delta < 1$, et les charges négatives deviennent majoritaires : la surface se charge négativement. Pour la silice, la transition se fait autour de 2,5 keV [180]. Le même

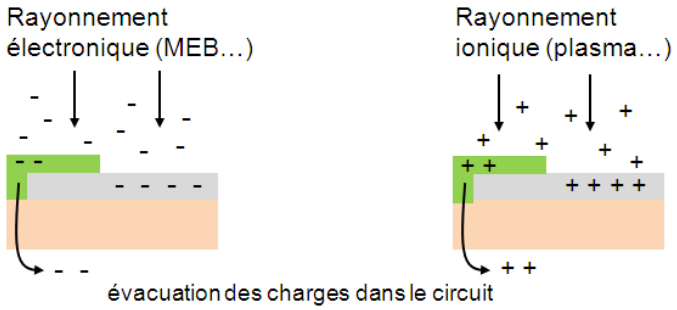


FIGURE B.1: Accumulation de charge sous rayonnement de particules chargées.

phénomène de charge peut se produire lors des procédés de gravure par plasma. Le bombardement ionique sur la surface donne lieu à l'accumulation de charges positives qui ne peuvent pas être évacuées. Ces charges de surface induisent un champ électrique dans l'oxyde qui peut l'amener à la rupture diélectrique pendant le procédé [181].

Les charges peuvent également être injectées par contact, comme c'est le cas dans les structures de type MIM (Métal-Isolant-Métal) ou MOS (Métal-Oxyde-Semi-conducteur). Prenons l'exemple des interrupteurs MEMS RF à membrane [182, 183]. Le système se compose d'un système capacitif de deux électrodes de part et d'autre d'une cavité à l'air libre. En appliquant un champ électrique entre les deux électrodes, l'électrode du haut (la membrane) se déplace par force électrostatique dans la cavité pour entrer en contact avec l'électrode du bas, encapsulée par un diélectrique (pour protéger des courts-circuits, Figure B.2). La différence de capacité induite par le déplacement de la membrane contrôle le passage du signal RF. Lorsque l'interrupteur est fermé, la

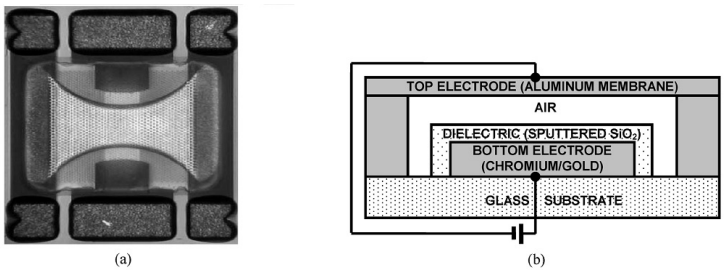


FIGURE B.2: Exemple de MEMS à membrane sujet à l'accumulation de charge

membrane est collée à l'oxyde (formant alors une structure MIM). Sous l'effet du champ électrique dans la capacité, des charges apparaissent dans le diélectrique au niveau des interfaces avec le métal (Figure B.3). En relâchant la membrane, les charges accumulées proche de l'électrode du bas sont évacuées tandis que celles accumulées en haut y restent. A chaque cycle de fonctionnement, de nouvelles charges s'accumulent en surface, jusqu'à atteindre une saturation des pièges (ou un claquage). Le champ dans le diélectrique augmente et s'oppose au champ effectif entre les deux électrodes. Finalement, la force électrostatique agissant sur la membrane devient insuffisantes pour la déplacer.

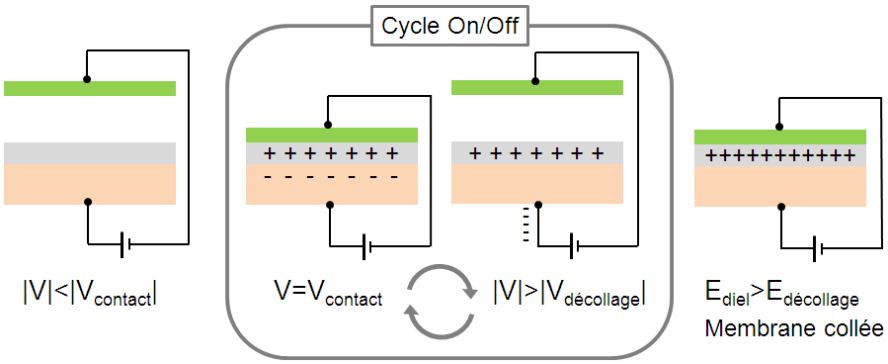


FIGURE B.3: Schéma de l'accumulation de charges par contact dans un interrupteur MEMS. Avant utilisation, le diélectrique n'est pas chargé. Lors des cycles de fonctionnement On/Off, les charges crées dans les électrodes sont évacuées dans le circuit électrique tandis que celles à la surface du diélectrique s'y accumulent. Lorsque les charges deviennent trop importantes dans le diélectrique, la tension de décollage n'est plus suffisante pour lutter contre la force électrostatique de collage due au champ interne au diélectrique : la membrane reste collée.

L'injection de charges dans les MEMS peut également provenir de décharges électriques dans la micro-cavité. En raison des forts champs électriques existants dans la capacité, des décharges peuvent se produire dans le diélectrique gazeux et ainsi générer une accumulation de charges à la surface de l'isolant [184].

B.1.2 Propagation des charges

Le transport de charges à l'interface et au sein du diélectrique peuvent se faire selon plusieurs mécanismes :

- des courants aux interfaces : de type Schottky ou Fowler-Nordheim (passage d'électrons du métal dans la bande de conduction par effet thermique et effet tunnel respectivement), ou de type *Trapped-Assisted Tunneling* (TAT) direct (passage par effet tunnel des électrons du métal vers des pièges localisés) ou indirect (dépiégeage des électrons vers le métal par effet tunnel) ;
- des courants volumiques : de type Poole-Frenkel (passage des électrons des pièges vers la bande de conduction du diélectrique) ou Hopping (saut de charge de piège en piège) ;
- des courants ohmiques : déplacement des électrons de la bande conduction ;
- des courants ioniques : déplacement d'ions (impuretés) dans l'oxyde.

Ces mécanismes sont plus ou moins prédominants, selon les échelles de temps considérées, les champs appliqués, les propriétés des matériaux ou les conditions de fonctionnement par exemple. Même si le mécanisme d'accumulation de charges dépend du système et n'est pas bien compris, on retiendra qu'il se traduit le plus souvent par un phénomène d'écrantage du champ appliqué, et donc un décalage des tensions de fonctionnement.

B.1.3 Cas de la silice

La barrière d'énergie à l'interface Si/SiO_2 est importante, de 3,2 eV pour les électrons et 4,6 eV pour les trous [185]). Cette caractéristique rend difficile l'injection des charges par effet tunnel ou Schottky de Si vers SiO_2. Les principaux types de charges sont la charge fixe, la charge mobile ionique, la charge piégée dans l'oxyde et la charge des états d'interface [186].

La charge fixe est une charge positive très proche de l'interface Si/SiO_2 qui n'évolue pas, sauf si des conditions particulières dégradent le dispositif (radiations ionisantes, contraintes électriques). Cette charge est attribuée à un excès de silicium figé à la fin du processus d'oxydation [187]. Elle est plus importante dans le cas d'un oxyde thermique humide que d'un oxyde sec, puisque dans le premier cas, la vitesse de réaction étant plus grande, la réaction d'oxydation à l'interface est plus incomplète.

La charge mobile ionique correspond aux impuretés ioniques qui contaminent l'oxyde lors de sa fabrication (métaux alcalins : K^+, Li^+, Na^+ etc.). Localisées à l'interface Si/SiO_2, elles peuvent se déplacer d'une interface à l'autre sous l'effet d'un champ électrique ou de la température.

La charge piégée en volume peut être positive ou négative. Elle peut être réduite (dépiégée) sous un champ électrique ou par apport thermique (contrairement à la charge fixe).

La charge d'états de surface est piégée par les défauts dus à la discontinuité du réseau cristallin à l'interface. Contrairement à la charge due aux défauts de volume, elle est en communication directe avec le silicium. En conséquence, son signe évolue avec les conditions de polarisation. La densité d'états d'interface (c'est à dire le nombre de défauts électriquement actifs par unité de surface d'énergie, en $eV^{-1}.cm^{-2}$) peut être caractérisée par des mesures électriques capacitives par exemple. Sa valeur moyenne va de 10^9 $eV^{-1}.cm^{-2}$ pour une interface de qualité à 10^{12} $eV^{-1}.cm^{-2}$ pour une interface très dégradée.

Selon le niveau d'énergie des pièges, il est plus ou moins facile pour une charge de se faire piéger ou dépiéger. Un piège profond sera facile à atteindre par effet tunnel (TAT) mais il sera difficile d'en sortir par Schottky par exemple. Les pièges dus aux lacunes (notamment l'absence de l'ion O^{2-}) ou aux impuretés sont très stables, avec une énergie de liaison de plusieurs eV [188, 189] qui rend le piégeage difficilement réversible sous le seul effet de la température. Par exemple, l'ion arsenic As^+ dans la silice est responsable d'un piège à 3,3 eV sous la bande de conduction. Sa probabilité de dépiégeage thermique à 300 K est de 10^{-55}. Un électron pris dans un tel piège ne pourra en ressortir qu'à condition d'abaisser la barrière de potentiel par un champ électrique, créant ainsi un courant Poole-Frenkel.

B.1.4 Application aux cathodes à grille

La structure des cathodes à grille, et plus particulièrement à grille enterrée, met en jeu deux interfaces Si/SiO_2 et SiO_2/pSi, que l'on pourrait assimiler ici à une structure MIM, vu les niveaux de dopage n++ du silicium.

Les trois formes d'injection de charges peuvent avoir lieu dans nos dispositifs au cours des plasmas de fabrication (injection sous irradiation), de la polarisation des électrodes (injection par contact) ou de la formation d'arc électrique lors de claquage pendant l'émission.

Par ailleurs, l'oxyde utilisé est une silice thermique de type *dry oxide*, ce qui limite la charge fixe par rapport à un oxyde humide. Les étapes de polissage par CMP diminuent fortement la rugosité de l'interface SiO_2/pSi, ce qui devrait modérer la densité d'états de surface. Enfin, les charges piégées potentielles sont à la fois soumises à un champ électrique (de polarisation de la grille) et à un apport thermique lorsque l'émission d'électrons est suffisamment importante. On peut alors imaginer des mécanismes de piégeage/dépiégeage responsables des courants de fuite dans l'isolant.

En conséquences, nous avons remarqué qu'en dépit des multiples plasmas de gravure lors de la structuration des substrats, le courant de fuite mesuré était très faible (en accord avec une bonne qualité de silice après fabrication, autrement dit peu de charge fixe ou mobile ionique, et peu de charges d'états de surface initialement). En revanche, après la croissance PECVD des nanotubes, le courant de fuite augmente et on observe une augmentation de la défectivité (claquage volumique localisé). Nous suspectons alors que des charges sont injectées dans la silice par irradiation ionique lors du plasma de croissance, et qui fragilisent la structure par la suite. De manière plus générale, le plasma créerait des défauts dans la silice exposée (surface importante pour les cathodes à grille enterrée). D'après les observations expérimentales (voir 5), le signe de la charge accumulée changerait avec la polarisation, laissant penser à une charge de type piège d'états de surface, en accord avec l'hypothèse de l'injection par plasma.

B.2 Quelles sont les conséquences de l'accumulation de charges et comment l'éviter ?

La charge dans les isolants a principalement deux conséquences : l'atténuation de leur performances et la dégradation physique des dispositifs.

B.2.1 Claquage de la structure

En présence d'un champ électrique élevé, des phénomènes locaux de décharges sont susceptibles de se produire à la surface des isolants sous vide. Ces évènements sont appelés *flashover* de surface [190], en opposition au claquage diélectrique en volume dont

la tension de rupture est plus élevée. Lorsque la quantité de charges électriques accumulées en surface dépasse une valeur critique, il peut se produire un brusque dépiégeage des charges, traduit parfois par un arc électrique visible. Le mécanisme proposé repose généralement sur une première phase d'émission FN au point triple isolant/vide/métal, suivie d'une avalanche d'émission électronique secondaire, puis de la désorption des gaz piégés en surface et finalement de la décharge électrique ionisant les gaz.

Dans les structures à haute tension telles les GILT (*Gas-Insulated Transmission Lines*) [191] ou les tubes sous vide [192], l'accumulation des charges est un phénomène critique, particulièrement étudié. En effet, elle joue sur la diminution de la rigidité diélectrique et donc sur la fiabilité des systèmes par rapport au phénomène de *flashover*. Les décharges électriques peuvent endommager l'isolant mais aussi créer des protusions de surface ou des particules métalliques, qui constituent autant de sources propices aux décharges électriques par effet de pointe. Le système entre alors dans un cercle vicieux de décharges auto-entretenues menant à sa dégradation (voire sa destruction).

Pour des empilements de couches (MIM ou MOS par exemple), la densité de charges dans l'oxyde aux interfaces crée un champ transversal dans le volume du diélectrique. Selon l'épaisseur de l'isolant et la densité de charges accumulées, le champ induit peut dépasser la limite de rupture diélectrique et conduire à l'endommagement de la couche.

B.2.2 Ecrantage électrostatique

Lorsque le champ induit dans le diélectrique reste inférieur à sa limite de claquage, l'accumulation de charges à la surface modifie les propriétés électrostatiques des dispositifs. Dans les interrupteurs capacitifs MEMS, l'accumulation uniforme de charges sur la surface translate les courbes de fonctionnement capacité-tension (C-V) des systèmes, et par suite, les tensions d'actionnement des interrupteurs. Au cours des cycles, la densité de charge piégées augmente et peut mener à une perte totale du contrôle électrostatique (membrane collée, voir Figure B.3). La durée de vie du dispositif est ainsi limitée par le nombre de cycle, dû l'accumulation de charges [193]. Dans une capacité plane, si les électrodes sont recouvertes d'une couche diélectrique, les charges libres de la cavité ont tendance à s'y accumuler. Se faisant, elle créent un champ d'écrantage opposé au champ macroscopique de la cavité, et diminue le champ effectif [194].

Au Chapitre 2, nous avons simulé l'effet d'une charge à la surface de l'oxyde de notre structure sur le champ à l'apex du nanotube. Nous avons mis en évidence une valeur critique de densité de charges à partir de laquelle nous n'observions plus d'effet de la polarisation.

B.2.3 Comment éviter l'accumulation de charges ?

Pour éviter l'accumulation des charges sous faisceau de particules chargées (typiquement lors d'observations en microscopie électronique), une solution consiste à déposer une fine couche conductrice pour évacuer les charges incidentes.

Dans le cas où l'isolant doit rester à nu, une solution peut être de favoriser la mobilité des charges par irradiation UV par exemple [158].

B.2.4 Application aux cathodes à grille

Lors de l'étape de croissance PECVD, une structure isolée peut connaître de nombreux claquages lorsqu'elle est soumise au plasma. En pratique, ce comportement est évité par la mise en place de connexions électriques entre les électrodes qui permettent l'évacuation des charges.

Par ailleurs, l'épaisseur de silice de 1 μm rend difficiles les claquages volumiques pour cet oxyde thermique en conditions standards d'utilisation (lorsqu'il n'est pas dégradé par un plasma par exemple). Ainsi, nous n'avons noté aucune dégradation en le polarisant à 400 V. En revanche, nous avons pu observer des phénomènes d'arc électrique, en particulier à forte polarisation (>50V pour des motifs circulaires des cathodes à micro-vias) ou à très fort champ électrique pendant l'émission (>20V.μm^{-1}). Toutefois, ces comportements ne sont pas directement liés à la charge dans l'oxyde mais plutôt à la rupture diélectrique de l'atmosphère entre les deux électrodes (air/vide entre les électrodes surfaciques de la cathode à micro-vias, et vide entre l'anode et la cathode).

Dans le cas des cathodes à grille enterrée, nous avons soulevé le problème de l'écrantage électrostatique lors du fonctionnement en polarisation (voir Chapitre 5). Il disparaît à un certain niveau de courant d'émission, faisant penser à une diminution de la charge accumulée. Une hypothèse possible est qu'avec l'augmentation du courant d'émission, la température en surface de la cathode augmente, entraînant par suite l'augmentation de la mobilité des charges piégées qui pourraient alors être évacuées vers les électrodes surfaciques les plus proches.

Pour vérifier ces hypothèses, des expériences en température ou sous irradiation UV devraient être menées. L'effet de la température peut être étudié de plusieurs manières :

- soit en utilisant un laser IR qui chauffera la cathode entière, comme cela a été fait au Chapite 4 ;
- soit en tension pulsée : en pulsant la tension d'anode à polarisation constante, ou la tension de polarisation à tension d'anode constante, on évite l'échauffement des nanotubes (et du substrat) tout en atteignant un fort courant d'émission.

Annexe C

Croissance PECVD des nanotubes de carbone

Nous avons déterminé au chapitre 1 que la technique de croissance de nanotubes de carbone répondant le mieux à nos besoins était la technique de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma, ou PECVD. Nous présentons ici plus en détails les mécanismes généraux de cette synthèse et comment elle est plus particulièrement appliquée au laboratoire pour fabriquer les cathodes commutables à nanotubes de carbone.

C.1 Rôle des différentes couches et choix des matériaux

La croissance par PECVD se déroule en deux grandes étapes : le démouillage/mise en forme du catalyseur par chauffage du substrat ; et la croissance verticale des nanotubes assistée par plasma d'un gaz carboné (Figure C.1).

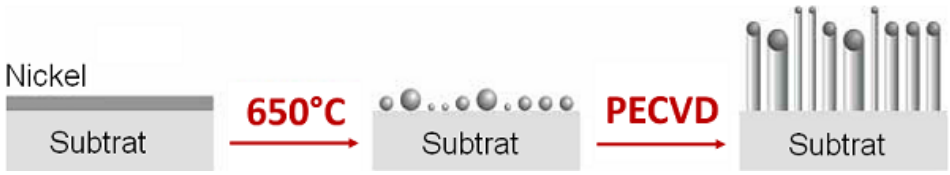


FIGURE C.1: Schéma des étapes de la croissance PECVD.

Chacune de ces étapes est conditionnée par les matériaux mis en jeu. Plus précisément, la nature du catalyseur et ses interactions avec la couche support jouent un rôle déterminant sur le mode de croissance des nanotubes de carbone.

C.1.1 Le catalyseur

La croissance par PECVD est une synthèse catalytique. En particulier pour la synthèse des nanotubes de carbone, la nature et la géométrie du catalyseur sont déterminants pour la morphologie des tubes créés.

On a longtemps pensé que la croissance de nanotubes nécessitait la formation de carbure métallique dans le processus de décomposition catalytique des gaz. Avant même la découverte des nanotubes de carbone en 1991, Baker et al. ont observé la formation de dépôt carboné à partir de la décomposition catalytique d'acétylène sur du nickel [195] puis sur un alliage platine-fer [196]. Ils proposèrent un mécanisme de croissance des filaments carbonés (modèle le plus répandu aujourd'hui) connu sous le nom de théorie Vapeur-Liquide-Solide ou VLS. Par la suite, il s'est avéré que la catalyseur restait solide lord de la croissance des nanotubes multiparois. La méthode que nous pratiquons correspond donc à l'acronyme VSS pour Vapeur-Solide-Solide. Depuis l'époquede Baker, on continue à utiliser principalement des métaux de transition à valence $3d$ [197, 198], puisque dans la phase solide, le carbone y possède une solubilité adéquate et un fort taux de diffusion à haute température.

D'autres théories sont ensuite apparues pour expliquer des croissances CVD de carbone à partir d'autres catalyseurs, non métalliques. Parmi elles, la théorie FRC (pour *Free Radical Condensates*), énoncée par Reilly et Whitten [199], qui propose la formation de condensats de radicaux libres durant la pyrolyse des hydrocarbures. Durant ce processus, des liaisons C–H ou C–C se rompent pour donner deux radicaux libres, chacun emportant un électron. Les atomes de carbone peuvent alors rapidement se réarranger entre eux pour ne former qu'une structure carbonée avec la relaxation progressive des atomes d'hydrogène. Dans ce modèle FRC, le rôle du catalyseur est simplement de fournir une interface pour former des sites hémisphériques de nucléation, de plus faible énergie de surface, donc plus stable.

On peut également citer la théorie Vapeur-Solide-Surface-Solide ou VSSS, développée par Takagi pour expliquer la croissance des nanotubes de carbone sur des nanoparticules de diamant [200]. Ce modèle suggère la formation d'un îlot de graphène à la surface du diamant (Figure C.2). Petit à petit, le centre de l'îlot de graphite se décolle de la surface. Les bords, toujours ancrés au diamant, seraient chimiquement actifs et permettraient l'incorporation d'atomes de carbone. Il s'agit d'une croissance par le pied.

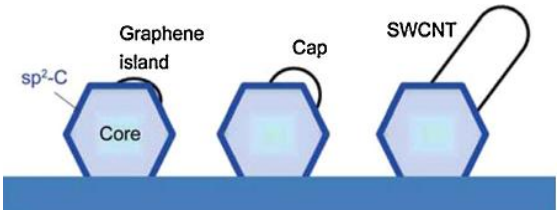


FIGURE C.2: Schéma du mécanisme de croissance VSSS [201]. Le cœur de la particule peut être du diamant, de l'alumine, du SiC ou du Si par exemple.

Suite à l'émergence de ces théories, de nouveaux catalyseurs métalliques ont été essayés tels que Au, Ag, Cu, Rh ou Pd. Cependant, leur rendement catalytique reste très inférieur aux métaux de transition $3d$. Par ailleurs, la présence des particules métalliques dans le nanotube lors de la croissance peut poser problème pour certaines applications. Des catalyseurs non métalliques ont donc été étudiés et leur utilisation s'est développés au cours de ces dernières années. On peut notamment citer les semi-conducteurs SiC, Si, Ge ou les nanodiamants, ainsi que des oxydes tels SiO_2, Al_2O_3, et bien d'autres que l'on pourra retrouver dans la revue de Tan et al. [202]. Néanmoins, les catalyseurs les plus répandus, d'autant plus pour la croissance PECVD, se résument aux métaux de transition : Ni, Fe et Co. Pour des références détaillées sur les croissances possibles avec ces métaux, on pourra se référer à la revue [203].

L'effet de ces trois catalyseurs sur la croissance des nanotubes a été comparé par Huang et al. [204]. Le nickel donne lieu à des nanotubes de plus gros diamètre, avec des parois plus épaisses : la forme de la particule de nickel autorise un plus grand nombre de feuillets à se former sur ses flancs, avec une distance e constante entre plans graphitiques (Figure C.3.c). Au contraire, le cobalt forme les plus petits diamètres et les parois les plus fines. On rappelle que le diamètre des nanotubes est régi par le diamètre des particules de catalyseur.

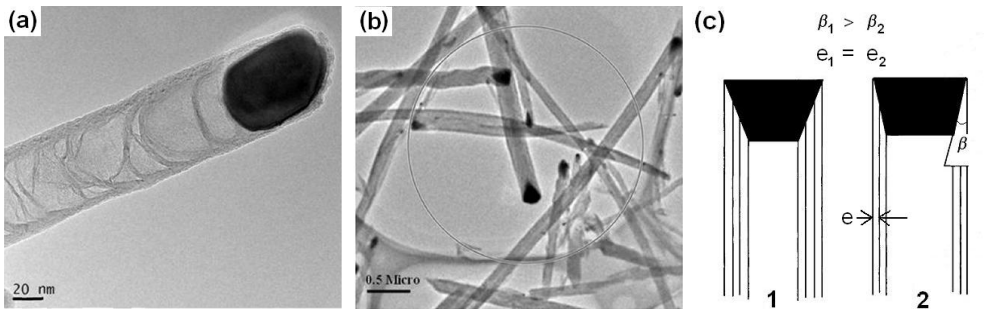


FIGURE C.3: Images d'une particule de catalyseur a) Fe et b) Ni à l'apex d'un nanotube. c) La géométrie de la particule de catalyseur influe directement sur le diamètre et l'épaisseur des parois du nanotube pour une croissance par la tête.

De plus, les nanotubes crus avec le nickel sont les mieux alignés verticalement et leurs parois sont propres (pas de carbone amorphe) et graphitiques. Enfin, dans le cadre de l'industrialisation de la fabrication des cathodes, la plus grande vitesse de croissance avec le nickel représente un avantage (à l'inverse du cobalt).

D'un point de vue manipulation et fabrication, les dépôts et la gravure du nickel sont bien maîtrisés à TRT. En conséquence, on retiendra le nickel comme le catalyseur le plus adapté pour faire des nanotubes propres, et orientés verticalement.

C.1.2 La barrière de diffusion

Le catalyseur doit être présent sous forme de nanoparticules afin de maximiser la surface active de réaction pour former des nanotubes. Il est possible de les déposer directement à

partir d'une solution déjà préparée de nanoparticules de catalyseur. Cette méthode peut toutefois poser des problèmes de contamination des substrats avec les solvants utilisés, et dégrader la qualité des nanotubes ou créer des croissances parasites. De plus, dans le cas spécifique du nickel, la manipulation de nanoparticules est dangereuse pour la santé et requiert de nombreuses précautions.

La méthode la plus utilisée pour des catalyseurs métalliques est celle du démouillage. En portant un film mince métallique à haute température, celui-ci commence à fluer et se réarrange pour adopter la géométrie la plus énergétiquement favorable : des gouttelettes.

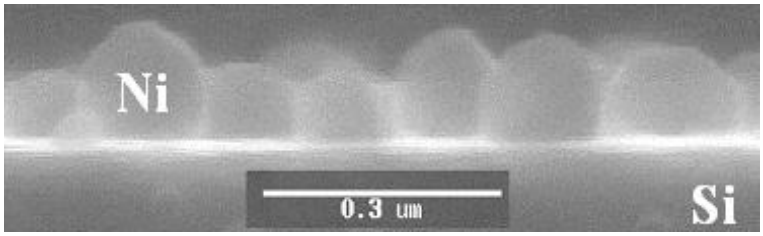


FIGURE C.4: Image MEB de nanoparticules de nickel sur un substrat de silicium après démouillage.

Le silicium est généralement utilisé comme substrat puisqu'il est le matériau de la microélectronique par excellence. Il est facile à utiliser, peu cher et conducteur lorsqu'il est fortement dopé par exemple. Pourtant, il possède un inconvénient majeur pour la croissance de nanotube : il réagit facilement avec les métaux. Ainsi, le nickel (ou autre catalyseur métallique comme le cobalt ou le fer) ne peut être déposé directement sur le silicium sous peine de former des siliciures de nickel au dessus de 200 °C, en particulier Ni_2Si et NiSi (Tableau C.1). Il faut donc insérer une couche barrière entre le silicium et le nickel (ou Fe, Co) pour empêcher sa diffusion lors de la montée en température pendant la croissance.

TABLE C.1: Principales caractéristiques de quelques siliciures [205]. Les réactions peuvent être contrôlées par diffusion (D) ou nucléation (N). La résistivité est indiquée pour des couches minces.

Siliciure	Température de formation (°C)	Température de fusion (°C)	Espèce diffusante dominante	Phénomène physique dominant	Résistivité ($\mu\Omega$.cm)
$TiSi_2$	700–900	1500	Si	N sauf sur Si amorphe	∼ 11
Ni_2Si	200–350	1255	Ni	D	∼ 25
NiSi	350–750	992	Ni	D	∼ 10
$NiSi_2$	790–900	993	Ni	N sauf sur Si amorphe	∼ 35
$MoSi_2$	∼500	2020	Si	D	10–20
WSi_2	∼650	2160	Si	D	∼ 12

Pour servir de barrière de diffusion, le matériau doit être stable à 800 ° C : pas de réaction possible avec le nickel ou le silicium pendant la croissance ni de changement de phase (évaporation). De plus, il doit être conducteur et de faible résistance pour ne pas limiter le contact électrique nanotube/barrière/silicium. Par exemple, la silice, connue pour être une bonne barrière de diffusion [34, 206], ne peut pas être utilisée dans le cadre d'une application d'émission de champ, de même que l'oxyde de titane TiO_2 [206].

Par ailleurs, un matériau efficace comme barrière de diffusion n'est pas nécessairement le plus adapté pour la croissance de nanotubes verticaux qui nous intéresse. Outre la stabilité chimique des couches, la croissance de nanotubes verticaux avec des diamètres contrôlés, nécessite des propriétés d'interface très exigeantes. Pour une croissance PECVD par la tête (seule à permettre une croissance orientée pour des nanotubes distants), on cherche à avoir des particules les plus rondes possibles, synonyme d'une faible interaction catalyseur/support. De plus, la mobilité de surface doit être faible pour éviter la coalescence de particules de catalyseur à haute température et garder des nanoparticules de plus petits diamètres. Ainsi, Wright et al. ont comparé le démouillage de nickel sur $MoSi_2$ et sur TiN [207]. Ces deux matériaux permettent la formation de nanoparticules quasi sphériques, mais elles sont plus larges et plus dispersées en taille sur $MoSi_2$ que sur TiN (Figure C.5).

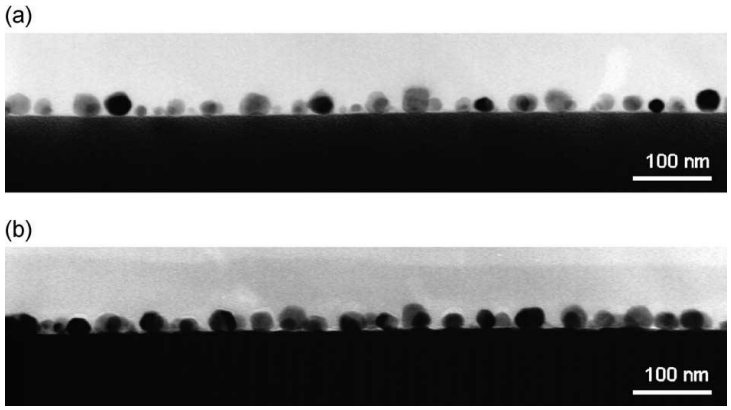


FIGURE C.5: Images MEB du démouillage de nickel a) sur $MoSi_2$ et b) sur TiN [207].

Il s'agit donc bien du couple catalyseur/barrière de diffusion, dans son ensemble, qui est primordial pour la morphologie des particules, et par suite des nanotubes. Tandis que les croissances à base de fer utilisent généralement une barrière de diffusion en Al_2O_3 [208, 209], on associe généralement le TiN aux croissances à base de nickel pour des applications d'émission de champ [34, 71, 133, 210]. Une fois le couple trouvé, il s'agira ensuite de déterminer les meilleures conditions de démouillage pour optimiser la formation de particules nanométriques et sphériques.

A noter qu'une autre approche sans barrière de diffusion reste envisageable, en utilisant un substrat non réactif avec le catalyseur. Dans le cas du silicium, il est possible de former une fine couche de carbure de silicium (SiC) en surface. Or l'interface Ni/SiC est plus stable que celle de Ni/Si, notamment car la précipitation d'un siliciure oblige

à casser des liaisons Si–C. Bien que la réaction de dissociation du SiC commence dès 500 ° C [211], elle n'empêche pas le démouillage de film nanométrique de Ni sur SiC. Dans ce travail, nous avons ainsi trouvé des conditions de démouillage satisfaisantes de microplots de nickel sur SiC, qui ont conduit à la croissance de nanotubes (Figure C.6).

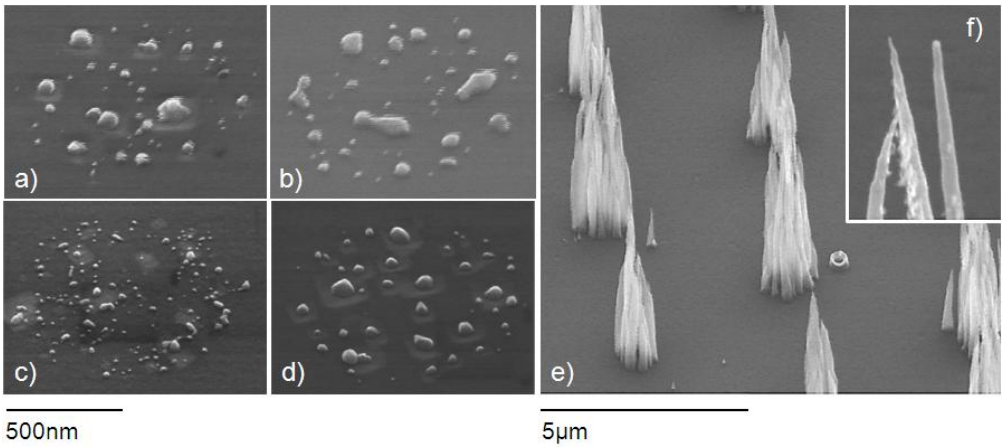


FIGURE C.6: Images MEB du démouillage de microplots de nickel sur SiC à 750 ° C pendant (a-b) 1min et 30s (c-d), suivi d'un plasma NH3 de 40s à 75W (a et c) et 100W (b et d). e) Croissance complète sur SiC avec le démouillage (c). La particule de nickel n'est plus présente sur la plupart des apex (f).

Les croissances associées à ces démouillages sont de moins bonne qualité que celles effectuées sur TiN (absence de catalyseur à l'apex, dépôt de carbone amorphe sur les parois). Par ailleurs, la mise au point de recette de croissance prend du temps (Ni/SiC ou tout autre couple catalyseur/barrière de diffusion). Notre laboratoire étant autonome sur les dépôts de TiN et de Ni, et notre groupe possédant une solide base de connaissances sur la croissance Ni/TiN/Si, il a été préféré de rester sur ces même matériaux pour la suite.

C.2 Mécanismes de croissance et influence des différents paramètres

Une croissance commence par la mise en forme du catalyseur sous forme de nanoparticules par effet thermique, continue par la nucléation des nanotubes de carbone avec l'introduction des gaz carbonés et l'allumage du plasma, et finit par l'étape de croissance pure (durant laquelle les paramètres n'évoluent plus).

C.2.1 La mise en forme du catalyseur

Comme il l'a été suggéré précédemment, l'étape déterminante dans la croissance PECVD est le démouillage du catalyseur, c'est-à-dire la transformation de la couche mince de

catalyseur en nanoparticules. En effet, le mécanisme de croissance est déterminé par les interactions entre le substrat et le catalyseur, illustré par l'angle de contact γ (Figure C.7 droite). Plus les interactions sont faibles, plus l'angle est obtu et la particule bien ronde (avec minimisation du diamètre). Selon la force de l'interaction, la particule restera ancrée sur le substrat ou non, et la réaction catalytique se fera donc au niveau du pied ou du sommet du nanotube. La croissance de nanotubes verticaux individuels nécessite une croissance par la tête pour l'orientation des nanotubes avec le champ électrique via la particule métallique au sommet [77]. Dans le cas du Ni/TiN, on observe qu'une croissance par le pied est plutôt caractéristique d'une croissance non orientée de type CVD alors qu'une croissance par la tête favorise l'alignement vertical (Figure C.7 gauche).

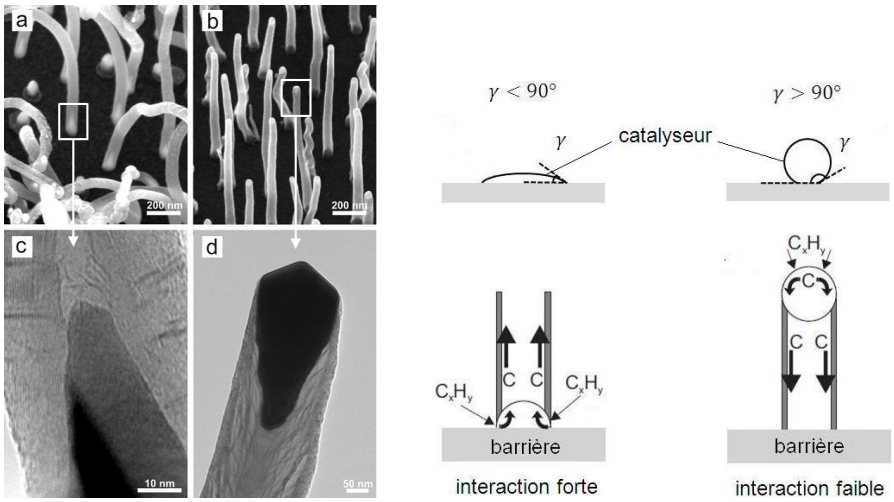


FIGURE C.7: A gauche [212] : images MEB (a) d'une croissance par le pied orientée aléatoirement avec (c) le catalyseur à la base du CNT ; et (b) d'une croissance par la tête orientée verticalement avec (d) la particule de nickel à l'apex. A droite : schéma des deux mécanismes de croissance de CNT par la tête et par le pied selon l'angle de contact γ lors du démouillage.

Les conditions de démouillage sont déterminantes quant à la mise en forme du catalyseur. Elles peuvent, par exemple, favoriser l'un ou l'autre des mécanismes, comme l'ont montré Wang et al. pour la croissance de CNT à partir de fer sur SiO_2 ou Ta [85]. De plus, les mêmes conditions de démouillage peuvent conduire à des résultats très différents pour un même matériau. Les propriétés des couches minces et des interfaces dépendent des caractéristiques intrinsèques et locales du matériau, liées à sa méthode de fabrication par exemple. Ainsi, Ghavanini et al. ont montré le fort impact des conditions de dépôt du TiN par pulvérisation sur la diffusion du nickel (pression de base, courant, taux d'azote), tout comme l'effet d'un plasma O_2 entre les étapes de dépôt TiN et Ni [212]. Crossley et al. quant à eux, ont étudié l'effet de la méthode de dépôt du nickel sur titane, par évaporation ou par pulvérisation [213]. Des études similaires existent pour le dépôt du fer [214]. Il apparaît donc que les conditions de démouillage peuvent difficilement être reproduites sur des échantillons de provenance différente.

Par ailleurs, le démouillage de plots structurés de nickel est encore plus délicat que celui d'un film mince. Plus le diamètre du plot de nickel est petit, plus le volume de catalyseur est faible et plus le phénomène de diffusion est critique [1]. La température et la durée du recuit doivent donc être contrôles pour conserver tout le volume de nickel. En outre, plus la particule est petite plus elle possède un rapport surface sur volume important, ce qui la rend beaucoup plus sujette à la contamination de surface, notamment à la passivation. Ainsi, il est possible de démouiller des plots de nickel avec un recuit thermique sous vide, mais aucune croissance ne sera observée car le catalyseur aura été empoisonné par la contamination de surface. Il est donc indispensable d'effectuer le recuit thermique en atmosphère inerte ou réductrice. Ainsi, Uh et al. proposent un recuit thermique rapide du nickel sur SiO_2 à 800 °C sous azote pendant 50 s avant la croissance PECVD à 650 °C [215]. D'autres auteurs préconisent un pré-traitement réducteur à l'hydrogène à faible température (200 °C) pour désoxyder le catalyseur [216]. En ce qui concerne notre équipe, nous avons choisi d'effectuer un recuit thermique sous faible pression de NH_3, gaz qui est utilisé dans le plasma de croissance. L'autre avantage d'introduire l'ammoniac dès le début du processus est de stabiliser son flux à faible température et faible débit, plutôt que de l'injecter brutalement à l'allumage du plasma et risquer de créer des instabilités.

Au cours de ce travail, l'étape de démouillage aura subi beaucoup de révisions pour améliorer la reproductibilité des croissances et l'adaptabilité des recettes aux différents échantillons (taille, épaisseur, nature de la surface exposée...). La phase de démouillage consiste désormais en un simple recuit thermique sous 1 mbar de NH_3, à une température qui peut varier entre 550 °C et 650 °C selon le volume des échantillons utilisés (voir 3.2.2). Le seul paramètre à gérer ici étant la température, il est en effet facile d'adapter le recuit aux différents type de puces.

C.2.2 La nucléation

La phase de nucléation marque l'introduction du gaz précurseur. Intermédiaire entre le démouillage et la croissance, elle initie la réaction de catalyse et la formation des nanotubes, généralement dans des conditions plus douces que les conditions finales de croissance (température et puissance plasma plus faibles). Loffler et al. ont montré que cette phase, dispensable pour la croissance à partir de film mince, était au contraire nécessaire dans le cas de la croissance de nanotubes individuels à partir de plots structurés de nickel [217]. En particulier, l'allumage du plasma directement à la température finale de croissance ne permet pas la formation des tubes. Malgré l'atmosphère réductrice sous NH_3, les auteurs suggèrent que cette particularité des nanoplots de nickel proviendrait de l'oxydation des billes de catalyseurs à haute température.

1. Il faut rappeler que le diamètre de la particule fixe le diamètre du tube, mais que le volume de catalyseur mis en jeu est aussi déterminant sur la hauteur maximale des tubes.

Dans notre travail, le plasma est allumé à relativement faible température, autour de 600-650 °C et l'acétylène est introduit. La puissance est progressivement augmentée de 50 W jusqu'à la puissance finale de croissance (généralement 100 W). Cette mise en place progressive du plasma, initiée à basse température et faible puissance permet de limiter les problèmes d'instabilités à l'allumage et d'améliorer la reproductibilité du plasma généré, donc de la croissance. On notera qu'avant même l'introduction du gaz carboné, le plasma peut jouer un rôle d'activation du démouillage et favoriser le décollement du catalyseur pour former des petites billes sphériques.

Lorsque les conditions de catalyse sont atteintes, la réaction de dissociation des radicaux carbonés présents dans le plasma peut avoir lieu à la surface de la particule de nickel. Le mécanisme de synthèse, proposé par Baker et al. en 1978 [218] et communément accepté depuis, se déroule en 4 étapes :

1. Adsorption des molécules de gaz précurseur à la surface du catalyseur,
2. Dissociation des précurseurs,
3. Diffusion des espèces carbonées dans ou sur la particule de catalyseur,
4. Nucléation et incorporation des atomes de carbone dans la structure en croissance.

La réaction de dissociation de l'acétylène avec le nickel a été relativement peu étudiée [219]. En revanche, beaucoup de travaux de simulation se sont penchés sur la formation des structures graphitiques à partir d'un approvisionnement en atomes de carbone au niveau du catalyseur [220]. Ces simulations confirment le mécanisme de Baker : les radicaux carbonés gazeux viennent se dissoudre dans la particule de catalyseur jusqu'à atteindre la saturation. Une fois la limite de solubilité du carbone dans le nickel atteinte, les atomes de carbone isolés dans la particule, précipitent en surface pour former des réseaux graphitiques. Ce modèle a été validé par plusieurs observations expérimentales *in-situ* dans un microscope électronique à transmission environnemental [136, 221].

Helveg et al. ont été les premiers à imager les étapes de la nucléation (Figure C.8). Ils ont ainsi montré la formation des plan de graphène sur les paroi latérales des particules de nickel associées à l'élongation de la particule. Le réagencement cristallin de la particule (B-G) permettrait donc la nucléation et l'alignement des feuillets de graphène en une structure tubulaire. L'élongation de la particule continue jusqu'à atteindre un certain rapport de déformation auquel elle se contracte brutalement (H) pour retrouver sa forme sphérique d'équilibre [2]. Ce phénomène d'élongation/contraction se répète durant toute la croissance du nanotube (et pourrait expliquer la formation de structure bambou par exemple [222]).

2. La rétraction brutale de la particule arriverait lorsque l'augmentation de l'énergie de surface de la particule ne pourrait plus être compensée par l'énergie gagnée lors de la liaison des plans de graphite à la surface de nickel

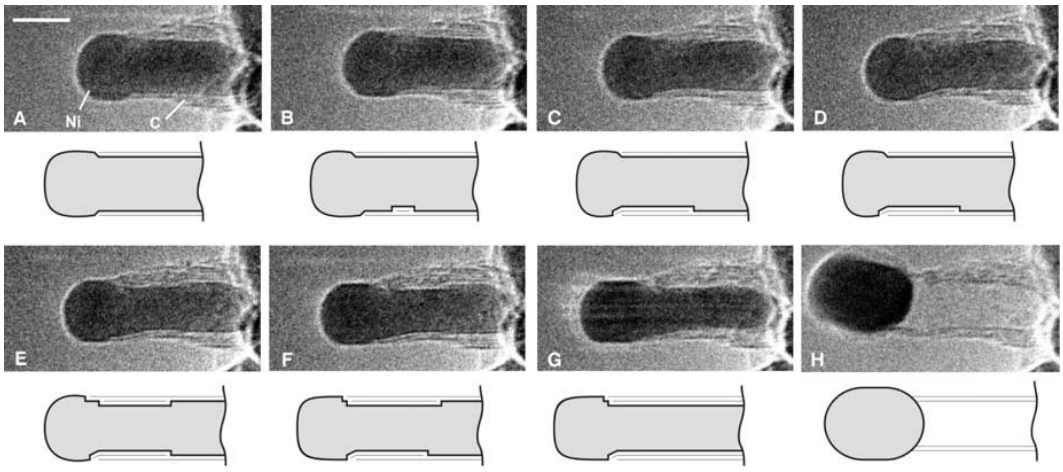


FIGURE C.8: Observation MET *in-situ* de la croissance de nanotubes de carbone [136].

Maurice et al. sont allés plus loin dans la compréhension de la modification géométrique du catalyseur pendant la nucléation, grâce des analyses MET à haute résolution [223]. Ils ont ainsi observé le retrait des marches cristallines du métal vers l'avant et l'arrière de la particule, laissant derrière lui une couche de graphène. Lorsque la marche ne peut plus reculer (*ie* fin du plan cristallin), elle disparaît et laisse derrière elle une paroi graphitique parallèle à la face du catalyseur. Ce phénomène de *step erasing* mène généralement à la formation de structure en arête de poisson avec un empilement conique (Figure C.9). Il est très observé avec les catalyseurs nickel (Figure C.7.d). A l'inverse, on observe avec un catalyseur fer que le retrait des marches s'arrête avant d'arriver à leur disparition, résultant en une accumulation de marches ou *step bunching*. Le catalyseur fer adopte donc une morphologie différente de celle du nickel, qui permet entre autre, la création de parois graphitiques bien parallèles (Figure C.10).

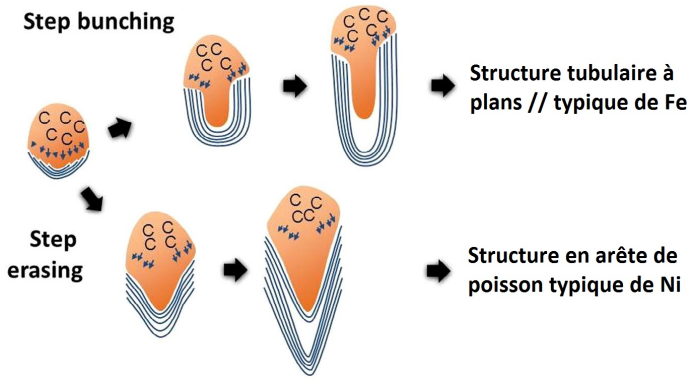


FIGURE C.9: Schéma de deux mécanismes de déformation du catalyseur lors d'une croissance de CNT [223].

Ce modelage des particules de catalyseur, différent selon leur nature, constitue une explication aux observations précédentes de Huang sur l'épaisseur des parois selon le catalyseur utilisé (voir C.1.1). Il est intéressant à étudier et à comprendre puisqu'il a

des répercussions directes sur les propriétés électriques des nanotubes formés : l'angle d'ouverture plus important pour la particule de nickel se traduit par un nombre de feuillets à traverser plus important, et donc une conductivité plus faible que pour un nanotube équivalent avec un catalyseur fer.

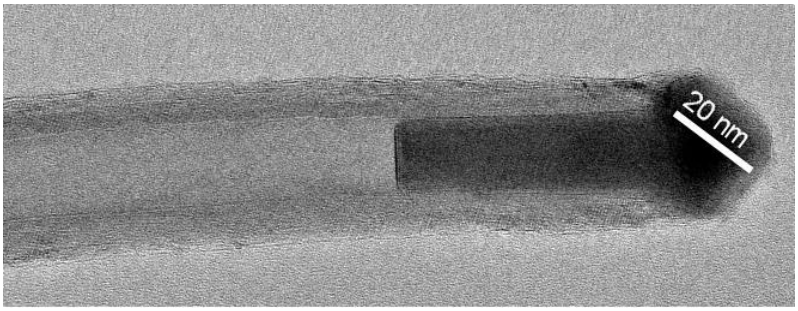


FIGURE C.10: Image MET à haute résolution d'un nanotube crû avec un catalyseur fer (image de Jean-Luc Maurice, LPICM).

C.2.3 La croissance

L'étape de croissance prolonge le développement du petit nanotube formé pendant la phase de nucléation. Les conditions durant cette phase sont beaucoup moins critiques que celles du démouillage et de la nucléation : une fois la catalyse lancée, la réaction de croissance continue dans les même conditions jusqu'à épuisement des réactifs. Les paramètres de croissance sont principalement la température, la puissance et la composition du plasma, la pression et la durée. Chhowalla et al. ont réalisé une étude systématique de ces paramètres, en regardant plus particulièrement leur impact sur la longueur et la vitesse de croissance des forêts de nanotubes [224]. Une étude similaire, mais focalisée sur le début de la croissance, a été effectuée par Ghavanni et al. [212]. La croissance spécifique de nanotubes individuels a quant à elle été étudiée par Löffler et al. [217] (Figure C.11).

Influence de la température

Dans la plupart des réactions chimiques, la température joue un rôle cinétique important. La croissance de nanotubes ne fait pas exception. Chhowalla et al. ont montré que la vitesse de croissance en fonction de la température présentait un maximum à 700 °C. Pour des températures plus faibles (<700 °C), la graphitisation ne peut pas se produire, menant alors à la formation de dépôt de carbone amorphe plutôt que de nanotubes graphitiques. Cette remarque est confirmée par Hofmann et al. qui observent au MET un plus faible degré de cristallinité à basse température [73]. A l'inverse, pour des températures trop importantes (>700 °C), les tubes ne sont plus alignés, ils sont au contraire dégradés voire raccourcis par le flux ionique plus élevé.

Par ailleurs, à partir des mesures de vitesse de croissance, plusieurs auteurs ont estimé l'énergie d'activation de la croissance PECVD entre 0,23 et 0,56 eV [73, 212, 224]. Cette

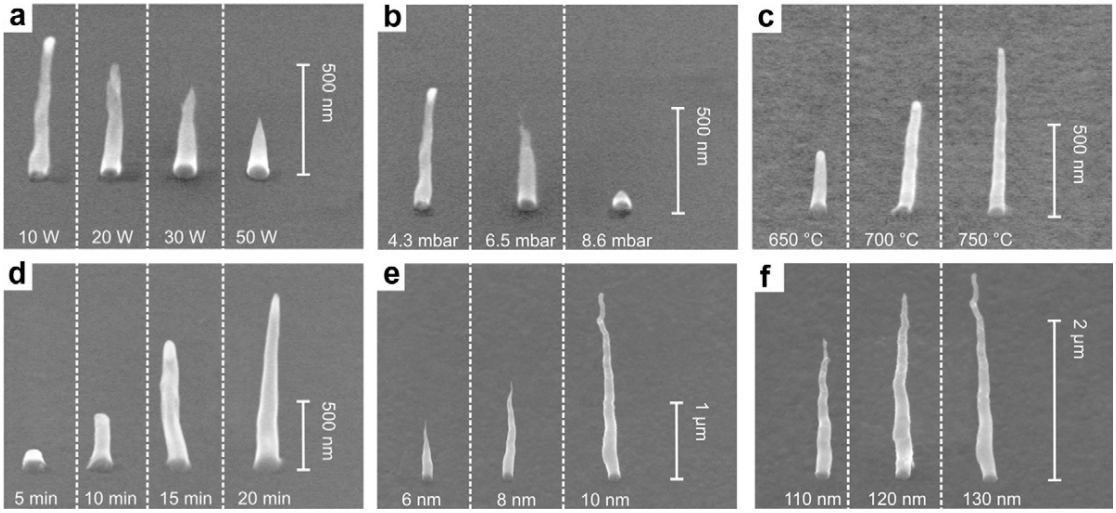


FIGURE C.11: Images MEB illustrant les effets des différents paramètres de croissance PECVD d'après Löffler [217] : a) effet de la puissance plasma ; b) de la pression à ratio de gaz constant ; c) de la température ; d) du temps de croissance ; e) de l'épaisseur de catalyseur à diamètre de plot constant et f) du diamètre du plot de catalyseur.

valeur est cohérente avec la valeur théorique de la barrière énergétique de diffusion du carbone à la surface du nickel de 0,4 eV calculée par Hofmann et al. [225]. Dans le cas d'une croissance par CVD thermique, des énergies d'activation de 1,2 à 1,5 eV ont été rapportées [218], cohérentes cette fois-ci avec l'énergie de diffusion volumique du carbone dans le nickel de 1,5 eV [226]. Deux résultats peuvent être tirés de cette observation :

- l'étape cinétiquement déterminante de la croissance PECVD est la diffusion du carbone sur la particule de catalyseur, et non pas la réaction d'adsorption/dissociation de l'acétylène.
- dans une croissance PECVD, la diffusion du carbone ne se fait pas à travers le volume de la particule de catalyseur mais à sa surface, contrairement à la CVD (qui se fait généralement à plus haute température). Les énergies de réaction très faibles, permises par la diffusion surfacique activée par plasma, laissent donc entrevoir des croissances PECVD à très faible température (déjà évoquées au chapitre 1).

Dans le cadre de notre étude, on retiendra que la température augmente la vitesse de croissance et améliore la qualité cristalline des tubes (Figure C.11.c).

Influence de la pression

Augmenter la pression des gaz dans l'enceinte signifie augmenter la densité de molécules réactives proches du catalyseur. L'effet direct qui s'en suit est l'augmentation de la vitesse de croissance, et donc de la hauteur des nanotubes pour un même mélange de gaz [224]. Cet effet est aussi observé dans le cas de la CVD thermique.

En revanche, dans le cas particulier de la PECVD, l'augmentation de la pression totale s'accompagne également d'un plus fort taux de gravure du carbone, dû au bombardement ionique plus dense du plasma. La particule de nickel est alors plus susceptible de

disparaître du sommet du nanotube. La croissance s'arrête et le nanotube est progressivement gravé par le plasma (Figure C.11.b). Expérimentalement, tout autre paramètre égal par ailleurs, on retiendra que la pression diminue la hauteur des tubes.

Influence de la durée

Alors que la géométrie du catalyseur (épaisseur et diamètre du plot) permet de fixer le diamètre des nanotubes, la durée de la croissance permet de fixer leur hauteur. On considère généralement que la croissance est linéaire dans le temps (Figure C.11.d). Cependant, si les paramètres sont mal ajustés, la vitesse de croissance peut diminuer et la hauteur du tube peut saturer voire diminuer.

En effet, pour que la réaction ait lieu, la particule de catalyseur doit être présente au sommet du tube (pas d'évaporation) et en contact avec les gaz (pas de coque carbonée). Pour des nanoplots de petit diamètre, le volume de catalyseur mis en jeu est très faible. Il peut arriver que la particule de nickel disparaisse complètement du sommet, empêchant ainsi la réaction de catalyse (l'évaporation de la particule est d'autant plus favorisée que celle-ci est petite et que la pression est forte). Le nanotube arrête donc sa croissance alors que le plasma, toujours actif, continue de graver le carbone et érode le sommet du nanotube. La conséquence directe est la diminution de la taille du nanotube.

Finalement, la durée de la croissance détermine la hauteur du tube, mais elle est limitée par le volume initial de catalyseur qui fixe dans une certaine mesure la hauteur maximale atteignable.

Le rôle du plasma dans l'alignement des nanotubes

L'orientation verticale des nanotubes de carbone individuels n'a été obtenue, jusqu'à présent, que par des croissances sous plasma [227]. La direction de croissance du nanotube est définie par le lieu d'intégration au réseau graphitique du carbone précipité à la surface de la particule. En remarquant une corrélation entre l'orientation des tubes et les lignes de champ électrique, il a été supposé que les forces électrostatiques seraient responsables de l'alignement des tubes. Merkulov et al. suggèrent ainsi que les forces électriques produiraient des contraintes différentielles à l'interface nanoparticule/nanotube (Figure C.12), qui contrôleraient la distribution des masses lors de la précipitation du carbone [77].

Lorsque le nanotube est aligné avec le champ électrique, l'interface nanoparticule/nanotube éprouve des forces de traction. Lorsque le nanotube dévie de son axe vertical, l'interface nanoparticule/nanotube subit des contraintes de compression là où le taux de croissance est le plus fort, et des contraintes de traction là où la vitesse de croissance est la plus faible. Cette configuration favoriserait alors la précipitation de carbone au niveau des contraintes de traction, c'est-à-dire au niveau de la plus faible vitesse de croissance. Tout se passe comme si le mécanisme de croissance était régi par une boucle de rétroaction qui rétablissait l'équilibre des vitesses de croissance des deux côtés de la particule, et corrigeait automatiquement la déviation du tube par rapport à la direction des lignes de champ.

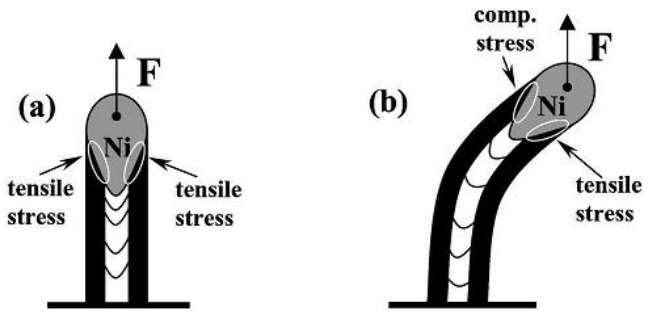


FIGURE C.12: Effet du champ électrique sur l'orientation des CNT en PECVD [77] : a) lorsque le CNT est aligné avec le champ électrique, les contraintes de traction sont uniformes à l'interface nanoparticule/nanotube ; b) si le CNT dévie de l'axe vertical, les contraintes à l'interface sont opposées, agissant comme une boucle de rétroaction sur la vitesse de croissance à l'interface et ramenant le CNT dans l'axe du champ électrique.

L'importance de la valeur du champ électrique sur l'alignement a également été étudiée [76, 224, 228]. A partir de l'évaluation de l'épaisseur de gaine du plasma par rapport à la tension de polarisation du système, les auteurs en déduisent le champ électrique macroscopique agissant sur les nanotubes. Ainsi, Chhowalla et al. ont observé qu'un champ de 0,07 V/μm n'était pas suffisant pour orienter verticalement les nanotubes, alors qu'ils observent un alignement dès un champ de 0,1-0,15 V/μm.

Cependant, l'hypothèse du rôle du champ électrique seul sur l'alignement n'est plus suffisante lorsque l'on introduit des isolants en surface (comme dans nos structures de cathode à grille). Dans ce cas, la direction des nanotubes ne correspond plus exactement à la direction du champ calculée, et il faut prendre en compte le rôle complémentaire du flux ionique [78]. En effet, la croissance ne peut s'opérer qu'à l'interface gaz/nickel. Or le bombardement ionique à la surface du catalyseur grave au fur et à mesure la couche de carbone formée. La direction du flux d'ions est donc responsable, dans une certaine mesure, de la direction de croissance .

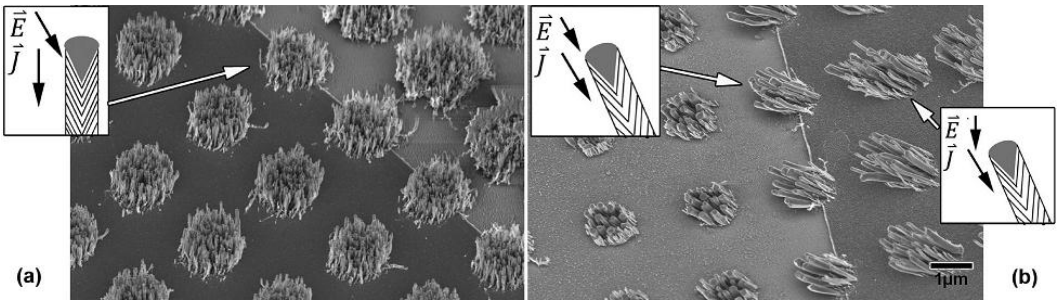


FIGURE C.13: Effet de l'orientation du champ électrique et du flux d'ions sur l'orientation des CNTs en PECVD [78].

En résumé, la direction des nanotubes est fixée par le champ électrique présent dans le plasma et par la direction du bombardement ionique.

Influence de la puissance du plasma

Le plasma assure trois fonctions principales dans la croissance PECVD : l'approvisionnement des réactifs carbonés, la gravure de la coque carbonée en surface du catalyseur, et l'alignement des nanotubes. Pourtant plus sa puissance est forte, plus la vitesse de croissance diminue (Figure C.11.a). Ce comportement peut être expliqué par deux phénomènes. D'une part, l'augmentation de la puissance implique l'augmentation de l'énergie des ions bombardés vers le nanotube, donc un plus fort taux de gravure qui réduit la vitesse de croissance. On notera que ce bombardement ionique peut pulvériser le catalyseur, diminuant alors progressivement le diamètre du tube. D'autre part, Bell et al. ont mis en évidence que la décomposition de l'acétylène dans le plasma augmentait avec la puissance [228]. En conséquence, l'approvisionnement en espèces réactives à la surface du catalyseur diminue et la vitesse de croissance est limitée.

La puissance du plasma permet donc un meilleur alignement des nanotubes mais elle augmente le taux de gravure. En jouant sur les paramètres, il devrait être possible de graver latéralement le nanotube tout en gardant une hauteur acceptable, de façon à optimiser le rapport d'aspect hauteur sur rayon, si important en émission de champ.

Influence de la composition chimique du plasma

La composition chimique du plasma affecte la morphologie des nanotubes. Le processus de croissance est une compétition entre la réaction catalytique de formation de structure graphitique, grâce au gaz précurseur (acétylène, méthane ou autre gaz carboné), et la gravure des dépôts de carbone à la surface de la particule, grâce au gaz hydrogéné (ammoniac ou hydrogène).

Afin de déterminer la composition optimale du plasma pour la géométrie des nanotubes, Chhowalla et al. ont fait varier la composition du plasma en acétylène, à flux constant de NH_3 en ajustant la vitesse de pompage pour rester à pression constante (Figure C.14). Ils ont mis en évidence que les forêts de nanotubes alignés poussaient normalement pour des compositions en acétylène entre 5 et 30%. A rapport 1 :1, les nanotubes adoptent une forme plus conique et perdent en rapport d'aspect. Pour des compositions encore plus riches en acétylène, la structure carbonée n'est plus cylindrique tubulaire mais plutôt sous la forme de pointe triangulaire. Ces résultats soulignent la nécessité d'un gaz dit "de gravure" dans le plasma.

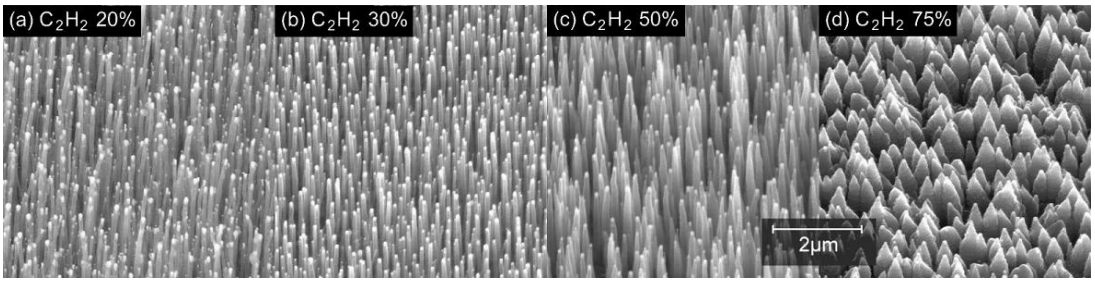


FIGURE C.14: Effet de la composition en acétylène sur la croissance, à pression constante et flux constant de NH_3 à 100 sccm [224].

Chhowalla et al. observent un maximum dans l'évolution de la vitesse de croissance selon la composition en acétylène (27%). Dans un premier temps, augmenter la quantité de gaz carboné permet d'augmenter le taux de croissance, c'est donc l'approvisionnement en espèces réactives qui est limitant. Puis, la situation s'inverse et le taux de gravure n'est plus suffisant pour façonner la particule de catalyseur et créer des plans graphitiques. Dans ce régime à fort taux de carbone, la graphitisation ne peut plus se faire et le dépôt carboné est principalement amorphe, donc peu intéressant pour de l'émission de champ.

De plus, même dans des conditions de croissance satisfaisante, il n'est pas inhabituel d'observer des dépôts de carbone amorphe à la surface de l'échantillon. Ces défauts peuvent être problématiques s'ils se déposent entre des électrodes et créent un court-circuit par exemple. Teo et al. ont donc fait varier la proportion des gaz C_2H_2 :NH_3 pour une croissance de nanotubes individuels sur TiN/Ni. Ils ont ainsi montré qu'il était possible de trouver un rapport optimal permettant de s'affranchir du dépôt de carbone amorphe, que ce soit sur les parois du nanotube ou sur la surface de l'échantillon [210].

Outre le gaz précurseur et le gaz de gravure, Yang et al. ont étudié l'effet de l'azote lors d'une croissance C_2H_2 :NH_3 [229]. Malgré son caractère inerte, l'azote permettrait d'augmenter significativement la vitesse de croissance des nanotubes ainsi que d'améliorer leur graphitisation. Les auteurs suggèrent que les ions N_2^+ activeraient la surface de catalyse. He et al. se sont intéressés à l'ajout de vapeur d'eau dans les gaz de process [230]. Que ce soit pour le précurseur C_2H_2 ou CH_4, ils ont observé qu'ajouter H_2O aux gaz de gravure (NH_3 ou H_2) ou les remplacer totalement, permettait une croissance 2 à 10 fois plus rapide. Utiliser de la vapeur d'eau pendant la croissance pourrait donc être une solution pour augmenter la hauteur des nanotubes, et améliorer leur facteur d'amplification. De

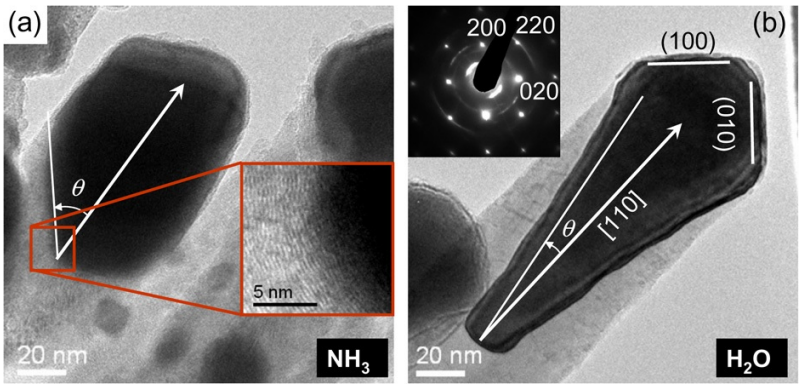


FIGURE C.15: Effet de la vapeur d'eau sur la croissance PECVD à 600 °C sous C_2H_2 :H_2 :X avec X=NH_3 (a) ou H_2O (b) [230].

plus, l'analyse MET de ces nanotubes a mis en évidence un lien de cause à effet entre la plus grande vitesse de croissance observée et la modification de la géométrie du catalyseur, plus favorable à la création d'un "vrai" nanotube aux parois parallèles (Figure C.15).

En conséquence, chaque gaz utilisé dans le processus de croissance joue un rôle bien défini. La compétition entre les phénomènes de synthèse graphitique et de gravure des

dépôts carbonés impose de trouver les conditions optimales de composition des gaz. Contrairement aux autres paramètres, la proportion des gaz et leur nature influent principalement sur la qualité cristalline des nanotubes, en particulier en façonnant la particule de catalyseur et en défavorisant le dépôt de carbone amorphe au profit de la graphitisation.

Annexe D

Les parasites

La croissance PECVD offre l'avantage de contrôler parfaitement la position des nanotubes de carbone en structurant le dépôt de catalyseur [227, 231, 232]. Cependant, il peut arriver que des croissances non souhaitées se produisent : on les appelle "croissances parasites".

Les nanotubes parasites sont soumis au même champ éléctrique que les nanotubes du réseau mais ils ne se forment pas à partir du motif de catalyseur dessiné. Leur géométrie est donc très variable d'un parasite à l'autre (et d'un parasite à un nanotube du réseau) car elle n'est pas contrôlée (hauteur, rayon, croissance par le pied ou la tête). Or, toute dispersion en facteur d'amplification β se traduit en émission par des instabilités et une durée de vie plus courte. Les claquages sont plus fréquents car les sollicitations exercées sur les nanotubes dépendent de leur β. En particulier, un nanotube de β supérieur à la moyenne délivrera plus de courant que ses voisins pour un même champ appliqué sur toute la cathode. Il risque donc de se dégrader à plus faible champ. Les nanotubes parasites ayant une dispersion en taille étendue et différente de celle des nanotubes du réseau, ils représentent une source importante d'instabilités. Qu'il s'agisse des cathodes standards ou des cathodes à grille, nous cherchons à les éviter.

Dans les cathodes à grille, la présence des parasites est à la fois plus fréquente, et malheureusement plus critique, que pour les cathodes standards. Tout d'abord, les croissances parasites sont plus développées car la surface des cathodes à grille est en TiN. A l'inverse des cathodes standards à surface Si, les résidus de catalyseur après fabrication sur TiN ne peuvent plus diffuser dans le substrat hors du plot de catalyseur et ainsi inhiber les croissances non désirées. Ensuite, le désagrément est plus critique dans le cas des cathodes à grille à micro-vias, car les croissances parasites ne poussent pas sur les électrode de contrôle [1]. Par suite, leur émission n'est pas modulée par la tension de polarisation et les performances de la cathode sont fortement réduites (voir Chapitre 4).

1. On rappelle qu'on dénomme électrode de contrôle, l'électrode circulaire au centre du motif d'électrode, qui est alignée avec le micro-via et supporte l'émetteur.

La question des parasites est donc fondamentale dans ce travail d'émission de champ modulée. Plusieurs grands axes de résolutions ont été envisagés pour palier ce problème :

- des techniques préventives avant croissance,
- des techniques de réparation après croissance,
- des techniques pendant l'émission,
- un changement de structure de la cathode.

D.1 Prévention des parasites (avant croissance)

Les propriétés de barrière de diffusion du TiN par rapport au nickel remplissent parfaitement leur mission dans le réseau, pour avoir une croissance contrôlée. En revanche, elles posent problème sur tout le reste de la surface. En effet, toute trace résiduelle de nickel hors du réseau sera elle aussi protégée par la barrière de diffusion, et pourra donner lieu à une croissance, parasite dans ce cas là. Afin d'empêcher les croissances parasites, il suffirait alors de rendre la surface hors réseau impropre à la croissance de nanotube (comme l'est naturellement le silicium). Puisqu'il nous est impossible de simplement laisser apparente la surface de pSi sous le TiN, il est proposé ici de déposer une couche supplémentaire "anti-parasite"' (Figure D.1). Nous avons ainsi fait des tests de croissance avec des puces à surface TiN recouvertes de Mo ou de TiW déposé par évaporation.

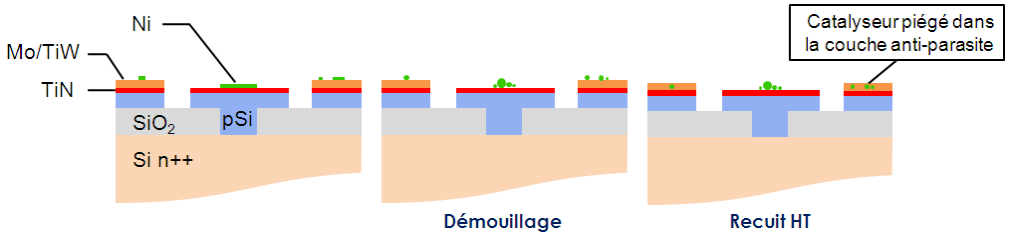


FIGURE D.1: Schéma du principe d'une couche anti-parasite.

Une observation de la puce avec dépôt Mo met en évidence une incompatibilité du matériau (Figure D.2). La surface après croissance devient cloquée, avec la formation de bulles à l'interface Mo/TiN. Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène : soit le molybdène déposé en film continu ne supporte pas la croissance PECVD ; soit il s'agit de l'empilement spécifique des couches Mo/TiN. Les conditions de dépôt n'ayant pas été optimisées pour ce cas précis, il est toujours possible que ce décollement, amorcé avec la croissance PECVD, puisse être évité (choix des conditions pour minimiser les contraintes mécaniques et favoriser l'adhésion). Cependant, la présence de parasites sur la couche Mo a abrégé la poursuite des investigations dans cette voie.

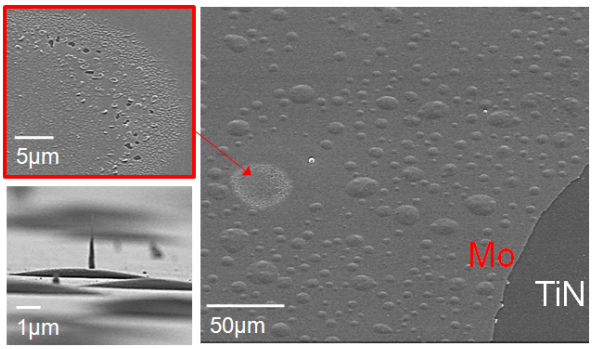


FIGURE D.2: Images MEB d'une croissance sur puce recouverte d'une couche de Mo en dehors du réseau.

Sur le TiW, aucun phénomène de bullage n'est observé (Figure D.3). Il apparaît à première vue compatible avec le procédé technologique, et plutôt efficace comme "anti-parasite". La densité de parasites est fortement réduite au niveau du dépôt TiW, même s'il existe toujours des nanotubes éparses (Figure D.3.b). On remarquera en particulier l'inhibition de la croissance à partir des traînées de nickel dans la partie TiW sur la Figure D.3.c. Les images a et c mettent également en évidence la rugosité de la couche de TiW (aspect bosselé). On peut notamment délimiter le dépôt TiW de la zone TiN sur l'image c, par la transition d'une forte rugosité à gauche vers la disparition progressive des bosses à droite.

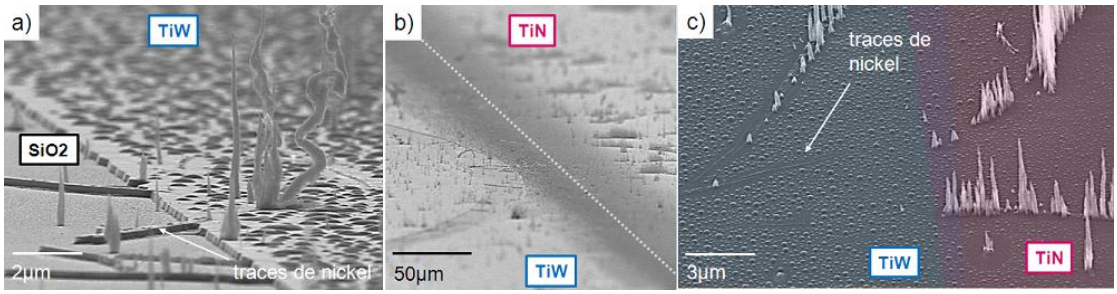


FIGURE D.3: Images MEB illustrant l'efficacité de la couche de TiW sur les croissances parasites (cas extrême d'une puce particulièrement affectée par les parasites).

En analysant plus précisément au MEB les apex des parasites présents sur les deux surfaces TiN et TiW, on trouve plusieurs cas de figure :

- soit il n'y a pas de particule : la croissance a eu lieu par le pied ou le volume de catalyseur nickel était trop petit et a fini par disparaître, laissant derrière lui un apex pointu ;
- soit il y a une particule, auquel cas on distingue deux géométries : conique, caractéristique du nickel, ou avec des parois droites, caractéristique du fer (voir Figure C.9).

Nous avons réalisé des analyses EDX complémentaires pour vérifier la nature de ces particules de catalyseur (Figure D.4). Sur surface TiW, tous les spectres EDX des apex de parasites montrent soit la présence de fer, soit l'absence de catalyseur (pas de nickel). Sur surface TiN, on retrouve la présence de fer ou l'absence de particule, mais on trouve également du nickel. Ces résultats confirmeraient un effet du TiW pour inhiber l'action catalytique du nickel. Par ailleurs, la présence de fer pourrait s'expliquer par une pollution du réacteur de croissance ou des traces de pinces lors de la manipulation des échantillons.

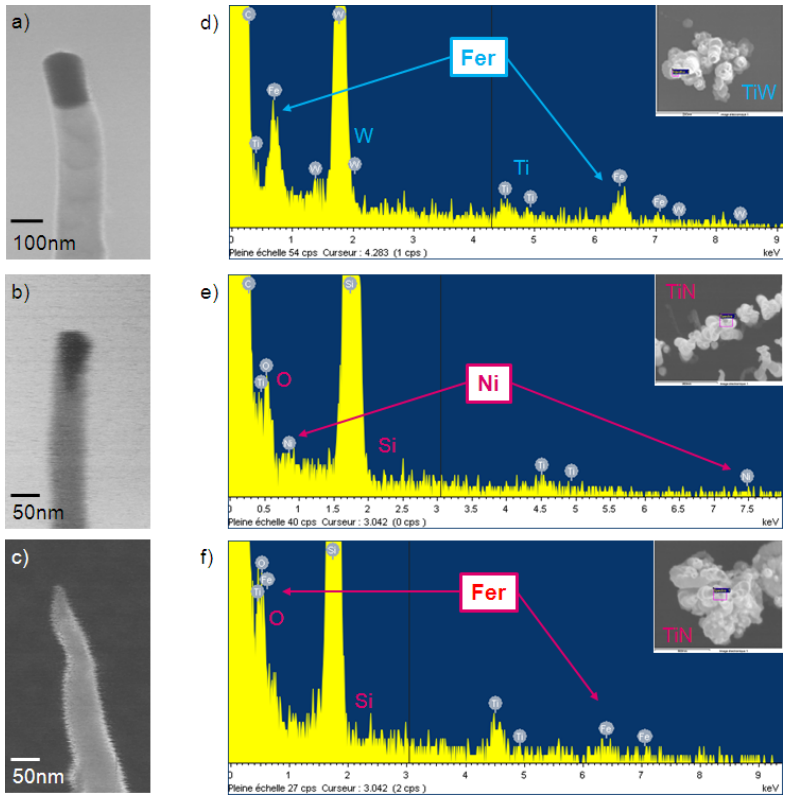


FIGURE D.4: Image MEB de l'apex de différentes sortes de parasite présentant les caractéristiques d'une particule a) Fe, b) Ni ou c) sans particule. Analyses EDX de l'apex de nanotubes parasites sur d) TiW et e-f) TiN.

Fort de ces observations, seule une partie des croissances parasites proviendrait d'un problème de gravure nickel. En particulier, une contamination des échantillons au fer serait responsable d'une autre partie. D'autres solutions plus radicales ont donc été testées pour éliminer totalement les moindres germes pouvant causer des parasites : une gravure chimique, un plasma O_2 et une deuxième gravure IBE.

Une gravure chimique a été effectuée sur une puce. Le traitement à l'acide est connu pour graver la plupart des métaux, y compris le nickel. Les observations après croissance montrent que l'activité catalytique du nickel a été réduite ou supprimée, puisqu'aucune croissance n'est observée sur les plots de nickel dans le réseau (Figure D.5). En revanche, des grands traits de parasites ont poussé, coïncidant avec des grandes traînées observées

avant croissance. La particule présente à leur apex est caractéristique de particules de fer. Le traitement chimique n'est donc pas efficace pour supprimer les parasites.

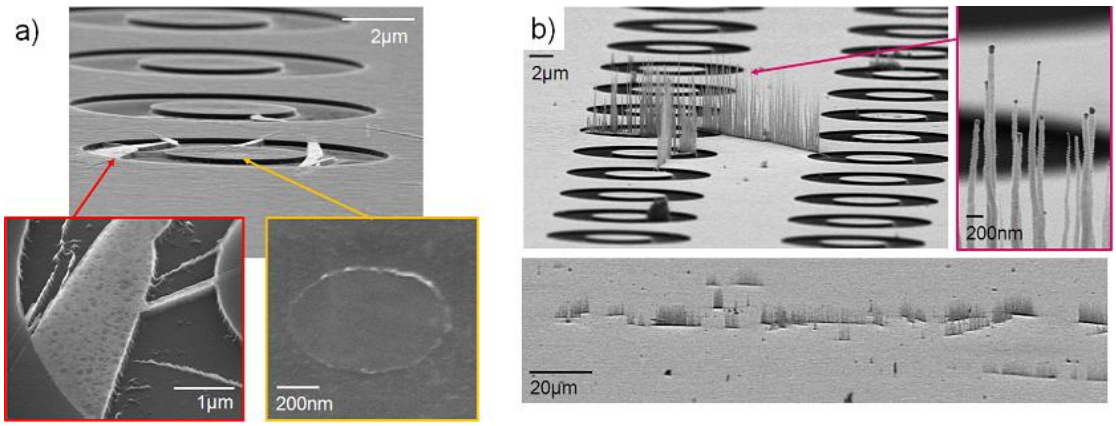


FIGURE D.5: Effet de la gravure chimique sur les croissances parasites. Images MEB après gravure chimique a) avant et b) après croissance

Toujours dans l'objectif de purifier l'échantillon avant croissance, une puce a subi un plasma O_2 après toutes les étapes de fabrication (Figure D.6.a). Le plasma O_2 est utilisé pour nettoyer la surface des résidus de résine, potentiellement sources de parasites. Les observations après croissance montrent, qu'une fois encore, les parasites existent et possèdent un catalyseur métallique à l'apex. De même, la combinaison plasma O_2 suivi d'une gravure chimique laisse toujours entrevoir quelques nanotubes avec ou sans catalyseur (Figure D.6.b). Le plasma O_2 post-gravure et avant croissance ne semble pas jouer de rôle dans la prévention des parasites.

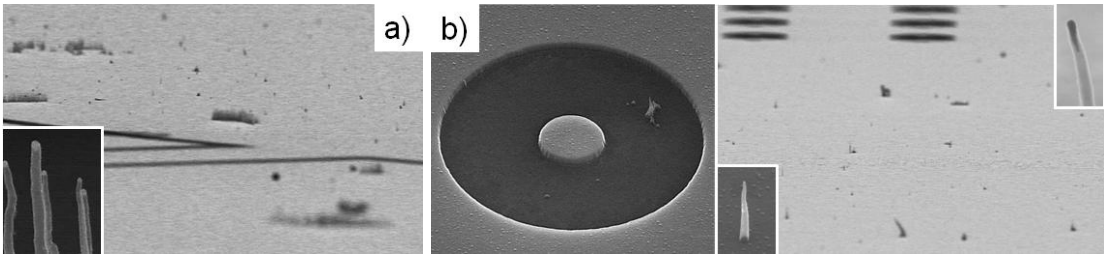


FIGURE D.6: Effet du plasma O_2 sur les croissances parasites. Images MEB d'une croissance a) après plasma O_2 et b) après plasma O_2 + gravure chimique. Encarts : exemples de parasites observés.

Enfin, une gravure à l'IBE a été effectuée avant croissance (sur des échantillons déjà structurés avec les plots de nickel). Après IBE, les plots de nickel du réseau ont disparu, confirmant que l'IBE a bien gravé le nickel (Figure D.7). D'ailleurs, aucune croissance n'est observée dans le réseau. Pourtant, il est toujours possible d'observer des nanotubes parasites, mais la majorité ne possède pas de catalyseur à leur apex. Le traitement IBE serait donc efficace pour supprimer les parasites dont la croissance est catalysée par des

résidus de nickel, mais il n'est pas suffisant pour empêcher la croissance des autres sortes de parasites.

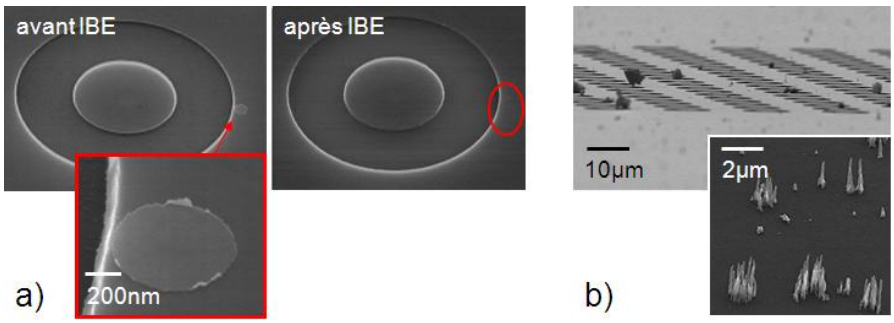


FIGURE D.7: Effet de la gravure IBE sur les croissances parasites. Images MEB après gravure IBE a) avant et b) après croissance.

Une dernière solution de prévention avant croissance consiste en l'utilisation d'un pochoir lors de l'étape d'évaporation du nickel. Ce dernier n'autorise le dépôt de nickel que dans la région du réseau, soit un disque d'environ 1,5 mm de diamètre. La surface de nickel à graver par IBE est donc minimisée et les résidus potentiels également. Néanmoins, les tests effectués avec pochoir ont mené à un dépôt non homogène de nickel, traduit en croissance par une forte densité de parasites (Figure D.8). Nous suspectons que l'ouverture du pochoir ait un diamètre trop faible et perturbe le flux de nickel évaporé par des effets de bord. Le dépôt perdrait en uniformité avec des épaisseurs plus importantes de nickel par endroit, qui ne se graveraient pas entièrement sous les conditions usuelles d'IBE. Cette solution a donc été abandonnée.

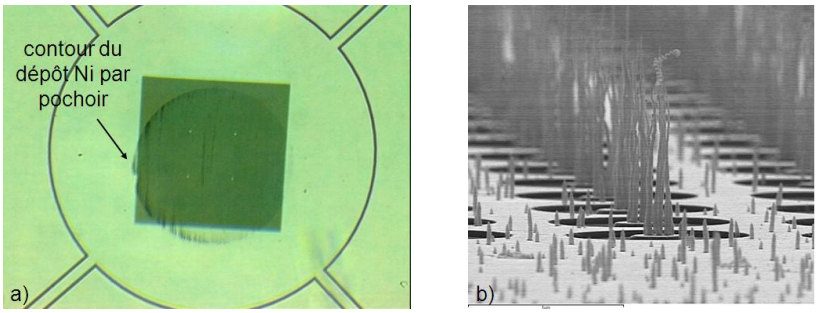


FIGURE D.8: Images a) optique et b) MEB des croissances parasites après un dépôt nickel avec pochoir.

En conclusion, aucun des traitements effectués avant croissance n'aura pu prévenir complètement des parasites. Certaines sources ont probablement pu être éradiquées (notamment des résidus de nickel) mais il reste toujours des germes de contamination tels des particules de fer. Cette observation étayerait la thèse d'une pollution *in-situ* du réacteur de croissance, et expliquerait pourquoi aucun traitement pré-croissance n'est efficace.

D.2 Traitement des parasites (après croissance)

Puisqu'aucune solution préventive n'a été trouvée, des traitements post-croissance ont été envisagés, de deux types principaux : supprimer physiquement les parasites, ou empêcher leur émission.

D.2.1 Destruction des parasites

Pour supprimer les parasites, il est possible d'utiliser le laser de puissance, déjà employé pour l'isolation électrique (Figure D.9). L'avantage de cette méthode est le contrôle spatial de la zone détruite, mais son inconvénient majeur est l'endommagement qu'elle engendre. Elle est efficace pour détruire une forêt de nanotubes loin du réseau, mais elle fragilise fortement la structure s'il s'agit de passer toute la surface au laser pour éliminer le moindre parasite individuel.

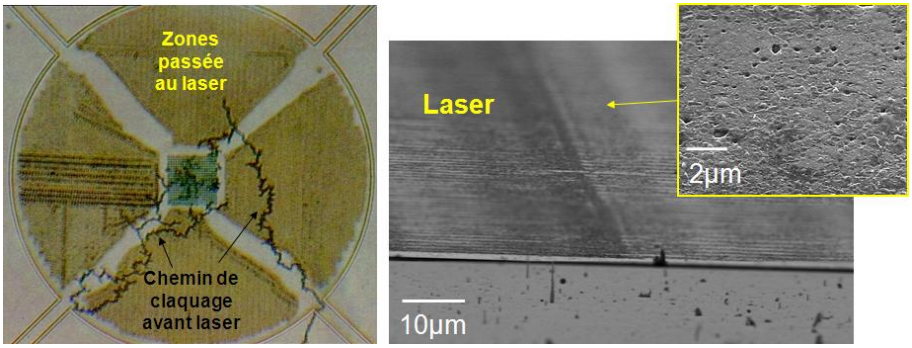


FIGURE D.9: Destruction des parasites par laser. A gauche : image optique de la zone émissive. Les zones lasées, de telle sorte à laisser un accès conducteur de polarisation vers les 4 contacts, apparaissent en jaune. Le réseau est en vert. Les chemins de claquage proviennent d'une émission avant le laser. A droite : image MEB de la zone traitée au laser sans parasite (en haut) et celle non traitée avec parasites (en bas).

De la même manière que le plasma NH_3 grave le carbone pendant la croissance, on peut penser l'utiliser pour graver les parasites. Une puce déjà crue a donc subi un plasma NH_3 de 100 W à 700 °C pendant 1h, plus agressif que celui de la croissance (Figure D.10). Cependant, nous n'observons aucune différence de hauteur avant/après plasma. En revanche l'aspect des nanotubes est fortement modifié, avec une "fusion" des nanotubes d'un même fagot entre eux, de sorte à former un"tipi" de plus grand rayon d'apex (passé d'environ 30-50 nm à 150 nm. Le plasma NH_3 diminue donc le facteur d'amplification des tubes (en diminuant leur rapport d'aspect), ce qui est vérifié dans les courbes d'émission (Figure D.11). Le plasma NH_3 permet donc de réduire l'émission des parasites après croissance. Cependant, seuls les parasites doivent être exposés au plasma. Il faut donc concevoir un système qui protège les nanotubes du réseau, comme un masque, mais qui ne perturbe pas le plasma. Les effets de bords devront être pris en

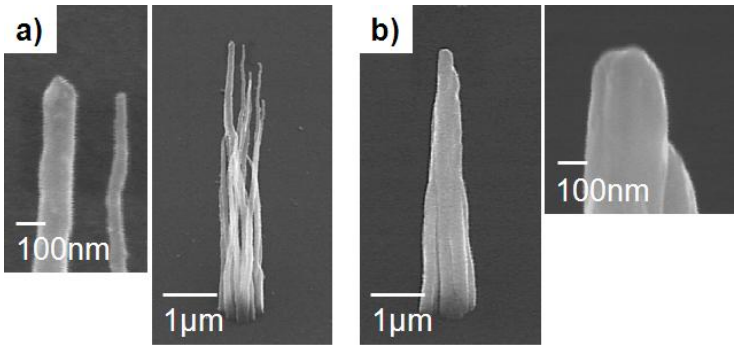


FIGURE D.10: Images MEB d'un fagot de nanotubes a) avant et b) après plasma NH_3.

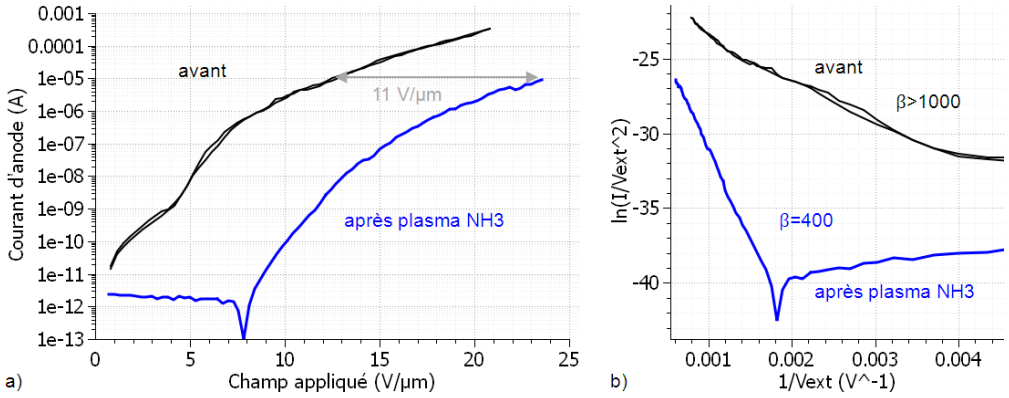


FIGURE D.11: Courbes d'émission a) I-E et b) FN après un plasma NH_3.

compte, ainsi que la gaine plasma qui se formera entre le masque et les nanotubes du réseau.

Enfin, les nanotubes de carbone ont été soumis à un bombardement ionique intense dans un réacteur IBE. Après 4 min de gravure, les nanotubes sont toujours présents, autant ceux du réseau que les parasites. L'impact des ions semble avoir "épluché" les parois des nanotubes plutôt que de les graver. Cette solution, aussi peu efficace qu'elle endommage la surface, ne sera donc pas retenue.

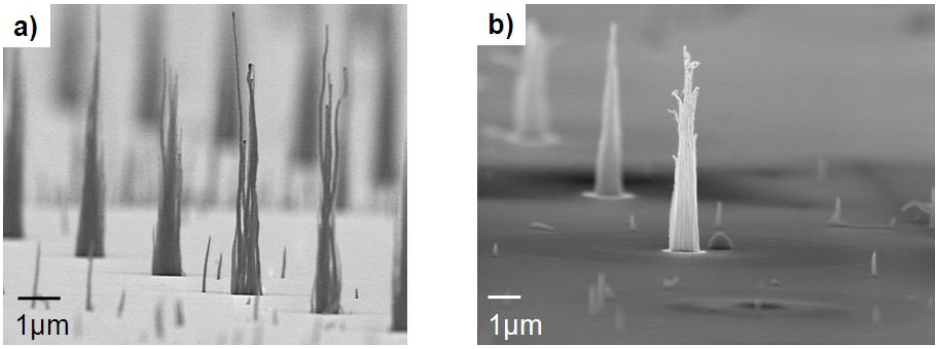


FIGURE D.12: Images MEB de nanotubes de carbone a) avant et b) après gravure IBE.

La dernière solution de destruction envisagée s'opère cette fois-ci pendant l'émission. Puisque les nanotubes sont fortement endommagés lorsqu'ils sont soumis à de trop forts champs, pourquoi ne pas faire émettre sélectivement les parasites jusqu'à les dégrader de sorte qu'ils n'émettent plus de courant ? En utilisant une anode creuse (Figure D.13), il devrait être possible de n'appliquer un champ macroscopique que sur une zone en dehors du réseau. De plus, grâce aux propriétés de modulation de la cathode, il est également possible d'amplifier sélectivement l'émission des parasites, tout en minimisant l'éventuelle émission des nanotubes du réseau, en polarisant correctement la cathode (potentiel de la grille en négatif par rapport au réseau). Cette technique présente toutefois l'inconvénient de créer des défauts potentiels dans l'isolation.

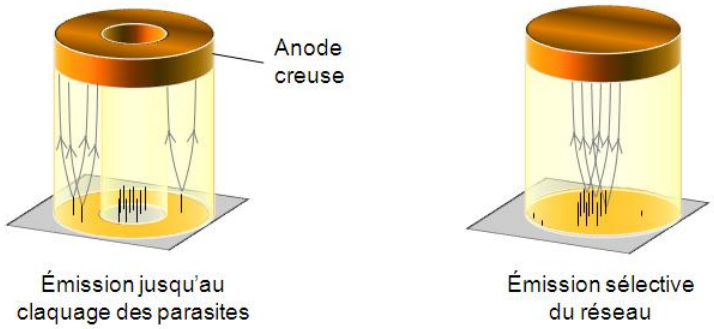


FIGURE D.13: Schéma du principe de destruction sélective des parasites pendant l'émission, grâce à l'utilisation d'une anode creuse.

Finalement, aucune méthode proposée pour détruire les parasites ne s'est révélée suffisamment convaincante pour constituer une étape systématique du procédé de préparation des cathodes.

D.2.2 Inhibition de l'émission

Puisqu'il est difficile de supprimer les parasites une fois crus, on envisage de les empêcher d'émettre en les isolant électriquement.

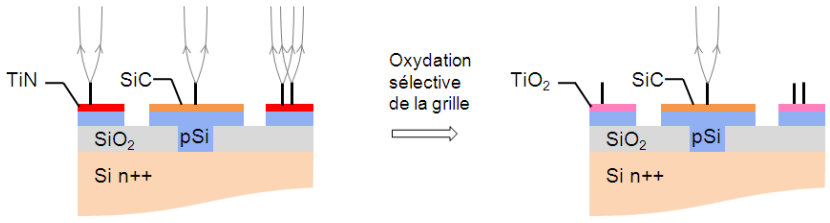


FIGURE D.14: Schéma du principe de l'inhibition de l'émission parasite par oxydation sélective.

Une première méthode consiste à les faire croître sur un matériau susceptible de s'oxyder lors d'un recuit sous O_2 par exemple (Figure D.14). La grille serait alors recouverte de

ce matériau, tandis que les électrodes de contrôle formant le réseau seraient faites d'un matériau inoxydable. Les nanotubes parasites situés sur la grille en TiN par exemple, se retrouveraient sur TiO_2 après un recuit oxydant. N'étant plus connectés électriquement à la cathode (ou à toute autre source électrique), ils ne pourraient plus émettre d'électrons.

Pour finir, il est possible d'empêcher l'émission des parasites en les encapsulant sous une couche d'isolant. Un dépôt conforme de silice a ainsi été déposé par PECVD sur des nanotubes (Figure D.15). Les résultats d'émission de champ montrent que le *coating* de

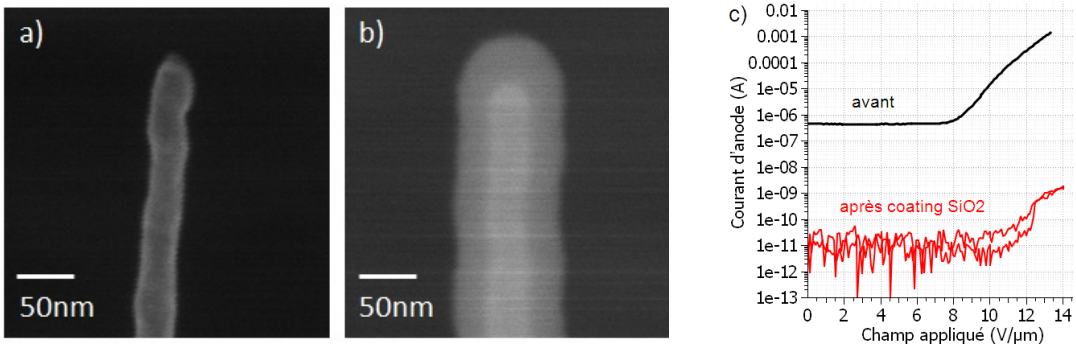


FIGURE D.15: Image MEB d'un nanotube a) avat et b) après coating de SiO_2 et c) courbes d'émission I-E associées.

30 nm de silice empêche l'émission, en réduisant le courant d'un facteur 10^6. Il serait donc intéressant d'encapsuler sélectivement les parasites de cette manière, sous réserve que le diélectrique utilisé ne crée pas des effets de charge trop importants. Dans le cas où le dépôt ne serait pas sélectif mais couvrirait aussi les nanotubes du réseau, il faut également trouver un moyen de désencapsuler leur apex.

En résumé, plusieurs moyens de lutte contre les parasites existent, qui peuvent soit les détruire (laser), soit les empêcher d'émettre (recuit oxydant ou *coating* SiO_2) ou encore, réduire leur émission (plasma NH_3). Cependant, quelle que soit la méthode envisagée, l'inhibition des parasites en émission n'est pas garantie. Elle demande généralement une étude spécifique pour la mise en place des moyens techniques (conception/fabrication de masque/anode) sans garantie de résultats. Par souci de temps, nous avons choisi dans ce travail de traiter les parasites par destruction laser lorsque ceux-ci étaient loin du réseau. Mais, l'option de l'encapsulation des nanotubes post-croissance pour inhiber l'émission nous semble une voie prometteuse, qui mériterait pleinement qu'on s'y investisse.

Bibliographie

[1] N. de Jonge and J.-M. Bonard. Carbon nanotube electron sources and applications. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **3362**, 2239–2266, 2004.

[2] R. J. Parmee, C. M. Collins, et al. X-ray generation using carbon nanotubes. *Nano Convergence*, **1**(34), 2014.

[3] K. B. K. Teo, E. Minoux, et al. Carbon nanotubes as cold cathodes. *Nature*, **437**, 2005.

[4] T. Lemoine. Imagerie médicale par rayons X - Dose et sources de rayons X. *Techniques de l'Ingénieur*, **MED200**, 2015.

[5] C. Thiery. Tomographie à rayons X. *Techniques de l'Ingénieur*, **P950**, 2013.

[6] T. Lemoine. Imagerie médicale par rayons X - Equipements et procédures. *Techniques de l'Ingénieur*, **MED206**, 2015.

[7] V. B. Neculaes, P. M. Edic, et al. Multisource X-ray and CT : lessons learned and future outlook. *IEEE Access*, **2**, 1568–1585, 2014.

[8] M. Otendal. *A compact high-brightness liquid-metal-jet X-Ray source*. PhD thesis, Royal Institute of Technology, 2006.

[9] S. Dushman. Electron emission from metals as a function of temperature. *Physical Review*, **21**, 623–636, 1923.

[10] O. W. Richardson. Electron emission from metals as a function of temperature. *Physical Review*, **23**, 153–155, 1924.

[11] R. O. Jenkins. A review of thermionic cathodes. *Vacuum*, **19**(8), 353–359, 1969.

[12] J. L. Cronin. Modern dispenser cathodes. *IEEE Proceeding*, **128**(1), 19–32, 1981.

[13] Cultrera L. Cathodes for photoemission guns. In *Proceedings of 2011 Particle Accelerator Conference*, pages 2099–2013, 2011.

[14] N. Yamamoto, M. Yamamoto, et al. Thermal emittance measurements for electron beams produced from bulk and superlattice negative electron affinity photocathodes. *Journal of Applied Physics*, **102**(2), 024904, 2007.

[15] N. Yamamoto, T. Nakanishi, et al. High brightness and high polarization electron source using transmission photocathode with gaas-gaasp superlattice layers. *Journal of Applied Physics*, **103**(6), 064905, 2008.

[16] O. J. Luiten, S. B. van der Geer, et al. How to realize uniform three-dimensional ellipsoidal electron bunches. *Physical Review Letters*, **93**, 094802, 2004.

[17] J.-P. Mazellier, C. Di Giola, et al. CVD nanodiamond thin films as high yield photocathodes driven by UV laser pulses. In *Technical Digest, 2014 27th International Vacuum Nanoelectronics Conference*, 2014.

[18] R. L. Bell, L. W. James, and R. L. Moon. Transferred electron photoemission from InP. *Applied Physic Letters*, **25**(11), 645, 1974.

[19] M. Niigaki, T. Hirohata, et al. Field-assisted photoemisison from InP/InGaAsP photocathode with p/n junction. *Applied Physic Letters*, **71**(17), 2493, 1997.

[20] D. Temple, C. A. Ball, et al. Fabrication of column-based silicon field emitter arrays for enhanced performance and yield. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **13**(1), 150–157, 1995.

[21] S. H. Jo, J. Y. Lao, et al. Field-emission studies on thin films of zinc oxide nanowires. *Applied Physic Letters*, **83**, 4821, 2003.

[22] X. T. Zhou, N. Wang, et al. Growth and emission properties of beta-SiC nanorods. *Materials Science and Engineering*, **286**, 119–124, 2003.

[23] F. G. Tarntair, C. Y. Wen, et al. Field emission from quasi-aligned SiCN nanorods. *Applied Physic Letters*, **76**, 2630, 2003.

[24] J. A. Nation, L. Schachter, et al. Advances in cold cathode physics and technology. *Proceedings of the IEEE*, **87**(5), 1999.

[25] S. W. Lee, S. S. Lee, and E. H. Yang. A study on field emission characteristics of planar graphene layers obtained from a highly oriented pyrolyzed graphite block. *Nanoscale Research Letters*, **4**, 1218–1221, 2009.

[26] D. Ye, S. Moussa, et al. Highly efficient electron field emission from graphene oxide sheets supported by nickel nanotips arrays. *Nano Letters*, **12**, 1265–1268, 2012.

[27] M. J. Fransen, T. L. van Rooy, and P. Kruit. Field emission energy distributions from individual multiwalled carbon nanotubes. *Applied Surface Science*, **146**, 312–327, 1999.

[28] N. de Jonge, Y. Lamy, et al. High brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotubes. *Nature*, **420**, 393–395, 2002.

[29] T. Utsumi. Keynote address vacuum microelectronics : What's new and exciting. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **38**(10), 2276–2283, 1991.

[30] C. J. Edgecombe and U. Valdré. Microscopy and computational modelling to elucidate the enhancement factor for field electron emitters. *Journal of Microscopy*, **203**(2), 188–194, 2001.

[31] X. Q. Wang, M. Wang, et al. Model calculation for the field enhancement factor of carbon nanotube. *Journal of Applied Physics*, **96**, 6752, 2004.

[32] S. Podenok, M. Sveningsson, et al. Electric field enhancement factors around a metallic end-capped cylinder. *NANO : Briefs Reports and Reviews*, **1**(1), 87–93, 2006.

[33] E. G. Pogorelov, Y.-C. Chang, et al. Corrected field enhancement factor for the floating sphere model of carbon nanotube emitter. *Journal of Applied Physics*, **108**, 044502, 2010.

[34] E. Minoux. *Etude et développement de sources électroniques à émission de champ à base de nanotubes de carbone. Applications aux tubes hyperfréquences.* PhD thesis, Ecole Polytechnique, 2006.

[35] P. Guiset. *Contrôle optique des cathodes froides à base de nanotubes de carbone pour les sources THz.* PhD thesis, Ecole Polytechnique, 2010.

[36] C. A. Spindt. A thin-film field-emisison cathode. *Journal of Applied Science*, **39**(7), 3504–3505, 1968.

[37] R. S. Wagner and W. C. Ellis. Vapor liquid solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physic Letters*, **4**(5), 89–90, 1964.

[38] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **354**, 56–58, 1991.

[39] C. A. Spindt, I. Brodie, et al. Physical properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones. *Journal of Applied Science*, **47**(12), 5248, 1976.

[40] C. O. Bozler, C. T. Harris, et al. Arrays of gated field-emitter cones having 0.32 micron tip-to-tip spacing. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **12**(2), 629–632, 1994.

[41] C. A. Spindt, C. E. Holland, et al. Field-emitters arrays for vacuum microelectronics. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **38**(10), 2355–2363, 1991.

[42] C. A. Spindt, I. Brodie, et al. Spindt field emitter arrays. In W. Zhu, editor, *Vacuum micro-electronics*. Wiley, 2001.

[43] C. A. Spindt, C. E. Holland, et al. Field emitter array development for microwave applications. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **16**(2), 758–761, 1998.

[44] P. R. Schwoebel, J. M. Boone, and J. Shao. Studies of a prototype linear stationary x-ray source for tomosynthesis imaging. *Physics in Medicine and Biology*, **59**(10), 2393–2413, 2014.

[45] C. Xie, Y. Wei, et al. Emission sensitivity to tip position of Spindt-type field emitters. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **18**(4), 1833, 2000.

[46] S. Tsujino, M. Paraliev, et al. Nanosecond pulsed field emisison from single-gate metallic field emitter arrays fabricated by molding. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **29**(2), 02B117, 2011.

[47] A. Ghis, R. Meyer, et al. Sealed vacuum devices : Fluorescent microtip displays. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **38**(10), 2320–2322, 1991.

[48] P. Helfenstein, E. Kirk, et al. Highly collimated electron beams from double-gate field emitter arrays with large collimation gate apertures. *Applied Physic Letters*, **98**(6), 061502, 2011.

[49] J. H. Jung, N. Y. Lee, et al. Electron emission performance of nitrogen-doped hydrogen-free diamond-like carbon coating on Mo-tip field emitter arrays. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **18**(2), 933, 2000.

[50] M. Ding, G. Sha, and A. I. Akinwande. Silicon field emission arrays with atomically sharp tips : turn-on voltage and the effect of tip radius distribution. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **49**(12), 2333–2342, 2002.

[51] T. Hirano, S. Kanemaru, et al. Fabrication of a new Si field emitter tip with metal-oxide-semiconductor field effect transistor (mosfet) structure. *Japanese Journal of Applied Physics*, **35**, 6637–6640, 1996.

[52] S. Cheng, F. A. Hill, et al. A compact x-ray generator using a nanostructured field emission cathode and a microstructured transmission anode. *Journal of Physics : Conference Series*, **476**, 012016, 2013.

[53] F. C. K. Au, K. W. Wong, et al. Electron field emission from silicon nanowires. *Applied Physic Letters*, **75**(12), 1700–1702, 1999.

[54] B. D. Liu, Y. Bando, et al. Excellent field-emission properties of p-doped GaN nanowires. *Jounal of Physics and Chemistry*, **109**(46), 21521–21524, 2005.

[55] Z. Pan, H.-L. Lai, et al. Oriented silicon carbide nanowires : Synthesis and field emission properties. *Advanced Materials*, **12**(16), 1186–1190, 2000.

[56] C. J. Lee, T. J. Lee, et al. Field emission from well-aligned zinc oxyde nanowires grown at low temperature. *Applied Physic Letters*, **81**(19), 3648–3650, 2002.

[57] Y. W. Zhu, H. Z. Zhang, et al. Efficient field emission from ZnO nanoneedle arrays. *Applied Physic Letters*, **83**(1), 144–146, 2003.

[58] C. Li, Y. Zhang, et al. Stable, self-ballasting field emission from zinc oxide nanowires grown on an array of vertically aligned carbon nanofibers. *Applied Physic Letters*, **96**(14), 143114, 2010.

[59] Y. Choi, M. Michan, et al. Field-emission properties of individual GaN nanowires grown by chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, **111**(4), 044308, 2012.

[60] J.-M. Bonard, M. Croci, et al. Carbon nanotubes films as electron field emitters. *Carbon*, **40**, 1715–1728, 2001.

[61] G. S. Bocharov and A. V. Eletskii. Theory of carbon nanotube (CNT)-based electron field emitters. *Nanomaterials*, **3**, 393–442, 2013.

[62] Y. Cheng and O. Zhou. Electron field emission from carbon nanotubes. *Comptes Rendus Physique*, **4**(9), 1021–1033, 2003.

[63] S. Frank, P. Poncharal, et al. Carbon nanotube quantum resistors. *Science*, **280**, 1744–1746, 1998.

[64] S. T. Purcell, P. Vincent, et al. Hot nanotubes : Stable heating of individual multiwall carbon nanotubes to 2000k induced by the field-emission current. *Physical Review Letters*, **88**(10), 105502, 2002.

[65] R. Gao, Z. Pan, and Z. L. Wang. Work function at the tips of multiwalled carbon nanotubes. *Applied Physic Letters*, **78**(12), 1757, 2001.

[66] P. Liu, Q. Sun, et al. Measuring the work function of carbon nanotubes with thermionic method. *Nano Letters*, **8**(2), 647–651, 2008.

[67] J.-H. Kim, J. H. Hwang, et al. Work function engineering of single layer graphene by irradiation-induced defects. .

[68] B. Robrieux, R. Faure, and J.-P. Dussaulcy. Résistivité et travail de sortie du carbone en couches très minces. *C. R. Acad. Sc. Paris Série B*, **278**(2), 659–662, 1974.

[69] E. Minoux, O. Groening, et al. Achieving high current carbon nanotube emitters. *Nano Letters*, **5**(11), 2135–2138, 2005.

[70] C. L. Cheung, A. Kurtz, et al. Diameter-controlled synthesis of carbon nanotubes. *Jounal of Physics and Chemistry B*, **106**(10), 2429–2433, 2002.

[71] K. B. K. Teo, S. B. Lee, et al. Plasma enhanced chemical vapour deposition carbon nanotubes/nanofibres—how uniform do they grow ? *Nanotechnology*, **14**(2), 204–211, 2003.

[72] B. O. Boskovic, V. Stolojan, et al. Large-area synthesis of carbon nanofibres at room temperature. *Nature Materials*, **1**, 165–168, 2002.

[73] S. Hofmann, C. Ducati, et al. Low-temperature growth of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Applied Physic Letters*, **83**(1), 135, 2003.

[74] H. Cui, O. Zhou, and B. R. Stoner. Deposition of aligned bamboo-like carbon nanotubes via microwave plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, **88**(10), 6072, 2000.

[75] K. B. K. Teo, C. Singh, et al. Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers. In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, volume 10. ASP, 2003.

[76] C. Bower, W. Zhu, et al. Plasma-induced alignment of carbon nanotubes. *Applied Physic Letters*, **77**(6), 830, 2000.

[77] V. I. Merkulov, A. V. Melechko, et al. Alignment mechanism of carbon nanofibers produced by plasma-enhanced chemical-vapor deposition. *Applied Physic Letters*, **79**(18), 2970, 2001.

[78] R. C. Pearce, A. V. Vasenkov, et al. Role of ion flux on alignment of carbon nanofibers synthesized by dc plasma on transparent insulating substrates. *ACS Applied Materials and Interface*, **3**(9), 3501–3507, 2011.

[79] M. H. A. Ng, L.T. Hartadi, et al. Efficient coating of transparent and conductive carbon nanotube thin films on plastic substrates. *Nanotechnology*, **19**(20), 205703, 2008.

[80] E. Artukovic, M. Kaempgen, et al. Transparent and flexible carbon nanotube transistors. *Nano Letters*, **5**(4), 757–760, 2005.

[81] D. Shiffler, O. Zhou, et al. A high-current, large-area, carbon nanotube cathode. *IEEE Transactions on Plasma Science*, **32**(5), 2152–2154, 2004.

[82] S. J. Oh, J. Zhang, et al. Liquid-phase fabrication of patterned carbon nanotube field emission cathodes. *Applied Physic Letters*, **84**(19), 3738, 2004.

[83] X. Calderon-Colon, H. Geng, et al. A carbon nanotube field emission cathode with high current density and long-term stability. *Nanotechnology*, **20**(32), 325707, 2009.

[84] R. P. Tortorich and J.-W. Choi. Inkjet printing of carbon nanotubes. *Nanomaterials*, **3**, 453–468, 2013.

[85] T. Wang, B. Carlberg, et al. Low temperature transfer and formation of carbon nanotube arrays by imprinted conductive adhesive. *Applied Physic Letters*, **91**(9), 093123, 2007.

[86] P. Liu, L. Liu, et al. Enhanced field emission from imprinted carbon nanotube arrays. *Applied Physic Letters*, **89**(7), 073101, 2006.

[87] L. Nilsson, O. Groening, et al. Scanning field emission from patterned carbon nanotube films. *Applied Physic Letters*, **76**(15), 2071, 2000.

[88] W. Zhu, C. Bower, et al. Large current density from carbon nanotube field emitters. *Applied Physic Letters*, **75**(6), 873, 1999.

[89] S. H. Heo, H. J. Kim, et al. A vacuum-sealed miniature x-ray tube based on carbon nanotube field emitters. *Nanoscale Research Letters*, **7**, 258, 2012.

[90] H. J. Kim, J. M. Ha, et al. Small-sized flat-tip CNT emitters for miniaturized x-ray tubes. *Journal of Nanomaterials*, **2012**, 854602, 2012.

[91] W. B. Choi, D. S. Chung, et al. Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display. *Applied Physic Letters*, **75**(20), 3129, 1999.

[92] Y. C. Kim and E. H. Yoo. Printed carbon nanotube field emitters for backlight applications. *Japanese Journal of Applied Physics*, **44**(15), L454, 2005.

[93] A. Kumar, V. L. Pushparaj, et al. Contact transfer of aligned carbon nanotube arrays onto conducting substrates. *Applied Physic Letters*, **89**(16), 163120, 2006.

[94] C. Kottler, R. Longtin, et al. X-ray source downscaling enabled by combining microfabricated electrodes with carbon nanotube cold electron emitters. *Microelectronic Engineering*, **122**, 13–19, 2014.

[95] S. Berhanu, O. Gröning, et al. Microscopic analysis of performance variations in carbon nanotube field emission cathodes : Implications for device optimization. *Physics Status Solidi A*, **209**(11), 2114–2125, 2012.

[96] Bonard, C. Klinke, et al. Degradation and failure of carbon nanotube field emitters. *Physical Review B*, **67**, 115406, 2003.

[97] A. Pandey, A. Prasad, et al. Stable electron field emission from PMMA-CNT matrices. *ACS Nano*, **4**(11), 6760–6766, 2007.

[98] C. Bower, W. Zhu, et al. On-chip vacuum microtriode using carbon nanotube field emitters. *Applied Physic Letters*, **80**(20), 3820, 2002.

[99] G. Pirio, P. Legagneux, et al. Fabrication and electrical characteristics of carbon nanotube field emission microcathodes with an integrated gate electrode. *Nanotechnology*, **13**(1), 2002.

[100] L. Gangloff, E. Minoux, et al. Self-aligned, gated arrays of individual nanotube and nanowire emitters. *Nano Letters*, **4**(9), 1575–1579, 2004.

[101] J. H. Choi, A. R. Zoulkarneev, et al. Carbon nanotube field emitter arrays having an electron beam focusing structure. *Applied Physic Letters*, **84**(6), 1022, 2004.

[102] P. Y. Chen, C. H. Chen, et al. Optimal design of integrally gated CNT field-emission devices using a genetic algorithm. *Nanotechnology*, **18**, 395203, 2007.

[103] J. Wu, M. Wyse, et al. Fabrication and field emission properties of triode-type carbon nanotube emitter arrays. *Nano Letters*, **9**(2), 595–600, 2009.

[104] K.-C. Chen, C.-F. Chen, et al. Low-temperature CVD growth of carbon nanotubes for field emission application. *Diamond and Related Materials*, **16**(3), 566–569, 2007.

[105] G. Ulisse, F. Bruneti, et al. A multifinger microtriode with carbon nanotubes field emission cathode operating at GHz frequency. *Nanotechnology*, **26**, 215204, 2015.

[106] H.-S. Yoo, W.-Y. Sung, et al. Novel triode-type field emission arrays and appropriate driving method for flat lamp using carbon nanofibers grown by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, **46**(7A), 4381–4385, 2007.

[107] Y. J. Jung, G. H. Son, et al. Fabrication and properties of an under-gated triode with CNT emitter for flat lamp. *Diamond and Related Materials*, **14**, 2109–2112, 2005.

[108] Y. S. Choi, J. H. Kang, et al. An under-gate triode structure field emission display with carbon nanotube emitters. *Diamond and Related Materials*, **10**, 1705–1708, 2001.

[109] C. Li, Y. Zang, et al. Hot electron field emission via individually transistor-ballasted carbon nanotube arrays. *ACS Nano*, **6**(4), 3236–3242, 2012.

[110] L. Hudanski, E. Minoux, et al. Carbon nanotube based photocathodes. *Nanotechnology*, **19**, 105201, 2008.

[111] F. Andrianiazy, J.-P. Mazellier, et al. Quantitative characterization of field emission parameters : Application to statistical analysis of individual carbon nanotubes/nanofibers. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **33**(1), 012201, 2015.

[112] L. Sabaut, J.-P. Mazellier, et al. Electrostatic modeling of an in-plane gated field emisison cathode. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **34**(2), 02G101, 2015.

[113] G. E. Vibrans. *Field Emission in Vacuum Voltage Breakdown*. Lincoln Laboratory, 1964.

[114] H. C. Miller. Change in field intensification factor β of an electrode projection (whisker) at short gap lengths. *Journal of Applied Physics*, **38**, 4501, 1967.

[115] F. Andrianiazy. *Cathodes froides à base de nanotubes de carbone : vers les hautes densités de courant*. PhD thesis, Ecole Polytechnique, 2015.

[116] J. Lekner. Comparison of hyperbolic and hyperboloid conductor electroststics. *European Journal of Physics*, **27**, 87–94, 2006.

[117] E. Durand. *Electrostatique Tome 2 : Problèmes généraux conducteurs*. Electrostatique. Masson, 1966.

[118] E. Durand. *Electrostatique Tome 2 : Problèmes généraux conducteurs*, page 229. Electrostatique. Masson, 1966.

[119] T. Ernst, R. Ritzenthaler, et al. A model of fringing fields in short-channel planar and triple-gate SOI MOSFETs. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **54**(6), 1366–1375, 2007.

[120] M. Ravi, K. S. Bhat, et al. Effective emission area calculation for single tip CNT cathode. In *Vacuum Electronics Conference, 2011 IEEE International*, pages 189–190, February 2011.

[121] M. S. Wang, L. M. Peng, et al. Electron field emission characteristics and field evaporation of a single carbon nanotube. *Jounal of Physics and Chemistry B*, **109**(1), 110–113, 2005.

[122] M. S. Wang, L. M. Peng, et al. Quantitative analysis of electron field-emission characteristics of individual carbon nanotubes : The importance of the tip structure. *Jounal of Physics and Chemistry B*, **110**(19), 9397–9402, 2006.

[123] J.-M. Bonard, H. Kind, et al. Field emission from carbon nanotubes : the first five years. *Solid-State Electronics*, **45**, 893–914, 2001.

[124] D.-H. Kim, J. Choi, et al. Shortening multiwalled carbon nanotube on atomic force microscope tip : experiments and two possible mechanisms. *Journal of Applied Physics*, **101**(6), 064317, 2007.

[125] Z. L. Wang, P. Poncharal, and W. A. de Heer. Nanomeasurements in transmission electron microscopy. *Microscopy and Microanalysis*, **6**(3), 224–230, 2000.

[126] N. de Jonge, M. Allioux, et al. Low noise and stable emission from carbon nanotube electron sources. *Applied Physic Letters*, **87**, 133118, 2005.

[127] Z. Xu, X. D. Bai, et al. Field emission of individual carbon nanotube with in situ tip image and real work function. *Applied Physic Letters*, **87**(16), 163106, 2005.

[128] W. S. Lau, D. S. Chan, et al. True oxide electron beam induced current for low-voltage imaging of local defects in very thin silicon dioxide films. *Applied Physic Letters*, **63**(16), 2240–2242, 1993.

[129] K. Nikawa. Optical beam induced resistance change (OBIRCH) : overview and recent results. In *Lasers and Electro-Optics Society, The 16th Annual Meeting of the IEEE*, volume 2, page 742, 2003.

[130] E. I. Cole and Barton D. L. Failure site isolation : photon emission microscopy optical/electron beam techniques. In *Failure analysis of integrated circuits : tools and techniques*, pages 87–112. Kluwer Academic Publishing, 1999.

[131] Y.-S. Choi and I. Lee. Pinholes on thermally grown oxide under polysilicon layer after plasma etching. *Metals and Materials*, **5**(4), 377–380, 1999.

[132] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, **409**(2), 47–99, 2005.

[133] A. M. Rao, D. Jacques, et al. In situ-grown carbon nanotube array with excellent field emission characteristics. *Applied Physic Letters*, **76**(25), 3813–3815, 2000.

[134] W. T. Lee, A. C. Fowler, et al. Blowing of polysilicon fuses. *Applied Physic Letters*, **97**, 023502, 2010.

[135] R. G. Forbes, J. H. B. Deane, et al. Extraction of emission area from Fowler-Nordheim plots. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **22**(3), 1222–1226, 2004.

[136] S. Helveg, C. Lopez-Cartes, et al. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth. *Nature*, **427**, 426–429, 2004.

[137] G. Zhao, J. Zhang, et al. Fabrication and characterization of single carbon nanotube emitters as point electron sources. *Applied Physic Letters*, **89**(19), 193113, 2006.

[138] J.-M. Bonard, K. A. Dean, et al. Field emisison of individual carbon nanotubes in the scanning electron microscope. *Physical Review Letters*, **89**(19), 197602, 2002.

[139] J. D. Carey and S. R. P. Silva. Conditioning of hydrogenated amorphous carbon thin films for field emission via current stressing. *Applied Physic Letters*, **78**, 347, 2001.

[140] C. Jin, J. Wang, et al. In-situ studies of electron field emission of single carbon nanotubes inside TEM. *Carbon*, **43**(5), 1026–1031, 2005.

[141] J. Zhang, J. Tang, et al. Efficient fabrication of carbon nanotubes point electron sources by dielectrophoresis. *Advanced Materials*, **16**(14), 1219–1222, 2004.

[142] F. Houdellier, L. de Knoop, et al. Development of TEM and SEM high brightness electron guns using cold-field emission from a carbon nanotip. *Ultramicroscopy*, **151**, 107, 2015.

[143] K. A. Dean and B. R. Chalamala. Field emission microscopy of carbon nanotubes caps. *Journal of Applied Physics*, **85**(7), 3832, 1999.

[144] E. W. Plummer, J. W. Gadzuk, and R. D. Young. Resonance tunneling of field emitted electrons through adsorbates on metal surfaces. *Solid State Communications*, **7**(6), 487–491, 1969.

[145] A. V. Arkhipov, M. V. Mishin, and I. V. Parygin. Hysteresis of pulsed characteristics of field emission from nanocarbon materials. *Surface and Interface Analysis*, **39**, 149–154, 2007.

[146] V. P. Mammana, T. E. A. Santos, et al. Field emission properties of porous diamond-like films produced by chemical vapor deposition. **81**(18), 3470, 2002.

[147] J. Chen, J. Li, et al. The hysteresis phenomenon of the field emission from the graphene film. *Applied Physic Letters*, **99**(17), 173104, 2011.

[148] S. C. Lim, H. J. Jeong, et al. Field-emission properties of vertically aligned carbon-nanotube array dependent on gas exposures and growth conditions. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **19**(4), 1786, 2001.

[149] Y. Zuo, Y. Ren, et al. Enhanced field emission and hysteresis characteristics of aligned carbon nanotubes with Ti decoration. *Organic Electronics*, **14**(9), 2306–2314, 2013.

[150] S. L. Yue, C. Z. Gu, et al. Field emission characteristics of oriented-AlN thin film on tungsten tip. *Applied Surface Science*, **251**, 215–219, 2005.

[151] A. Wadhawan, R. E. Stallcup II, et al. Effects of O2 , Ar, and H2 gases on the field-emission properties of single-walled and multiwalled carbon nanotubes. *Applied Physic Letters*, **79**(12), 1867, 2001.

[152] S. C. Lim, Y. C. Choi, et al. Effect of gas exposure on field emission properties of carbon nanotube arrays. *Advanced Materials*, **13**(20), 1563–1567, 2001.

[153] K. Hata, A. Takakura, and Y. Saito. Field emission from multiwall carbon nanotubes in controlled ambient gases, H2, CO, N2 and O2. *Ultramicroscopy*, **95**, 107, 2003.

[154] B. Panella, M. Hirscher, and S. Roth. Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures. *Carbon*, **43**, 2209–2214, 2005.

[155] S. S. Tholeti, A. Alexeenko, and S. Macheret. Modeling of microplasmas with nano-engineered electrodes. In *54th AIAA Aerospace Sciences Meeting 2016*, volume 17, page 14275. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2016.

[156] M. Itsumi and F. Kiyosumi. Origin and elimination of defects in SiO2 thermally grown on Czochralski silicon substrate. *Applied Physic Letters*, **40**(6), 496, 1982.

[157] K. Notsu, N. Honma, and T. Yonehara. Detection of SOI fatal defects by Cu decoration in conjunction with HF immersion. In *Silicon-on-Insulator Technology and Devices X : Proceedings of the Tenth International Symposium*, volume 3, pages 57–62. Electrochemical Society, 2001.

[158] J. Kassabov. UV and plasma effects in the Si/SiO2 system. In *Insulating Films on Semiconductors 1991*, page 33, 1991.

[159] B. Wu and A. Kumar. Extreme ultraviolet lithography : a review. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **25**(6), 1743, 2008.

[160] N. Yang, H. Uetsuka, et al. Vertically aligned nanowires from boron-doped diamond. *Nano Letters*, **8**(11), 3572, 2008.

[161] V. N. Mochalin, O. Shenderova, et al. The properties and applications of nanodiamonds. *Nature Nanotechnology*, **7**, 11, 2012.

[162] F. P. Bundy, H. T. Hall, et al. Man-made diamonds. *Nature*, **176**, 51, 1955.

[163] L. Fang, H. Ohfuji, and T. Irifune. A novel technique for the synthesis of nanodiamond powder. *Journal of Nanomaterials*, **2013**, 201845, 2013.

[164] T. Petit. *Modifications de surface des nanodiamants : compréhension des mécanismes d'échanges électroniques et mise en évidence d'un effet thérapeutique.* PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2013.

[165] A. M. Schrand, S. A. Ciftan Hens, and O. A. Shenderova. Nanodiamond particles : Properties and perspectives for bioapplications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **34**, 18–74, 2012.

[166] M. Couty, H. A. Girard, and S. Saada. Nanoparticle adhesion and mobility in thin layers : nanodiamonds as a model. *ACS Applied Materials and Interface*, **7**(29), 15752–15764, 2015.

[167] H. A. Girard, S. Perruchas, et al. Electrostatic grafting of diamond nanoparticles : A versatile route to nanocrystalline diamond thin films. *ACS Applied Materials and Interface*, **1**(12), 2738–2746, 2009.

[168] N. A. Kotov, I. Dekany, and J. H. Fendler. Layer-by-layer self-assembly of polyelectrolyte–semiconductor nanoparticle composite. *Jounal of Physics and Chemistry*, **99**(35), 13065–13069, 1995.

[169] H. A. Girard, E. Scorsone, et al. Electrostatic grafting of diamond nanoparticles towards 3D diamond nanostructures. *Diamond and Related Materials*, **23**, 83–87, 2012.

[170] J. Zhang, M. Zhou, et al. Fabrication of diamond microstructures by using dry and wet etching methods. *Plasma Science and Technology*, **15**(6), 552, 2013.

[171] R. W. Wood. A new form of cathode discharge and the production of x-rays, together with some notes on diffraction. Preliminary communication. *Physical Review (Series I)*, **5**(1), 1, 1897.

[172] A. Sommerfeld. Zur elektronentheorie der metalle auf grund der fermischen statistik. *Zeitschrift fur Physik*, **47**(1), 1928.

[173] E. L. Murphy and R. H. Good. Thermionic emission, field emission and the transition region. *Physical Review*, **102**(6), 1464, 1956.

[174] W. P. Dyke and W. W. Dolan. Field emisison. In *Advances in Electronics and Electron Physics*, volume 5, pages 89–185. Academic Press, 1956.

[175] N. de Jonge, M. Allioux, et al. Characterization of the field emission properties of individual thin carbon nanotubes. *Applied Physic Letters*, **85**(9), 1607, 2004.

[176] D. L. Carroll, P. Redlich, et al. Electronic structure and localized states at carbon nanotube tips. *Physical Review Letters*, **78**, 2811, 1997.

[177] P. Kim, T. W. Odom, et al. Electronic density of states of atomically resolved single-walled carbon nanotubes : Van Hove singularities and end states. *Physical Review Letters*, **82**, 1225, 1999.

[178] K. A. Dean, P. von Allmen, and B. R. Chalamala. Three behavioral states observed in field emission from single-walled carbon nanotubes. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **17**(5), 1959, 1999.

[179] J. Cazaux. Some considerations on the electric field induced in insulators by electron bombardment. *Journal of Applied Physics*, **59**(5), 1418, 1986.

[180] C. Bonnelle, G. Blaise, et al. Effet d'accumulation de charges. In *Les Isolants*. Tec et Doc, 2010.

[181] I. W. Wu, R. H. Bruce, et al. Damage to gate oxides in reactive ion etching. In *SPIE*, volume 1185, page 284, 1989.

[182] C. Goldsmith, J. Randall, et al. Characteristics of micromachined switches at microwave frequencies. In *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest*, page 1141, 1996.

[183] W. M. van Spengen. Capacitive RF MEMS switch dielectric charging and reliability : a critical review with recommendations. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **22**(7), 074001, 2012.

[184] J. Wibbeler, G. Pfeifer, and M. Hietschold. Parasitic charging of dielectric surfaces in capacitive microelectromechanical systems (MEMS). *Sensors and Actuators A*, **71**, 74–80, 1998.

[185] Z. A. Weinberg. On tunneling in metal-oxide-silicon structures. *Journal of Applied Physics*, **53**(7), 5052, 1982.

[186] Y. Maneglia. *Analyse en profondeur des défauts de l'interface Si-SiO2 par la technique du pompage de charges.* PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1998.

[187] E. Klaussmann, W. R. Farhner, and D. Bräunig. The intrinsic states and fixed charges of the Si-SiO2 interface. In *Instabilities in silicon devices*, volume 2, pages 171–247. Elsevier editions, 1989.

[188] D. J. DiMaria, E. Cartier, and D. Arnold. Impact ionization, trap creation, degradation, and breakdown in silicon dioxide films on silicon. *Journal of Applied Physics*, **73**(7), 3367, 1993.

[189] D. Braga. *Etude des phénomènes de charge des matériaux isolants sous faisceau d'électrons de basse énergie (200 eV - 30 keV).* PhD thesis, Université Paris XI Orsay, 2003.

[190] R. A. Anderson. Mechanism of fast surface flashover in vacuum. *Applied Physic Letters*, **24**(2), 54, 1974.

[191] F. Wang, Q. Zhang, et al. Insulator surface charge accumulation under DC voltage. In *Conference Record of the 2002 IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, page 426, 2002.

[192] V. D. Bochkov and M. M. Pogorelsky. Investigation of charge distribution on the dielectric envelope of high-voltage vacuum tube. In *IEEE*, page 415, 1996.

[193] C. Goldsmith, J. Ehmke, et al. Lifetime characterization of capacitive RF MEMS switches. In *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest*, pages 227–230, 2001.

[194] H. J. M. Blennow, M. L.-A. Sjöberg, et al. Electric field reduction due to charge accumulation in a dielectric-covered electrode system. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **7**(3), 340, 2000.

[195] R. T. K. Baker, M. A. Barber, et al. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene. *Journal of Catalysis*, **26**(1), 51–62, 1972.

[196] R. T. K. Baker and R. J. Waite. Formation of carbonaceous deposits from the platinum-iron catalyzed decomposition of acetylene. *Journal of Catalysis*, **37**(1), 101–105, 1975.

[197] Y. Homma, Y. Kobayashi, et al. Role of transition metal catalysts in single-walled carbon nanotube growth in chemical vapor deposition. *Jounal of Physics and Chemistry B*, **107**(4), 12161–12164, 2003.

[198] S. Hofmann, R. Blume, et al. State of transition metal catalysts during carbon nanotube growth. *Jounal of Physics and Chemistry C*, **113**(5), 1648–1656, 2009.

[199] P. T. A. Reilly and W. B. Whitten. The role of free radical condensates in the production of carbon nanotubes during the hydrocarbon CVD process. *Carbon*, **44**(9), 1653–1660, 2006.

[200] D. Takagi, Y. Kobayashi, and Y. Homma. Carbon nanotube growth from diamond. *Journal of the American Chemical Society*, **131**(20), 6922, 2009.

[201] Y. Homma, H. Liu, et al. Single-walled carbon nanotube growth with non-iron-group catalysts by chemical vapor deposition. *Nano Research*, **2**, 793–799, 2009.

[202] L.-L. Tan, W.-J. Ong, et al. Growth of carbon nanotubes over non-metallic based catalysts : A review on the recent developments. *Catalysis Today*, **217**, 1–12, 2013.

[203] A.-C. Dupuis. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes — a review. *Progress in Materials Science*, **50**(8), 929–961, 2005.

[204] Z. P. Huang, D. Z. Wang, et al. Effect of nickel, iron and cobalt on growth of aligned carbon nanotubes. *Applied Physics A*, **74**, 387–391, 2002.

[205] K. Maex and M. van Rossum. Properties of metal silicides. In *EMIS Data Reviews*, volume 14. INSPEC, 1995.

[206] R. L. Vander Wal, T. M. Ticich, and V. E. Curtis. Substrate-support interactions in metal-catalyzed carbon nanofiber growth. *Carbon*, **39**(15), 2277–2289, 2001.

[207] A. C. Wright, Y. Xiong, et al. The influence of the substrate on the growth of carbon nanotubes from nickel clusters – an investigation using stm, fe-sem, tem and raman spectroscopy. *Materials Science and Engineering C*, **23**, 279–283, 2003.

[208] J. Robertson, S. Hofmann, et al. Controlling the catalyst during carbon nanotube growth. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **8**, 1–7, 2008.

[209] A. B. Murcia and J. Geng. Growth of carbon nanotubes on surfaces : The effects of catalyst and substrate. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **13**(8), 5849–5854, 2013.

[210] K. B. K. Teo, M. Chhowalla, et al. Characterization of plasma-enhanced chemical vapor deposition carbon nanotubes by Auger electron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **20**(1), 116, 2002.

[211] E. Kurimoto, H. Harima, et al. Raman study on the Ni/SiC interface reaction. *Journal of Applied Physics*, **91**(12), 10215, 2002.

[212] F. A. Ghavanini, M. Lopez-Damian, et al. Controlling the initial phase of PECVD growth of vertically aligned carbon nanofibers on TiN. *Sensors and Actuators A*, **172**(1), 347, 2011.

[213] B. L. Crossley, M. Kossler, et al. Effects of hydrogen pretreatment on physical-vapor-deposition nickel catalyst for multi-walled carbon nanotube growth. *Journal of Nanophotonics*, **4**, 2010.

[214] M. S. M. Saheed, N. M. Mohamed, and Z. A. Burhanudin. Effect of different catalyst deposition technique on aligned multiwalled carbon nanotubes grown by thermal chemical vapor deposition. *Journal of Nanomaterials*, **2014**, 707301, 2014.

[215] H. S. Uh, S. W. Ko, and J. D. Lee. Growth and field emission properties of carbon nanotubes on rapid thermal annealed Ni catalyst using PECVD. *Diamond and Related Materials*, **14**(3–7), 850–854, 2005.

[216] P. Ayala, A. Grüneis, et al. Influence of the catalyst hydrogen pretreatment on the growth of vertically aligned nitrogen-doped carbon nanotubes. *Chemical Materials*, **19**(25), 6131–6137, 2007.

[217] R. Löffler, M. Häffner, et al. Optimization of plasma-enhanced chemical vapor deposition parameters for the growth of individual vertical carbon nanotubes as field emitters. *Carbon*, **49**(13), 4197–4203, 2011.

[218] R. T. L. Baker and M. A. Barber. The formation of filamentous carbon. In *Chemistry and Physics of Carbon*. Dekker, New York, 1978.

[219] K. Shimamura, T. Oguri, et al. Ab initio study of dissociaion reaction of ethylene molecules on Ni cluster. *Journal of Physics : Conference Series*, **454**, 012022, 2013.

[220] Y. Shibuta and S. Maruyama. Molecular dynamics simulation of formation process of single-walled carbon nanotubes by ccvd method. *Chemical Physics Letters*, **382**, 381, 2003.

[221] S. Hofmann, R. Sharma, et al. In situ observations of catalyst dynamics during surface-bound carbon nanotube nucleation. *Nano Letters*, **7**(3), 602–608, 2007.

[222] J. Gao, J. Zhong, et al. Revealing the role of catalysts in carbon nanotubes and nanofibers by scanning transmission X-ray microscopy. *Scientific Reports*, **4**, 3606, 2014.

[223] J.-L. Maurice, D. Pribat, et al. Catalyst faceting during graphene layer crystallization in the course of carbon nanofiber growth. *Carbon*, **79**, 93–102, 2014.

[224] M. Chhowalla, K. B. K. Teo, et al. Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, **90**(10), 5308–5317, 2001.

[225] S. Hofmann, G. Csanyi, et al. Surface diffusion : the low activation energy path for nanotube growth. *Physical Review Letters*, **95**, 036101, 2005.

[226] R. P. Smith. *Transactions of the Metallurgist Society of AIME*, **236**, 1966.

[227] Z. F. Ren, Z. P. Huang, et al. Growth of a single freestanding multiwall carbon nanotube on each nanonickel dot. *Applied Physic Letters*, **75**(8), 1086, 1999.

[228] M. S. Bell, K. B. K. Teo, et al. Carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Pure Applied Chemistry*, **78**(6), 1117–1125, 2006.

[229] J. H. Yang, Y. J. Lee, et al. Effects of N2 on the growth of multiwalled carbon nanotubes synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, **42**(10), 6713–6716, 2003.

[230] Z. B. He, J.-L. Maurice, et al. Etchant-induced shaping of nanoparticle catalysts during chemical vapour growth of carbon nanofibres. *Carbon*, **49**(2), 435–444, 2011.

[231] K. B. K. Teo, M. Chhowalla, et al. Uniform patterned growth of carbon nanotubes without surface carbon. *Applied Physic Letters*, **79**(10), 1534, 2001.

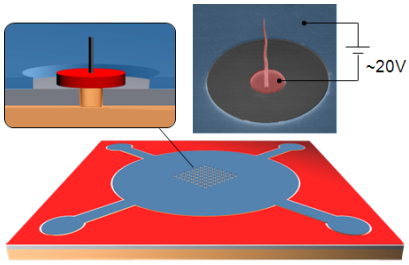
[232] S. T. Retterer, A. Melechko, et al. Positional control of catalyst nanoparticles for the synthesis of high density carbon nanofiber arrays. *Carbon*, **46**(11), 1378–1383, 2008.

université PARIS-SACLAY | ÉCOLE DOCTORALE INTERFACES Approches Interdisciplinaires : Fondements, Applications et Innovation

Titre : Cathode commutable à nanotubes de carbone pour les tubes à rayons X

Mots-clés : nanotube de carbone, émission de champ, cathode, modulation

Résumé : Les systèmes d'imagerie à rayons X (RX) sont des appareils volumineux et contraignants en termes de contrôle du faisceau. L'industrie des tubes électroniques est donc à la recherche de solutions pour assurer la stabilité du courant tout en permettant la miniaturisation du système.



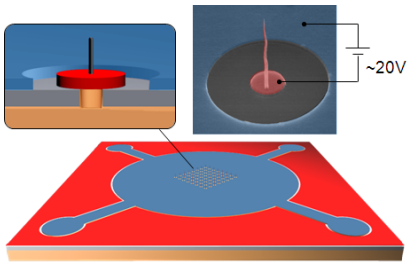
Ce travail opte pour l'amélioration de la source d'électrons, en remplaçant l'émission thermoïonique historique par l'émission de champ. En particulier, les cathodes froides à base de nanotubes de carbone possèdent l'avantage de pouvoir délivrer de forts courants (>1A/cm^2), tout en ayant un faible temps de réponse. A travers le développement d'une structure innovante de cathodes à nanotubes de carbone à grille intégrée, l'objectif de cette étude est de réaliser des sources commutables et régulées, pour des sources de rayons X miniatures, portables ou polyvalentes.

La modélisation électrostatique de la nouvelle structure a conduit à la fabrication de cathodes à grille optimisées, sur lesquelles est cru un réseau vertical de nanotubes de carbone. L'analyse de défaillance permet finalement d'obtenir des dispositifs isolés fiables. Leur caractérisation en émission de champ indique des performances de modulation de courant inégalées, jusqu'à 10^6 pour ±40V de polarisation de grille. La régulation du courant a également été démontrée avec l'obtention d'une stabilité à 0,02% sur 100 h. Pour pallier les limitations rencontrées (courant de fuite et croissance parasite), une structure de grille enterrée a été proposée avec succès. Ces cathodes fonctionnelles ont finalement été intégrées en tube à rayons X et ont montré pour la première fois une modulation de courant de 2000 à une haute tension fixe de 60 kV.

Title : Gated cathode based on carbon nanotubes for X-ray tubes

Keywords : carbon nanotubes, field emission, cathode, modulation

Abstract : X-rays imaging systems are massive and restrictive regarding beam control. The vacuum tubes industry is looking for solutions to ensure current stability while miniaturizing the device.



This work chooses to improve the electron source by replacing thermionic emission with field emission. More especially, carbon nanotubes based cold cathodes stand out by their ability to supply high currents (>1A/cm^2) while responding fast. Through the development of an innovative structure of in-plane gated carbon nanotube based cathode, this study aims at making switchable and regulated sources for miniature, portable or polyvalent X-rays sources.

The electrostatic modelling of the new structure led to the fabrication of optimized gated cathodes, where a vertically aligned array of carbon nanotubes is grown. Default analysis allows to get reliable insulated devices. Field emission characterization shows unprecedented current modulation up to 10^6 at ±40V bias voltage. Current regulation is also achieved with a stability of 0.02% over 100 h. Another structure with a burried gate electrode was designed to successfully cope with leak current and parasitic growth. A new way of growing short and thin nanotubes was tackled. Finally, gated cathodes were integrated in a compact X-ray tube and showed a current modulation of 2000 at a high voltage of 60 kV.