

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Énergie Matériaux et Télécommunications

**Synthèse de nanotubes de carbone alignés verticalement par PECVD
et étude de leurs propriétés d'émission à effet de champ en
configuration de structures hiérarchiques**

Par
Loïck-Alexandre Gautier

Thèse présentée pour l'obtention du grade
de Philosophiae doctor (Ph.D.)

le 25 Avril 2016

Jury d'évaluation

Président du jury et examineur interne	Mohamed Mohamedi, Professeur Institut national de la recherche scientifique
Examineur externe	Dilip Kumar Sarkar, Professeur Université du Québec à Chicoutimi
Examineur interne	Jean-Luc Meunier, Professeur Université McGill
Directeur de recherche	My Ali El Khakani, Professeur Institut national de la recherche scientifique

REMERCIEMENTS

Ce projet de thèse n'aurait pu aboutir sans les nombreuses personnes qui m'ont aidé chacune à leur façon et que je tiens à remercier.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse Pr. My Ali El Khakani de m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein de son laboratoire de recherche. Son aide ainsi que ses conseils m'ont permis de mener à bien ce travail et de murir en tant que personne.

Merci à Pr. Mohamed Mohamedi, Pr. Dilip Kumar Sarkar et Pr. Jean-Luc Meunier d'avoir accepté de prendre le temps d'évaluer le travail que j'ai réalisé dans le cadre de cette thèse de doctorat.

Je souhaite remercier le personnel de l'INRS qui a été là pour m'encadrer et m'aider dans toutes les démarches, qu'elles soient administratives ou techniques. Je tiens particulièrement à remercier Étienne Charrette, Léonard Pelletier et Carol Morissette pour le temps qu'ils m'ont accordé et pour toutes les connaissances qu'ils ont partagées avec moi et sans qui ce travail de thèse n'aurait pu être mené à bien. Merci également à Alex Boutin et Ryan Arsenault.

Je remercie mes collègues, Vincent Le Borgne, Ibrahima Ka, Nazar Delegan, Rajesh Pandiyan pour toute l'aide qu'ils m'ont fournie et pour les moments partagés au cours de mon passage à l'INRS.

Un grand merci à Sébastien Vigne, Pierre Vinchon et Nicolas Emond pour avoir partagé leur cafetière et subi mes humeurs tout au long de ma thèse. Merci pour votre folie!

Je voudrais aussi remercier le groupe des « gros » pour tous ces moments passés en votre compagnie, ces soirées de relâche et toutes ces discussions scientifiques et existentielles.

Un énorme merci à toute ma famille qui m'a soutenu et encouragé. Merci de m'avoir supporté et aidé dans l'accomplissement de ce projet.

Merci Élodie Roques pour ton soutien et ton aide au quotidien qui m'a permis de garder courage pour mener à bien cette thèse.

Je tiens également à remercier toutes les personnes que j'aurais omises de mentionner et qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

Encore une fois un grand Merci à tous!

RÉSUMÉ

Dans cette thèse, des nanotubes de carbone multi paroi (NTCMPs) alignés verticalement ont été synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) et utilisés dans des dispositifs d'émission par effet de champ (EEC).

La première étape de cette thèse a consisté à mettre en opération un système de synthèse de NTCMPs par PECVD et à déterminer les paramètres permettant d'obtenir des croissances de NTCMPs alignés verticalement sur des substrats de silicium. L'impact de la quantité de catalyseur, de la température de synthèse, de la pression de dépôt et de la puissance plasma ont été étudiés. En faisant varier la température de dépôt, il a été possible de faire croître des NTCMPs de différentes longueurs. Les différentes croissances obtenues ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage, par microscopie électronique à transmission et par spectroscopie Raman.

Les échantillons de NTCMPs ont été intégrés en dispositifs d'EEC et leurs propriétés caractérisés dans un système de mesure d'EEC spécialement monté dans notre laboratoire. Il a donc été possible de déterminer l'impact de la longueur des NTCMPs sur les propriétés d'EEC des dispositifs fabriqués et ainsi d'obtenir un point de référence. Par la suite, deux approches d'optimisation ont été testées pour améliorer les propriétés d'EEC de nos dispositifs à base de NTCMPs. La première a consisté à changer la morphologie du substrat par une approche par traitement chimique permettant d'obtenir des pyramides à la surface des substrats de silicium. La croissance de NTCMPs sur ces surfaces texturées a permis d'obtenir des dispositifs structurés hiérarchiquement. La seconde approche utilise une décoration des NTCMPs par des nanoparticules (NPs) métalliques d'Or. Pour réaliser les dispositifs et déposer les nanoparticules d'Or, une approche physique utilisant un système d'ablation laser pulsé a été utilisée. Grâce à cette approche innovante, des nanoparticules métalliques avec des tailles entre 2 et 4.5 nm ont été déposées sur les NTCMPs. La caractérisation des échantillons a permis de mettre en évidence l'impact de cette décoration sur les propriétés d'émission électronique de nos dispositifs sous l'effet d'un champ électrique.

Grâce à ces deux approches d'optimisation, les propriétés d'EEC de nos dispositifs ont été améliorées. En effet le champ seuil nécessaire à l'extraction a pu être diminué et la densité de courant extraite grandement augmentée.

In this thesis, vertically aligned multi walled carbon nanotubes (MWCNTs) were synthesized by using an optimized plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) process. The synthesized MWCNTs were integrated into Field Electron Emission (FEE) and their FEE properties systematically investigated as a function of the MWCNTs morphological properties.

The first part of this work focused on setting up a PECVD reactor for the synthesis of MWCNTs with the aim to identify the optimal growth parameters needed to align them vertically onto silicon substrate. To this end, we have studied the effect of various PECVD growth parameters, including the amount of the catalyst to be used, the substrate temperature, the gas pressure in the PECVD reactor and the RF plasma power density. In particular, the variation of the synthesis temperature was found to be effective in controlling the length of the MWCNTs. The obtained MWCNTs were systematically characterized using scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and Raman spectroscopy techniques.

The PECVD grown MWCNTs were systematically integrated into field electron emission (FEE) devices and their FEE properties studied as a function of the MWCNTs morphological and/or hierarchical characteristics. These FEE measurements were carried out on a system especially built for this purpose in our laboratory. It was then possible to assess the effect of the MWCNTs length on the FEE properties of our MWCNTs based devices and establish a reference measurement. Thereafter, two original approaches were developed in order to enhance the FEE properties of the MWCNTs. The first one consisted in changing the morphology of the underlying substrate by using chemical treatment to form micropyramids with controlled dimensions onto the Si surface. The growth of MWCNTs on those micro-pyramidized substrates allowed us to obtain a hierarchical structure which was shown to impact significantly the FEE properties of the MWCNTs. The second approach consisted of Au nanoparticles decoration of the MWCNTs by means of a pulsed laser deposition process. By varying the number of laser pulses, nanoparticles with different sizes ranging from 2 to 4.5 nm were deposited on the MWCNTs, leading to another sort of hierarchical nanostructures. The effect of the Au-NPs size on the FEE properties of the MWCNTs was studied.

Both hierarchical approaches developed in the course of this work were shown to enhance greatly the FEE properties of our PECVD-grown MWCNTs emitters. Indeed, the field needed to extract electron from our sample was reduced to values as low as 1.4 V/ μm , while significantly increasing the current density to values as high as 3.5 mA/cm² at an applied electrical field of only 3 V/ μm .

TABLE DES MATIÈRES

1	INTRODUCTION.....	1
1.1	OBJECTIFS DE LA THESE	2
1.2	METHODOLOGIE	3
1.2.1	<i>Synthèse de nanotubes de carbone multi paroi.....</i>	<i>3</i>
1.2.2	<i>Caractérisation des propriétés d'EEC des NTCMPs.....</i>	<i>3</i>
1.2.3	<i>Optimisation des propriétés d'EEC des dispositifs à base de NTCMPs.....</i>	<i>4</i>
1.3	PLAN DE THESE	5
1.4	TRAVAUX CONNEXES	6
2	REVUE DE LA LITTERATURE.....	9
2.1	LES NANOTUBES DE CARBONE : STRUCTURE ET PROPRIETES.....	9
2.1.1	<i>Structure des nanotubes de carbone (généralités).....</i>	<i>9</i>
2.1.2	<i>Nanotubes simple paroi.....</i>	<i>10</i>
2.1.3	<i>Nanotubes de carbone multi paroi</i>	<i>12</i>
2.1.4	<i>Autres formes de nanotubes de carbone et nanomatériaux.....</i>	<i>13</i>
2.2	APPLICATION DES NANOTUBES DE CARBONE MULTI PAROIS	13
2.3	METHODES DE SYNTHESE DES NANOTUBES DE CARBONE.....	14
2.3.1	<i>Synthèse par décharge électrique.....</i>	<i>14</i>
2.3.2	<i>Synthèse par ablation laser pulsé.....</i>	<i>15</i>
2.3.3	<i>Synthèse chimique en phase vapeur.....</i>	<i>16</i>
2.3.4	<i>Synthèse chimique en phase vapeur assistée par plasma.....</i>	<i>18</i>
2.4	ÉMISSION PAR EFFET DE CHAMP UTILISANT DES NANOTUBES DE CARBONE.....	26
2.4.1	<i>Principe de l'émission électronique.....</i>	<i>27</i>
2.4.2	<i>Facteur d'amélioration du champ et rapport d'aspect.....</i>	<i>30</i>
2.4.3	<i>Émission par effet de champ des nanotubes de carbone.....</i>	<i>33</i>
2.5	CONCLUSION.....	39
3	SYNTHESE DE NANOTUBES DE CARBONE PAR DEPOT EN PHASE VAPEUR ASSISTE PAR PLASMA	41
3.1	INTRODUCTION	41
3.2	MONTAGES EXPERIMENTAUX.....	42
3.2.1	<i>Montage numéro 1</i>	<i>43</i>
3.2.2	<i>Montage numéro 2</i>	<i>44</i>

3.3	SYNTHESE DE NANOTUBES DE CARBONE MULTI PAROI PAR DEPOT EN PHASE VAPEUR ASSISTE PAR PLASMA	45
3.3.1	<i>Préparation des substrats pour les synthèses des NTCMPs par PECVD</i>	46
3.3.2	<i>Influence de la quantité de catalyseur déposée (montage numéro 1)</i>	49
3.3.3	<i>Influence de la puissance plasma (montage numéro 1)</i>	51
3.3.4	<i>Influence de la température de synthèse (montage numéro 1)</i>	54
3.3.5	<i>Influence de la puissance (montage numéro 2)</i>	60
3.3.6	<i>Caractéristiques des nanotubes de carbone multi paroi</i>	64
3.4	CONCLUSION	66
4	PROPRIETES D'EMISSION PAR EFFET DE CHAMP DES DISPOSITIFS A BASE DE NANOTUBES DE CARBONE MULTI PAROI	69
4.1	INTRODUCTION	69
4.2	MESURES DES PROPRIETES D'EMISSION DE NOS NANOTUBES DE CARBONE MULTI PAROI	69
4.2.1	<i>Montage expérimental</i>	69
4.2.2	<i>Influence du cyclage sur les mesures d'émission par effet de champ</i>	71
4.2.3	<i>Influence de la distance inter-électrode sur les mesures d'émission par effet de champ</i>	72
4.2.4	<i>Influence de la pression lors des mesures d'émission par effet de champ</i>	75
4.3	INFLUENCE DE LA LONGUEUR DES NANOTUBES DE CARBONE MULTI PAROI SUR LES PROPRIETES D'EMISSION PAR EFFET DE CHAMP	76
4.3.1	<i>Influence de la température de synthèse sur la longueur des nanotubes de carbone (montage numéro 2)</i>	76
4.3.2	<i>Effet de la longueur des nanotubes de carbone sur les propriétés d'émission</i>	77
4.4	CONCLUSION	84
5	ÉTUDE DE L'EMISSION ÉLECTRONIQUE PAR EFFET DE CHAMP DES STRUCTURES HIERARCHIQUES A BASE DE NTCMPS	85
5.1	INTRODUCTION	85
5.2	OPTIMISATION DU SUBSTRAT	85
5.2.1	<i>Texturisation chimique du silicium par hydroxyde de potassium</i>	85
5.2.2	<i>Polissage mécanique des substrats texturés</i>	88
5.2.3	<i>Émission par effet de champ de nanotubes de carbone crûs sur substrats texturés</i>	90
5.3	OPTIMISATION DES NANOTUBES DE CARBONE MULTI PAROI PAR DEPOT DE NANOPARTICULES METALLIQUES	91
5.3.1	<i>Dépôt de nanoparticules métalliques sur les NTCMPs par ablation laser pulsé</i>	92
5.3.2	<i>Propriétés d'émission par effet de champ</i>	94
5.4	CONCLUSION	102
6	CONCLUSION	103

SECTION II : ARTICLES	107
ARTICLE A	109
FIELD EMISSION PROPERTIES OF GRAPHENATED MULTI-WALL CARBON NANOTUBES GROWN BY PLASMA ENCHANCED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION.....	110
ARTICLE B	119
ENHANCED FIELD ELECTRON EMISSION PROPERTIES OF HIERARCHICALLY STRUCTURED MWCNT-BASED COLD CATHODES	120
ARTICLE C	127
FIELD ELECTRON EMISSION ENHANCEMENT OF GRAPHENATED MWCNTS EMITTERS FOLLOWING THEIR DECORATION WITH AU NANOPARTICLES BY A PULSED LASER ABLATION PROCESS.....	128
7 REFERENCES.....	139

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1.	Tableau récapitulatif des propriétés des NTCs simple et multi parois	13
Tableau 2-2.	Propriétés pertinentes pour la croissance des NTCs de 3 métaux	24
Tableau 2-3.	Tableau récapitulatif donnant un survol des valeurs publiées dans la littérature de champs électriques ($V/\mu m$) E_1 , E_2 , E_3 et E_4 nécessaires pour obtenir des densités de courant de $0.1 \mu A/cm^2$, $10 \mu A/cm^2$, $1 mA/cm^2$ et $10 mA/cm^2$ respectivement.....	38
Tableau 3-1.	Tableau récapitulatif des paramètres de synthèse utilisant le montage numéro 1	44
Tableau 3-2.	Tableau récapitulatif des paramètres de synthèse utilisant le montage numéro 2	45
Tableau 5-1.	Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour le dépôt de nanoparticules métalliques par PLD	92
Tableau 5-2.	Récapitulatif de l'amélioration des propriétés d'EEC obtenue pour une décoration des g-NTCMPs à $N_{IL} = 30$	100
Tableau 6-1.	Récapitulatif des résultats d'EEC obtenus pour les études réalisées dans cette thèse.	105

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1.	Schéma de principe d'un échantillon de NTCMPs soumis à une mesure d'EEC4	4
Figure 2-1.	Représentation d'un tube simple paroi (a) et d'un tube multi paroi avec 3 parois (b). (c) Image d'un NTCMP réalisée par microscopie électronique à transmission avec la distance inter-plan représentée 10	10
Figure 2-2.	Représentation d'une feuille de graphène avec la carte des chiralités des NTCs, les vecteurs unités a_1 et a_2 (d'après [20]). 11	11
Figure 2-3.	Remplissage des niveaux d'énergie pour trois matériaux différents. L'axe vertical représente l'énergie (en eV) et l'axe horizontal la densité d'état 12	12
Figure 2-4.	Schéma d'un réacteur de synthèse par décharge électrique (inspirée de [46]). 15	15
Figure 2-5.	Schéma d'un réacteur de synthèse par ablation laser pulsé (inspiré de [50]). 16	16
Figure 2-6.	Schéma de procédé de la synthèse de NTCs par CVD : (1) dépôt de couche mince de catalyseur sur le substrat ; (2) chauffage permettant de craquer la couche mince de catalyseur ; (3) Synthèse de NTCs par CVD 17	17
Figure 2-7.	Schéma d'un réacteur PECVD..... 19	19
Figure 2-8.	Mécanisme de croissance des NTCs : (a) adsorption du carbone à la surface de la nanoparticule de catalyseur; (b) Éventuelle désorption du carbone lorsqu'une sur saturation est atteinte; Précipitation et croissance d'un NTC en mode de croissance par la pointe (c) et la base (d) 23	23
Figure 2-9.	Température de fusion en fonction de la taille des nanoparticules pour différents métaux, adaptée de [120]..... 25	25
Figure 2-10.	Schématisation de la barrière de potentielle entre un métal et le vide..... 27	27
Figure 2-11.	Schématisation de la courbure de la barrière de potentielle sous l'effet d'un champ électrique 29	29
Figure 2-12.	Différentes géométries d'émetteurs : (a) pyramide, (b) géométrie hémisphéroïdale, (c) pyramide affinée, (d) nanotube, (e) sphère suspendue représentant le cas idéal (figure adaptée de [139])..... 30	30
Figure 2-13.	Facteur d'amélioration de champ en fonction du rapport longueur sur rayon d'une protrusion avec les caractéristiques géométriques possibles d'un NTCMPs utilisant la relation donnée par Edgcombe [141] 32	32

Figure 2-14.	Mesure d'émission par effet de champ utilisant un écran de phosphore pour caractériser l'homogénéité d'émission.	35
Figure 2-15.	Simulation de la pénétration des lignes de champ dans le cas de : (a) NTCs alignés verticalement et espacés d'une fois leur longueur ; (b) NTCs pêle-mêle. (adapté de [162])	36
Figure 3-1.	Schéma du système de synthèse PECVD utilisant la première configuration (injection des gaz grâce à un anneau)	43
Figure 3-2.	Schéma de l'injection des gaz grâce à une « douche » dans le cas du montage numéro 2	45
Figure 3-3.	Schéma de la chambre d'ablation laser	47
Figure 3-4.	Clichés MEB montrant deux croissances PECVD obtenues sur des substrats catalysés avec (a) Co/Ni et (b) Fe (médaillon) vue transversale de la croissance obtenue sur l'échantillon catalysé avec du Fe	48
Figure 3-5.	Image par microscopie électronique à balayage d'un dépôt de 50,000 impulsions laser de fer à la surface d'un substrat de silicium	49
Figure 3-6.	Images MEB de croissances par PECVD réalisées avec (a) 1500, (b) 3000, (c) 6000 et (d) 9000 impulsions laser de fer.....	50
Figure 3-7.	Images MEB de croissances de NTCs réalisées avec des densités puissances plasma de (a) 0.65, (b) 0.99, (c) 1.33 et (d) 1.66 W/cm ²	52
Figure 3-8.	Analyse Raman des croissances de NTCs réalisées à 40, 60, 80 et 100 W respectivement.....	53
Figure 3-9.	Images MEB de synthèse de NTCMPs à des températures de (a) 500, (b) 600, (c) 650, (d) 700 et (e) 750 °C	55
Figure 3-10.	Analyse Raman des NTCs crûs à (a) 650 et (b) 700 °C	56
Figure 3-11.	Image par MEB d'une croissance de NTCMPs obtenue avec le réacteur PECVD utilisant le montage numéro 2.....	57
Figure 3-12.	Clichés obtenus par microscopie électronique à balayage de croissances PECVD réalisées à (a) 550, (b) 600, (c) 630, (d) 650 and (e) 700 °C. (f) évolution de la longueur des NTCMPs en fonction de la température de synthèse.....	58
Figure 3-13.	Graphique d'Arrhenius donnant le logarithme naturel du taux de croissance en fonction de 1000/T.	60

Figure 3-14.	Images par MEB de deux croissances de NTCMPs obtenues à (a) 0.44 et (b) 1.1 W/cm ² de puissance plasma correspondant à des différences de potentiel de 110 et 170 Volts respectivement.	61
Figure 3-15.	Clichés MEB de croissance de NTCMPs obtenue avec (a et b) le montage (1) et (c et d) le montage (2).....	62
Figure 3-16.	Clichés MET de NTCMPs couverts de feuillets de graphène. (a et b) images haute résolution MET d'un NTCMPs couvert de feuillets de graphène. (c) image MET de la structure d'un g-NTCMP avec, encerclé en rouge, la particule de catalyseur.	64
Figure 3-17.	Photographie d'un échantillon de NTCMPs crû sur du silicium	65
Figure 3-18.	Réflectance en fonction de la longueur d'onde pour un substrat de Si couvert d'une forêt dense de NTCs de 460 µm de long (Image reproduite de [203])..	65
Figure 3-19.	(a) Images par MET d'un amas de nanotubes de carbone multi paroi, (b) Image à haute résolution par MET montrant les parois d'un nanotube de carbone	66
Figure 4-1.	Montage expérimental de mesure d'émission par effet de champ.....	70
Figure 4-2.	Mesure d'EEC d'un échantillon de NTCMPs alignés verticalement (a) courbe J-E ; (b) courbe de Fowler-Nordheim.....	71
Figure 4-3.	Évolution de l'émission par effet de champ d'un échantillon en fonction du nombre de cycles auxquels il est soumis.....	72
Figure 4-4.	(a) Image par MEB des conséquences d'un arc électrique sur la surface de l'échantillon ; (b) Impact d'un arc électrique sur les mesures d'émission par effet de champ sur un échantillon de NTCMPs (médaillon) Zoom sur la région après arcage de la mesure 2	73
Figure 4-5.	Mesure d'émission par effet de champ d'un échantillon à différentes distances inter électrode	74
Figure 4-6.	Mesure d'émission par effet de champ réalisée à différentes pressions	75
Figure 4-7.	Évolution du rapport I_d/I_g en fonction de la température utilisée pour la synthèse des NTCMPs	77
Figure 4-8.	Courbe de Fowler-Nordheim d'un échantillon de NTCMPs représentant les trois régimes d'émission. Les droites rouges représentent l'ajustement linéaire obtenu pour les zones II et III.....	79

Figure 4-9.	Structure de bande d'un dispositif Si/Al _x O _y /NTCs sous différents champs appliqués. (a) sans tension appliquée ; (b) avec tension appliquée où $0 < qV_{\text{appliquée}} < \Phi_0$; (c) avec tension appliquée où $\Phi_0 < qV_{\text{appliquée}}$ 80
Figure 4-10.	Évolution du champ seuil et d'allumage en fonction du facteur d'amélioration de champ pour un matériau avec une fonction de travail de 4.8 eV. (médaillon) Zoom sur la partie à bas champ électrique. 82
Figure 4-11.	Mesure d'émission par effet de champ pour différentes longueurs de NTCMPs 83
Figure 5-1.	Schéma explicatif de la gravure par KOH d'un substrat de silicium (100) 86
Figure 5-2.	Image MEB de traitements au KOH réalisés pendant (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 5 min, (d) 7 min, (e) 10 min, (f) 30 min et (g) 45 min..... 87
Figure 5-3.	Hauteur des pyramides à la surface du substrat de silicium pour différents temps de traitement 88
Figure 5-4.	Schéma montrant l'évolution du rapport d'aspect (RA) des pyramides en fonction du polissage 89
Figure 5-5.	Images MEB de la surface d'échantillons de Si après traitement au KOH (a) sans polissage ; (b) après un polissage de 10 secondes/100 N et après un polissage de 10 secondes/150 N 89
Figure 5-6.	Image MEB d'une croissance de NTCMPs obtenue sur substrat de Si texturé. 90
Figure 5-7.	Comparaison des courbes J-E obtenues pour les g-NTCMPs d'une longueur de 4.36 μm (courbe en carrés noirs) et pour une structuration hiérarchique de g-NTCMPs sur substrat de Si texturé (courbe avec ronds rouges) 91
Figure 5-8.	Schéma de dépôt de nanoparticules métalliques par ablation laser pulsé 92
Figure 5-9.	(b) Images TEM d'un amas de g-NTCMPs avec un zoom sur leur sommet (a) et leur base (c) 93
Figure 5-10.	Image TEM de la partie supérieure d'un NTCMP sur lequel ont été déposées 100 impulsions laser d'Ag 94
Figure 5-11.	(a) Courbes J-E de g-NTCMPs décorés avec $N_{\text{IL}} = 0, 15, 30, 50, 100$ d'Ag ; (b) Évolution du champ nécessaire pour atteindre $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $1 \text{mA}/\text{cm}^2$ en fonction de la décoration par des NPs d'Ag 95
Figure 5-12.	(a) courbes F-N de g-NTCMPs décorés avec $N_{\text{IL}} = 0, 15, 30, 50, 100$ d'Ag ; (b) Évolution de β à bas (β_{BC}) et haut champ (β_{HC}) en fonction de la décoration par des NPs d'Ag 96

Figure 5-13.	(a) Courbes J-E de g-NTCMPs décorés avec $N_{IL} = 0, 15, 30, 50, 100$ de Cu ; (b) Évolution du champ nécessaire pour atteindre $0.1 \mu A/cm^2$ et $1 mA/cm^2$ en fonction de la décoration par des NPs de Cu.....	97
Figure 5-14.	(a) courbes F-N de g-NTCMPs décorés avec $N_{IL} = 0, 15, 30, 50, 100$ de Cu ; (b) Évolution de β à bas (β_{BC}) et haut champ (β_{HC}) en fonction de la décoration par des NPs de Cu.....	97
Figure 5-15.	Clichés MET de g-NTCMPs décorés avec (a) 15 ; (b) 30 ; (c) 50 et 100 N_{IL} d’Au	98
Figure 5-16.	Évolution du diamètre des NPs d’Au en fonction de N_{IL}	99

LISTE DES ÉQUATIONS

- (1) $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \dots\dots\dots 10$
- (2) $d = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{(n^2 + nm + m^2)} \dots\dots\dots 11$
- (3) $J_D = \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial t} \dots\dots\dots 20$
- (4) $J = A_G T^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) \dots\dots\dots 27$
- (5) $I = \frac{e}{h\nu} Q_E P_{laser} \dots\dots\dots 28$
- (6) $J = \frac{AE^2}{\Phi} \exp\left(\frac{-B\Phi^{\frac{3}{2}}}{E}\right) \dots\dots\dots 29$
- (7) $J = \frac{A(E\beta)^2}{\Phi} \exp\left(\frac{-B\Phi^{\frac{3}{2}}}{E\beta}\right) \dots\dots\dots 30$
- (8) $\beta = \frac{F}{E_{mac}} = \frac{Fd}{V} \dots\dots\dots 31$
- (9) $\ln\left(\frac{J}{E^2}\right) = \ln\left(\frac{A\beta^2}{\Phi}\right) + \left(-\frac{B\Phi^{\frac{3}{2}}}{\beta}\right) \times \frac{1}{E} \dots\dots\dots 31$
- (10) $pen\text{te} = -\frac{B\Phi^{\frac{3}{2}}}{\beta} \dots\dots\dots 31$
- (11) $\beta = -\frac{B\Phi^{\frac{3}{2}}}{pen\text{te}} \dots\dots\dots 31$
- (12) $\gamma \propto \frac{l}{r} \dots\dots\dots 32$
- (13) $\beta = 1.2 \times \left(\frac{l}{r} + 2.15\right)^{0.9} \dots\dots\dots 32$
- (14) $L = \alpha \cdot t_0 \dots\dots\dots 59$
- (15) $\alpha = \alpha_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots 59$

LISTE DES ABRÉVIATIONS

CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>
DC	<i>Direct current</i>
EEC	Émission par effet de champ
FED	<i>Field emission display</i>
FG	Feuillet de graphène
g-NTCMPs	Nanotube de carbone multi paroi avec sous structure de graphène
g-NTCMPs-NPs	Nanotubes de carbone multi paroi avec sous structure de graphène décorés par des nanoparticules
KPFM	<i>Kelvin probe force microscope</i>
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique à transmission
N _{IL}	Nombre d'impulsions Laser
NP	Nanoparticules
NTC	Nanotube de carbone
NTCMP	Nanotube de carbone multi paroi
NTCSP	Nanotube de carbone simple paroi
PECVD	<i>Plasma enhanced chemical vapor deposition</i>
RA	Rapport d'aspect
RBM	<i>Radial breathing mode</i>
RF	Radio fréquence
RT	<i>Room temperature</i>
UPS	<i>Ultraviolet photoelectron spectroscopy</i>

1 INTRODUCTION

La découverte des électrons par F. Guthrie, non encore nommés, remonte à 1873 [1] lorsqu'il démontre qu'un métal chauffé peut perdre sa charge. Plus tard, les électrons seront identifiés et appelés ainsi par J. J. Thomson en 1897 [2]. Les premiers dispositifs d'émission d'électrons virent le jour à la fin des années 1800 avec le développement d'ampoule à incandescence. Malheureusement, la durée de vie de tels émetteurs est relativement courte et la consommation énergétique est importante. Par la suite, il a été mis en évidence que l'émission électronique pouvait également se faire sous l'influence d'un champ électrique. Ce type d'émission prendra le nom d'émission par effet de champ (EEC) ou d'émission à froid. Au début des années 1900, Lilienfeld s'intéressa de façon expérimentale, à la miniaturisation de sources rayons-X utilisant l'émission par effet de champ. Cependant, il faudra attendre le travail de Fowler et Nordheim en 1928 pour voir apparaître la première explication théorique reliant le courant émis au champ électrique appliqué à un matériau [3]. Par la suite, beaucoup de travaux ont été réalisés sur le sujet et il fut démontré, entre autres, que la géométrie des émetteurs joue un rôle primordial sur l'émission électronique par effet de champ. Cette découverte a ouvert la porte à de nouveaux défis technologiques et en 1970 des solutions industrielles ont vu le jour donnant lieu à des dispositifs de pointes Spindt (nommé d'après Charles A. Spindt). Cette technologie utilise des cônes de molybdène inclus dans une matrice d'oxyde comme sources émettrices et a permis de diminuer les champs nécessaires pour l'EEC. Cependant, cette géométrie a des limitations et il a été démontré qu'une géométrie tubulaire donne de meilleurs résultats [4,5]. Cette géométrie, vraisemblablement optimale, correspond exactement à la conformation des nanotubes de carbone (NTCs), ce qui en fait une forme idéale pour l'EEC.

Les NTCs, synthétisés la première fois par Endo en 1976 [6] et par la suite, caractérisés par Iijima en 1991 [7], constituent à l'heure actuelle le matériau regroupant les meilleures propriétés à la fois mécanique [8], thermique [9] et électronique [10,11]. Ces propriétés placent les NTCs parmi les matériaux les plus intéressants pour l'EEC. Toutes ces caractéristiques donnent aux NTCs une robustesse qui leur permet d'être utilisés de façon très avantageuse comme sources d'électron. Ils constituent donc le matériau de choix pour plusieurs applications, tels que le développement de sources d'électrons dans les écrans utilisant l'EEC (*field emission displays*) [12,13] et les sources de rayons X [14–16]. Les NTCs peuvent se décliner en deux grandes familles : (i) les nanotubes de carbone simple-paroi (NTCSPs) sont constitués d'une seule feuille de graphène enroulée sur elle-même formant un cylindre de diamètre nanométrique,

(ii) les nanotubes de carbone multi-parois (NTCMPs) qui consistent en un assemblage concentrique de nanotubes simple-paroi pouvant regrouper de deux à quelques dizaines de couches concentriques. Cette structure concentrique particulière leur confère une résistance à la dégradation thermique et chimique environ 10 fois supérieures à celle des nanotubes simple paroi [17] et un caractère électrique de type « métallique ». Plus particulièrement, c'est pour leur facteur de forme (longueur par rapport au diamètre) très important, leur conduction thermique et électronique que les NTCMPs sont les candidats de choix pour être utilisés comme émetteurs dans les dispositifs d'EEC.

Bien que les propriétés intrinsèques des NTCs soient très avantageuses et qu'un travail conséquent ait déjà été réalisé quant à leur intégration dans des dispositifs d'EEC, plusieurs aspects ont été pas ou peu étudiés. En effet, il est possible d'améliorer encore davantage les propriétés d'EEC des NTCMP en utilisant différentes approches et/ou stratégies d'assemblage ou de positionnement. La fonctionnalisation des NTCs, la mise en forme de dispositifs micro-fabriqués ou encore l'utilisation de matrices de NTCs sont autant de possibilités d'améliorations qui ont été testées. C'est dans cette optique que s'inscrit le travail réalisé dans le cadre de cette thèse.

1.1 Objectifs de la thèse

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse a pour objectifs de contrôler la synthèse des NTCMPs et de les intégrer en dispositifs d'EEC afin d'étudier et d'optimiser leurs propriétés d'EEC. Les trois objectifs spécifiques de ce travail sont :

1. Développer et optimiser un procédé de synthèse de NTCMPs alignés verticalement sur des substrats de silicium en utilisant la méthode CVD assisté par plasma (PECVD). Cette optimisation repose sur l'étude de l'effet des différents paramètres de synthèse-PECVD sur la qualité et les propriétés structurelles des NTCMPs.
2. Intégrer les NTCMPs synthétisés par PECVD dans des dispositifs d'émission électronique par effet de champ et étudier leurs propriétés d'EEC en fonction de leur longueur.
3. Étudier l'émission électronique à effet de champ de nouvelles structures hiérarchiques à base de NTCMPs. Pour ce faire, deux approches originales ont été étudiées, à savoir : (i) les émetteurs de NTCMPs synthétisés sur des micro-pyramides de silicium, et (ii) les pointes émettrices des NTCMPs ayant à leurs sommets des feuillets de graphène décorés par des nanoparticules d'or.

1.2 Méthodologie

Dans le but d'atteindre les objectifs de cette thèse (énumérés dans le paragraphe précédent), nous avons poursuivi une méthodologie qui s'articule autour des axes suivants :

1.2.1 Synthèse de nanotubes de carbone multi paroi

Pour réaliser ce projet, un réacteur PECVD a été mis en opération au sein du laboratoire. Cette technique de synthèse a été choisie pour sa capacité à synthétiser des NTCMPs alignés verticalement sur une multitude de substrats. Un protocole de synthèse a donc été développé dans lequel des substrats de silicium sont préparés avec un dépôt de couches minces métalliques de catalyseur. Une première couche mince d'aluminium déposée par pulvérisation cathodique, puis recuite, agit comme couche tampon permettant de limiter la diffusion de la couche de catalyseur (du fer) déposée de façon subséquente par ablation laser pulsé. Les substrats ainsi préparés sont ensuite placés dans le réacteur de synthèse PECVD où une décharge plasma RF (13,56 MHz) est entretenue pour décomposer les gaz précurseurs nécessaires à la croissance des NTCMPs. La quantité et le type de catalyseur, la température de synthèse et la densité de puissance-RF ont été étudiés pour déterminer leurs impacts sur les croissances de NTCMPs.

Les croissances de NTCMPs obtenues ont ensuite été caractérisées par microscope électronique à balayage (MEB), par microscope électronique en transmission (MET) et par spectroscopie Raman. La MEB a permis de déterminer l'alignement des NTCMPs par rapport au substrat ainsi que leur longueur. Elle a été utilisée systématiquement pour avoir un aperçu de la qualité des croissances. Des analyses plus poussées utilisant la MET ont permis de connaître la qualité cristalline des NTCMPs et de déterminer de façon précise le diamètre ainsi que le nombre de parois des NTCMPs. Les analyses par spectroscopie Raman ont été utilisées pour caractériser la cristallinité des NTCs et ainsi nous renseigner sur la qualité des croissances. Cette méthode permet également de différencier les NTCs simple des multi paroi.

1.2.2 Caractérisation des propriétés d'EEC des NTCMPs

Une fois la synthèse PECVD des NTCMPs maîtrisée, nous avons pu obtenir des substrats de silicium couverts de NTCMPs alignés verticalement formant ainsi des dispositifs directement utilisables pour des mesures d'EEC (voir Figure 1-1). Pour caractériser les propriétés d'EEC de nos échantillons, un système de mesure d'EEC a été développé au sein de notre laboratoire. Dans ce système, une plaque de cuivre servant de collecteur pour les électrons émis est placée

en vis-à-vis d'un support aluminium où est fixé l'échantillon. La plaque de cuivre est montée sur une plateforme de translation linéaire à haute précision (de $\pm 0,14 \mu\text{m}$) pour pouvoir contrôler la distance entre la plaque et la surface de l'échantillon. La plaque de collection et le support de l'échantillon sont reliés à un appareil de mesure permettant d'appliquer une différence de potentiel et de mesurer le courant émis. Les propriétés d'EEC d'un dispositif sont définies par le champ ($\text{V}/\mu\text{m}$) nécessaire à l'extraction des électrons et par la densité de courant (mA/cm^2) émise par l'échantillon en fonction d'un champ appliqué. La durée de vie des dispositifs représentée par la variation de la densité de courant émise en fonction du temps de mesure est également un paramètre important à caractériser. Les propriétés d'EEC de nos NTCMPs ont été systématiquement mesurées en fonction de leurs caractéristiques morphologiques.

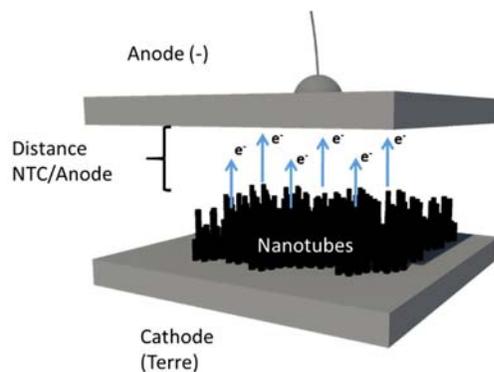


Figure 1-1. Schéma de principe d'un échantillon de NTCMPs soumis à une mesure d'EEC

1.2.3 Optimisation des propriétés d'EEC des dispositifs à base de NTCMPs

Une fois nos standards d'EEC établis avec les NTCMPs crus sur des substrats classiques de silicium, deux méthodes d'optimisation ont été mises en place pour permettre de diminuer le champ nécessaire à l'extraction des électrons et donc d'améliorer les propriétés d'EEC de nos dispositifs. La première a consisté à utiliser un traitement chimique des substrats de silicium pour changer leur morphologie de surface (en formant des micro-pyramides). Suite à ce traitement de texturisation pyramidale, les NTCMPs ont été crus sur ces substrats rendus irréguliers selon le protocole développé au point 1 et les propriétés d'EEC de ces nouvelles structures (Si texturé + NTCMPs) ont été mesurées. La seconde approche d'optimisation a consisté en la décoration des extrémités des NTCMPs par des nanoparticules d'or déposées par ablation laser pulsé. Ainsi, nous avons étudié en particulier l'effet de la taille des nanoparticules déposées ainsi que leur densité surfacique sur les propriétés d'EEC des NTCMPs. Une taille optimale des nanoparticules d'or a été identifiée et corrélée à une baisse de la fonction de travail de l'émetteur.

1.3 Plan de thèse

La rédaction de ce document a été réalisée sous forme d'une thèse par article. La structure de la thèse suit un format en deux sections. La première fait la synthèse de la démarche entreprise et des résultats obtenus. La deuxième partie comprend les articles scientifiques ayant résultés de ce travail.

Première section :

La première partie, faisant suite à l'introduction générale (chapitre 1), est composée des chapitres suivants :

La revue de la littérature (chapitre 2) donne un récapitulatif de la structure et des propriétés des NTCs ainsi qu'un descriptif des méthodes de synthèse. Chaque méthode est brièvement présentée et ses avantages et inconvénients confrontés. L'emphase est mise sur la technique PECVD. Dans cette partie, un rappel des principes de l'EEC est également fait et les propriétés des NTCs utilisés dans des dispositifs d'EEC sont détaillées.

Le chapitre 3 donne le détail du protocole de synthèse et des résultats de croissance de nos NTCMPs obtenus avec le réacteur mis au point dans notre laboratoire. L'étude de l'influence de la quantité de catalyseur déposé, de la pression dans le réacteur PECVD, de la densité de puissance-RF, de la température du substrat pendant la croissance y sont développées. Les résultats obtenus dans ce chapitre ont permis d'asseoir les bases permettant de mener à bien les étapes subséquentes de ce projet de thèse.

Le chapitre 4 présente le protocole de mesure des propriétés d'EEC des dispositifs à base de NTCMPs synthétisés par PECVD ainsi que les paramètres critiques pouvant influencer les mesures. Les résultats d'EEC obtenus en fonction de la longueur des NTCMPs y sont détaillés et ont donné lieu à un article publié dans la revue Carbon (Article A de la deuxième section).

Le chapitre 5 porte sur l'optimisation des propriétés d'EEC des dispositifs à base de NTCMPs. Ce chapitre est séparé en deux parties et présentent les deux approches de texturisation du Si et de décoration des NTCMPs par des nanoparticules d'Or afin d'améliorer les propriétés d'EEC. Les résultats de ces deux parties ont donné lieu aux articles B et C de la deuxième section.

Pour finir, en chapitre 6, une conclusion générale récapitule les résultats saillants des travaux réalisés dans le cadre de cette thèse. Dans ce chapitre sont également données les ouvertures rendues possibles par ce travail et des perspectives de travaux futurs envisageables.

Deuxième section :

La deuxième section présente les articles publiés.

Article A :

Gautier L-A, Le Borgne V and El Khakani M A 2016 Field emission properties of graphenated multi-wall carbon nanotubes grown by plasma enhanced chemical vapour deposition *Carbon* **98** 259–66

Article B :

Gautier L-A, Le Borgne V, Al Moussalami S and El Khakani M A 2014 Enhanced field electron emission properties of hierarchically structured MWCNT-based cold cathodes *Nanoscale Res. Lett.* **9** 55

Article C :

Gautier L-A, Le Borgne V, Delegan N, Pandiyan R and El Khakani M A 2015 Field electron emission enhancement of graphenated MWCNTs emitters following their decoration with Au nanoparticles by a pulsed laser ablation process *Nanotechnology* **26** 045706

1.4 Travaux connexes

Au cours de ma thèse, j'ai collaboré à certains travaux avec d'autres membres du groupe. Ces travaux ont porté sur la purification des NTCSPs et leur l'intégration dans des nanocomposites (thèse de doctorat R.D. Farahani) ou dans des dispositifs photovoltaïques (thèse de doctorat de V. Le Borgne), et ils ont donné lieu aux articles suivants, dont je suis co-auteur :

Farahani R D, Dalir H, Le Borgne V, Gautier L-A, El Khakani M A, Lévesque M and Therriault D 2012 Reinforcing epoxy nanocomposites with functionalized carbon nanotubes via biotin-streptavidin interactions *Compos. Sci. Technol.* **72** 1387–95

Farahani R D, Dalir H, Le Borgne V, Gautier L-A, El Khakani M A, Lévesque M and Therriault D 2012 Direct-write fabrication of freestanding nanocomposite strain sensors *Nanotechnology* **23** 085502

Le Borgne V, Gautier L-A, Castrucci P, Del Gobbo S, De Crescenzi M and El Khakani M a 2012 Enhanced UV photoresponse of KrF-laser-synthesized single-wall carbon nanotubes/n-silicon hybrid photovoltaic devices *Nanotechnology* **23** 215206

Le Borgne V, Gautier L-A and El Khakani M a. 2013 Figure of merit based maximization of the quantum efficiency of (single-wall-carbon-nanotubes/n-type silicon) hybrid photovoltaic devices *Appl. Phys. Lett.* **103** 1–6

2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

Avant de présenter en détail les résultats obtenus dans le cadre de cette recherche, quelques rappels sur les NTCs, leur méthode de synthèse et les principes fondamentaux de l'émission à effet de champ seront donnés. Nous verrons les méthodes de synthèse les plus utilisées pour la production des NTCMPs en comparant les avantages et les inconvénients de chacune. Nous nous attarderons en particulier sur la méthode de synthèse de dépôt en phase vapeur assistée par plasma (*Plasma Enhanced chemical vapor deposition* PECVD). Par la suite, les principes de fonctionnement de l'EEC ainsi que les paramètres influençant les propriétés d'un dispositif à EEC seront détaillés. Enfin, une revue de littérature comportant les caractéristiques des dispositifs d'EEC utilisant des NTCs sera présentée.

2.1 Les nanotubes de carbone : Structure et propriétés

Le carbone se décline en de nombreux allotropes aux propriétés très différentes : le carbone amorphe, le graphène, le graphite, les fullerènes et le diamant. Chaque forme a une structure particulière qui est dictée par l'arrangement cristallin des atomes de C.

2.1.1 Structure des nanotubes de carbone (généralités)

Alors que le carbone amorphe représente un état non ordonné du C ; dans le cas du graphène, les atomes de C sont arrangés les uns à côté des autres formant un plan, chaque atome étant relié à 3 autres atomes selon un angle de 120 degrés. Dans ce cas, les atomes de C sont liés entre eux par une possible double liaison grâce à un recouvrement de deux orbitales 2s créant une liaison σ et par la présence de deux liaisons π formées du recouvrement de deux orbitales p. C'est ce qu'on appelle une hybridation sp^2 du C. L'ensemble forme une maille hexagonale avec un paramètre de maille (a) valant 0.142 nm. Cette forme peut être considérée comme la base d'autres formes du C hybridées sp^2 .

Un NTCSP consiste en un feuillet de graphène enroulé sur lui-même (voir Figure 2-1 (a)). Un empilement concentrique de ces feuillets forme un NTCMP (voir Figure 2-1 (b)). Typiquement, le nombre de parois peut varier de 2 à plusieurs dizaines et la distance entre chaque plan de graphène est d'environ 0.34 nm (voir Figure 2-1(c)), comme dans un cristal de graphite.

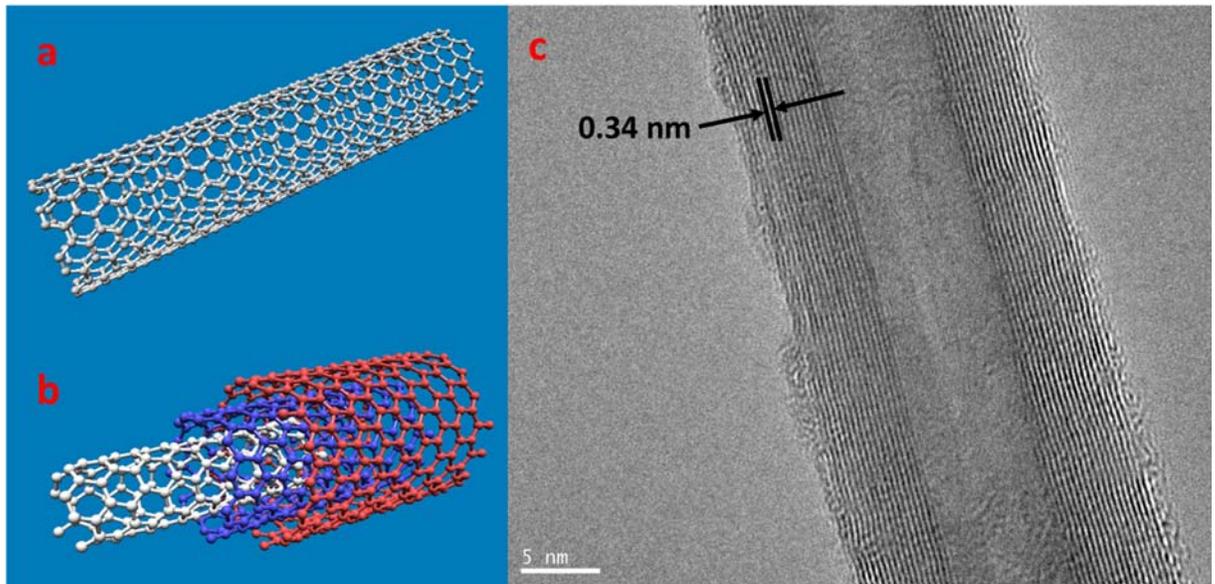


Figure 2-1. Représentation d'un tube simple paroi (a) et d'un tube multi paroi avec 3 parois (b). (c) Image d'un NTCMP réalisée par microscopie électronique à transmission avec la distance inter-plan représentée

2.1.2 Nanotubes simple paroi

L'orientation selon laquelle l'enroulement du feuillet de graphène se fait pour former un NTCSP a un impact direct sur les propriétés des nanotubes. La Figure 2-2 montre une feuille de graphène sur laquelle sont représentés les différents types d'enroulement possibles donnant lieu aux NTCs. L'angle d'enroulement définit la chiralité du tube et dicte ses propriétés électriques et mécaniques [18]. La façon dont la feuille est enroulée est représentée par les indices n et m pour former le vecteur chiral \vec{C}_h défini par l'équation (1)

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1)$$

La maille est ainsi définie par les vecteurs unités \vec{a}_1 et \vec{a}_2 (voir Figure 2-2).

Les indices n et m sont des entiers qui multiplient les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 et définissent le nombre d'unités dans chaque direction. Si $n = m$, le nanotube est appelé « *armchair* ». Lorsque l'indice m vaut 0, il est appelé « *zig-zag* ». Les autres configurations étant appelées « *chirales* » [19].

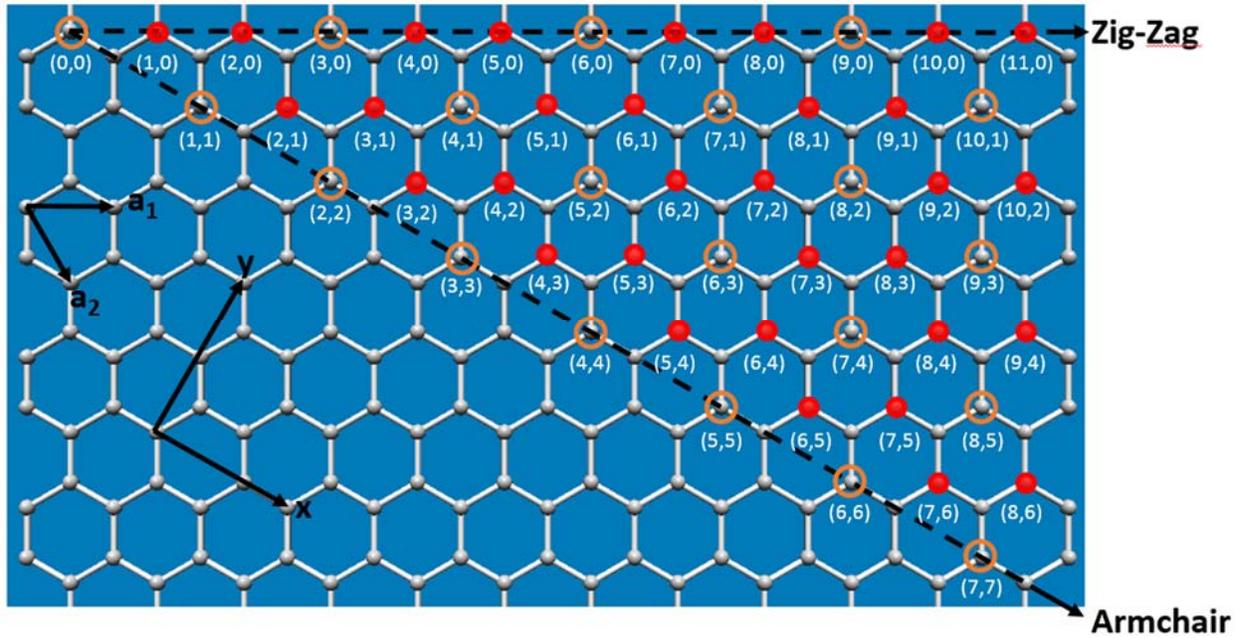


Figure 2-2. Représentation d'une feuille de graphène avec la carte des chiralités des NTCs, les vecteurs unités \vec{a}_1 et \vec{a}_2 (d'après [20]).

Tel que mentionné précédemment, les propriétés opto-électroniques d'un NTCSP dépendent de sa chiralité. Le diamètre d'un tube peut être calculé selon l'expression (2) suivante [21]:

$$d = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{(n^2 + nm + m^2)} \quad (2)$$

Avec $a = 0.246 \text{ nm}$ et d exprimé en (nm).

Parmi la multitude de chiralités possibles, le comportement électrique des NTCs permet de les classer en deux grandes familles : les nanotubes métalliques et les semi-conducteurs. Ces deux familles de NTCs se trouvent en proportion 1/3 et 2/3, respectivement. Seuls les NTCSPs *armchair* sont réellement métalliques. Les autres nanotubes faisant partie du tiers métallique ont une bande interdite de l'ordre de la centaine de meV qui peut être considérée négligeable, car pouvant être franchie spontanément par les électrons [22]. Théoriquement, un nanotube métallique peut supporter des densités de courant de l'ordre de $4 \times 10^9 \text{ A/cm}^2$ soit une densité de courant 1000 fois supérieure à celle que peut supporter le cuivre [23].

La différence entre les nanotubes métalliques et semi-conducteurs s'exprime aussi par la densité d'état électronique (DEE) dans le solide. Cette densité représente le nombre d'électrons disponible par niveau d'énergie. Une représentation schématique des densités d'états pour les

semi-conducteurs, semi-métaux et les métaux est donnée Figure 2-3. Dans le cas des semi-conducteurs, la densité d'états est nulle au voisinage de 0 eV. C'est à dire, qu'aucun électron ne peut se trouver sur ces niveaux d'énergie (voir Figure 2-3 (Semi-conducteur)). À l'inverse, pour les nanotubes métalliques, il existe un continuum et les électrons peuvent prendre n'importe quelle énergie (Figure 2-3 (Métal)). Le reste des nanotubes est considéré comme semi-métallique et a une densité d'états électroniques telle que représentée en Figure 2-3 (Semi-métal).

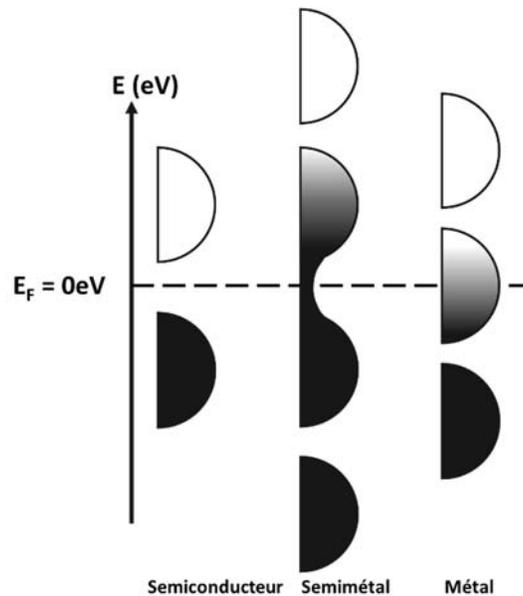


Figure 2-3. Remplissage des niveaux d'énergie pour trois matériaux différents. L'axe vertical représente l'énergie (en eV) et l'axe horizontal la densité d'état

2.1.3 Nanotubes de carbone multi paroi

Tel que décrit précédemment, les NTCMPs sont composés de plusieurs tubes enroulés de façon concentrique. Par exemple, un NTCMP peut être formé de quatre NTCSPs avec les chiralités suivantes : (5,5), (10,10), (15,15) et (20,20). Les propriétés électroniques d'un tel tube peuvent être prédites en utilisant celle de chacun des tubes le composant et en prenant en compte les interactions entre les tubes. En effet, la densité d'états d'un NTCMP peut être approximé en faisant la somme des densités d'états présentes dans chaque NTCSP qui le compose [24]. Le fait d'avoir plusieurs couches successives change les propriétés mécaniques, électriques et électroniques du matériau par rapport aux NTCSPs. D'un point de vue électronique, les NTCMPs sont considérés comme étant métalliques. À titre récapitulatif, le Tableau 2-1 suivant liste les propriétés des NTCMPs et les compare à celles des NTCSPs.

Propriétés mécaniques	
Module d'Young NTCMPs	~1-1.2 TPa
Module d'Young NTCSPs	~1TPa
Propriétés thermiques	
Conductivité thermique NTCMPs	>3000 W/mK
Conductivité thermique NTCSPs	1750-5800 W/mK
Propriétés électriques	
Résistivité des NTCMPs et NTCSPs	$10^{-6} \Omega.m$
Densité de courant maximum	$10^7-10^9 A/cm^2$
Propriétés électroniques	
Bande interdite des NTCSPs métalliques	0 eV
Bande interdite des NTCSPs semiconducteurs	0.4-0.7 eV
Bande interdite des NTCMPs	~0eV

Tableau 2-1. Tableau récapitulatif des propriétés des NTCs simple et multi parois

2.1.4 Autres formes de nanotubes de carbone et nanomatériaux

Outre les NTCs simples et multi-parois, il existe d'autres formes cristallines que peuvent prendre les NTCs et le carbone en général : les nanotubes dits en bambou [25], les fibres [26], les microtubes [27], les nanotubes hélicoïdaux [28], les nanotubes graphénés [29,30].

2.2 Application des nanotubes de carbone multi parois

Parmi les différentes structures citées précédemment, certaines présentent des dispositions pour des applications particulières. Le graphène n'est pas encore utilisé de façon industrielle, mais il offre de bonnes perspectives pour des applications en cours de développement. On le trouve comme additif dans des lubrifiants par exemple [31]. Certaines formes de NTCs ont mené à des applications diverses. On retrouve parmi ces applications le stockage d'énergie [32,33], l'utilisation comme renfort dans les matériaux composites [34] et également les dispositifs de génération électrique [35]. Par exemple, les NTCSPs sont utilisés dans la fabrication de dispositifs photovoltaïques [36] ou comme électrodes transparentes [37] à cause de leurs propriétés électroniques qui en font d'excellents conducteurs. Leur résistance mécanique fait qu'ils se retrouvent également comme renfort dans des matrices polymères [38]. Dans le cas des NTCMPs, bien que certaines applications soient similaires à celles des NTCSPs, comme pour renforcer des matrices polymères, leurs robustesses thermique et chimique ont mené à développer de nouvelles applications. On peut citer en particulier les applications utilisant des sources d'électrons à cathode froide telles que : les sources de rayon-X [14–16], les générateurs micro-ondes [39], les dispositifs d'affichage (écrans plats) [12,13] et les luminaires [40–42]. Dans le domaine des sources d'électrons, les applications sont nombreuses

et requièrent un matériau capable de rencontrer les critères exigeant suivants : la capacité d'émettre des électrons à bas champ (le plus bas étant le mieux), atteindre des densités de courant de l'ordre de l'A/cm² et avoir une bonne stabilité thermique et mécanique pour prévenir leur dégradation rapide. Tous ces critères peuvent être atteints par les NTCs et en particulier par les NTCMPs. En effet, la géométrie même des NTCMPs, définie par leur facteur de forme (longueur par rapport au diamètre), ainsi que leurs propriétés mécaniques, thermiques et électriques font de ces structures un candidat de choix pour l'émission électronique sous l'effet d'un champ électrique. Comparés à leurs homologues à paroi unique, ils montrent une durée de vie environ 10 fois supérieure et permettent donc d'avoir des dispositifs d'EEC avec une meilleure longévité [17].

2.3 Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone

Depuis leur découverte par Iijima au début des années 1990 dans de la suie produite par décharge d'arc électrique [7], les méthodes de synthèse des nanotubes de carbone ont été améliorées et permettent maintenant des synthèses sélectives. Parmi les méthodes de synthèse les plus répandues, on peut distinguer les trois catégories suivantes : la synthèse par décharge d'arc électrique, la synthèse par ablation laser pulsé (PLD *Pulsed Laser Deposition*) et la synthèse chimique en phase vapeur (CVD *Chemical Vapor Deposition*).

Ces méthodes ont été éprouvées et améliorées au fil des années et il est maintenant possible de contrôler le rendement, la qualité et même le type de structure produite [43–45]. Les méthodes de synthèse peuvent être déclinées en deux grandes familles : les synthèses en vrac et les synthèses sur substrat. Les synthèses en vrac, comme la synthèse par décharge d'arc électrique, produisent une grande quantité de poudre de NTCs tandis que les synthèses sur substrat permettent de produire des NTCs à des endroits prédéfinis dans des conditions déterminées par les besoins de l'application.

2.3.1 Synthèse par décharge électrique

La synthèse par décharge d'arc électrique permet de produire des NTCs en vrac à coût relativement faible. Cette méthode repose sur la sublimation d'une électrode de carbone à l'aide d'un fort courant électrique. Les paramètres généralement utilisés pour réaliser la croissance de NTCs sont les suivants : une pression de gaz inerte (tels l'Ar ou l'He) entre 50 et 600 Torr, une température de synthèse de l'ordre de 2000 à 3000 °C au niveau de la décharge et un courant appliqué de 100 A pour une tension de 20 V [46,47]. Lors de la synthèse, l'anode mobile, est

rapprochée de la cathode pour compenser la détérioration de celle-ci et garder une distance inter électrode constante (voir Figure 2-4). Le produit de la synthèse se dépose, pour la majeure partie sur les parois plus froide du réacteur et peut être collecté ultérieurement. En changeant les paramètres de synthèse, il est possible de favoriser la croissance d'une sorte de NTC par rapport à l'autre. En effet, l'utilisation d'électrodes en graphite pur donne principalement des NTCMPs (environ 2/3 en masse de la production) et le reste de sous-produits (C60, fibres, carbone graphite, etc). Lorsqu'une anode de graphite avec une âme en métal (typiquement un alliage contenant du Co, Ni, Fe, etc [48,49]) est utilisée, la croissance de NTCSPs est favorisée.

L'inconvénient majeur de cette méthode vient de la faible pureté du produit synthétisé qui peut nécessiter des étapes ultérieures de purification comme la filtration, les traitements chimiques et/ou la centrifugation. Il est à noter également que cette méthode ne donne que des NTCs en vrac, ce qui ne permet pas leur utilisation directe pour les dispositifs d'EEC.

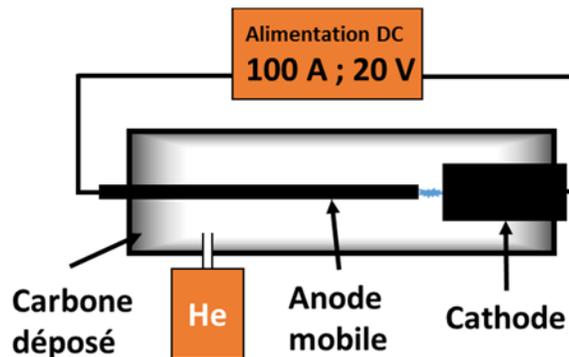


Figure 2-4. Schéma d'un réacteur de synthèse par décharge électrique (inspirée de [46]).

2.3.2 Synthèse par ablation laser pulsé

La synthèse de NTCs utilisant l'ablation par laser pulsé Nd :YAG d'une cible de carbone enrichie en catalyseur a été rapportée en 1995 par le groupe de recherche du docteur Smalley [50].

Dans cette méthode, un faisceau laser pulsé est focalisé sur une cible placée à l'intérieur d'un four (voir Figure 2-5). Le four est composé d'un tube généralement en quartz entouré de filaments chauffants. La synthèse se passe à haute température (~1200 °C), sous atmosphère inerte, généralement de l'hélium ou de l'argon à une pression d'environ 500 Torr.

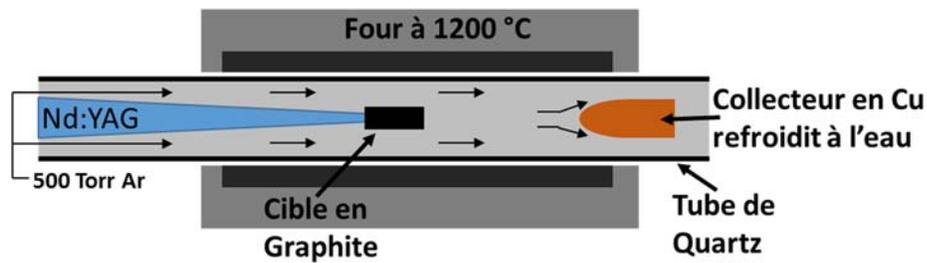


Figure 2-5. Schéma d'un réacteur de synthèse par ablation laser pulsé (inspiré de [50]).

La cible composée de carbone et d'un métal (Co, Ni, Fe etc.) servant de catalyseur à la réaction est ablatée par le laser et vaporisée. Le flux de gaz permet le transport des espèces qui viennent se condenser sur un collecteur refroidi. La croissance des NTCs se passe pendant le transport et la nucléation se fait sur les particules de métal en suspension. Outre la température et la pression au sein du four, l'intensité du laser servant à ablater la cible joue un rôle critique. Le type de laser est également important. Le développement réalisé pour cette technique de synthèse s'est fait à l'aide d'un laser Nd :YAG, mais d'autres types de laser ont également été utilisés avec succès. On peut citer par exemple, la synthèse des NTCSPs à l'aide d'un laser KrF, développé originalement par notre groupe [51].

Cette méthode a l'avantage de pouvoir produire de façon sélective des NTCs simple paroi et de donner un produit de très bonne qualité puisque des puretés supérieures à 70 % ont pu être obtenues [52]. Cependant, le produit final est composé de NTCs mélangés avec des résidus du catalyseur métallique. Des procédés de purification chimique de ces NTCs peuvent être nécessaires en fonction des applications visées. Les coûts d'installation et de production ainsi que la vitesse de production sont autant de freins à l'utilisation de cette méthode de façon industrielle. Tout comme dans le cas de la synthèse par décharge électrique, le produit brut de la synthèse est sous forme d'une poudre ou d'un agglomérat plus ou moins caoutchouteux formé par des enchevêtrements de liasses de NTCs.

2.3.3 Synthèse chimique en phase vapeur

La synthèse chimique en phase vapeur (CVD) est une technique largement utilisée dans la synthèse de matériaux à partir de précurseurs gazeux. Cette technique permet de faire croître des NTCs sur des substrats ayant été pré-catalysés. Le schéma Figure 2-6, montre les étapes nécessaires à la synthèse de NTCs par CVD.

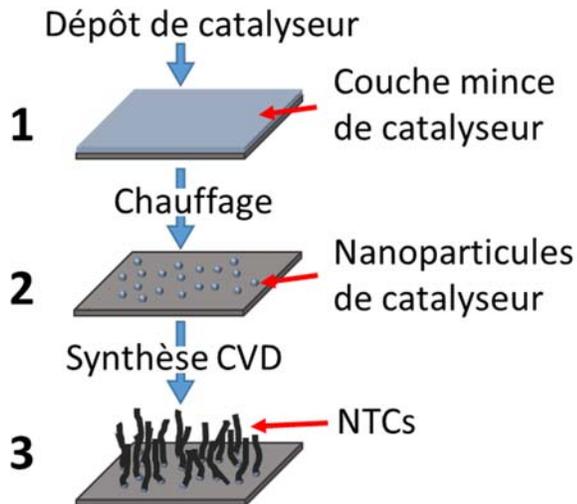


Figure 2-6. Schéma de procédé de la synthèse de NTCs par CVD : (1) dépôt de couche mince de catalyseur sur le substrat ; (2) chauffage permettant de craquer la couche mince de catalyseur ; (3) Synthèse de NTCs par CVD

La première étape consiste à déposer une couche mince de catalyseur métallique (souvent du Co [53], du Ni [54] ou du Fe [54]), par pulvérisation cathodique ou évaporation thermique, sur la surface du substrat. Le substrat est ensuite chauffé pour « craquer » la couche mince de catalyseur et obtenir ainsi des nanoparticules. Par la suite, la synthèse chimique en phase vapeur peut être initiée en injectant des hydrocarbures gazeux, dont les molécules sont décomposées thermiquement, servant de source de carbone pour la réaction. La présence du catalyseur métallique permet de diminuer la température de réaction requise à la formation des NTCs. Durant la synthèse, le carbone est absorbé à la surface de la nanoparticule de catalyseur. Lorsqu'une quantité suffisante de carbone est atteinte, il va se condenser pour former les NTCs. La synthèse se déroule à pression atmosphérique dans un tube chauffé à des températures qui sont typiquement de l'ordre de 700 à 900 °C. Pour la synthèse des NTCs différents gaz hydrocarbures peuvent être utilisés, mais les plus répandus sont l'acétylène (C_2H_2) [55], le méthane (CH_4) [56] et l'éthane (C_2H_6) [57] dilués dans un gaz porteur inerte, généralement de l'argon. Ce procédé permet de synthétiser des NTCs sur une multitude de substrats différents tels que le quartz [58], le silicium et l'oxyde de silicium [59], les métaux [60] tels que l'acier, le cuivre, le nickel, les fibres de carbone [61] etc. On peut noter également que dans le cas de croissances sur des substrats d'aciers, par exemple, le dépôt de catalyseur peut ne pas être obligatoire. En effet, la croissance peut se faire directement depuis les particules métalliques constituant le substrat. La simplicité du procédé CVD rend cette technique fort intéressante pour la synthèse de NTCs sur substrats [53,62–66].

La technique CVD permet de faire croître des NTCs pêle-mêle ou alignés verticalement. Il est possible de passer d'une croissance pêle-mêle à une croissance alignée verticalement en contrôlant la densité des NTCs qui doit être suffisamment importante pour que les tubes se tiennent entre eux grâce aux interactions de Van Der Waals [67]. Cette condition peut être atteinte spécifiquement en modifiant la couche de nanoparticules de catalyseur sur le substrat tel que démontré par Chiu et al. [68] et An et al. [69].

Toutefois, un inconvénient majeur de la CVD est la haute température nécessaire à la décomposition du gaz hydrocarbure, qui peut poser problème lorsque les substrats sont sensibles à la chaleur. Ceci est particulièrement vrai pour les substrats contenant des couches métalliques servant de contacts électriques pour les dispositifs d'EEC par exemple. Il a été démontré qu'il est néanmoins possible de synthétiser des NTCs sur des substrats à des températures aussi basses que ~ 450 °C [70–72]. Cependant, pour atteindre d'aussi basses températures de synthèse, il est nécessaire d'utiliser des techniques comme le préchauffage des hydrocarbures. Il est à noter qu'une température de synthèse relativement basse peut affecter la structure cristalline des NTCs. Une alternative forte intéressante pour la décomposition du gaz à des températures relativement basses repose sur l'utilisation d'un plasma, c'est la synthèse chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*).

2.3.4 Synthèse chimique en phase vapeur assistée par plasma

Lors de la synthèse par PECVD, une décharge plasma est créée dans l'enceinte du réacteur grâce à un générateur qui peut être à courant continu (DC), radio fréquence (RF) ou micro-onde. Dans sa forme la plus simple, le réacteur de synthèse comprend deux électrodes placées à quelques centimètres l'une de l'autre. Une électrode, qui supporte le substrat, est reliée à un système de chauffage qui permet de faire monter la température de l'échantillon entre 550 et 750 °C. Une pompe raccordée au système permet de vider la chambre à des pressions de l'ordre de la dizaine de milli Torr avant l'injection des gaz nécessaires à la synthèse (voir schéma de réacteur PECVD Figure 2-7). La pression de travail peut varier de quelques centaines de milli Torr à quelques Torr.

Les générateurs de puissance les plus utilisés pour créer les plasmas PECVD pour la croissance des NTCs sont les générateurs DC. Une multitude de travaux a déjà été réalisé sur la croissance de NTCs utilisant de telles sources plasma [73–82]. Dans les sources DC, une partie importante de l'énergie incidente, induite sous forme d'une différence de potentiel (ou polarisation) entre les électrodes, sert à accélérer les ions qui par collisions alimentent la

décharge plasma. Dans ce cas, les espèces fortement accélérées par les tensions appliquées, de l'ordre de 400 à 600 V, non seulement peuvent endommager les NTCs en cours de croissance, mais aussi les substrats par bombardement.

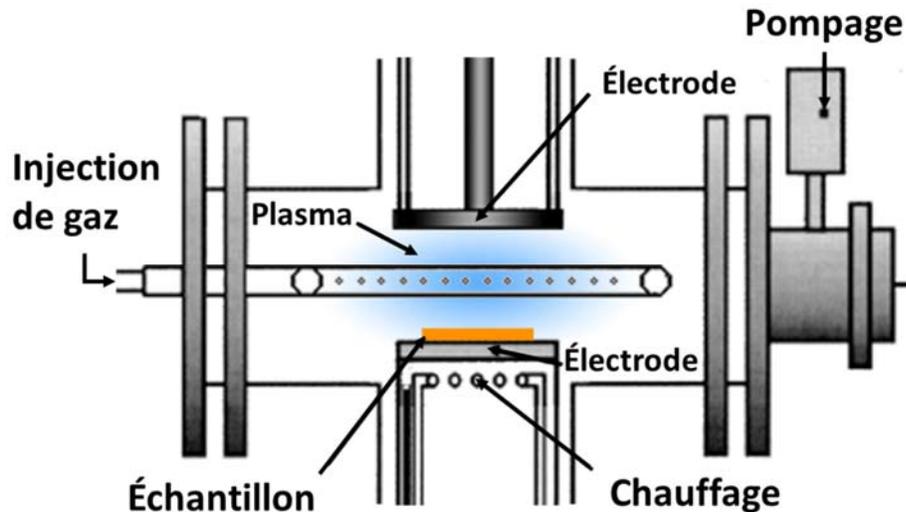


Figure 2-7. Schéma d'un réacteur PECVD

Un autre inconvénient des sources DC est que l'utilisation de substrats non conducteurs est également impossible, car l'accumulation de charge à la surface de celui-ci vient éteindre la décharge plasma en venant écranter le champ appliqué.

Pour pallier ces problèmes, il est possible d'utiliser des sources RF. Dans ce cas, une électrode est reliée à un générateur haute fréquence qui peut varier entre quelques kHz et 200 MHz. En général, les sources utilisées dans l'industrie et les laboratoires de recherche sont des sources à 13.56 MHz et ses harmoniques (27.12, 40.68, 54.24 MHz), car cette gamme de fréquences n'est pas utilisée en communication et permet d'éviter de créer des interférences. L'utilisation d'un générateur RF permet de créer des plasmas avec une plus grande densité d'espèce (10^{16} m^{-3}) [83]. En effet, le champ RF permet de garder les espèces chargées entre les électrodes. En général, le plasma est composé d'électrons libres et d'ions positifs, sauf cas particulier de plasma de gaz avec une affinité électronique élevée comme les plasmas d'oxygène ou d'halogènes où les ions peuvent être chargés négativement.

Un paramètre important à prendre en considération est la « température plasma » qui est directement reliée à la température des espèces présentes dans le plasma. On peut différencier les plasmas dits en équilibre thermique de ceux hors équilibre. Dans le premier cas, la température des électrons est équivalente à celle des ions. Dans le second cas, quand le plasma

est hors équilibre thermique, les électrons ont une plus haute température que les ions. En général, les particules dites 'lourdes' (ions, atomes, molécules) sont à des températures proches de la température ambiante alors que les électrons sont à des températures bien plus élevées. En effet, les électrons plus légers sont plus facilement accélérés par le champ appliqué et induisent des collisions qui permettent de maintenir le plasma et augmentent sa réactivité chimique. On peut donc caractériser ce dernier type de plasma avec la température et la densité électronique.

Un moyen de contrôler une décharge plasma, i.e. la garder stable et à basse température, est d'utiliser des gaz nobles (inertes) comme l'argon. Le champ électrique appliqué permet d'accélérer les molécules ionisées déjà présentes dans le gaz, résultant de l'interaction du gaz avec des rayons cosmiques. Les espèces chargées alors accélérées vont entrer en collision avec d'autres molécules et par effet d'avalanche permettre d'allumer le plasma. La perte de charges par recombinaison ou absorption sur les parois du réacteur permet de créer un équilibre avec l'ionisation et garder la décharge stable.

La génération de plasma RF se fait dans la plupart des cas en utilisant un système couplé capacitivement. Dans cette configuration deux électrodes planes sont placées l'une en face de l'autre et la puissance est couplée capacitivement au plasma (CCP). C'est-à-dire que le générateur interagit avec le plasma uniquement via le courant de déplacement défini par (3) [84]:

$$J_D = \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial t} \quad (3)$$

Avec ε_0 la permittivité du vide, E l'intensité du champ électrique et P la polarisation du milieu.

C'est cette caractéristique qui permet au réacteur RF en mode CCP de synthétiser des NTCs sur des substrats isolants.

La technique de synthèse PECVD, reprend essentiellement les mêmes étapes de procédé de synthèse CVD (schématisées en Figure 2-6). Le substrat est préparé en déposant une couche mince du métal servant de catalyseurs, généralement nickel, fer, cobalt ou molybdène. Le dépôt de catalyseur peut se faire en utilisant des solutions contenant des nanoparticules métalliques [85,86] ou par méthode physique comme l'ablation laser pulsé [87], l'évaporation thermique [88] ou la pulvérisation cathodique [89]. Dans les cas des dépôts par méthodes physiques, une étape de recuit est utilisée pour obtenir des nanoparticules discrètes après le dépôt de la couche de catalyseur [88]. La taille des NTCs dépend directement de la taille des nanoparticules présentes sur le substrat lors de la synthèse [88,90,91]. Le substrat catalysé est placé dans une chambre

où un vide primaire est réalisé. Un gaz neutre (N_2) ou réducteur (H_2) est injecté dans la chambre pour respectivement garder une atmosphère inerte ou réduire la surface des particules de catalyseur. Le substrat est alors chauffé à une température proche de la température de synthèse soit entre 600 et 750 °C. Il est également intéressant de noter qu'une couche d'oxyde (SiO_2 ou Al_2O_3 par exemple) entre 50 et 200 nm d'épaisseur, peut être utilisée pour limiter la diffusion du catalyseur à la surface et dans le substrat [92,93]. Par la suite, le plasma est allumé et le gaz précurseur servant de source de carbone est injecté dans le réacteur. Le plasma utilisé permet d'améliorer la synthèse de NTCs et plus particulièrement la décomposition des hydrocarbures précurseurs, ce qui permet des synthèses à des températures plus basses que celles utilisées dans les méthodes classiques. Les électrons à haute énergie (quelques eV) présents dans le plasma apportent l'énergie nécessaire à la réaction et permettent de garder une température de synthèse relativement basse de l'ordre de 550 à 750 °C. Hofmann *et al.* ont même démontré la possibilité de faire croître des NTCMPs à des températures aussi basses que 120 °C [77]. Malheureusement, les structures obtenues ne sont pas d'aussi bonne qualité, ni aussi longue que pour des synthèses faites à plus haute température (500 °C et plus) [77,94]. C'est cette basse température de réaction qui dans un premier temps, a attiré l'intérêt sur la synthèse par PECVD.

Au fil des années, les recherches ont permis de répondre à beaucoup de questions sur la croissance des NTCs par PECVD. Différentes recettes ont été testées et améliorées. Par exemple, au regard de la littérature les hydrocarbures précurseurs les plus répandus sont l'acétylène (C_2H_2) [95] et le méthane (CH_4) [96] souvent utilisés en combinaison avec un gaz réducteur tels que l'ammoniac (NH_3) [95] ou l'hydrogène (H_2) [96].

Pour comprendre le rôle du gaz réducteur lors de la synthèse, il faut s'intéresser au mécanisme de croissance des NTCs à partir des nanoparticules du catalyseur métallique. Lors de la synthèse, le gaz réducteur va jouer un rôle dans deux phénomènes différents. Dans un premier temps, sous l'effet de la montée en température, la couche mince de catalyseur va « craquer » et former des petits ilots qui donnent une forme énergétiquement plus stable à la couche [97,98]. La formation de ces ilots suit le mode Volmer-Weber et est due au fait que les atomes de catalyseur sont plus susceptibles de se lier entre eux qu'au substrat [99]. Suite à cela, le gaz réducteur va permettre de réduire l'oxydation du catalyseur et d'obtenir des particules avec un diamètre inférieur à celui obtenu lors d'un chauffage sous vide tel que démontré par Cantoro *et al.* [75]. Cependant, si un temps de traitement supérieur à 15 minutes est utilisé, les particules de catalyseurs vont finir par diffuser et s'agglomérer pour former des particules de diamètre plus important tel que démontré par Nessim *et al.* [100]. L'utilisation d'un gaz réducteur dans une étape de traitement présynthèse permet de favoriser la création de particules de catalyseur

métallique [101] et donc de contrôler le diamètre des NTCs lors de la croissance. En effet, la taille des NTCs synthétisés est directement reliée à la taille des particules sur lesquelles ils croissent [102]. De plus, la présence d'hydrogène aide à augmenter le temps de vie des nanoparticules de catalyseur [96,103] lors de la synthèse en limitant l'adsorption du C à leur surface tel qu'expliqué ci-après. Le rapport entre le gaz réducteur et le gaz servant de source carbonée est critique, tel que démontré par le groupe de Oda *et al* [96]. En ajoutant quelques pourcents d'H₂ (CH₄/H₂ – 27/3 sccm) dans la réaction, il est possible de tripler le temps de réaction (90 minutes au lieu de 30 min sans H₂) et donc d'obtenir des NTCs plus long. Cependant, si trop d'H₂ est injecté dans le réacteur (CH₄/H₂ – 9/21 sccm), la réaction s'arrête après seulement 10 minutes. Ce phénomène est directement relié au bombardement des nanoparticules de catalyseur par les radicaux hydrogène présent dans le plasma. Cette observation peut être expliquée en s'intéressant au mécanisme de croissance. Le processus de croissance des NTCs se base sur le mécanisme Vapeur-Liquide-Solide (VLS) introduit dans les années 1960 pour expliquer la croissance de protrusions de silicium et repris par la suite successivement par Baker en 1972 [104,105] et Saito en 1995 [106] pour expliquer la croissance de filaments carbonés et de NTCs en synthèse par décharge d'arc, respectivement. Dans ce modèle, le carbone venant de la décomposition par le plasma du gaz carboné injecté dans le réacteur se condense sur la nanoparticule de catalyseur métallique. La quantité de carbone qui va pouvoir s'adsorber à la surface de la particule dépend directement de la solubilité du carbone dans la particule métallique et de sa pression de vapeur saturante. Ces deux grandeurs sont dictées par le type de métal utilisé. Cette nanoparticule, sous l'action d'un chauffage suffisant, se trouve dans une phase semi-liquide [107,108]. Un alliage métal-carbone se créé alors jusqu'à saturation de la nanoparticule de catalyseur (Figure 2-8 (a)). Deux cas peuvent alors se produire lorsque du carbone continue de s'adsorber créant une sursaturation et un état instable. Dans un cas, le carbone est rejeté dans la phase gazeuse sous forme d'ion (Figure 2-8 (b)) [109,110]. Dans l'autre cas, le carbone présent en excès à la surface du catalyseur précipite et initie la croissance de NTCs (Figure 2-8 (c et d)). Lors de la croissance, il y a alors une compétition entre l'adsorption du carbone à la surface de la nanoparticule de catalyseur et la recombinaison des radicaux C avec les atomes d'H présents dans le plasma. Les cas (c) et (d) de la Figure 2-8 réfèrent aux deux types de croissances possibles des NTCs sur un substrat pré-catalysé, qui sont les croissances par la pointe (« tip-growth ») ou la base (« base-growth »), respectivement. Ces deux types de croissance réfèrent à l'emplacement de la nanoparticule de catalyseur lors de la formation des NTCs. Suite à l'adsorption du carbone à la surface de la nanoparticule de

catalyseur, deux scénarios peuvent se produire qui dépendent d'où se situe le site de nucléation par rapport à la nanoparticule.

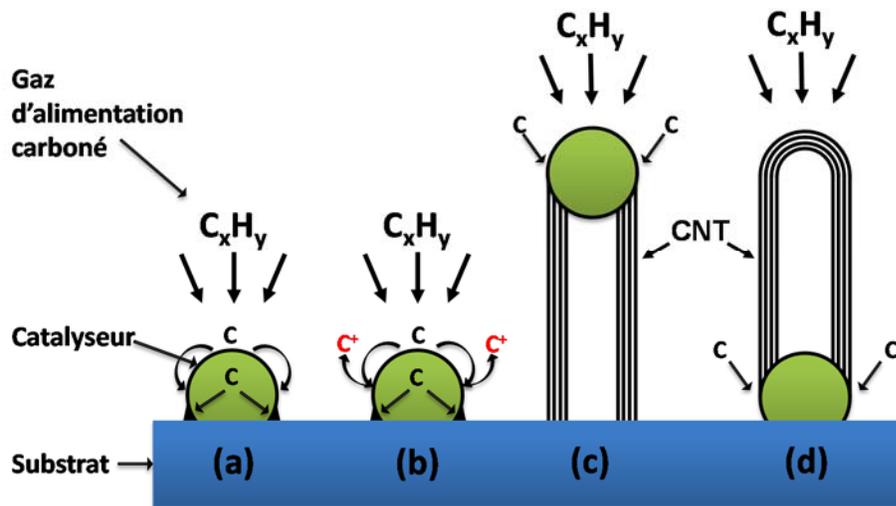


Figure 2-8. Mécanisme de croissance des NTCs : (a) adsorption du carbone à la surface de la nanoparticule de catalyseur; (b) Éventuelle désorption du carbone lorsqu'une sur saturation est atteinte; Précipitation et croissance d'un NTC en mode de croissance par la pointe (c) et la base (d)

Dans le premier cas (Figure 2-8 (c)), la nucléation se passe à l'interface entre la nanoparticule et le substrat. Ce phénomène a lieu lorsque le taux d'ablation du carbone, dû au bombardement par les espèces présentes dans le plasma, à l'interface nanoparticule/gaz est plus important que son taux d'adsorption. Le carbone se retrouvant préférentiellement à l'interface substrat/nanoparticule crée un gradient de concentration qui va déterminer le sens (depuis l'interface nanoparticule/gaz vers le substrat) de diffusion du carbone adsorbé de façon subséquente. Dans ce cas, le régime de croissance par la pointe est favorisé. Dans le second cas (Figure 2-8 (d)), l'apport en carbone est suffisant pour contrebalancer le taux d'ablation et une couche de carbone peut se créer à l'interface nanoparticule/gaz changeant ainsi le gradient de carbone et donc le sens (depuis l'interface substrat/nanoparticule vers le sommet de la nanoparticule) de diffusion du carbone. Dans ce cas de figure, c'est le régime de croissance par la base qui se produit [111]. La transition entre les deux modes de croissance se fait par contrôle de la cinétique de croissance préférentiellement à la combinaison substrat-catalyseur.

Lors de la réaction, si trop de carbone est adsorbé à la surface de la particule de catalyseur, les NTCs n'ont pas le temps de se former et une croûte de carbone amorphe se forme à la surface du substrat qui arrête la réaction. L'hydrogène aide à empêcher la formation de cette croûte de carbone amorphe, responsable de l'arrêt de la croissance. Cependant, il a été suggéré

par le groupe de Zhang *et al.* [103] que le rapport entre les radicaux C et H détermine le type de structure prise par le carbone (sp^2 versus sp^3) lors de la croissance. Une concentration trop importante en H_2 serait défavorable pour la formation de carbone sp^2 , qui est essentielle pour la formation des NTCs. Outre le rapport entre les espèces carbonées et l'hydrogène, la quantité de carbone présente et disponible à la réaction ne doit pas dépasser un certain seuil sous peine de favoriser le dépôt de carbone amorphe qui est détrimentaire à la synthèse de NTCs [112].

En 2004, Helveg *et al.* [113] ont montré, grâce à une technique de microscopie *in situ*, que la nucléation et la croissance des feuilles de graphène formant les parois des NTCs étaient engendrées par la formation, puis restructuration de la nanoparticule de catalyseur. Les arrêtes à la surface de la nanoparticule de catalyseur servent de site de nucléation, et la diffusion de surface permet d'alimenter la réaction. Les résultats obtenus dans le cadre de cette expérience sont en adéquation avec les différentes simulations des mécanismes de croissance utilisant la diffusion de surface [114–117]. Bien que les simulations réalisées ne prennent pas en compte tous les paramètres physiques, comme la présence d'un plasma lors de la synthèse, ces résultats aident à la compréhension des phénomènes de croissance.

Le choix du catalyseur est évidemment une étape critique pour la croissance des NTCs. Celui-ci doit présenter une bonne combinaison de température de fusion, de solubilité du carbone et de pression de vapeur saturante. À ce titre, les métaux les plus communément utilisés sont les métaux ferromagnétiques, qui forment des alliages à concentration relativement basse avec le carbone. Le tableau 2-2 récapitule ces propriétés pour les 3 métaux les plus utilisés comme catalyseur pour la croissance de NTCs, qui sont le fer, le cobalt et le nickel.

PROPRIÉTÉ	FER	COBALT	NICKEL
Température de fusion (°C)	1536	1495	1453
Pression de vapeur saturante (à 1216 °C) (Pa)	5.5×10^{-3}	4.7×10^{-3}	4×10^{-3}
Solubilité du carbone (% atm.)	20.2	13.9	10.7
Coefficient de diffusion du carbone (m^2/s)	1.5×10^{-11}	1×10^{-11}	2×10^{-11}

Tableau 2-2. Propriétés pertinentes pour la croissance des NTCs de 3 métaux

La température de fusion donnée dans ce tableau est indiquée pour le matériau sous forme volumique. Lors de la synthèse de NTCs, les particules de catalyseur sont de taille nanométrique, typiquement entre 1 et 10 nm [88,102,118,119], ce qui influence leur température de fusion

comme le montre la Figure 2-9 qui donne la température de fusion calculée en fonction de la taille des particules.

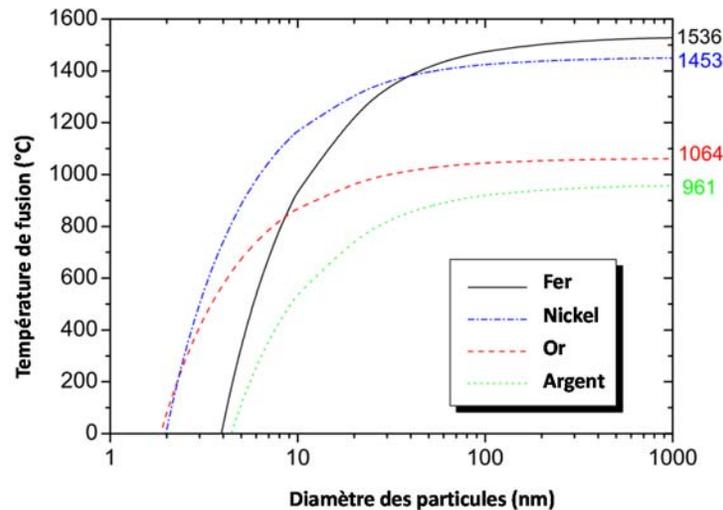


Figure 2-9. Température de fusion en fonction de la taille des nanoparticules pour différents métaux, adaptée de [120]

Comme on peut le voir sur la Figure 2-9, la température de fusion de particules de fer avec un diamètre inférieur à 10 nm passe en dessous de 1000 °C soit 536 °C de moins que pour le matériau volumique. On peut donc affirmer que les nanoparticules de catalyseur, lors de la synthèse de NTCs, sont toujours sous forme liquide ou semi-liquide.

Outre la taille des nanoparticules influençant le diamètre des NTCs, il a également été démontré que la densité de puissance plasma utilisée influence non seulement la morphologie, mais aussi l'alignement des NTCs à la surface d'un échantillon [121]. En effet, Delzeit *et al.* [112] ont démontré que dans leur système PECVD, les structures crûes sur des substrats de silicium catalysés avec du fer passaient de NTCMPs à des fibres de carbone lorsque la puissance dépassait 0.98 W/cm². L'influence de la puissance plasma sur l'alignement des structures a été mise en évidence dans le cas des fibres de carbone et des NTCs. Comme démontré par Merkulov *et al.* [122] les fibres crues à la surface d'un substrat prennent l'alignement des lignes de champs. Dans cette étude, l'alignement des fibres crues sur le substrat dépend de leur position par rapport à l'électrode. Au centre de l'électrode, où les lignes de champs sont perpendiculaires à la surface, les fibres croissent perpendiculairement au substrat. Lorsqu'on se rapproche des bords de l'électrode les lignes de champs ne sont plus perpendiculaires par rapport à la surface et les fibres croissent selon un angle allant jusque ~38° par rapport à la normale. Belle *et al.* [123] ont également confronté des croissances réalisées avec et sans plasma. Dans ce cas, les nanotubes

passaient d'une configuration enroulée avec une orientation aléatoire à une croissance alignée verticalement. Grâce aux lignes de champ créées par le plasma, il est donc possible d'avoir un contrôle sur l'orientation des structures.

Parallèlement à ces études, les chercheurs se sont intéressés à la possibilité de faire croître les NTCs sur des endroits spécifiques des substrats. Des techniques de micro fabrication utilisées dans l'industrie microélectronique ont été appliquées à la préparation d'échantillons utilisés pour la croissance des NTCs. On pourra citer les techniques suivantes : l'impression offset (de l'anglais offset printing) [124], la lithographie standard [125], la lithographie douce [126], dépôt en angle [127] et l'auto assemblage [128]. Grâce à ces techniques, il est possible de contrôler l'emplacement des dépôts de catalyseur sur les substrats et donc l'emplacement où les NTCs vont croître. Löffler *et al.* [129] ont également mis en évidence la possibilité de faire croître des NTCs alignés verticalement de façon individuelle en utilisant une méthode de lithographie. Cependant, au vu des images MEB présentées et bien que l'auteur emploie le terme de NTCs, il semblerait que les structures synthétisées soient plutôt des fibres.

Depuis environ 15 ans, la synthèse par PECVD a été éprouvée pour la croissance de NTCs. Cette méthode permet de faire croître sélectivement des NTCs simple et multi paroi ainsi que des fibres de carbone selon l'alignement souhaité et sur divers substrats. Le diamètre des structures peut être contrôlé par la taille des nanoparticules de catalyseur nécessaires à la croissance. Toutes ces caractéristiques de la croissance par PECVD rendent cette technique attractive pour la synthèse de NTCMPs en vue de leur utilisation dans des dispositifs d'émission par effet de champ.

2.4 Émission par effet de champ utilisant des nanotubes de carbone

Au début de cette section, quelques rappels seront faits sur les principes d'émission électronique. Les différentes techniques d'émission seront présentées et l'accent sera mis sur l'émission par effet de champ (EEC) et ses limites. Nous verrons quels sont les phénomènes influençant l'EEC et quelles sont les caractéristiques importantes qui font d'une structure un bon émetteur d'électrons. Nous verrons également les méthodes de caractérisations utilisées. Par la suite, nous appliquerons ces connaissances aux NTCs et plus particulièrement aux NTCMPs.

2.4.1 Principe de l'émission électronique

Dans des conditions normales i.e. sans stimuli extérieurs, un électron piégé au sein d'un matériau ne peut en sortir à cause de la barrière de potentielle de l'interface, que l'on peut représenter comme une marche abrupte d'énergie qui se propage à l'infini et qui est donc impossible à surmonter pour l'électron (Figure 2-10). La hauteur de la barrière de potentiel correspond à la fonction de travail du matériau Φ .

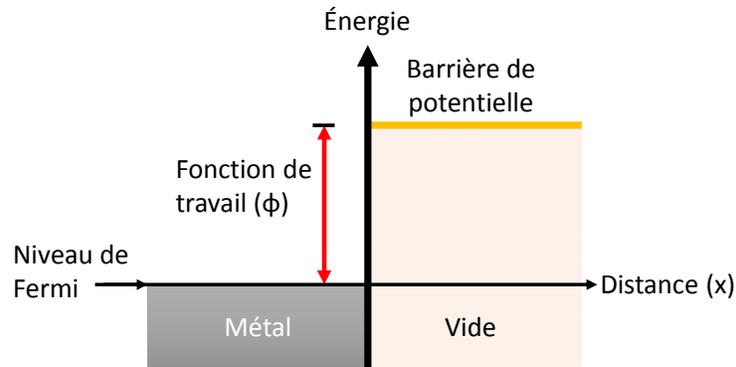


Figure 2-10. Schématisation de la barrière de potentielle entre un métal et le vide

Trois principales techniques permettent d'extraire des électrons d'une surface. Ces techniques sont : (i) l'émission thermoïonique, (ii) la photo émission et (iii) l'émission par effet de champ.

L'émission **thermoïonique** utilise le chauffage intense d'un matériau pour forcer l'extraction des électrons. Cette technique est utilisée depuis plus de 100 ans après sa démonstration par Richardson en 1901 [130]. La densité de courant extrait prend la forme mathématique suivante (4) [131]:

$$J = A_G T^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) \quad (4)$$

Avec

J la densité de courant d'émission (A/m^2),

T la température du métal (K),

Φ la fonction de travail (eV),

k la constante de Boltzmann valant 8.61×10^{-5} eV/K,

A_G une constante universelle, corrigée d'un facteur dépendant du matériau et valant environ $1.210^6 A/(m^2.K^2)$.

Les sources d'électrons thermoïoniques sont très utilisées dans l'industrie du fait de leur facilité de fabrication, de leur habileté à fonctionner dans des vides relativement élevés et de leur faible coût. Par exemple, on trouvait ces sources sur les microscopes électroniques à balayage qui utilisent une cathode en filament de tungstène. Les limitations de ces sources sont : la durée de vie peu satisfaisante, la non-uniformité de l'émission, la consommation énergétique importante et éventuellement le temps d'allumage.

La **photoémission** quant à elle, utilise des photons incidents avec une énergie équivalente ou supérieure à l'énergie de la fonction de travail du matériau irradié permettant ainsi d'extraire des électrons. La densité d'électron extraite est directement reliée à l'intensité photonique incidente selon (5) :

$$I = \frac{e}{h\nu} Q_E P_{laser} \quad (5)$$

Avec

I le courant d'émission (A),
 e la charge d'un électron (1.602×10^{-19} C),
 h la constante de Planck (6.626×10^{-34} m².kg/s),
 ν fréquence du faisceau (Hz),
 Q_E l'efficacité quantique (nombre électron émis divisé par le nombre de photons incidents),
 P_{laser} la puissance laser (W).

Dans ce cas, l'efficacité quantique serait proportionnelle à $(h\nu - \Phi)^2$, tel que proposé par Wooten et al. [132]. Étant donné que la densité de courant obtenue dépend directement de la longueur d'onde utilisée, il est difficile de donner une valeur de l'efficacité quantique maximum. Cependant, à titre d'exemple, une photocathode en cuivre donne une efficacité quantique basse de l'ordre de 10^{-5} à 266 nm [133]. Des macromolécules de polymère permettent d'obtenir des efficacités de l'ordre de 0.87 à une longueur d'onde de 364 nm [134]. Lorsque des NTCs sont utilisés comme émetteurs, l'efficacité quantique obtenue est du même ordre que celle du cuivre (10^{-5} à 266 nm également) mais augmente de 2 ordres de grandeur pour passer à 10^{-3} lorsqu'un faible champ électrique de 0.3 V/μm est appliqué [135].

L'émission **par effet de champ** a été expérimentalement démontrée par Fowler et Nordheim en 1928 [3]. Elle est définie comme l'émission d'électrons dans le vide, à partir d'une surface soumise à l'action d'un champ électrique intense. L'émission par effet de champ utilise un champ électrique, appliqué entre la surface émettrice et une anode. Les études préliminaires effectuées par Dyke et Dolan en 1953, donnent des champs appliqués de l'ordre de 10^3 à 10^4

$V/\mu\text{m}$ [136]. Le champ appliqué permet de courber la barrière de potentiel donnant la possibilité aux électrons de la traverser (Figure 2-11) par effet tunnel.

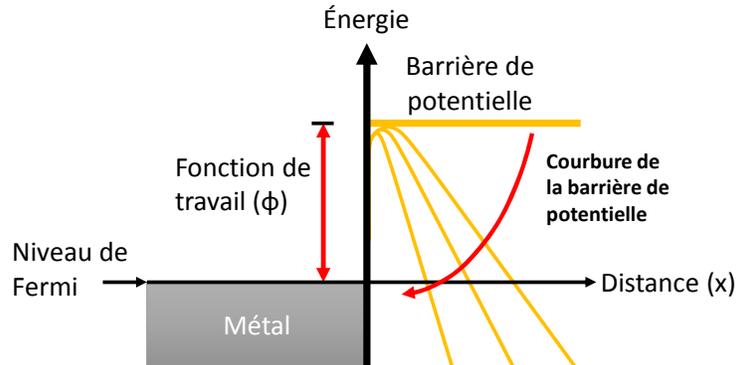


Figure 2-11. Schématisation de la courbure de la barrière de potentielle sous l'effet d'un champ électrique

Plus le champ appliqué est élevé et plus la barrière de potentielle sera courbée, facilitant ainsi l'extraction des électrons. La densité de courant extraite d'une surface plane est donnée par l'équation de Fowler-Nordheim suivante (6) :

$$J = \frac{AE^2}{\Phi} \exp\left(\frac{-B\Phi^{\frac{3}{2}}}{E}\right) \quad (6)$$

Avec

$$A = \frac{e^3}{8\pi h} = 1.56 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{eV} \cdot \text{V}^{-2}$$

$$B = \frac{8\pi\sqrt{2m}}{3he} = 6.83 \times 10^9 \text{ V} \cdot \text{eV}^{\frac{3}{2}} \cdot \text{m}^{-1}$$

e la charge élémentaire (C),

h la constante de Planck,

m la masse d'un e^- (kg),

E le champ appliqué (V/m),

Φ la fonction de travail du matériau (eV).

Dans le cas de surfaces planes de métal, le champ nécessaire à l'extraction d'électrons est de l'ordre de $10^4 \text{ V}/\mu\text{m}$ ce qui est excessivement élevé. En effet, travailler avec des tensions aussi élevées peut s'avérer problématique selon les applications puisque la tension de claquage de l'air se trouve aux alentours de $3.6 \text{ V}/\mu\text{m}$. Pour pallier ce problème, il est possible de changer la forme de la cathode émettrice pour diminuer le champ nécessaire à appliquer pour l'extraction des électrons.

2.4.2 Facteur d'amélioration du champ et rapport d'aspect

Dans un dispositif d'émission par effet de champ, il est possible d'améliorer l'extraction d'électrons en changeant la forme de l'émetteur. C'est cette approche qui fut utilisée lors du développement de la technologie de matrice de pointes Spindts en 1968 (nommée d'après son inventeur Charles A. Spindt) [137]. Cette technologie utilise des cônes de molybdène inclus dans une matrice d'oxyde de silicium comme sources émettrices. Cette géométrie permet d'augmenter la concentration de champ à la pointe de l'émetteur ce qui a pour conséquence de diminuer le champ électrique nécessaire à l'extraction des électrons. Suite à cette découverte, différentes géométries d'émetteurs, montrées en Figure 2-12 (a-d), ont pu être testées. Le cas de géométrie idéale, mais non physiquement possible est une sphère suspendue dans le vide et au même potentiel que le substrat (Figure 2-12 (e)). Ce dernier cas a été utilisé pour essayer de prédire le facteur d'amélioration de structure du type des NTCs [138]. Il est important de constater que la géométrie s'approchant le plus de la géométrie idéale est celle d'un NTCs. Ces structures sont donc clairement indiquées pour être utilisées comme émetteurs dans des dispositifs d'émission par effet de champ.

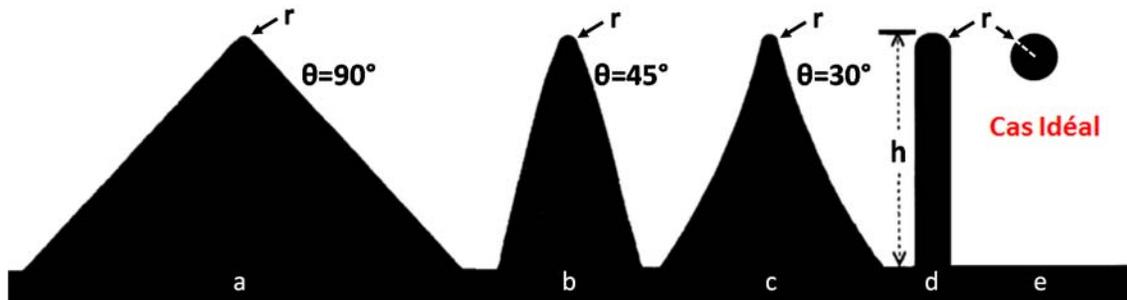


Figure 2-12. Différentes géométries d'émetteurs : (a) pyramide, (b) géométrie hémisphéroïdale, (c) pyramide affinée, (d) nanotube, (e) sphère suspendue représentant le cas idéal (figure adaptée de [139])

Lorsqu'on utilise des émetteurs pointus comme les pointes Spindt et les NTCs, la forme a un impact direct sur l'émission. En effet, le champ ressenti localement par la pointe est amplifié par un facteur β , qui est défini par l'équation (7) suivante :

$$J = \frac{A(E\beta)^2}{\Phi} \exp\left(\frac{-B\Phi^{\frac{3}{2}}}{E\beta}\right) \quad (7)$$

β est nommé le facteur d'amélioration du champ (FAC). Il est défini comme le rapport entre le champ microscopique local ressenti par la pointe de l'émetteur et le champ macroscopique appliqué [140] :

$$\beta = \frac{F}{E_{\text{mac}}} = \frac{Fd}{V} \quad (8)$$

avec

F le champ microscopique

E_{mac} le champ macroscopique défini par le rapport entre la tension appliquée V et la distance inter-électrode d

Bien que connaissant la valeur du champ macroscopique, il est difficile d'estimer la valeur du champ électrique local au niveau de la pointe de l'émetteur. Cependant, la valeur de β peut être mesurée expérimentalement en traçant un graphique dit de Fowler-Nordheim (F-N). En modifiant légèrement l'équation $J = F(E)$, on obtient l'équation suivante (9) :

$$\ln\left(\frac{J}{E^2}\right) = \ln\left(\frac{A\beta^2}{\Phi}\right) + \left(-\frac{B\Phi^{\frac{3}{2}}}{\beta}\right) \times \frac{1}{E} \quad (9)$$

La pente de la droite de l'équation (10) est donnée par (10) :

$$pente = -\frac{B\Phi^{\frac{3}{2}}}{\beta} \quad (10)$$

La pente ainsi extraite du graphique utilisant l'équation (9) et donnant $\ln\left(\frac{J}{E^2}\right)$ en fonction de $\frac{1}{E}$, permet d'extraire le coefficient d'amélioration de champ grâce à (11) :

$$\beta = -\frac{B\Phi^{\frac{3}{2}}}{pente} \quad (11)$$

Le facteur d'amélioration du champ pouvant être relié à la géométrie de l'émetteur, il est possible de le calculer en utilisant la longueur et le diamètre du dit émetteur. Cependant, il faut faire attention aux notations utilisées dans la littérature qui peuvent porter à confusion. Dans certains cas, le facteur d'amélioration de champ appelé ici β peut être confondu avec le facteur

géométrique de champ (γ) qui est le rapport entre la longueur (l) de l'émetteur et son rayon (r) et est défini comme suit (12) :

$$\gamma \propto \frac{l}{r} \quad (12)$$

Edgcombe *et al.* [141] ont modélisé et mesuré expérimentalement le facteur β correspondant à une protrusion cylindrique de carbone placée entre deux électrodes planes. L'équation qu'ils ont obtenue est la suivante (13):

$$\beta = 1.2 \times \left(\frac{l}{r} + 2.15 \right)^{0.9} \quad (13)$$

Ce cas de figure représente exactement le dispositif sur lequel se base le travail de cette thèse et devrait simuler de façon satisfaisante un nanotube à la surface d'un substrat. Connaissant la longueur d'un tube et son diamètre, il est possible de calculer le facteur d'amélioration de champ et de le comparer avec les valeurs expérimentales mesurées. Malgré les différentes simulations les prédictions de β , utilisant les calculs mathématiques sont souvent en dessous de ce qui est extrait expérimentalement des diagrammes de F-N.

En appliquant ce cas particulier aux NTCs, il est possible de déterminer une gamme de valeur de β en fonction de la longueur et du rayon des NTCs disponibles. Typiquement, des NTCMPs crus par PECVD peuvent avoir des rayons d'environ $0.008 \mu\text{m}$ pour des longueurs allant de $0.5 \mu\text{m}$ à $5 \mu\text{m}$, ce qui nous donne un rapport d'aspect l/r compris entre 62 et 620 environ. La Figure 2-13 montre l'évolution de β en fonction du rapport l/r .

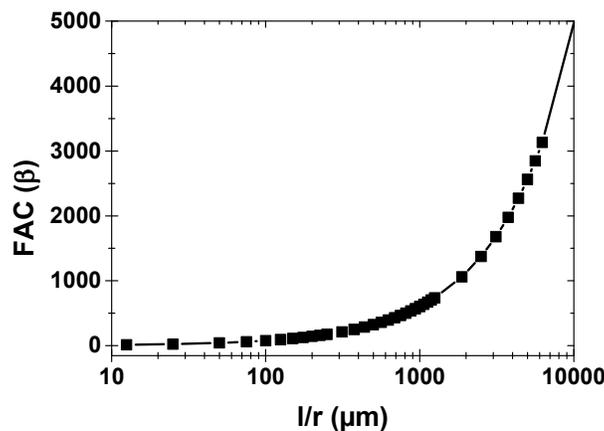


Figure 2-13. Facteur d'amélioration de champ en fonction du rapport longueur sur rayon d'une protrusion avec les caractéristiques géométriques possibles d'un NTCMPs utilisant la relation donnée par Edgcombe [141]

On y voit que des valeurs de β de l'ordre de 3000 peuvent être obtenues pour des rapports de $I/r \sim 600$. Cependant, lorsqu'on compare les valeurs de β calculées avec celles extrapolées des courbes de F-N, on constate une grande différence. En effet, les valeurs calculées tendent à être un ordre de grandeur inférieure à celles mesurées [142,143]. Pour expliquer cette différence significative, Chhowalla *et al.* [142] ont mis en avant la présence de liaisons $-C:H$ à la surface des émetteurs qui ont une affinité électronique différente de celle du graphène. Une jonction triple entre $-C:H$, NTCs et le vide est créée avec un important champ d'amélioration augmentant les propriétés d'émission.

Parmi les articles publiés dans la littérature les valeurs du facteur d'amélioration du champ rapportées vont de quelques centaines jusqu'à plusieurs milliers [140,144–147]. Cette large gamme de valeur se justifie par la pléthore d'émetteurs possibles. Lors de l'utilisation de NTCs comme émetteurs, l'état de surface, l'adsorption éventuelle de gaz à leur surface, la géométrie, etc, sont autant de paramètres qui peuvent influencer la valeur de β lorsque mesurée expérimentalement.

2.4.3 Émission par effet de champ des nanotubes de carbone

L'émission par effet de champ utilisant des NTCs comme émetteurs est étudiée depuis presque vingt ans [148,149]. Les premiers résultats d'émission furent obtenus par De Heer *et al.* [148] lorsqu'ils ont transféré et pressé des nanotubes de carbone d'un filtre d'alumine sur une surface métallique. D'autres essais ont été réalisés et des résultats similaires ont pu être obtenus en vaporisant des solutions contenant des NTCSPs ou NTCMPs sur un substrat chauffé [150]. Peu de temps après, Choi *et al.* [124] ont produit un système d'affichage scellé en utilisant des NTCSPs dispersés dans une matrice organique. Ces résultats très prometteurs ont permis de placer les nanotubes de carbone comme des candidats de choix dans le domaine des affichages à émission par effet de champ. L'utilisation d'une matrice organique comportant des NTCs a également posé des bases pour le futur développement des dispositifs d'émission par effet de champ. En effet, un prérequis important à l'utilisation de NTCs comme émetteurs dans des dispositifs microélectronique est la nécessité de les placer en des endroits bien précis sur un substrat préalablement préparé. Pour ce faire, il est possible de transférer les NTCs en les incluant dans des matrices ou de les faire croître directement sur un substrat sur lequel ont été gravés des motifs. Par exemple, Kim *et al.* [151] ont utilisé une poudre de NTCs ajoutée à un mélange de liant organique et inorganique qui donne une pâte pouvant être imprimée pour réaliser des triodes servant dans des dispositifs d'affichage. Il est également possible de

transférer les nanotubes chargés électriquement sur des emplacements particuliers par électrophorèse [152].

Dans les cas présentés ci-dessus, les nanotubes n'ont pas d'alignement et sont pêle-mêle sur le substrat. Cette configuration ne semble pas idéale pour l'homogénéité d'émission électronique. L'homogénéité d'émission peut être analysée en utilisant un écran phosphorescent comme anode pour collecter les électrons émis [153–155]. Lors de la mesure d'EEC, la présence de points lumineux plus intenses en certains endroits indique une émission plus prononcée comme le montre la Figure 2-14 obtenue avec nos échantillons, dans notre laboratoire. Plus le champ augmente et plus le nombre de sites d'émission augmente. Dans le cas idéal, tous les nanotubes à la surface de l'échantillon devraient émettre des électrons. Cependant, il arrive souvent qu'un champ nécessaire pour l'émission d'un nanotube soit trop important pour un autre et cause sa destruction. Ce phénomène se voit en temps réel lors des mesures d'émission utilisant un écran de phosphore. En effet, pendant la mesure, lorsque le champ augmente, certains points lumineux disparaissent et sont remplacés par d'autres points adjacents. Ces constats ont permis de poser les questions suivantes : pourquoi lors de l'émission par effet de champ d'un tapis de NTCs certains NTCs émettent plus que d'autres? Est-ce que l'EEC mesurée représente la globalité des NTCs à la surface de l'échantillon ou uniquement les plus efficaces?

Bonard *et al.* [156] ont essayé de répondre à ces questions en mesurant individuellement l'émission de nanotube parmi un tapis de nanotube pêle-mêle. Ainsi, en réalisant la mesure d'EEC à l'intérieur d'un microscope électronique à balayage, une pointe métallique a pu être placée à 2.65 μm de distance de la pointe de NTCMPs dépassant de la surface et a permis d'obtenir la mesure d'émission par effet de champ de nanotube individuel. Grâce à cette mesure, ils ont rapporté que lors de la mesure d'EEC d'un substrat couvert de NTCMPs pêle-mêle, seuls les NTCMPs qui dépassent le plus de la surface (protubérants), sont responsables de l'émission. Il a également été démontré que lors des mesures d'EEC, les nanotubes non alignés verticalement tendent à s'aligner, lorsqu'un champ est appliqué [157,158].

Par la suite, Bonard *et al.* [159] ont également mis en évidence que la densité d'émetteurs à la surface d'un échantillon avait une forte influence sur les propriétés d'EEC. Pour ce faire, ils ont réalisé plusieurs échantillons avec des densités de NTCs différentes à leur surface et ont mesuré leurs propriétés d'EEC. Les meilleurs résultats d'émission ont été obtenus pour l'échantillon ayant une densité moyenne aux alentours de 100 NTCs/ μm^2 , comparé aux faibles (0.1 à 1 NTCs/ μm^2) et hautes densités (>250 NTCs/ μm^2).

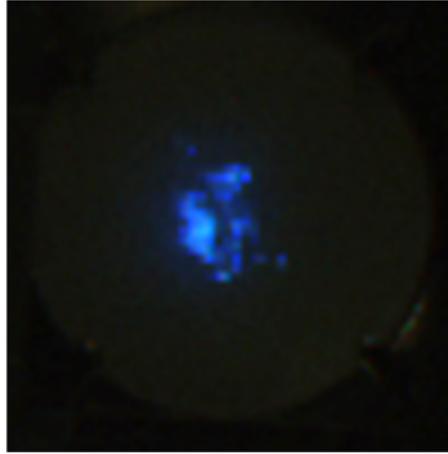


Figure 2-14. Mesure d'émission par effet de champ utilisant un écran de phosphore pour caractériser l'homogénéité d'émission.

Dans le cas d'une faible densité, l'émission est réduite à cause du nombre restreint d'émetteurs disponibles pour l'émission. Avec l'augmentation du nombre d'émetteurs à la surface de l'échantillon, de plus en plus de sites d'émission apparaissent et la densité de courant augmente. Cependant, si la densité d'émetteur dépasse une valeur critique, les propriétés d'émission se détériorent et à un champ donné, la densité de courant émise devient plus faible. Ce résultat peut être expliqué via le phénomène d'écrantage entre émetteurs qui peut avoir lieu lors des mesures d'EEC. La Figure 2-15 montre l'évolution des lignes de champ à la pointe d'émetteurs alignés verticalement et espacés d'environ une fois et demie leur longueur. La Figure 2-15 (a) montre les lignes de champs concentrées à la pointe d'un émetteur seul, illustrant l'amélioration du champ électrique. Si d'autres émetteurs sont présents à proximité, le champ global sera influencé par les NTCs avoisinants, de telle sorte que les lignes de champ sont « nivelées » comme le montre la Figure 2-15 (b). Cet effet a été étudié sur des émetteurs ponctuels et sur des matrices d'émetteurs. Sato *et al.* [160] ont démontré que pour des piliers à base carrée de nanotubes de 30 μm de côté, la distance les séparant (63, 80 et 180 μm respectivement) n'avait qu'une légère influence sur la tension d'allumage qui passe de 480 à 420 V. Dans la même étude, ils ont démontré que la forme des matrices avait une forte influence sur les propriétés d'émission des échantillons. En comparant des piliers à base carrée avec des « montagnes » (piliers à base carrée avec un sommet irrégulier) de NTCs ils ont constaté que la tension d'allumage était diminuée de 200 V, de 420 à 220 V. L'influence de la forme des matrices de NTCs a aussi été étudiée par Silan *et al.* [161] qui ont mis en évidence la présence d'effet de bord. Dans leur étude, ils ont comparé des cylindres de NTCs pleins et creux avec des hexagones pleins et creux. Ils ont trouvé que plus une géométrie comporte d'arrêtes et plus la densité de courant extraite pour un même champ appliqué sera importante.

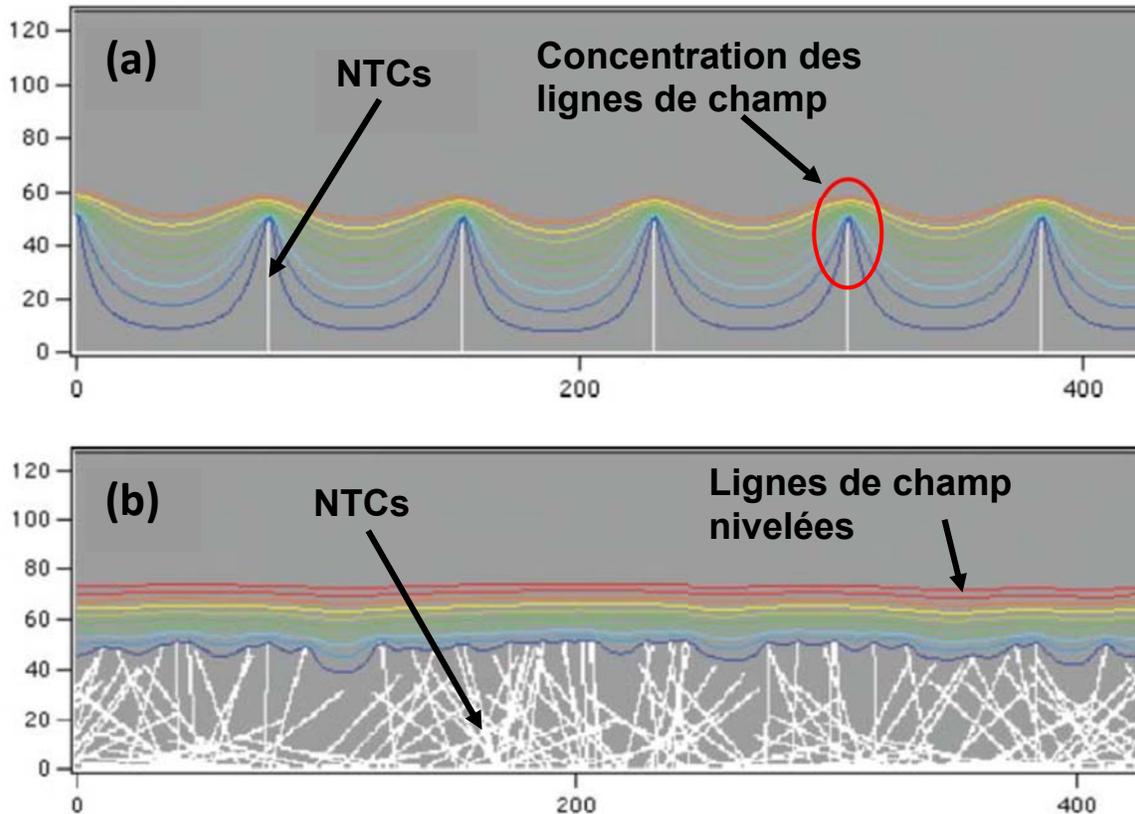


Figure 2-15. Simulation de la pénétration des lignes de champ dans le cas de : (a) NTCs alignés verticalement et espacés d'une fois leur longueur ; (b) NTCs pêle-mêle. (adapté de [162])

Un paramètre important à prendre en compte lors de l'utilisation d'un dispositif EEC est sa durée de vie. Elle est généralement mesurée en appliquant un champ électrique et en mesurant la stabilité de la densité de courant émise en fonction du temps. Une différence majeure est présente entre la durée de vie des NTCs simple et multi paroi. Très tôt, il a été rapporté que la durée de vie des NTCSPs était environ 10 fois inférieure à celle des NTCMPs [17]. Le fait de n'avoir qu'une seule paroi rend les NTCSPs très sensibles à la dégradation. Si cette paroi comporte des défauts, elle sera dans l'impossibilité de soutenir une forte densité de courant et sera détruite lors de l'émission. A contrario, les NTCMPs peuvent continuer à émettre même si certaines de leurs parois sont endommagées, voire détruites lors de l'émission. Dans le cas des NTCMPs, des temps de vie extrêmement longs ont pu être mesurés et atteignent 45,000 heures [163]. Cette prouesse a pu être réalisée, car la mesure a été faite sous des conditions d'ultra haut vide ($3 \cdot 10^{-7}$ Torr). Cependant, la dégradation des émetteurs peut avoir lieu sur des temps bien plus courts de l'ordre de l'heure tel que rapporté par Bonard *et al.* [164]. En effet, la pression à laquelle est opérée une mesure d'EEC est critique pour la durée de vie de l'échantillon.

Ils ont rapporté que la demi-vie d'un dispositif, correspondant au temps nécessaire avant que la densité de courant extraite diminue de 50%, était de 961, 210 et 9.2 heures pour des pressions de 10^{-9} , 10^{-7} et 10^{-2} mBar, respectivement. La densité de courant extraite des émetteurs est aussi critique pour la durée de vie des échantillons. Il a même été mis en évidence que les NTCs présentant des défauts ne pouvaient pas soutenir les mêmes densités de courant que leurs homologues sans défauts [165]. Dans le cas d'un NTC exempt de défaut, la densité de courant maximale est de l'ordre de 10^9 A/m². Cependant, il est très courant que les NTCs aient des défauts de cristallisation diminuant alors leur capacité à soutenir des hautes densités de courant. Durant l'émission, les nanotubes de carbone peuvent éventuellement être endommagés et ne plus être disponibles pour l'émission. Cela se traduit par une augmentation du champ électrique nécessaire pour continuer à extraire une densité de courant d'émission constante, tel que mis en évidence par Zhu *et al.* [166]. Dans cette étude, les auteurs ont montré que le champ nécessaire pour soutenir une densité de courant de 20 mA/cm² était constant pendant plus de 70 h alors qu'une augmentation de 3.5 V/μm était nécessaire pour soutenir une forte densité de courant de 0.5 A/cm² sur une période de 25 h. La densité de courant extrait des NTCs a un impact important sur leur durée de vie. Lorsqu'ils sont soumis à une extraction d'une forte densité de courant, la probabilité pour qu'un NTC se dégrade augmente. Lors de la mesure, le courant émis des émetteurs les fait chauffer de façon suffisamment intense qu'ils peuvent être détruits. Les NTCs se dégradent d'autant plus facilement qu'ils comportent des défauts à leur surface ou que de l'oxygène est présent dans l'enceinte où se passe l'émission [167]. Un autre phénomène influençant l'émission mis en évidence par Liang *et al.* [168], est la dépendance entre la taille des nanotubes et la densité de courant maximum possiblement viable. Il semblerait que plus le diamètre d'un NTC est important, plus la densité de courant maximum qu'il pourra soutenir sera faible. Cependant, cette différence reste petite, car la densité de courant extraite de nanotubes de 80 μm de long avec un diamètre de 60 nm à 80 nm est de 9.47×10^9 et 9.35×10^9 A/m², respectivement.

Comme nous l'avons vu précédemment, jouer sur la géométrie des émetteurs est une possibilité, mais il est également possible de changer les propriétés des émetteurs directement. Par exemple, la fonction de travail de NTCMPs peut être changée en utilisant un traitement par plasma sous différentes atmosphères [169,170]. En utilisant ces traitements, il est possible de faire varier leur fonction de travail de 4.3 à 5.1 eV.

Référence	année	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	Commentaire
[171]	2009		3			Forêt de NTCMPs
[172]	2010	1.4		4.4		NTCMPs en paquets cylindriques disposés en matrice
[173]	2010			2.9		Forêt de NTCMPs couches (dist. Inter-electrode = 150 µm)
				1.51		Forêt de NTCMPs couches (dist. Inter-electrode = 350 µm)
[174]	2012		0.66	0.9		Tapis de NTCMPs tissé haute densité
			0.33	0.48		Tapis de NTCMPs tissé basse densité
[175]	2013	11.93				Forêt de NTCMPs alignés verticalement
		8.84				Forêt de NTCMPs alignés verticalement après traitement H ₂
[176]	2013		0.93		1.56	Graphène multi couche
			1.19		1.82	Forêt de NTCMPs
[177]	2013		4.25			Forêt de NTCMPs alignés verticalement avec dépôt STO
			1.02			Forêt de NTCMPs alignés verticalement avec dépôt STO-PMMA
[178]	2014		1.55			Forêt de NTCMPs
[179]	2014	1.28-1.6				Forêt de NTCMPs sur tige de graphite
		1.15-1.44				Forêt de NTCMPs sur tige de graphite après recuit
[180]	2015		0.95		1.56	Forêt de NTCMPs alignés verticalement
			0.57		0.9	Forêt de NTCMPs alignés verticalement après traitement H ₂

Tableau 2-3. Tableau récapitulatif donnant un survol des valeurs publiées dans la littérature de champs électriques (V/µm) E₁, E₂, E₃ et E₄ nécessaires pour obtenir des densités de courant de 0.1 µA/cm², 10 µA/cm², 1 mA/cm² et 10 mA/cm² respectivement.

Une autre approche qui a permis d'augmenter de façon significative les propriétés d'émissions est le dépôt d'un revêtement avec une fonction de travail plus basse sur les NTCs. Par exemple, un dépôt par pulvérisation d'un film d'oxyde de strontium-baryum sur les NTCs permet de diminuer la fonction de travail jusqu'à 1.9 eV et faciliter ainsi l'EEC [181]. Cette approche semble bien fonctionner avec des oxydes IrO₂ [172], ZnO [182], mais également avec des métaux à basse fonction de travail comme le Ru [183].

Le Tableau 2-3 donne un récapitulatif des valeurs de champs électriques nécessaires pour l'extraction des électrons à partir de NTCs ou de graphène. Les densités de courant données comme référence à atteindre sont de 0.1 µA/cm², 10 µA/cm², 1 mA/cm² et 10 mA/cm². Les valeurs d'E₁, E₂, E₃ et E₄ correspondent aux champs électriques requis pour extraire ces 4 densités de

courant, respectivement. Dans le Tableau 2-3 sont données les valeurs références de NTCMPs en forêt dense et les valeurs obtenues avec des NTCMPs ayant subits différents traitements tels que des traitements par plasma, des dépôts de matériaux, etc.

2.5 Conclusion

Pour conclure ce chapitre, nous pouvons affirmer que les NTCs comportent des caractéristiques très attrayantes pour être utilisés comme émetteurs dans des dispositifs d'émission par effet de champ. Les NTCMPs sont encore plus indiqués que les NTCSPs grâce à leur structure qui leur procure une plus longue durée de vie en EEC.

L'état de l'art que nous avons dressé sur les méthodes de synthèse nous permet de comprendre et justifier le choix de la PECVD comme technique de synthèse. Les études sur lesquelles nous avons basé ce chapitre nous ont donné un bon point de départ pour l'optimisation des paramètres de dépôt réalisée au court de cette thèse.

Les principes élémentaires de fonctionnement de l'émission par effet de champ ont été développés. Les caractéristiques importantes permettant de caractériser un dispositif d'EEC ont été définies et sont représentées par le champ d'allumage et seuil et la densité de courant possiblement extraite. Les résultats présentés au long de cette partie, mettent en avant les paramètres critiques des émetteurs qui influencent l'émission, tels que leur géométrie au même titre que celle des matrices d'émetteurs, leur taille, leur alignement, leur densité, etc. Ces paramètres sont critiques pour l'obtention de résultats compétitifs. Il est possible d'améliorer considérablement les propriétés d'émission d'un dispositif simplement en changeant sa forme générale. Nous verrons dans le chapitre 4 comment nous avons pu utiliser ces résultats pour améliorer les capacités d'EEC de nos dispositifs et soulignerons les gains obtenus.

3 SYNTHÈSE DE NANOTUBES DE CARBONE PAR DÉPÔT EN PHASE VAPEUR ASSISTÉ PAR PLASMA

3.1 Introduction

La PECVD est une méthode qui a été largement utilisée au cours des quinze dernières années pour la synthèse de NTCs. Basée sur le développement de la synthèse en phase vapeur, le couplage à un plasma permet de diminuer la température requise pour la dissociation des gaz et d'augmenter la densité d'espèces disponible à la réaction. Dans le cadre de cette thèse, un réacteur PECVD a donc été entièrement conçu à notre laboratoire et mis en opération. Nous avons ainsi expérimenté deux designs principaux pour optimiser la croissance de NTCMPs. Les résultats des croissances obtenues seront présentés pour chacun des deux designs d'injection de gaz, qui seront référés comme montage 1 et 2, respectivement.

Dans ce chapitre, notre réacteur PECVD sera présenté et les paramètres ayant une influence sur la synthèse des NTCs seront détaillés. Dans un premier temps, nous développerons les étapes de préparation des substrats utilisant des dépôts successifs par pulvérisation cathodique et par ablation laser pulsé. Nous verrons l'influence de la quantité de catalyseur déposée sur les croissances de NTCs. Par la suite, les résultats de l'influence de la densité de puissance plasma et de la température de synthèse sur la qualité des croissances de NTCs seront présentés. Dans chacune des étapes, nous présenterons en détail les choix expliquant l'utilisation des méthodes de préparations utilisées et les résultats obtenus.

Lors d'un dépôt en phase vapeur, c'est la haute température qui permet de dissocier les molécules de gaz. Typiquement, les températures de synthèse se situent entre 800 et 900 °C. Cette gamme de température peut éventuellement poser des problèmes pour la réalisation de dispositifs utilisant des matériaux sensibles à la haute température. Par exemple, les substrats de silicium, souvent utilisé dans l'industrie microélectronique, vont réagir avec les métaux servant de contact électrique et créer des alliages avec des propriétés non nécessairement désirées. L'utilisation du plasma permet donc de diminuer la température de synthèse en dissociant les molécules gazeuses, typiquement du méthane ou de l'acétylène, grâce aux collisions induites par la présence d'un champ électrique. Les sources dites à courant direct (DC) et à courant radio-fréquence (RF) sont les plus souvent utilisées pour créer les plasmas dans les réacteurs PECVD. Les décharges DC utilisent des tensions très élevées de l'ordre du kV, induisant ainsi un bombardement ionique très fort qui peut endommager les NTCs en cours de croissance. C'est pour cette raison que les décharges de type RF sont plus intéressantes. Nous avons donc utilisé

une source plasma RF à 13.56 MHz qui permet d'allumer un plasma avec des tensions de l'ordre de la dizaine de volts, bien inférieures aux décharges DC. Il est à noter également que les sources plasma RF permettent d'obtenir des densités d'espèces au sein du plasma plus élevées.

Comme démontré dans le chapitre 2, la croissance par PECVD est une méthode adaptée pour la synthèse des NTCMPs mais qui s'avère être un procédé complexe qui résultent d'ajustements de plusieurs paramètres interdépendants. Par exemple, la température de synthèse, la densité de puissance plasma, la pression au sein de la chambre, les flux de gaz, les types de gaz utilisés, le type de catalyseur, le substrat, etc. sont autant de paramètres qui peuvent s'influencer mutuellement et rendre difficile l'optimisation du procédé de synthèse. Néanmoins, en se fondant sur des travaux antérieurs, des « fenêtres » de travail ont été identifiées et ont permis de circonscrire des plages de certains paramètres.

3.2 Montages expérimentaux

Le réacteur PECVD utilisé pour réaliser les synthèses de nos NTCMPs se compose d'une chambre principale sur laquelle sont raccordés tous les éléments nécessaires à l'opération du système. Une pompe primaire permet de vider la chambre jusqu'à une pression de 60 mTorr avant d'injecter des gaz et de garder un débit constant durant la synthèse. Le contrôle de l'injection des gaz se fait grâce à des contrôleurs de flux électroniques opérés à l'aide d'un boîtier de contrôle. Les gaz utilisés sont l'argon, l'hydrogène et l'acétylène et peuvent être injectés à des débits de 0-500 sccm ; 0-50 sccm et 0-50 sccm, respectivement. Le mode d'injection des gaz dans l'enceinte ainsi que le système de chauffage ont été changés au court de la recherche et les deux versions de notre réacteur PECVD seront identifiées par les montages numéro 1 et 2, respectivement. L'intérieur de la chambre se compose de deux électrodes placées en vis-à-vis l'une de l'autre et ayant un diamètre de 4.5 et 3 pouces, pour les montages 1 et 2, respectivement. L'électrode inférieure est munie d'un élément chauffant relié à un contrôleur permettant de régler sa température entre la température ambiante (RT, 'Room Temperature') et 750 °C dans le cas du montage numéro 1 et seulement 700 °C dans le cas du montage numéro 2. C'est sur cette électrode que les échantillons sont placés avant de réaliser les synthèses de NTCMPs. L'électrode supérieure est reliée au générateur RF et peut être ajustée à une distance allant de 0.5 cm à 8 cm de l'électrode inférieure. La source de puissance RF permet de choisir la puissance incidente et peut être réglée entre 0 et 200 W.

3.2.1 Montage numéro 1

La première configuration du système employée pour la croissance de nos NTCMPs utilise un anneau d'injection de gaz qui se trouve entre des électrodes et dont le diamètre est plus large que celui des électrodes (voir Figure 3-1). Dans cette configuration, le flux des espèces gazeuses est dirigé entre les électrodes et vers les échantillons collés sur la surface de l'électrode inférieure.

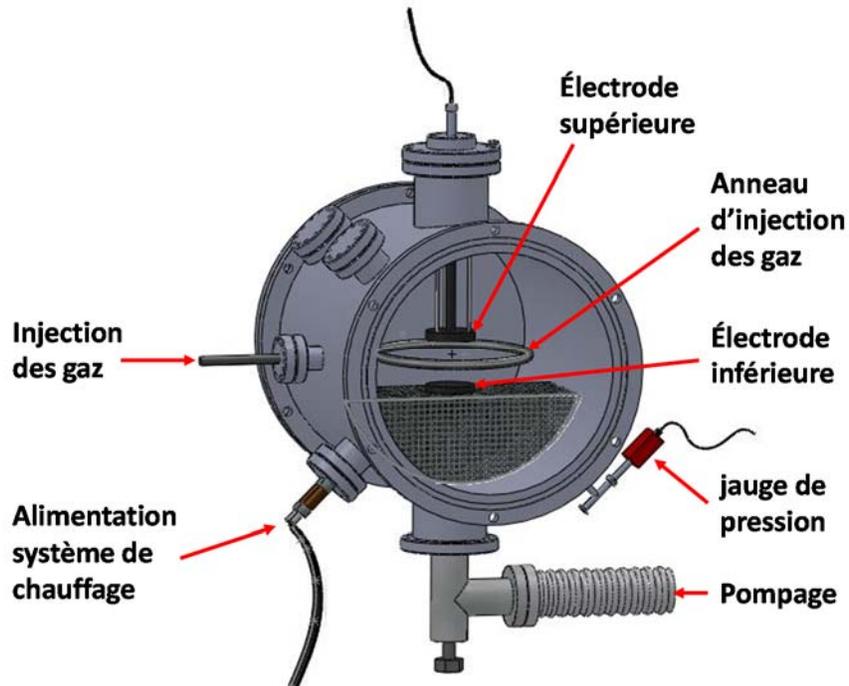


Figure 3-1. Schéma du système de synthèse PECVD utilisant la première configuration (injection des gaz grâce à un anneau)

Le réglage de la température au niveau des échantillons se fait à l'aide d'un élément chauffant (disque céramique Momentive) inclus à l'intérieur de l'électrode inférieure et qui permet d'obtenir des températures de synthèse allant jusqu'à 750 °C. Le transfert de chaleur se fait de l'élément chauffant à l'électrode en acier puis aux échantillons collés sur sa surface. La diffusion thermique cause un léger gradient de température entre le centre de l'électrode et l'extérieur. Pour remédier à ce problème, les échantillons sont placés en cercle, à équidistance du centre, ce qui permet d'avoir la même température pour tous les échantillons. Les conditions opératoires du montage numéro 1 sont données dans le tableau 3-1 ci-dessous.

Paramètre	Plage de valeurs
Température	RT – 750 °C
Injection des gaz	Anneau
Puissance	0 – 200 W
Pression	60 mTorr – atm
Débit Ar	0 – 500 sccm
Débit H ₂	0 – 50 sccm
Débit C ₂ H ₂	0 – 50 sccm
Distance inter électrode	0.5 – 8 cm

Tableau 3-1. Tableau récapitulatif des paramètres de synthèse utilisant le montage numéro 1

Cette configuration du système nous a permis de réaliser les premières croissances de NTCMPs. et de poser les bases de la croissance par PECVD au sein de notre laboratoire. Cependant, l'utilisation d'un anneau d'injection des gaz a révélé une certaine inhomogénéité lors des croissances. En effet, une différence en termes de croissance de NTCMPs existait entre les échantillons et parfois sur un même échantillon. En comparant deux croissances réalisées dans les mêmes conditions, il s'avérait que la taille et la morphologie des NTCs à la surface des échantillons pouvaient parfois être différentes.

3.2.2 Montage numéro 2

Dans le but de s'affranchir de ce problème d'inhomogénéité, il a été décidé de changer la façon d'injecter le gaz. Pour ce faire, nous avons utilisé une injection de type « douche » que l'on peut retrouver dans certains réacteurs commerciaux de la compagnie Aixtron. Ce deuxième montage a été utilisé pour la réalisation de la plupart des NTCs dont les résultats sont rapportés dans ce document. L'injection des gaz par l'électrode « douche » est présenté en Figure 3-2 ci-dessous. Dans cette configuration, l'injection des gaz est plus confinée entre les deux électrodes où a lieu la décharge et la croissance qui en résulte est plus reproductible. Dans ce montage, le système de chauffage a également été changé. À cause de l'atmosphère très réactive lors des croissances PECVD, l'élément utilisé dans le montage numéro 1 a été endommagé et a dû être remplacé pour une solution plus robuste. Un élément utilisant des fils de kanthal qui résistent aux atmosphères réactives a été installé en remplacement. Cependant, la température maximum atteignable par le système s'est vu être diminuée de 50 °C. La nouvelle gamme de températures accessibles varie de la température ambiante à 700 °C. Ce changement a permis de rendre le système de synthèse plus robuste et d'améliorer significativement l'homogénéité des croissances de NTCMPs sur les substrats.

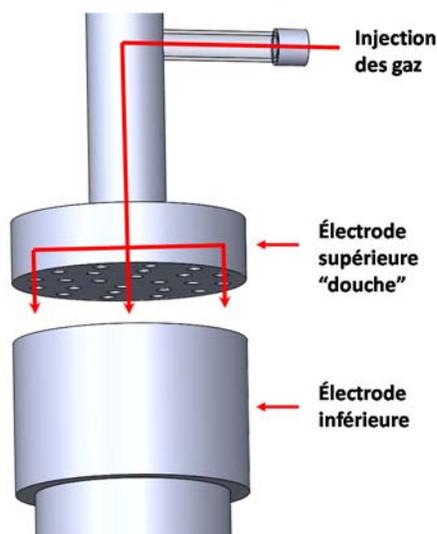


Figure 3-2. Schéma de l'injection des gaz grâce à une « douche » dans le cas du montage numéro 2

Comme pour le montage numéro 1, le Tableau 3-2 suivant récapitule les paramètres de dépôt possibles avec le montage numéro 2.

Paramètre	Plage de valeurs
Température	RT – 700 °C
Injection des gaz	Douche
Puissance	0 – 200 W
Pression	60 mTorr - atm
Flux Ar	0 – 500 sccm
Flux H ₂	0 – 50 sccm
Flux C ₂ H ₂	0 – 50 sccm
Distance inter électrode	0.5 – 8 cm

Tableau 3-2. Tableau récapitulatif des paramètres de synthèse utilisant le montage numéro 2

3.3 Synthèse de nanotubes de carbone multi paroi par dépôt en phase vapeur assisté par plasma

Dans le but d'orienter le développement du protocole de synthèse, les paramètres initiaux de synthèse ont été tirés de travaux publiés précédemment [86,184]. A priori, l'élaboration de dispositifs à effet de champ requiert des NTCMPs alignés verticalement dont on peut contrôler la longueur. La densité de NTCMPs à la surface de l'échantillon est également critique à cause de l'effet d'écrantage expliqué dans le chapitre précédent. Dans un premier temps, nous présenterons les études paramétriques qui ont permis d'optimiser les croissances dans notre

réacteur de synthèse. Par la suite, nous détaillerons les paramètres de synthèse utilisés qui ont permis d'obtenir les meilleures croissances de NTCMPs. Il est à noter que les premières études paramétriques montrées ci-après ont été réalisées avec le réacteur comportant le montage numéro 1 (anneau d'injection de gaz). Ces études préliminaires ont servi à déterminer les bornes en termes de quantité de catalyseur, de densité de puissance plasma et de température de synthèse. Après avoir changé la configuration d'injection de gaz (i.e. électrode « douche »), nous avons repris succinctement une étude de l'influence de la température, des rapports de gaz injectés et de la densité de puissance plasma. Les résultats obtenus dans le cadre de ces deux études (température et rapport de gaz) ont mené à l'article présenté au chapitre 4. L'étude de l'effet de la densité de puissance a quant à elle, permis d'obtenir des croissances de NTCMPs moins dense.

3.3.1 Préparation des substrats pour les synthèses des NTCMPs par PECVD

Les synthèses de NTCMPs ont été réalisées sur des plaquettes de silicium dopé (n) avec une face polie et une résistance de 0.001 – 0.005 Ohms.cm. Avant de réaliser la synthèse de NTCMPs, le substrat nécessite d'être préparé. Pour se faire, un dépôt d'aluminium de 20 nm d'épaisseur est réalisé par pulvérisation cathodique, puis soumis à une étape de recuit sous air pendant 30 min à 500 °C. Cette étape de recuit permet d'oxyder l'aluminium déposé sur le substrat pour obtenir une couche d' Al_xO_y . Cette couche d'oxyde joue le rôle de barrière pour empêcher la diffusion du catalyseur à la surface et dans le substrat [185–187]. Il est possible visuellement de constater l'oxydation de la couche d'aluminium qui passe d'une couche avec un aspect métallisé à une couche légèrement blanchâtre témoignant de la présence d'oxyde.

Par la suite, différents types de catalyseurs testés pour la synthèse de NTCMPs ont été déposés par ablation laser pulsé (*pulsed laser deposition* PLD) utilisant un laser Excimer KrF ($\lambda=248$ nm, 20 ns, 20 Hz). La cible de catalyseur est placée en vis-à-vis du porte-échantillon et le faisceau laser est focalisé à sa surface pour permettre l'ablation. Une lentille mobile située à l'extérieur de la chambre de dépôt permet de balayer la cible de catalyseur avec le faisceau afin de rendre le dépôt à la surface du substrat, plus homogène. Le porte échantillon est, quant à lui, installé sur un bras rotatif qui permet de garder le substrat en rotation vis-à-vis de la cible. Ceci permet également d'améliorer l'homogénéité du dépôt sur le substrat. La Figure 3-3 montre le schéma de la chambre d'ablation laser.

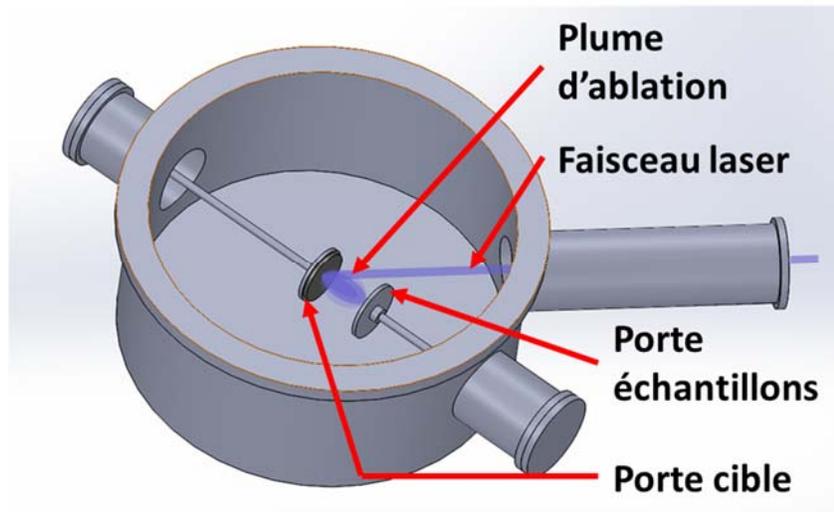


Figure 3-3. Schéma de la chambre d'ablation laser

L'ablation laser pulsé présente de nombreux avantages pour le dépôt de couches minces et de nanoparticules. Cette technique permet de pouvoir déposer un grand nombre de matériaux différents (tels que des métaux, des céramiques, des semi-conducteur etc). Sa grande flexibilité en termes de pression de dépôt (allant de la pression atmosphérique à des ultra-hauts vides), d'énergie cinétique des dépôts (allant de 0.1 à la centaine d'eV) en fait une méthode de choix. Une des principales limitations de cette technique réside dans la faible homogénéité spatiale des dépôts. Cependant, il est possible de limiter ce désagrément en balayant la cible avec le faisceau laser et en gardant, à la fois, la cible et le porte échantillon en rotation constante lors des dépôts. L'énergie élevée du faisceau laser lors de l'ablation, surtout des cibles métalliques, peut également engendrer l'apparition de gouttelettes à la surface du substrat [188].

Dans la littérature, il est démontré qu'il est possible de faire croître des NTCMPs par PECVD en utilisant le Co, Ni ou le Fe comme catalyseur [74,189]. Il a également été mis en évidence que l'utilisation du nickel comme catalyseur donnait lieu à des NTCMPs avec des diamètres supérieurs à ceux synthétisés en utilisant du Fe ou du Co. La vitesse de croissance semble aussi plus importante dans le cas de l'utilisation du nickel [189]. Cependant, pour l'utilisation comme émetteur dans des dispositifs d'EEC, des nanotubes de petits diamètres sont plus indiqués puisqu'ils ont des rapports d'aspect supérieurs. Dans un premier temps, nous avons testé le fer et un alliage à 50% de Co et 50% de Ni comme catalyseur. Après seulement quelques dépôts utilisant différentes quantités de chaque catalyseur, il était clair que le fer donnait les meilleurs résultats avec notre système comme le montre la Figure 3-4. On constate sur ces images que dans le cas du CoNi, aucun NTC n'a crû sur le substrat. Le carbone ne se dépose

que sous la forme d'amas sphérique sur la surface du substrat (voir Figure 3-4 (a)). Dans le cas de l'échantillon catalysé avec du fer en l'occurrence, la surface du substrat est couverte de NTCs pêle-mêle (voir Figure 3-4 (b)). La vue transversale présentée dans l'encart de la Figure 3-4 (b) montre bien la présence de NTCMPs propres et avec une croissance dense sans l'apparition d'amas et /ou de carbone amorphe autour des nanotubes. Sur la base de ces résultats probants, il a été décidé de continuer le développement et l'optimisation de la synthèse des NTCMPs en se focalisant sur le fer comme catalyseur.

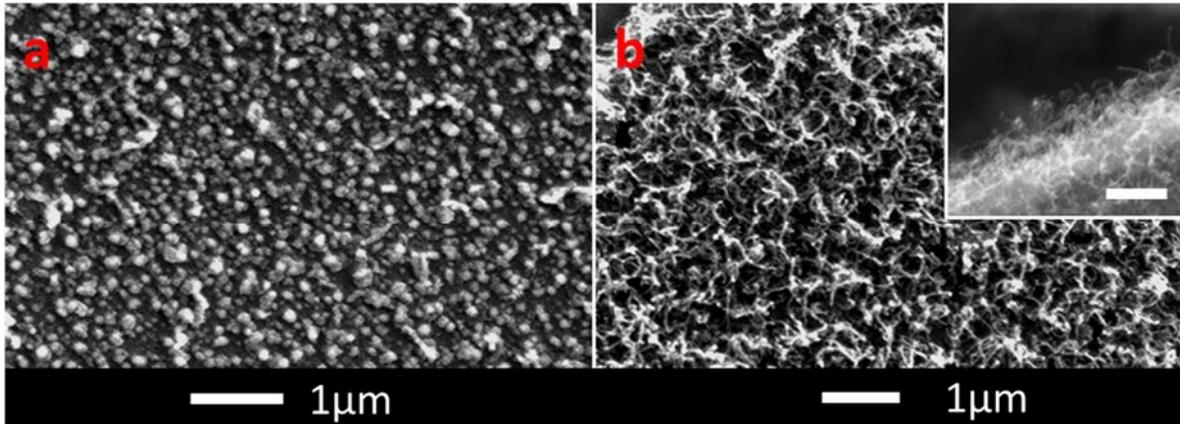


Figure 3-4. Clichés MEB montrant deux croissances PECVD obtenues sur des substrats catalysés avec (a) Co/Ni et (b) Fe (médaillon) vue transversale de la croissance obtenue sur l'échantillon catalysé avec du Fe

La première optimisation a été de déterminer le taux de dépôt du fer avec notre système d'ablation laser pulsé dans le but d'avoir un contrôle précis sur la quantité de catalyseur déposée. Pour ce faire, nous avons profité de l'expertise bien établie de notre groupe dans la synthèse de nanoparticules et de couches minces par ablation laser pulsé [190], pour sélectionner les paramètres de synthèse pertinents et les adapter à nos besoins. Ainsi, en utilisant les conditions suivantes : 50,000 impulsions laser, pression dans l'enceinte 300 mTorr d'He, distance cible-substrat 7 cm, taux de répétition 20Hz, puissance 160 mJ/impulsion ; nous avons pu obtenir un film de fer de ~42 nm (tel que montré sur l'image MEB de la Figure 3-5). De cette façon, il est possible d'estimer l'épaisseur de fer déposée à chaque impulsion laser. Ainsi, pour déposer 1 nm de fer dans ces conditions, il faut environ 1200 impulsions laser. L'épaisseur typique de catalyseur rapportée dans la littérature étant entre 0.5 et 5 nm [103,191]. La quantité de matière déposée à la surface du substrat est déterminante pour la taille des nanoparticules de catalyseur.

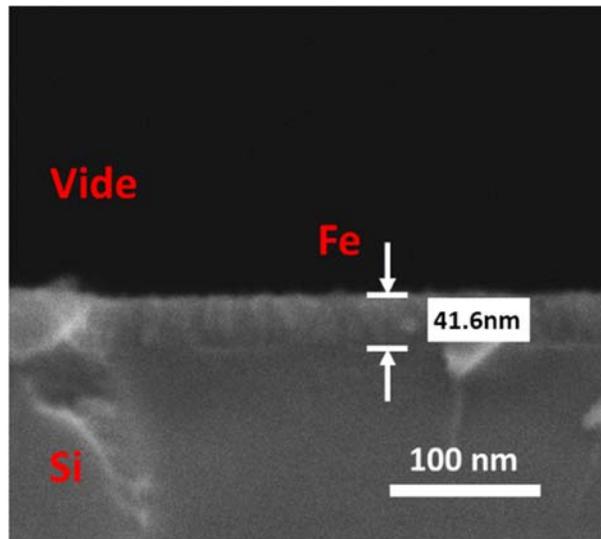


Figure 3-5. Image par microscopie électronique à balayage d'un dépôt de 50,000 impulsions laser de fer à la surface d'un substrat de silicium

En effet, pendant le dépôt par PLD, les nanoparticules de fer vont se former à la surface du substrat. Avec l'augmentation du nombre d'impulsions laser, la densité de ces nanoparticules ainsi que leur taille augmentent. La taille des nanoparticules de catalyseur est critique pour la synthèse des NTCMPs puisqu'elle influence la taille des NTCMPs dont elles catalyseront la croissance, tel qu'expliqué dans le chapitre 2. Hofmann *et al.* [74] ont même mis en évidence qu'en diminuant l'épaisseur de catalyseur en dessous de 3 nm les croissances passaient de fibre de carbone avec une structure bambou à des NTCMPs avec des diamètres de ~5 nm.

3.3.2 Influence de la quantité de catalyseur déposée (montage numéro 1)

La quantité de fer à la surface du substrat a une influence directe sur la taille des nanoparticules de catalyseur qui se forment. Nous avons donc réalisé une étude paramétrique dans le but de déterminer l'impact de la quantité de fer sur la qualité des croissances de NTCMPs. Pour ce faire, différentes quantités de catalyseur ont été déposées avec un nombre croissant d'impulsions laser, soient : 1500, 3000, 6000 et 9000 impulsions laser (voir Figure 3-6 (a), (b), (c) et (d)) ce qui correspond à des épaisseurs nominales de film de fer de 1.25, 2.5, 5 et 7.5 nm, respectivement. La croissance PECVD subséquente a été réalisée avec les paramètres suivants : température 700 °C ; flux de gaz : Ar 400 sccm / H₂ 40 sccm / C₂H₂, 5 sccm ; densité de puissance plasma 0.66 W/cm², différence de potentiel 22V ; pression 2 torr ; temps de dépôt 10 min.

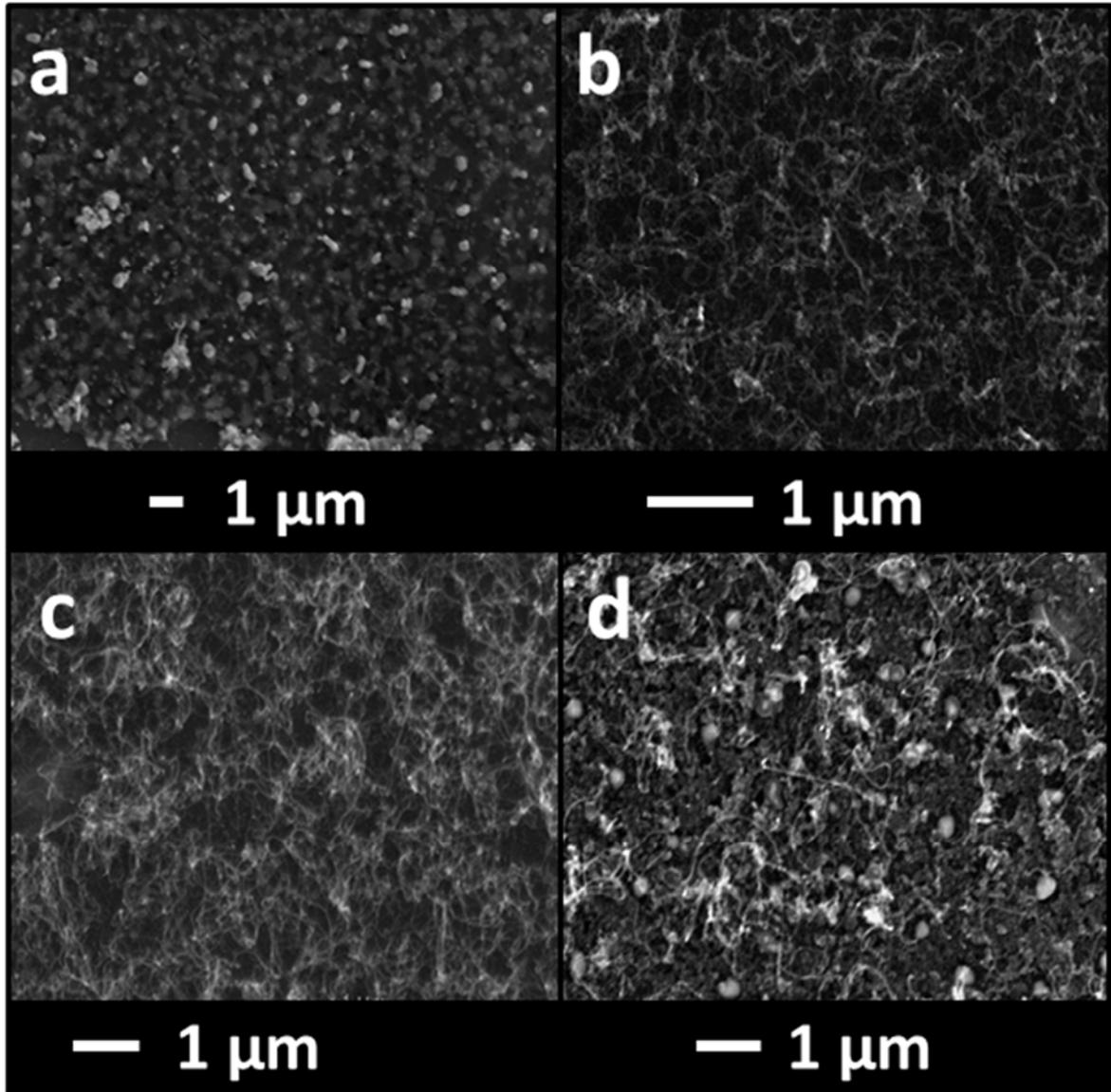


Figure 3-6. Images MEB de croissances par PECVD réalisées avec (a) 1500, (b) 3000, (c) 6000 et (d) 9000 impulsions laser de fer

Les images MEB ont permis de déterminer rapidement de façon qualitative la quantité de fer pour laquelle une bonne croissance de NTCMPs est obtenue. On constate qu'avec une couche de fer de 1.25 nm d'épaisseur, la croissance de NTCMPs n'a pas lieu. Seuls des amalgames de carbone sont présents sur la surface. À partir d'une épaisseur de 2.5 nm de fer, des NTCMPs commencent à croître de façon aléatoire sur le substrat. La qualité de la croissance semble rester constante jusqu'à 5 nm. Cependant, si l'on augmente encore la quantité de fer jusqu'à 7.5 nm la surface ne présente plus que quelques NTCMPs épars avec par endroit de gros amalgames de carbone.

Les NTCMPs ont besoin d'une particule de catalyseur de taille adéquate pour pouvoir croître [88,90,91,192]. En effet, si la taille de la particule est trop petite, le carbone qui se condense à sa surface ne peut pas prendre la forme d'un tube pour initier la croissance. De même, si la taille de la particule est trop importante, le résultat de la croissance donnera des fibres avec des diamètres proportionnels à la taille des particules. Cette dépendance de la taille et de la nature des NTCMPs en fonction de la taille des particules de catalyseur qui les supportent est bien documentée dans la littérature [75,192]. Il existe donc une gamme d'épaisseur de fer critique pour l'obtention de NTCMPs qui se trouve dans notre cas entre 3000 et 6000 impulsions laser, ce qui correspond à des films de fer d'une épaisseur se situant entre 2.5 et 5 nm. Ces valeurs de l'épaisseur de la couche de catalyseur de fer sont tout à fait comparables avec la littérature [74,103,191]. Suite à cette optimisation, nous avons utilisé la valeur optimale de 2.5 nm de fer pour les études subséquentes de synthèse de NTCMPs.

3.3.3 Influence de la puissance plasma (montage numéro 1)

Lors de la synthèse par PECVD, le plasma sert d'une part à aider à la décomposition des espèces en phase gazeuse, mais peut également influencer les croissances à cause du bombardement induit par la différence de potentielle présente entre les électrodes. Le champ présent lors de la synthèse peut aussi influencer l'orientation des NTCs. Bell *et al.* [119] ont mis en évidence le taux de décomposition de l'acétylène en fonction de la densité de puissance plasma utilisée. D'après cette étude, 50% de l'acétylène injecté est décomposé lorsqu'une densité de puissance de 6 W/cm² est utilisée. Si l'on augmente la puissance jusque 10 W/cm², il est possible d'atteindre des décompositions de l'ordre de 75%. Dans le but de quantifier l'impact de ce paramètre sur la croissance de nos NTCs, nous avons réalisé des croissances à des puissances plasma de 40, 60, 80 et 100 W ce qui correspond à des densités de puissance appliquées de 0.44, 0.66, 0.88 et 1.09 W/cm², respectivement. Les croissances ont été réalisées en utilisant les paramètres fonctionnels déterminés précédemment : substrats avec 2.5 nm de catalyseur ; température 700 °C ; pression 400 mTorr ; flux de gaz Ar 400 sccm / H₂ 20 sccm / C₂H₂ 10 sccm. La Figure 3-7 montre les images MEB typiques des croissances obtenues en fonction de la densité de puissance. À une densité de puissance plasma de 0.44 W/cm², la croissance n'a pas lieu et seuls des embryons de fibre sont visible à la surface du substrat. À cette puissance et cette pression, il semblerait que le taux de dissociation du gaz ne soit pas suffisant pour permettre d'amorcer la croissance. Quand la densité de puissance plasma atteint 0.66 W/cm², des NTCs commencent à croître de façon éparse et sans orientation préférentielle.

À 0.88 W/cm^2 , la densité de NTCs augmente et couvre toute la surface du substrat. Si la densité de puissance est encore augmentée jusque 1.09 W/cm^2 , la densité de NTCs décroît. Cette réduction de la densité des NTCMPs à la surface du substrat peut être expliquée par l'augmentation du bombardement ionique qui vient « éroder » les NTCMPs entrain de croître. Cette observation a également été rapportée par Löffler *et al.* [129]. On peut ainsi déduire que dans nos conditions expérimentales, une densité de puissance de 0.88 W/cm^2 donne la meilleure croissance. Cependant, dans toutes les conditions de croissance rapportées ci-avant, les nanotubes n'ont pas acquis d'orientation préférentielle. Ils se présentent plutôt en amas de NTCMPs crus pêle-mêle sur le substrat.

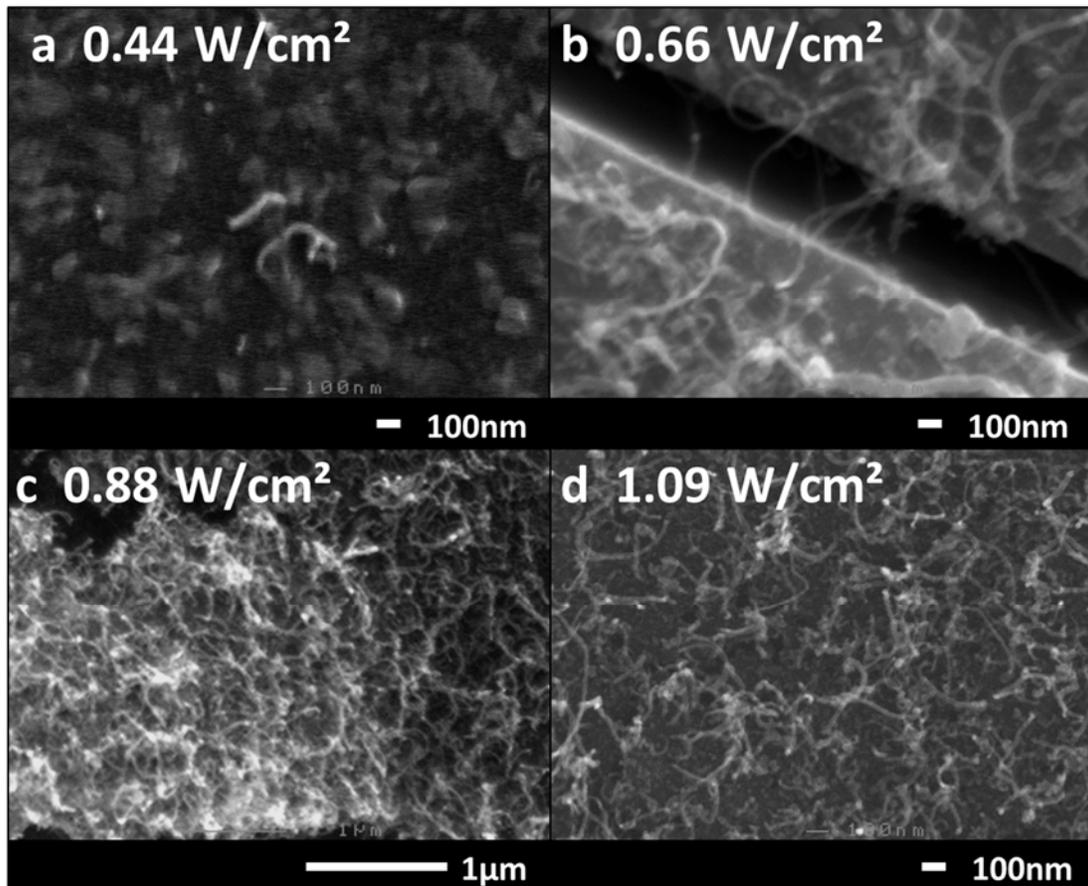


Figure 3-7. Images MEB de croissances de NTCs réalisées avec des densités puissances plasma de (a) 0.65 , (b) 0.99 , (c) 1.33 et (d) 1.66 W/cm^2

Dans le but de déterminer la qualité de la croissance de NTCs obtenue à chacune des densités de puissance étudiées, une analyse Raman utilisant un spectromètre Renishaw 3030 (laser Ar^+ 514.5 nm) a été réalisée sur les échantillons. La Figure 3-8 montre les mesures prises sur les échantillons obtenues aux 4 différentes puissances testées. Les mesures Raman étant très

dépendantes de la localisation du faisceau lors des mesures, plusieurs scans ont été réalisés sur chacun des échantillons. Cependant, dans le but de simplifier la lecture des résultats seulement un spectre, représentatif des mesures obtenues, est présenté par échantillon sur la figure. L'analyse des mesures Raman et particulièrement la comparaison du rapport entre les pics D et G situés respectivement à ~ 1350 et ~ 1589 cm^{-1} nous renseigne sur la qualité des croissances de NTCMPs obtenues. En effet, l'analyse Raman d'une croissance de nanotubes comportant peu de défauts donnera un spectre avec un pic G très intense en comparaison du pic D [36]. On constate également la présence du pic provenant de l'interaction entre le laser et le silicium qui sert de substrat à la croissance.

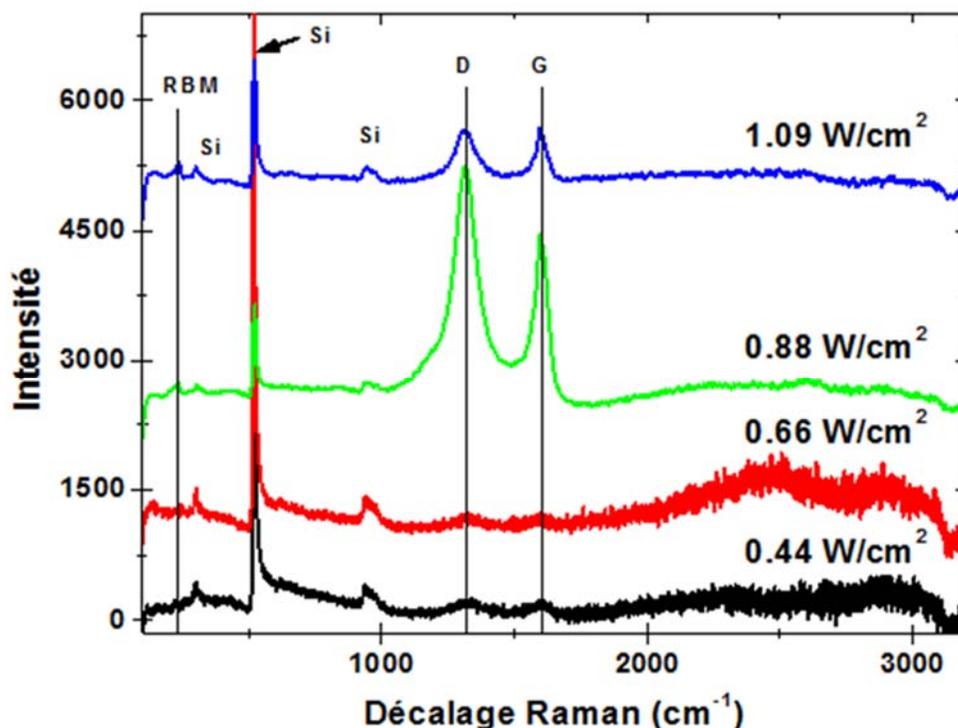


Figure 3-8. Analyse Raman des croissances de NTCs réalisées à 40, 60, 80 et 100 W respectivement

La présence de ce pic montre que la croissance de NTCs à la surface de l'échantillon est très peu dense et que le laser traverse la couche de NTCs. Pour les croissances à 0.44 et 0.66 W/cm^2 , on constate que les pics D et G sortent très peu du bruit, ce qui laisse suggérer que la quantité de nanotubes à la surface du substrat est extrêmement faible. De ces deux spectres, il est donc difficile de déterminer la qualité des NTCs. Dans le cas de la croissance obtenue à une densité de puissance de 0.88 W/cm^2 , le spectre Raman mesuré montre que des NTCs sont clairement présents comme en témoigne l'intensité des pics D et G. Cependant, dans ce cas, le rapport I_D/I_G

obtenu est de 1.23 et indique que les NTCs comportent une quantité importante de défauts. On constate également la présence d'un pic très peu intense et situé à 233 cm^{-1} , appelé pic RBM (de l'anglais *Radial Breathing Mode*). Ce pic est la signature typique de la présence de NTCSPs et représente l'interaction entre le laser et les NTCSPs qui induit une expansion-contraction des tubes simples paroi selon leur rayon. Lorsque la densité de puissance plasma est augmentée jusque 1.09 W/cm^2 la quantité de défauts semble diminuer comme le montre le rapport I_D/I_G valant 1. Il est intéressant de constater que nos croissances PECVD à 0.88 et 1.09 W/cm^2 , donnent non seulement lieu à la formation de NTCMPs mais également de NTCSPs.

3.3.4 Influence de la température de synthèse (montage numéro 1)

La température étant un paramètre clé pour la synthèse de NTCMPs, nous avons entrepris l'étude de l'effet de la température du substrat sur la croissance de nos NTCMPs. Ainsi, des croissances ont été réalisées aux températures suivantes : 500 , 600 , 650 , 700 et 750 °C . La Figure 3-9 montre des clichés MEB de croissances de NTCMPs réalisés pour chaque température. La température influence l'état de la particule de catalyseur qui influence à son tour la formation des NTCMPs. Le modèle de croissance utilisé pour expliquer la croissance des NTCMPs par PECVD repose sur le modèle vapeur-liquide-solide généralement utilisé pour expliquer les croissances par CVD classique tel que rappelé au chapitre 2. Dans ce modèle, la particule de catalyseur nécessite d'être à suffisamment haute température pour atteindre une phase semi-liquide qui permet au carbone de s'adsorber à sa surface pour créer un alliage Fe-C et ensuite diffuser pour permettre la croissance de NTCMPs. Si la température n'est pas suffisante, la croissance n'a pas lieu telle que montrée dans la Figure 3-9 (a) où la synthèse a été réalisée à 500 °C . À partir de 600 °C (Figure 3-9 (b)), la température est suffisante pour permettre l'absorption et la diffusion des atomes de carbone à la surface de la particule de catalyseur et obtenir une croissance de NTCs. À 650 °C , on constate un phénomène intéressant. À cette température, les NTCMPs poussent de façon verticale et perpendiculaire au substrat. Cette configuration est exactement celle recherchée pour l'élaboration de dispositifs d'émission à effet de champ comme il a été démontré dans la revue de littérature du chapitre 2. On remarque également qu'à cette température, une 'croûte' est présente sur le haut des NTCMPs. Cette croûte peut apparaître lorsque la quantité de carbone disponible pour la réaction devient trop importante par rapport à la quantité de carbone nécessaire à la croissance des NTCMPs. Le carbone en surplus, disponible vient alors se déposer sous forme d'une couche amorphe sur la partie supérieure des NTCMPs. Également, lors de la croissance, la densité élevée des NTCMPs à la surface du substrat peut éventuellement venir bloquer le chemin du carbone qui doit se rendre

à la base des NTCMPs pour continuer la croissance en mode 'croissance par la base'. De ce fait, une couche de carbone amorphe peut apparaître. Pour pallier ce problème, il est possible de changer le rapport de gaz injecté dans la chambre pour obtenir une croissance plus lente, mais continue. Si la température est encore augmentée à 700 °C et plus, on constate une dégradation de la qualité des NTCMPs crûs à la surface du substrat par rapport à la croissance à 650 °C.

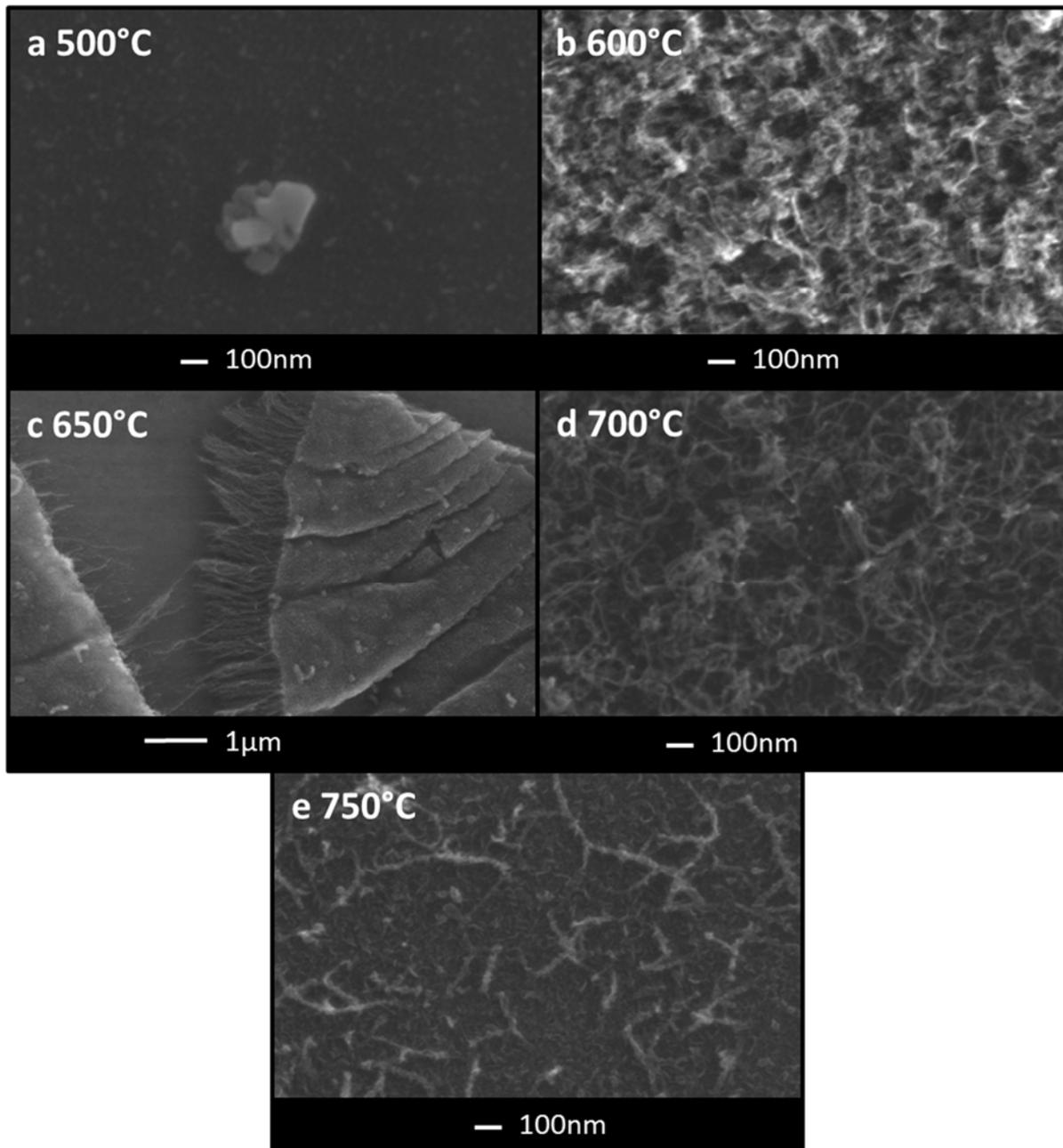


Figure 3-9. Images MEB de synthèse de NTCMPs à des températures de (a) 500, (b) 600, (c) 650, (d) 700 et (e) 750 °C

À 700 °C (Figure 3-9 (d)), l'alignement est perdu et à 750 °C (Figure 3-9 (e)) la croissance donne lieu à des fibres grossières et à une couche de carbone amorphe. Cette diminution de la qualité des croissances, lorsque la température de synthèse dépasse 650 °C dans notre cas, pourrait être attribuée à deux phénomènes qui sont la forte disponibilité de carbone réactif dans le réacteur et la taille des particules de catalyseur. En effet, comme dans le cas de la CVD classique, plus la température augmente et plus le gaz injecté est dissocié. Cette augmentation de la dissociation vient s'ajouter à celle obtenue sous l'action du plasma présent lors des croissances de NTCMPs. Trop de carbone disponible lors de la croissance peut venir «empoisonner» les particules de catalyseur et limiter voir empêcher la croissance des NTCMPs. Ce résultat a également été rapporté dans plusieurs travaux [193], dont celui de Li *et al.* [194] qui montre que dans le cas de leur synthèse CVD, lorsque la température du substrat dépasse 800 °C, le rendement de NTCs obtenu, diminue de façon continue jusqu'à atteindre 1050 °C, la température maximale testée. L'autre phénomène pouvant expliquer ce résultat est l'augmentation de la taille des particules de catalyseur lorsque la température [195] du substrat augmente tel que rapporté par Bronikowski *et al.* [196] qui montre que la taille des NTCs passe de 50 μm à 700 °C à moins de 10 μm quand la température atteint 800°C. Plus la température augmente, plus les particules de catalyseur sont mobiles à la surface du substrat et s'agglomèrent atteignant des tailles de particules ne permettant plus la nucléation des NTCs. Comme précédemment, une analyse Raman a été réalisée sur les échantillons synthétisés à 650 et 700 °C pour déterminer la qualité des croissances (voir Figure 3-10 (a) et (b) respectivement). Dans notre cas, la croissance à 650°C donne un rapport D/G de 1.51 et la croissance à 700 °C donne un rapport de 0.57. Il semble donc que, bien que les NTCMPs soient alignés verticalement lors d'une croissance à 650 °C, la quantité de défauts est plus importante que pour une croissance à 700 °C.

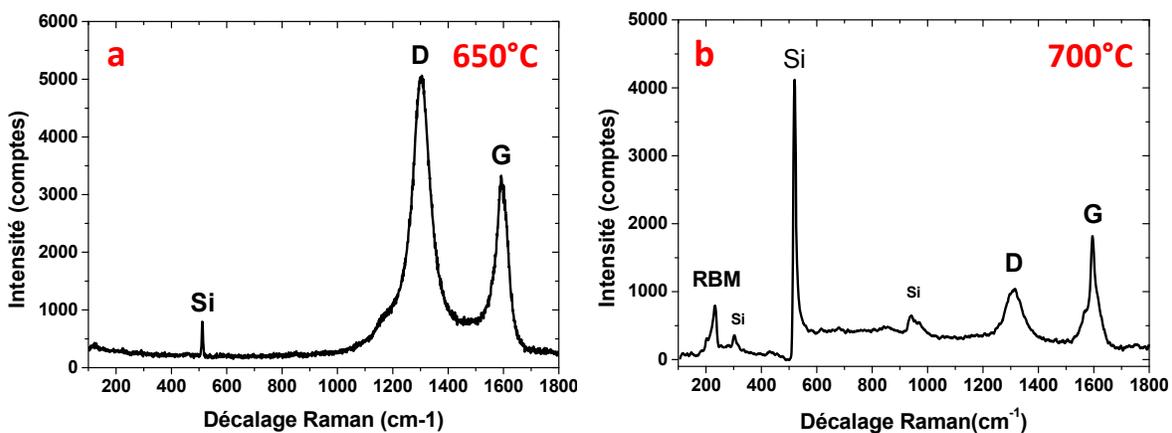


Figure 3-10. Analyse Raman des NTCs crûs à (a) 650 et (b) 700 °C

Le pic RBM situé dans ce cas à 231 cm^{-1} , montre qu'à partir de 700 °C des NTCSPs croissent. Ces résultats suggèrent que la température de 650 °C semble être optimale pour obtenir une croissance de NTCMPs de bonne qualité. La qualité s'améliore à 700 °C (rapport I_D/I_G plus élevé), mais l'alignement des NTCMPs commence à se perdre. Il y a donc un compromis à faire entre qualité structurale des NTCMPs et leur alignement en choisissant une température de synthèse se situant entre 650 et 700 °C . Bien que des NTCMPs aient été crûs avec succès sur nos substrats de silicium, il semblerait que dans notre réacteur et dans ces conditions de dépôt, il soit difficile d'obtenir des NTCMPs alignés verticalement et comportant peu de défaut. Dans le but de s'affranchir de ce problème, nous avons décidé de changer le système d'injection de gaz pour avoir un contrôle plus fin. En effet, il a été rapporté par Melechko et al. [197] qu'un système d'injection en mode « douche » permet d'une part d'uniformiser le mélange de gaz et d'autre part de mieux contrôler sa distribution à la surface du substrat de silicium.

3.3.5 Influence de la température de synthèse (montage numéro 2)

Suite au changement du mode d'injection du gaz avec le montage numéro 2, nous avons dû refaire certaines études paramétriques pour retrouver les paramètres de croissance optimaux. Nous avons donc refait des synthèses à différentes températures et différents rapports de gaz et avons pu déterminer les paramètres suivants comme optimaux pour la synthèse de NTCMPs : substrats avec 2.5 nm de catalyseur ; température 675 °C ; pression 600 mTorr ; flux de gaz Ar 500 sccm / H_2 20 sccm / C_2H_2 10 sccm . Ces paramètres utilisés avec le réacteur dans le cas du montage numéro 2 nous ont permis d'obtenir des croissances tel que montré en Figure 3-11. En utilisant ces paramètres, nous avons pu obtenir une croissance dense de NTCMPs alignés verticalement d'environ $4\text{ }\mu\text{m}$ de long. De plus, la croissance ne comporte pas de couche de carbone amorphe sur le dessus de la couche de NTCMPs.

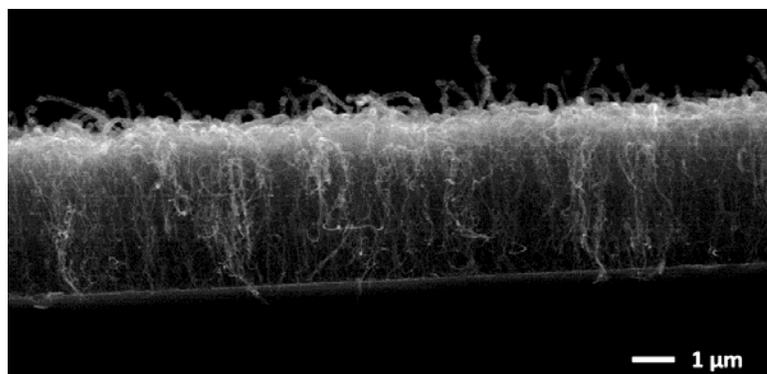


Figure 3-11. Image par MEB d'une croissance de NTCMPs obtenue avec le réacteur PECVD utilisant le montage numéro 2

La Figure 3-12 ci-dessous, publié dans Carbon (voir section II - article A – Figure 1) montre les croissances obtenues à des températures de synthèses de 550, 600, 630, 650 et 700 °C avec le montage numéro 2 et pour une durée de croissance constante de 10 minutes.

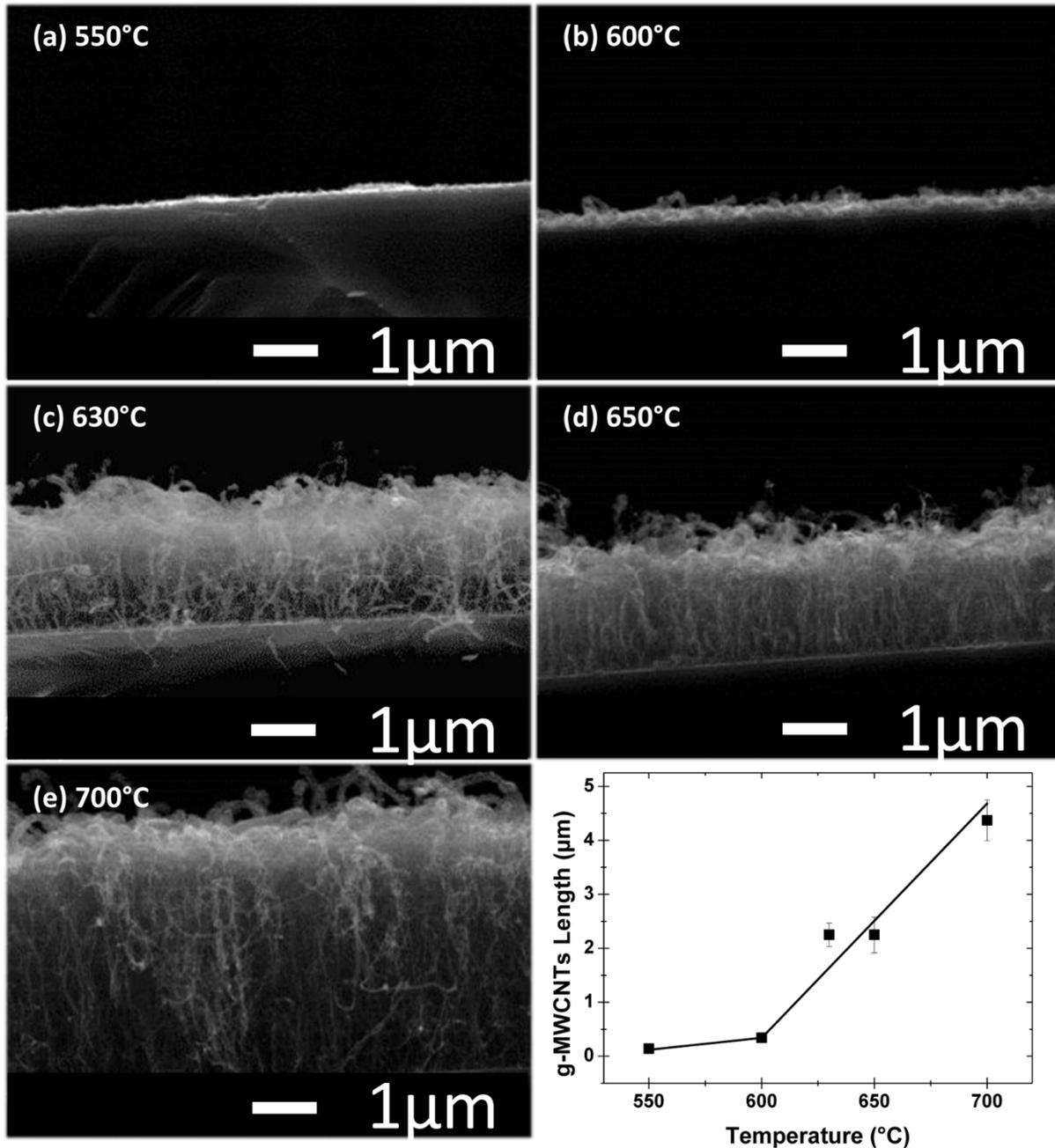


Figure 3-12. Clichés obtenus par microscopie électronique à balayage de croissances PECVD réalisées à (a) 550, (b) 600, (c) 630, (d) 650 and (e) 700 °C. (f) évolution de la longueur des NTCMPs en fonction de la température de synthèse.

Cette étude permet de comprendre plus en détails la cinétique régissant la croissance des NTCMPs. La Figure 3-12 met en évidence que pour une température de synthèse en dessous de

600 °C, la synthèse donne un tapis de NTCMPs non orientés et d'épaisseur inférieure à 0.34 µm. Cependant, lorsque la température de synthèse est augmentée et dépasse 630 °C, l'alignement des NTCMPs semble s'améliorer et leur longueur augmenter jusqu'à atteindre une taille maximum de 4.36 µm à 700 °C. En utilisant la taille des NTCMPs obtenue, il est possible de déterminer le taux de croissance aux différentes températures et pour une durée de synthèse de 10 minutes. Le taux de croissance est déterminé grâce à l'équation suivante) :

$$L = \alpha \cdot t_0 \quad (14)$$

Avec

L la longueur des NTCMPs (µm),
 α le taux de croissance (µm/sec),
 t_0 la durée de synthèse valant 600 secondes (sec).

En utilisant l'équation d'Arrhenius suivante, il est possible de déterminer l'énergie d'activation pour le processus de diffusion qui a lieu au niveau de la particule de catalyseur.

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (15)$$

Avec

α le taux de croissance,
 α_0 le facteur de fréquence,
 E_a l'énergie d'activation (J.mol⁻¹),
R la constante des gaz parfait valant 8,31 (J.K⁻¹.mol⁻¹),
T la température de synthèse (K).

L'énergie d'activation calculée grâce à l'équation d'Arrhenius et la Figure 3-13 est de 151 kJ/mol, avec l'hypothèse d'une réaction d'ordre zéro (c.à.d., la concentration de carbone disponible est considéré constante). Cette valeur est tout à fait comparable à celles rapportées dans la littérature qui correspondent à l'énergie de diffusion du carbone dans du Fe massif ('bulk' Fe). En effet, Kaatz *et al.* [198] ont rapporté une énergie d'activation de 154 kJ/mol alors que Lee *et al.* [199] ont rapporté une valeur de 146 kJ/mol. Ces valeurs sont également en adéquation avec les résultats rapportés par Baker *et al.* [105]. À partir des résultats de la figure 3-13, on peut donc assumer que le facteur principal limitant la croissance des NTCMPs dans ce cas-ci, est la diffusion du carbone à la surface du catalyseur et non la diffusion du carbone au travers de la forêt de NTCMPs.

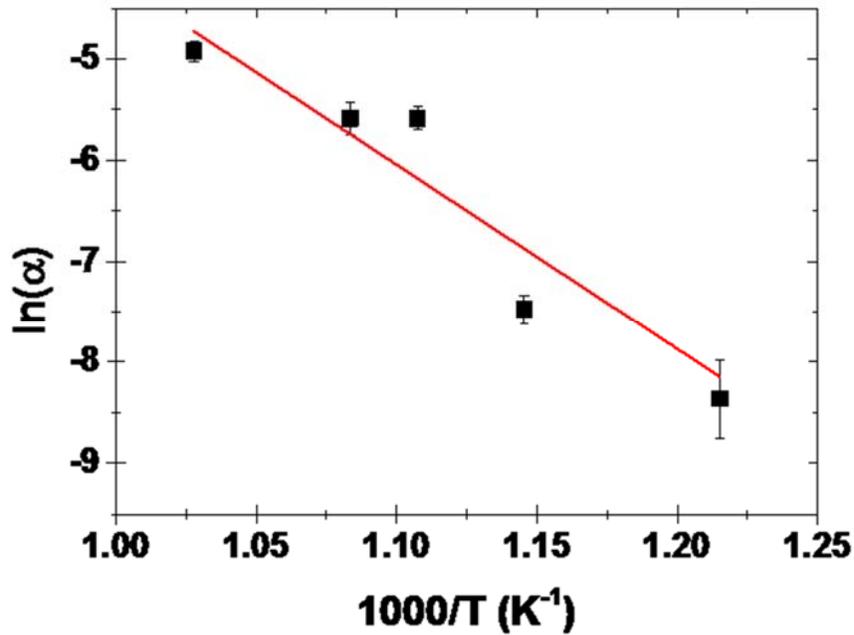


Figure 3-13. Graphique d'Arrhenius donnant le logarithme naturel du taux de croissance en fonction de $1000/T$.

3.3.6 Influence de la puissance (montage numéro 2)

Pour optimiser la synthèse des NTCMPs avec le montage numéro 2, nous avons mis en évidence l'influence de la puissance plasma et de la différence de potentiel appliquée sur la densité de NTCMPs crûs sur les substrats. La Figure 3-14 montre des images par MEB prise pour des synthèses faites à 0.44 et 1.1 W/cm². Ces puissances correspondent à des différences de potentiel de 110 et 170 Volts respectivement. Il est intéressant de constater que lorsqu'on double la puissance plasma lors de la synthèse, la morphologie du film de NTCMPs change drastiquement. À faible puissance (Figure 3-14 (a)), la croissance donne un tapis très dense de NTCMPs d'environ 1 μm d'épais avec quelques NTCMPs d'environ 3 μm de long qui protrudent du film dense de NTCMPs. Lorsqu'on double la puissance (Figure 3-14 (b)), un tapis de NTCMPs d'environ 1 μm d'épais est toujours présent, mais s'avère être moins dense. Le nombre de NTCMPs qui protrudent de la surface est également plus important et certains mesurent jusqu'à 9 μm pour les plus longs. Dans ces conditions de synthèse PECVD, le bombardement induit par les radicaux hydrogène présent dans le plasma vient limiter la croissance des NTCMPs. De plus, le champ électrique plus intense aide à l'alignement des NTCMPs tel que rapporté par Bower *et al.* [200] qui, en alternant une croissance PECVD micro-ondes et CVD ont constaté que les NTCs étaient alignés uniquement lorsque le plasma était allumé. Cette étude a permis de démontrer que dans le cas d'une croissance de NTCs en mode « par la base » obtenue par PECVD

l'alignement ne semble pas dû aux forces de van der Waals entre les NTCs mais bien au champ appliqué. L'alignement préférentiel, selon les lignes de champ, des NTCs crûs par PECVD se fait également lorsque le mode de croissance est « par la pointe » tel que démontré par Merkulov *et al.* [122,201].

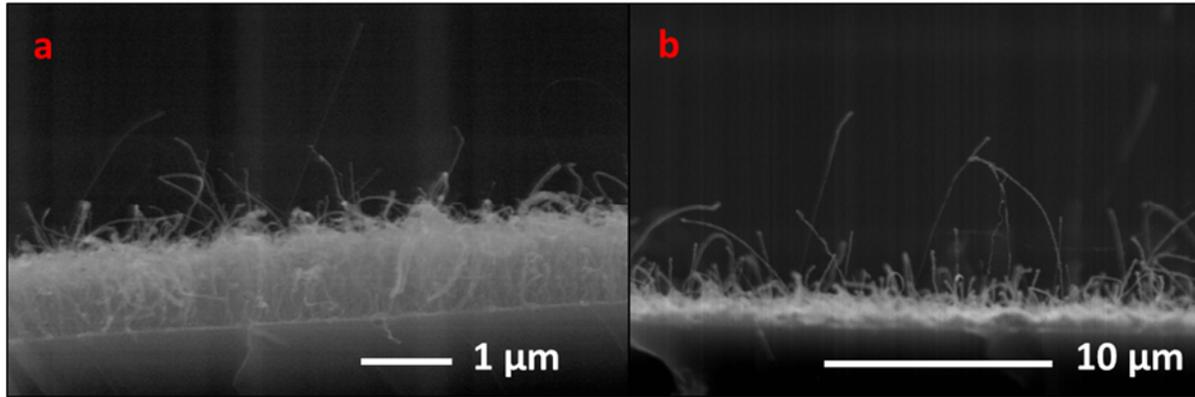


Figure 3-14. Images par MEB de deux croissances de NTCMPs obtenues à (a) 0.44 et (b) 1.1 W/cm² de puissance plasma correspondant à des différences de potentiel de 110 et 170 Volts respectivement.

Bien que des études aient déjà été réalisées sur l'influence de la puissance plasma sur les croissances de NTCs par PECVD [121,202], il semblerait qu'un changement aussi drastique de densité à la surface de l'échantillon soit une première. De même, la taille des NTCMPs (jusque 10 µm pour les plus longs) et le fait qu'ils se tiennent relativement alignés verticalement s'avère un résultat qui, à notre connaissance, n'a pas été rapporté dans la littérature. En effet, les structures caractérisées de « *free standing* » (structure qui croît de façon alignée et sans support) obtenues par PECVD sont en général des fibres de carbone et non des nanotubes [184]. Cette configuration de NTCMPs paraît intéressante pour une utilisation dans des dispositifs d'émission par effet de champ. En effet, comme expliqué au chapitre 2, l'écrantage entre les tubes influence les propriétés d'émission à effet de champ d'un dispositif en augmentant le champ nécessaire à appliquer pour mesurer une émission.

Lors de l'acquisition des clichés MEB nous avons pu constater que la partie supérieure de certains NTCMPs protrudant de la surface était couverte d'une structure qui vient envelopper les sommets des NTCMPs.

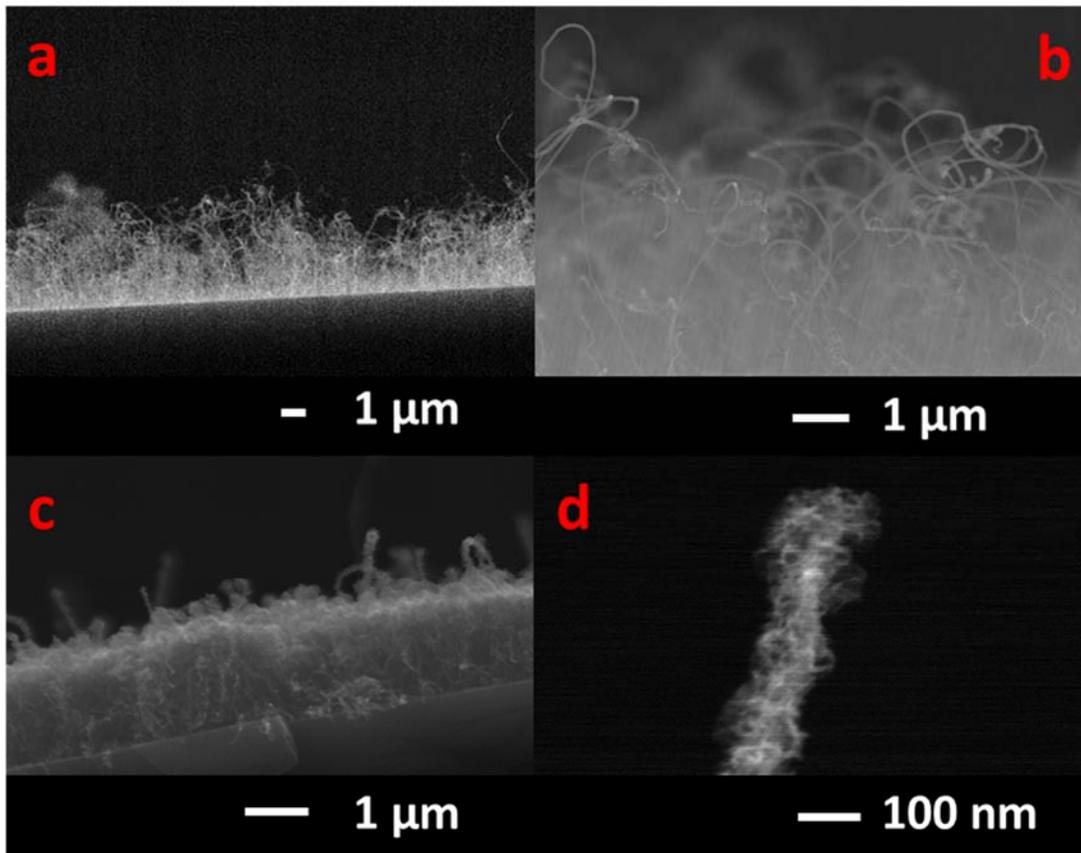


Figure 3-15. Clichés MEB de croissance de NTCMPs obtenue avec (a et b) le montage (1) et (c et d) le montage (2)

En comparant ces images avec celles obtenues avec le montage numéro 1, il semblerait que la nouvelle configuration favorise l'apparition de ces structures enveloppantes comme on peut le voir en Figure 3-15. Les clichés MEB en Figure 3-15 (a et b) montrent une croissance obtenue avec le montage numéro 1 ou l'injection des gaz se fait à l'aide d'un anneau concentrique par rapport aux électrodes. On constate sur cette image que les NTCMPs sont fins et exempts de ces structures additionnelles à leurs sommets. Dans le cas des croissances réalisées avec le montage numéro 2 utilisant une injection de gaz dite en « douche », les NTCMPs sont enveloppés dans ce qui semble être des sous structures à en juger par la différence de contraste le long du tube (Figure 3-15 (c et d)). L'analyse par MET nous a permis de mettre en évidence la présence de feuillets de graphène (FG) qui se déploient autour des nanotubes comme le montre les Figure 3-16 (a et b). Dans la suite de cette thèse, il sera fait référence à la combinaison de NTCMPs enveloppés dans des feuillets de graphène à leurs sommets par le terme NTCMPs graphénés (g-NTCMPs). Sur la Figure 3-16 (b) on voit clairement la déviation de certaines parois du NTCMP (mis en évidence avec la notation NTC) qui donne naissance aux feuillets de graphène (notation

FG dans l'image) qui se déploient à partir des parois du tube. Il a été précédemment rapporté dans la littérature que la formation des feuillets de graphène est favorisée par la présence d'hydrogène pendant la synthèse. En effet, l'addition d'un flux d'H₂ et l'utilisation d'une source carbonée riche en H assure une haute disponibilité d'hydrogène réactif pendant la synthèse. Il est à noter également que plus le temps de synthèse est long et plus l'apparition des feuillets de graphène est favorisée [30,203]. Pendant la croissance des NTCMPs l'hydrogène présent dans le plasma augmente le nombre de défauts à la surface des NTCMPs par bombardement. Ce bombardement casse les liaisons C-C, laissant des liaisons non fermées qui peuvent, ou non, être ensuite refermées en absorbant un atome d'H et en créant une liaison C-H. Ces défauts agissent par la suite comme des sites de nucléations possibles pour la croissance des feuillets de graphène. Lors de la croissance des NTCMPs le bombardement se fait préférentiellement sur le sommet des NTCMPs. En effet, les synthèses obtenues dans notre réacteur sont de type par la base et le carbone est absorbé à la base du tube pour continuer la croissance des NTCMPs. De ce fait, le sommet des NTCMPs est exposé au bombardement tout au long de la croissance. Ce phénomène est particulièrement bien mis en évidence sur la Figure 3-16 (c) qui montre distinctement 2 zones présentes sur la longueur d'un NTCMP. La zone 1 montre la base du tube comme en témoigne la présence de la particule de catalyseur encerclée en rouge sur l'image. La zone 2 met en évidence la partie supérieure du tube qui correspond à son sommet. On constate sur cette partie du tube, que plus on s'approche du sommet du NTCMP et plus la présence de feuillets de graphène est importante et plus ces feuillets s'étendent loin par rapport au nanotube. D'après les analyses MET de nos échantillons, les feuillets de graphène apparaissent lorsque les tubes atteignent une longueur de $\geq 0.85 \mu\text{m}$ lorsque les paramètres de synthèse suivants sont utilisés : température de l'échantillon de 700 °C, pression de synthèse de 600 mTorr, densité de puissance de 0.88 W cm⁻² et une différence de potentiel de -110V. Suite à la découverte de ces structures et à l'aide des résultats déjà publiés dans la littérature, nous avons essayé de déterminer les paramètres favorisant leur croissance. Bien que beaucoup de travaux aient été réalisés sur la croissance de NTCs et de feuillet de graphène séparément, il existe, à notre connaissance que peu de travaux portant sur la croissance de NTCs décorés de feuillets de graphène [29,204,205].

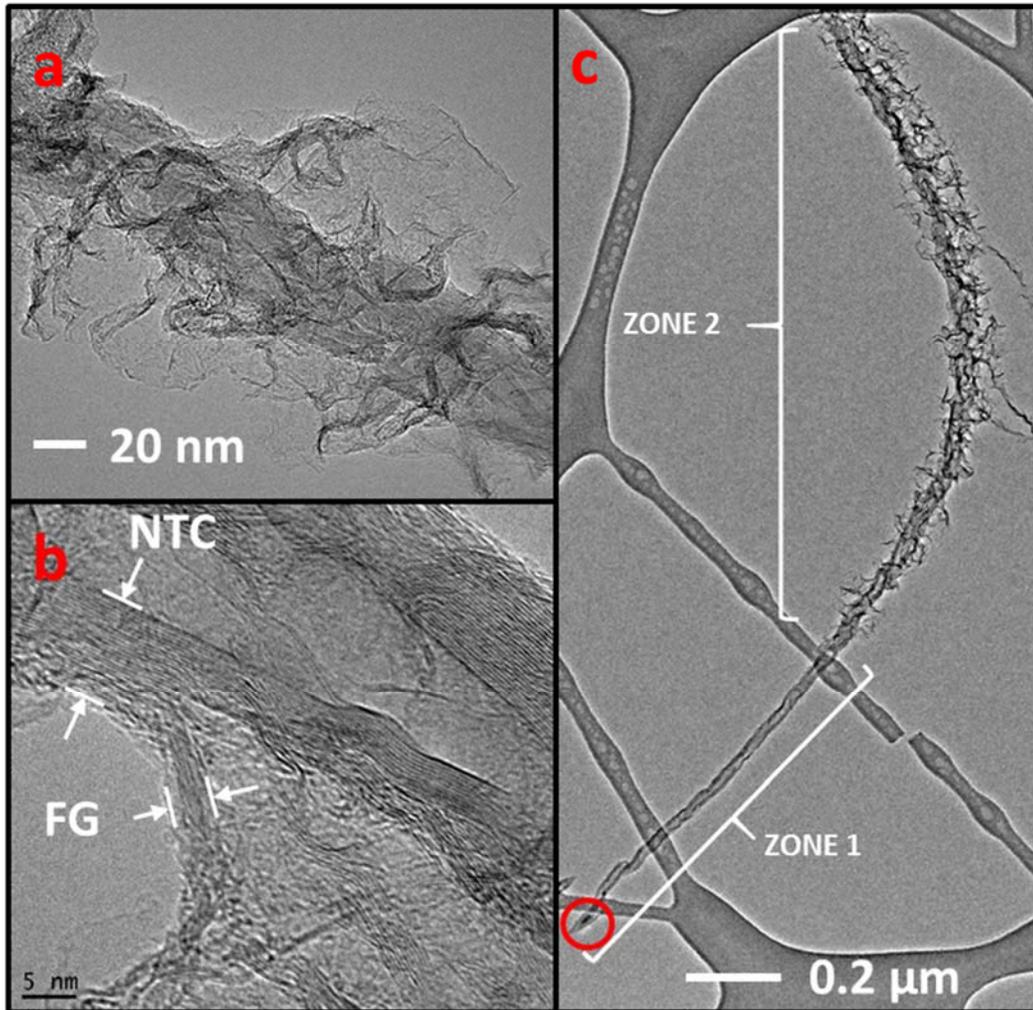


Figure 3-16. Clichés MET de NTCMPs couverts de feuillets de graphène. (a et b) images haute résolution MET d'un NTCMPs couvert de feuillets de graphène. (c) image MET de la structure d'un g-NTCMP avec, encadré en rouge, la particule de catalyseur.

3.3.7 Caractéristiques des nanotubes de carbone multi paroi

Après un dépôt par PECVD, les substrats de silicium sont couverts d'une couche de NTCMPs d'un noir intense et opaque tel que le montre la Figure 3-17.

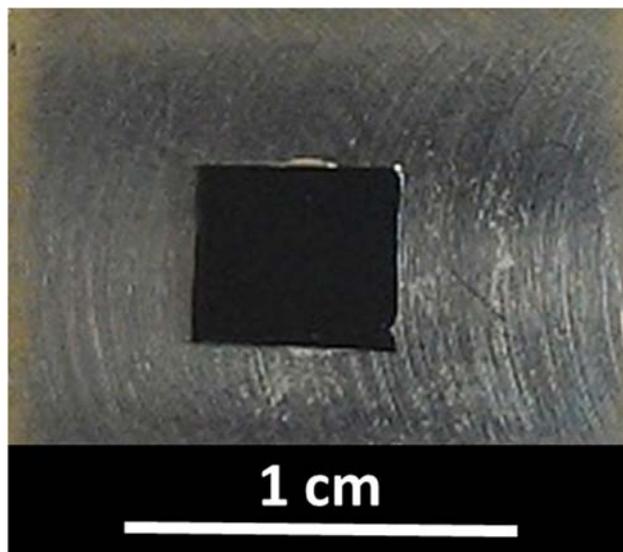


Figure 3-17. Photographie d'un échantillon de NTCMPs crû sur du silicium

Cette opacité est une caractéristique typique des nanotubes de carbone puisqu'ils absorbent une très grande partie de la lumière du visible lorsqu'ils sont déposés en forêt dense comme on peut le constater sur la Figure 3-18 publiée par Hata *et al.* [206].

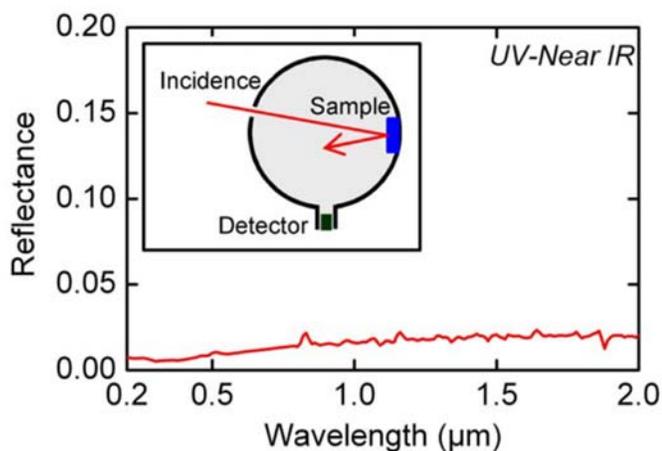


Figure 3-18. Réflectance en fonction de la longueur d'onde pour un substrat de Si couvert d'une forêt dense de NTCs de 460 µm de long (Image reproduite de [206])

Les études Raman faites au cours de l'optimisation des paramètres de synthèse par PECVD ont permis de nous renseigner sur la qualité structurale de nos échantillons. Elles ont également permis de déterminer quels types de nanotubes sont présents c'est-à-dire des NTCs simple et multi paroi. L'analyse par microscopie électronique à transmission (MET) a permis de confirmer de façon visuelle les structures multi-parois de nos nanotubes. La Figure 3-19 (a) et (b) montrent des photos MET à haute résolution de NTCMPs obtenus lors d'une croissance PECVD.

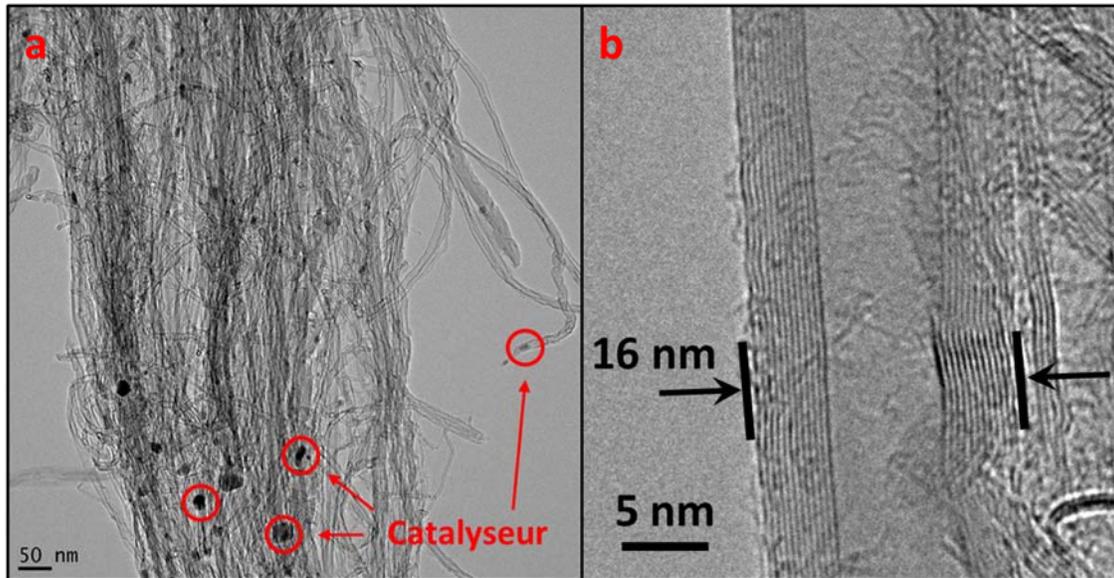


Figure 3-19. (a) Images par MET d'un amas de nanotubes de carbone multi paroi, (b) Image à haute résolution par MET montrant les parois d'un nanotube de carbone

L'image de la Figure 3-19 (a) montre la base d'un amas de NTCMPs. Sur l'image, les taches sombres parmi les NTCMPs sont des particules de catalyseur servant à la croissance et qui atteste du type de croissance par la base. On constate également d'après cette image que la croissance est propre et dénuée de carbone amorphe. En effet, il est possible de suivre les parois d'un NTCMP sans constater d'amas de carbone. Un autre point confirmant la « propreté » des NTCMPs synthétisés est que, lors de mesures par MET, si du carbone amorphe est présent dans l'échantillon, le faisceau d'électrons a pour effet d'attirer le carbone amorphe présent sur la zone en cours d'observation et rendant impossible l'analyse des structures imagées. A partir des clichés MET obtenus, nous avons pu déterminer le diamètre ainsi que le nombre de parois de nos NTCMPs. En moyenne, les NTCMPs font entre 12 et 25 nm de diamètre et ont entre 10 et 30 parois (comme le montre l'image (b) Figure 3-19).

3.4 Conclusion

Le travail réalisé au début de cette thèse a permis de mettre en opération un système de synthèse par CVD assistée par plasma et de déterminer les paramètres critiques permettant d'obtenir de bonnes synthèses de NTCMPs alignés verticalement. Avant la synthèse, les échantillons ont été préparés en utilisant une combinaison originale de dépôt par pulvérisation cathodique (aluminium 20 nm) et par ablation laser pulsé (catalyseur de fer ~2.5 nm). Les études

paramétriques réalisées sur notre système PECVD et présentées dans ce chapitre ont permis de retenir les paramètres suivants comme étant ceux donnant les meilleures croissances :

- Épaisseur du film de catalyseur métallique : ~2.5 nm
- Température : 650 - 700 °C
- Puissance plasma : 0.44 W/cm²
- Rapport de gaz : Ar 500 sccm ; H₂ 20 sccm ; C₂H₂ 10 sccm
- Pression : 600 mTorr
- Temps de dépôt : 10 min

Ces études ont également permis d'optimiser la croissance de NTCMPs avec un certain contrôle sur le type de morphologie obtenue. En effet, nous avons démontré qu'il est possible de passer d'une couche de NTCMPs pêle-mêle à une couche alignée verticalement. Nous avons également mis en évidence un contrôle de la densité des NTCMPs à la surface de l'échantillon en faisant varier la puissance plasma lors des synthèses. L'utilisation du montage numéro 2 a révélé un résultat très intéressant puisqu'il a permis de synthétiser des NTCMPs ayant des feuillets de graphène déployés à leurs extrémités. Cette nouvelle nanostructure tridimensionnelle est fort intéressante pour l'étude de ses propriétés d'EEC.

4 PROPRIÉTÉS D'ÉMISSION PAR EFFET DE CHAMP DES DISPOSITIFS À BASE DE NANOTUBES DE CARBONE MULTI PAROI

4.1 Introduction

Dans le chapitre 3, nous avons démontré notre capacité à réaliser des échantillons de NTCMPs par PECVD. Grâce aux croissances obtenues, nous sommes en mesure d'intégrer les NTCMPs dans des dispositifs d'émission par effet de champ. Dans ce chapitre, nous allons présenter les propriétés de nos échantillons en tant qu'émetteurs d'électrons et présenter les résultats saillants que nous avons obtenus. Dans un premier temps, nous expliquerons les méthodes et le montage expérimental utilisés pour caractériser les propriétés d'EEC de nos échantillons. Nous détaillerons les paramètres pouvant influencer les mesures et expliquerons les choix de mesure que nous avons faits. Nous verrons ensuite l'influence de la longueur des émetteurs sur les propriétés d'émission de nos dispositifs.

4.2 Mesures des propriétés d'émission de nos nanotubes de carbone multi paroi

4.2.1 Montage expérimental

Le montage de caractérisation des propriétés d'émission par effet de champ a été entièrement conçu et monté dans notre laboratoire dans le cadre de ce projet. Après plusieurs itérations, nous avons abouti au montage présenté en figure 4-1. L'échantillon (~ 0.25 à 0.5×0.5 cm) est collé sur un support en aluminium (cathode) avec de la laque d'argent pour permettre un bon contact électrique. En vis-à-vis de l'échantillon est placée une plaque de collection en cuivre (anode) dont la position est contrôlée par une plateforme de translation linéaire précise à ~ 0.14 μm près. Le support en aluminium et la plaque de collection en cuivre sont connectés à un Keithley 2410 (*high voltage source-meter*) qui permet d'appliquer une tension pouvant aller de 0 à 1100 Volts. Le courant qui transite par l'échantillon est mesuré par le Keithley en fonction de la tension appliquée. Le seuil de détection de courant est de 10 pA. Le contrôle du Keithley et de la plateforme de translation linéaire se fait par ordinateur. Le porte-échantillon ainsi que la plateforme de translation linéaire sont placés dans une chambre à vide reliée à une pompe primaire et une turbopompe. Le système de pompage permet de faire un vide poussé dans l'enceinte de la chambre et d'atteindre des pressions de l'ordre de quelques 10^{-6} Torr, mesurées grâce à une jauge Pfeiffer (gamme de mesure allant de 5×10^{-9} à 750 Torr).

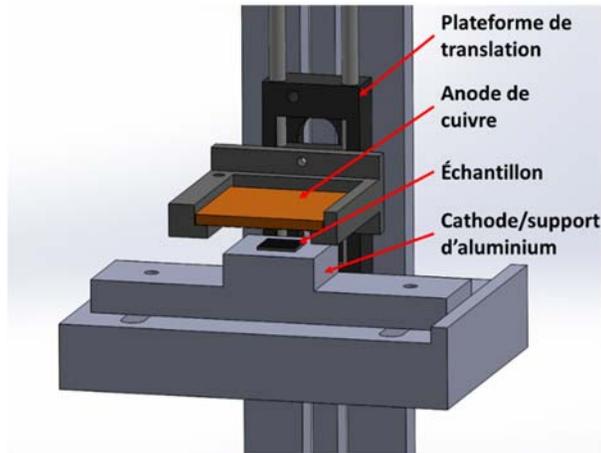


Figure 4-1. Montage expérimental de mesure d'émission par effet de champ

Pour initialiser la mesure, l'enceinte est pompée jusqu'à 10^{-5} Torr puis la plaque de collection en cuivre (2.5×2.5 cm) est descendue en contact avec la surface de l'échantillon jusqu'à ce qu'une résistance soit mesurée pour déterminer le '0'. L'anode est alors écartée de l'échantillon de la distance requise qui est typiquement de $150 \mu\text{m}$. Un balayage en tension est alors réalisé de 0 jusqu'à la tension souhaitée (typiquement 800 Volts). Cette mesure permet d'obtenir des courbes courant-tension (I-V) que l'on peut par la suite convertir en courbes de densité de courant en fonction du champ appliqué (J-E). La figure 4-2 montre une mesure typique obtenue pour un échantillon avec une forêt dense de NTCMPs orientés verticalement. Dans ce chapitre, tous les résultats obtenus ont été mesurés sur des échantillons synthétisés dans les conditions standards avec le montage numéro 2. La figure 4-2 (a) donne l'évolution de la densité de courant en fonction du champ électrique appliqué (J-E) alors que la figure 4-2 (b) montre les mêmes données tracées selon le digramme de Fowler-Nordheim (FN) qui donne $\ln(J/E^2)$ en fonction de $1/E$. Comme expliqué dans le chapitre 2, de cette dernière courbe, il est possible d'extraire le facteur d'amélioration de champ β (FAC) donné par l'ajustement des données expérimentales avec des régressions linéaires de chaque partie de la courbe. Ces valeurs nous renseignent directement sur la facilité de notre dispositif à émettre des électrons lorsqu'il est soumis à un champ électrique. En effet, plus β est grand et plus le champ nécessaire à l'extraction sera faible.

À partir de la courbe J-E (Figure 4-2 (a)), on peut tirer le champ d'allumage et le champ seuil (correspondant au turn-on field et threshold field dans la littérature anglo-saxonne) qui sont deux valeurs pertinentes pour la caractérisation d'un dispositif d'EEC.

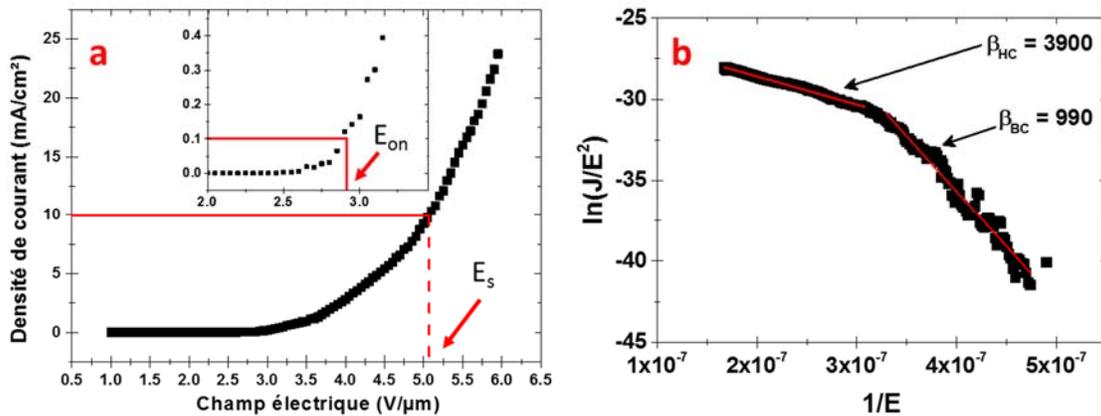


Figure 4-2. Mesure d’EEC d’un échantillon de NTCMPs alignés verticalement (a) courbe J-E ; (b) courbe de Fowler-Nordheim

Ces deux valeurs ont été définies dans un premier temps comme le champ nécessaire à appliquer pour mesurer une densité de courant de 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et 10 mA/cm^2 respectivement. Ces valeurs correspondaient, respectivement, à la densité de courant nécessaire pour allumer et saturer un pixel dans un dispositif d’affichage [140]. Cependant, il faut noter qu’il n’existe pas vraiment de consensus dans la littérature sur les densités de courant exacte à mesurer, pour définir de façon standard le champ d’allumage et le champ seuil. En effet, les valeurs correspondantes à 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et 10 mA/cm^2 s’appliquent plus particulièrement à un domaine spécifique d’utilisation des sources à cathode froide.

4.2.2 Influence du cyclage sur les mesures d’émission par effet de champ

Le cyclage des échantillons est une étape importante pour obtenir une consistance entre les mesures de différents échantillons. Comme discuté dans le chapitre 2, lors de l’émission, certains nanotubes peuvent « claquer » à cause du courant intense qui les traverse, mais peuvent également s’orienter avec le champ électrique appliqué. Ces deux phénomènes ont pour effet de changer légèrement les propriétés d’émission d’un échantillon au fil des mesures. Il est donc nécessaire de réaliser plusieurs cycles de mesures dans le but d’obtenir une émission stable et reproductible. La figure 4-3 montre l’évolution des propriétés d’émission d’un échantillon en fonction du nombre de cycles auxquels il est soumis. On constate clairement qu’après un certain nombre de cycles (environ 8 dans le cas de cette mesure), l’émission se stabilise et les courbes J-E se superposent. On peut noter également l’influence du champ mis en évidence entre la mesure numéro 2 et 3. Lors de la mesure numéro 2, le champ appliqué a été poussé de 5.6 $\text{V}/\mu\text{m}$ à 6 $\text{V}/\mu\text{m}$. À la mesure suivante (courbe #3), on constate que le champ nécessaire pour atteindre

une densité de courant de 0.6 mA/cm² passe de 6 V/μm à 5.6 V/μm. Il semblerait que d'augmenter le champ appliqué a eu pour effet d'aligner les NTCMPs et d'augmenter les propriétés d'émission de l'échantillon. Cependant, il faut rester prudent lors des mesures et ne pas augmenter le champ appliqué trop haut, au risque d'endommager l'échantillon à cause d'éventuels arcs électriques.

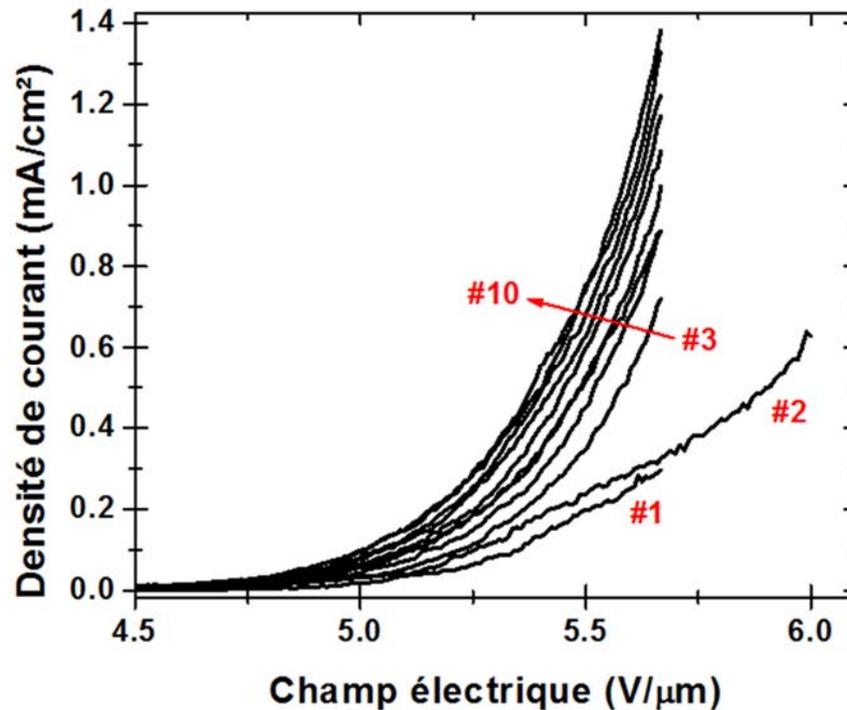


Figure 4-3. Évolution de l'émission par effet de champ d'un échantillon en fonction du nombre de cycles auxquels il est soumis

4.2.3 Influence de la distance inter-électrode sur les mesures d'émission par effet de champ

Lors de la mesure d'EEC, la plaque de collection en cuivre est placée à une certaine distance de l'échantillon. La distance choisie est limitée par les capacités du système de mesure. En effet, plus la plaque de collection en cuivre est loin de l'échantillon et plus la tension à appliquer pour obtenir un champ donné sera élevée. À l'inverse, si la plaque de collection en cuivre est trop proche de l'échantillon, il peut se produire des arcs électriques qui endommagent l'échantillon de façon non réversible. La figure 4-4 (a) montre les conséquences d'un impact électrique sur la surface de l'échantillon. On constate sur cette image que non seulement les NTCMPs ont disparu sur un cercle complet autour du point d'impact, mais que le substrat de silicium semble même être fondu, comme en témoignent les vaguelettes concentriques autour du point d'impact. La figure 4-4 (b), quant à elle, présente un graphique J-E avec trois mesures successives d'EEC. La

mesure 1 montre un cyclage de l'échantillon avant l'arc électrique. Le champ maximum appliqué est de $3 \text{ V}/\mu\text{m}$ lors de cette mesure. Pour la mesure 2, le champ est augmenté jusqu'à $3.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ où se passe l'arc électrique détruisant une partie de l'échantillon. Lors de cette mesure, le courant extrait augmente normalement jusqu'à une montée soudaine. La densité de courant passe de $0.02 \text{ mA}/\text{cm}^2$ à $0.04 \text{ mA}/\text{cm}^2$ en une fraction de seconde. Cet effet est la signature typique d'un arc électrique se produisant pendant la mesure d'EEC. Suite à l'arcage, la densité de courant chute quasiment jusqu'à 0. Comme on peut le voir dans le médaillon Figure 4-4, lors de la mesure suivante (mesure 3) l'évolution de la densité de courant suit la courbe de la mesure 2 après arcage. Ce résultat montre qu'après l'arc électrique, la partie de l'échantillon endommagée ne participe plus à l'émission, mais la partie encore intacte continue d'émettre.

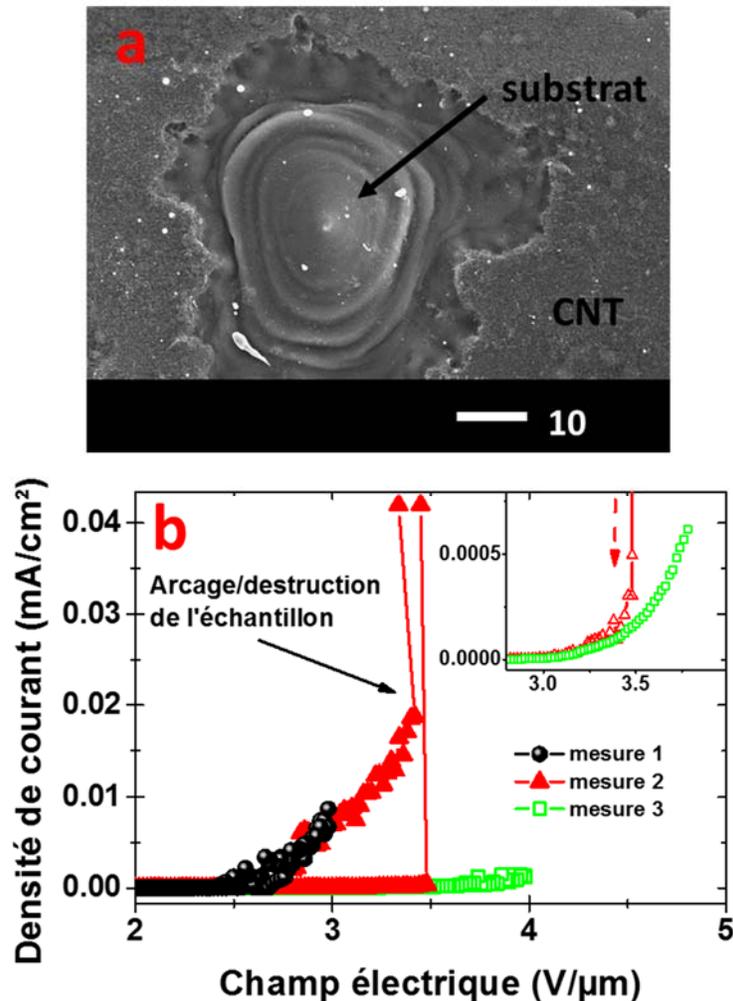


Figure 4-4. (a) Image par MEB des conséquences d'un arc électrique sur la surface de l'échantillon ; (b) Impact d'un arc électrique sur les mesures d'émission par effet de champ sur un échantillon de NTCMPs (médaillon) Zoom sur la région après arcage de la mesure 2

Lors des mesures d'EEC il est également important de garder la même distance inter électrode pour pouvoir comparer différentes mesures entre elles. En effet, pour obtenir une densité de courant donnée, le champ nécessaire diminue plus la distance inter électrode augmente comme le montre la figure 4-5. Ceci peut sembler contradictoire, car la distance inter électrode ne devrait, à priori, pas influencer les mesures d'émission. Pour comprendre ce phénomène, il faut plutôt se pencher sur le facteur d'amélioration de champ β qui dépend de la géométrie de l'émetteur.

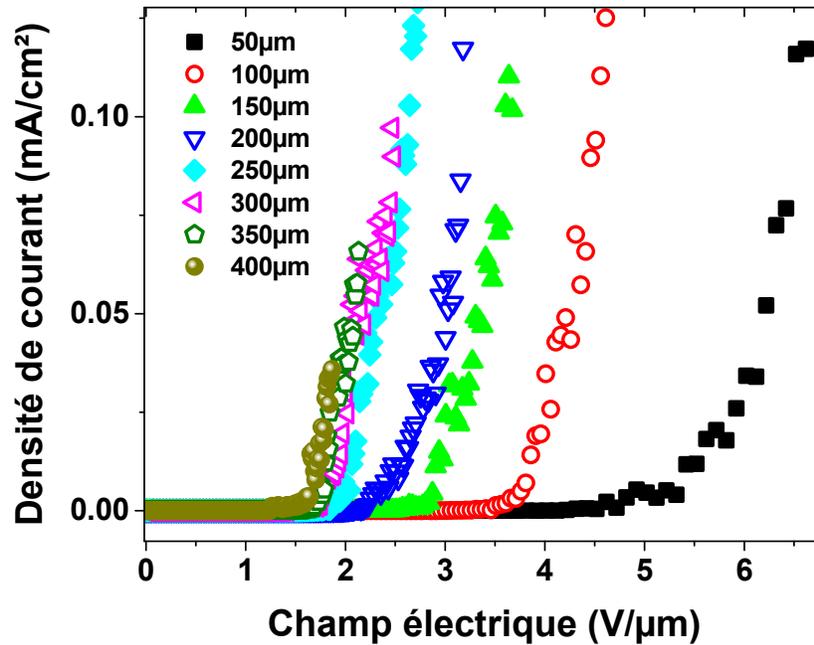


Figure 4-5. Mesure d'émission par effet de champ d'un échantillon à différentes distances inter électrode

Dans le cas d'une forêt de nanotube de carbone, les nanotubes qui protrudent de la surface sont des cylindres avec une longueur largement supérieure à leur diamètre. Lorsque la distance inter électrode augmente, la forme de l'émetteur va ressembler de plus en plus à une petite protrusion sortant de la surface de l'échantillon. Dans ce cas alors, β ne variera plus en fonction de la distance inter électrode. Des simulations réalisées par Bonard *et al.* confirment cette tendance et la distance inter électrode à laquelle la mesure ne varie plus est identique à celle que nous trouvons expérimentalement [140,207]. En effet, d'après la figure 4-5, on constate qu'à partir de 250 μm , la distance inter électrode n'influence plus la mesure d'EEC. Il est donc très important de conserver la même distance inter électrode lorsqu'on souhaite comparer des résultats entre différents échantillons. À cause de la tension maximale qu'il est possible d'atteindre avec l'appareil de mesure (keithley 2410), le champ maximum possiblement appliqué lorsque la

distance inter électrode est de 250 μm atteint 4.4 $\text{V}/\mu\text{m}$. Cette valeur de champ peut s'avérer trop faible pour mesurer certains dispositifs. Il a donc été choisi une distance inter électrode fixée à 150 μm pour la suite de nos études d'EEC. À cette distance, le champ maximum atteint 7.3 $\text{V}/\mu\text{m}$ et permet une mesure sur une plus grande gamme de champs électriques.

4.2.4 Influence de la pression lors des mesures d'émission par effet de champ

La pression dans l'enceinte de la chambre de mesure est un autre paramètre important qui influence la mesure d'émission par effet de champ. Pour tester l'influence de la pression sur les propriétés d'EEC, les échantillons ont été mesurés successivement de la pression minimale de 10^{-5} Torr jusqu'à un vide primaire de 10^{-2} Torr. Plus la pression dans la chambre augmente et plus la densité de courant diminue, pour un champ électrique donné, comme le montre la Figure 4-6. Deux mécanismes peuvent être responsables de cette diminution. Lorsque la pression dans l'enceinte de mesure augmente, la probabilité pour les électrons extraits d'être affectés par des collisions non élastiques avec les atomes du gaz augmente, diminuant ainsi leur libre parcours moyen et donc leur capacité à atteindre l'électrode de collection [208].

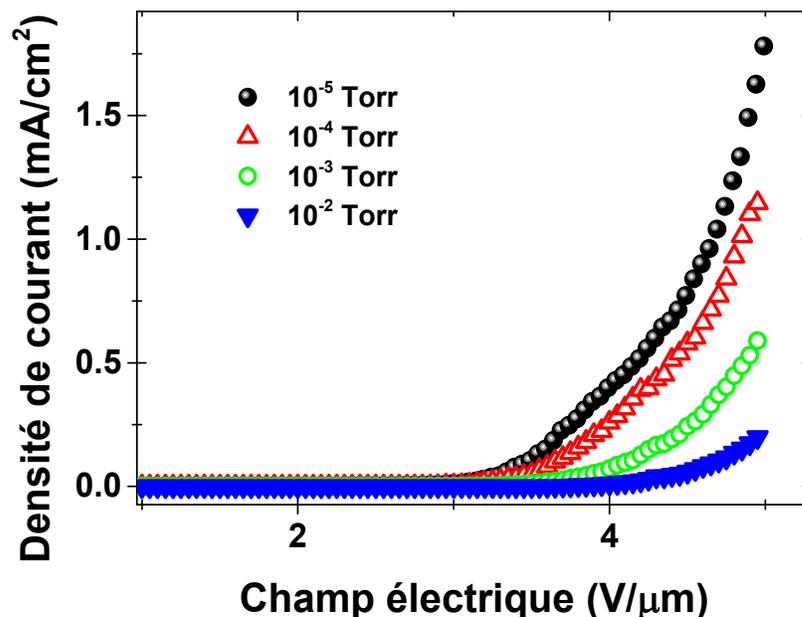


Figure 4-6. Mesure d'émission par effet de champ réalisée à différentes pressions

Un autre mécanisme pouvant expliquer cette diminution vient directement de l'interaction entre les NTCs et le gaz. En effet, le type de gaz présent dans l'enceinte a également un impact sur les mesures d'EEC et plus particulièrement sur la durée de vie des échantillons. Une étude

réalisée par Dean *et al.* [209] a confirmé que les NTCs réagissaient avec l'oxygène ou la vapeur d'eau, mais pas avec des gaz tels que l'hydrogène ou l'argon. Dans leur étude, les échantillons sont soumis à un champ suffisant pour extraire un courant de 4 μA pendant 80 heures. Les 15 premières heures sont mesurées sous ultra haut vide puis les différents gaz sont injectés pour atteindre une pression de 0.015 Torr pendant les 50 heures suivantes avant de revenir sous ultra haut vide pendant encore 15 heures supplémentaires. Dans le cas de l'oxygène et de la vapeur d'eau, le courant chute de 75% de façon irréversible après 48 heures alors qu'il reste stable dans le cas de l'hydrogène et de l'argon. Un résultat similaire a été rapporté par Bonard *et al.* [164] lorsqu'ils ont soumis leurs NTCMPs à des mesures d'EEC en fonction du temps à différentes pressions partielles dans l'enceinte d'EEC. Lorsque la pression dans l'enceinte atteint 0.015 Torr, l'échantillon se dégrade et la densité de courant diminue rapidement.

4.3 Influence de la longueur des nanotubes de carbone multi paroi sur les propriétés d'émission par effet de champ

D'après la théorie de Fowler-Nordheim appliquée à l'émission des NTCs, les grandeurs pouvant principalement influencer les propriétés d'émission sont : le FAC β et la fonction de travail du matériau. Dans un premier temps, il a été décidé de caractériser l'influence de la longueur des NTCs sur les propriétés d'EEC des dispositifs. En effet, en changeant simplement la longueur des NTCs il est possible d'influencer la valeur de β . Pour se faire, les paramètres de synthèse optimale par PECVD (montage numéro 2), énumérés dans le chapitre 3 ont été repris et modifiés dans le but de contrôler la longueur des NTCMPs.

4.3.1 Influence de la température de synthèse sur la longueur des nanotubes de carbone (montage numéro 2)

Dans le chapitre 2 il a été démontré que la température de synthèse, lorsque variée de 500 à 750 °C, a un impact direct non seulement sur la structure, mais aussi sur l'alignement des NTCs. Cependant, suite au changement de type d'injection des gaz, il a été décidé de reprendre cette étude et de voir l'influence de la température dans la configuration du montage numéro 2. Comme le montre les figures 1 (a à e) de l'article A, dans cette configuration, la température semble avoir un impact important sur la longueur des NTCs. Une différence importante est présente entre les synthèses obtenues avec le montage numéro 1 et le montage numéro 2. Il est donc primordial de garder en mémoire cette différence lors de l'analyse des résultats. Dans cette partie, tous les résultats feront référence à des synthèses obtenues avec le montage numéro 2.

Du point de vue de l'alignement, les synthèses à basses températures (inférieure à 630 °C) donnent des croissances de NTCs pêle-mêle. Dans ces conditions, il semblerait que le catalyseur ne soit pas suffisamment chauffé pour permettre la diffusion du C et la croissance des NTCs. Il faut atteindre au moins 630 °C pour commencer à voir apparaître une croissance avec un alignement préférentiel. À 650 et 700 °C, la croissance des NTCs est très dense et leur alignement est vertical. L'étude que nous avons réalisée a permis de démontrer que la longueur des NTCs augmente de façon quasi linéaire lorsque la température augmente de 600 à 700 °C et passe d'environ 0.34 μm à 4.36 μm (voir figure 1 (f) article A). Ces résultats viennent corroborer ceux obtenus dans la littérature [88,107]. Une légère différence peut cependant être rapportée en termes de qualité structurale des NTCs. En effet, dans notre cas, il semblerait que la température n'ait que très peu d'impact sur la qualité des NTCs comme en témoignent les résultats obtenus par spectroscopie Raman présentés dans la figure 3 de l'article A. De ces courbes Raman nous avons extrait les valeurs des rapports I_d/I_g obtenus aux différentes températures comme rapporté en Figure 4-7. Cette analyse a permis de mesurer la variation maximale du rapport I_d/I_g qui vaut 0,22. Cette variation est très faible si on considère que les rapport I_d/I_g rapportés dans la littérature peuvent aller de 2.46 [65] à 0.4 [210] pour des NTCMPs.

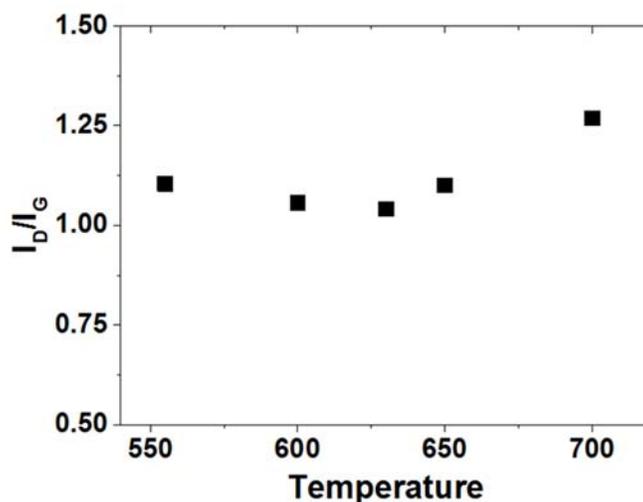


Figure 4-7. Évolution du rapport I_d/I_g en fonction de la température utilisée pour la synthèse des NTCMPs

4.3.2 Effet de la longueur des nanotubes de carbone sur les propriétés d'émission

Les mesures d'EEC ont été faites en fonction de la longueur des NTCMPs synthétisés dans les conditions suivantes : substrats avec 2.5 nm de catalyseur ; température 550 à 700 °C ; pression 600 mTorr ; flux de gaz 500 sccm (Ar)/ 20 à 50 sccm (H_2)/ 8 à 10 sccm (C_2H_2). Tel

qu'attendu, plus les NTCs sont longs et plus il est facile d'extraire des électrons. En effet, en passant de NTCs de 1 μm de long à des NTCs de 4.36 μm , le champ nécessaire à l'extraction est divisé par deux et passe de 4 à 2 $\text{V}/\mu\text{m}$.

En traçant la courbe $\ln(J/E)$ en fonction de $1/E$ une droite devrait être obtenue avec une pente qui dépend de Φ et β . Cependant, ce n'est pas toujours le cas comme le montre la Figure 4-8 qui donne une courbe typique de F-N obtenue en utilisant des NTCMPs comme émetteurs. La courbe peut être séparée en trois zones distinctes qui dépendent du champ appliqué. La zone I correspond à la zone où le champ appliqué n'est pas suffisant pour permettre l'extraction d'électrons et où on ne mesure que du bruit. Lorsqu'un certain champ est atteint, l'émission par effet de champ commence et des électrons sont extraits des émetteurs. C'est la zone de bas champ qui correspond à la zone II. Si le champ appliqué est encore augmenté, une cassure apparaît. À partir de cette cassure, la zone III dite de haut champ, commence. Cette tendance a également été rapportée par Collins *et al.* en 1997 [211] et par Bonard *et al.* en 1998 [17]. Les causes de l'apparition de points d'inflexions dans les courbes F-N sont encore débattues dans la littérature. La cause la plus utilisée pour justifier cette déviation est l'apparition de charges d'espace entre les électrodes résultant de la collision et de l'ionisation de molécules de gaz résiduel par les électrons émis, influençant ainsi le courant extrait [207,212,213]. Ce régime apparaît quand un champ suffisamment élevé est atteint donnant lieu à un courant d'émission très intense. Dans ce cas de figure, l'émission mesurée dans la zone II correspond au régime de Fowler-Nordheim alors qu'elle en dévie dans la zone III.

Cette déviation pourrait également être attribuée à la présence d'adsorbats à la surface des émetteurs qui, lorsqu'un champ suffisamment élevé et donc une densité de courant importante est atteinte, sont désorbés de la surface changeant ainsi les propriétés intrinsèques des émetteurs [214]. Muray *et al.* ont identifié les espèces désorbés pendant une mesure d'émission à l'aide d'un analyseur de gaz résiduel (de l'Anglo-Saxon Residual Gas Analysis (RGA)). Dès que le champ appliqué atteint 0,5 $\text{V}/\mu\text{m}$ ils observent une désorption d' H_2 et de CO_2 . Dans cette étude, lorsque le champ passe de 0,5 à 0,7 $\text{V}/\mu\text{m}$ les pressions partielles d' H_2 et de CO_2 passent de 1×10^{-9} à 3×10^{-7} Pa et 1×10^{-9} à 2×10^{-8} Pa, respectivement. Cependant, deux mesures intéressantes que les auteurs auraient dû ajouter à cette étude, sont l'évolution des pressions partielles d' H_2 et de CO_2 en fonction du temps à un champ appliqué de 0,7 $\text{V}/\mu\text{m}$ et un ensemble de plusieurs mesures réalisées successivement sur un même échantillon. De cette façon il aurait été possible de savoir si, lorsque la mesure d'EEC dure suffisamment longtemps, l' H_2 et le CO_2 sont complètement désorbés et si la déviation dans les courbes de F-N est toujours visible une fois les gaz résiduels désorbés.

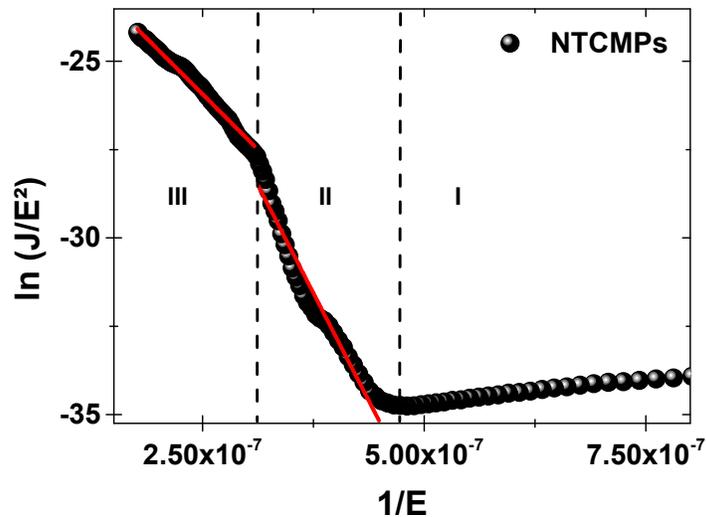


Figure 4-8. Courbe de Fowler-Nordheim d'un échantillon de NTCMPs représentant les trois régimes d'émission. Les droites rouges représentent l'ajustement linéaire obtenu pour les zones II et III

Le groupe de Choi *et al.* [215], quant à lui, a imputé cette déviation au caractère semi-conducteur d'une partie des NTCs. Dans ce cas de figure, la région III correspondant au haut champ représenterait la dépendance à la théorie de Fowler-Nordheim alors que la région II à bas champ ne serait qu'une imitation.

La présence d'une résistance de contact entre les émetteurs et le substrat pourrait induire une saturation du courant à haut champ [216,217] ou une chute de la tension au long de l'émetteur ou à l'interface [218]. Plus récemment, un modèle utilisant une double barrière de potentiel a été utilisé pour expliquer cette déviation. Dans ce cas, les électrons doivent dans un premier temps traverser la barrière de contact puis traverser la barrière de potentiel du matériau par effet tunnel. Dans ce cas, la cassure correspond à la disparition fictive de la barrière de contact une fois que le champ atteint une valeur suffisante [219,220]. Un schéma de principe est donné en Figure 4-9 et montre l'évolution des barrières de potentiel en fonction du champ appliqué. Cette barrière de contact est souvent due à la présence d'une fine couche d'oxyde entre 5 et 30 nm à la surface du substrat qui sert de couche tampon. Il a même été démontré qu'une mesure réalisée sur des NTCMPs crûs sur un substrat de Ti ne présentent pas de cassure sur les courbes de F-N [221]. Dans notre cas, la couche d'oxyde correspond à 20 nm d' Al_xO_y . Lorsqu'aucune tension n'est appliquée sur l'échantillon, les deux barrières représentées par l'interface substrat-NTC et NTC-vide, sont inchangées (voir Figure 4-9 (a)) et la jonction substrat-NTC est considérée comme une jonction métal-isolant-métal classique. Si une tension est appliquée, la structure de bande change pour prendre une configuration représentée par les Figure 4-9 (b) ou (c). Dans le cas où $0 <$

$qV_{\text{appliquée}} < \Phi_0$, les électrons traversent la barrière I représentée par l'isolant, puis traversent la barrière II par effet tunnel.

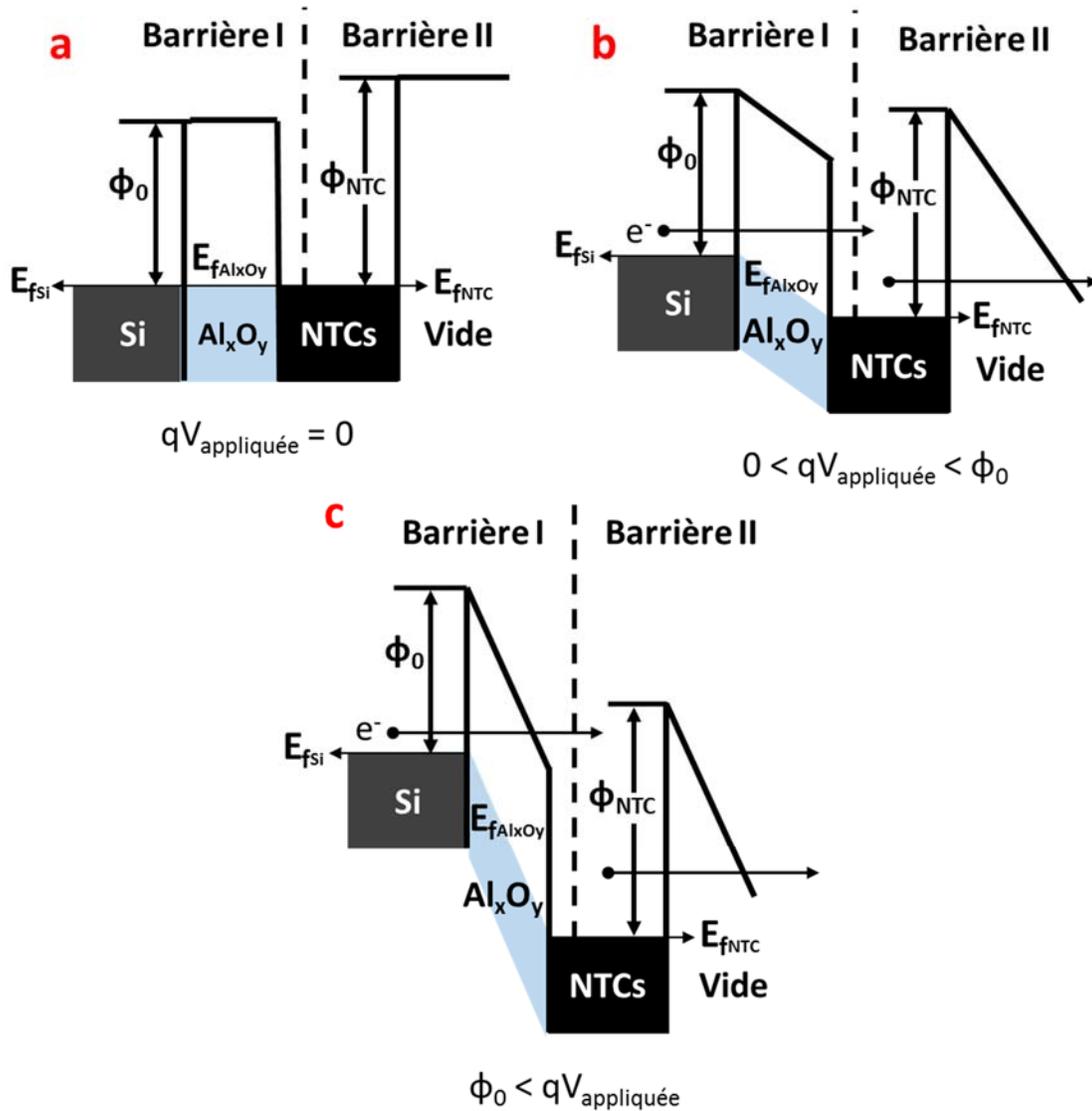


Figure 4-9. Structure de bande d'un dispositif Si/ Al_xO_y /NTCs sous différents champs appliqués. (a) sans tension appliquée ; (b) avec tension appliquée où $0 < qV_{\text{appliquée}} < \Phi_0$; (c) avec tension appliquée où $\Phi_0 < qV_{\text{appliquée}}$

Dans cette configuration, la probabilité pour un électron de traverser les deux barrières va augmenter avec l'augmentation du champ. Cependant, dès lors que $qV_{\text{appliquée}} > \Phi_0$, les niveaux bas de la bande de conduction de l' Al_xO_y vont se retrouver à un niveau d'énergie plus bas que le niveau de Fermi du substrat et dans ce cas, les électrons vont pouvoir traverser par effet tunnel directement à travers le vide selon le modèle de F-N.

Des mécanismes cités ci-avant, il nous semble plus probable que ce soit la couche mince d' Al_xO_y , présente dans nos échantillons et agissant comme une barrière semi-conductrice qui soit responsable de la déviation observée dans les courbes de F-N mesurées sur nos échantillons. Pour essayer de déterminer l'impact de la couche mince d' Al_xO_y nous avons réalisé sur nos échantillons une simple mesure de résistance. Après le recuit à 500 °C pendant 30 min de la couche mince d'aluminium déposé par pulvérisation cathodique, la valeur moyenne de la résistance obtenue en plaçant les sondes à 1 cm l'une de l'autre, valait 8 Ohms. La même résistance a été obtenue en plaçant une sonde sur la face avant de l'échantillon et l'autre sur la face arrière (en vis-à-vis l'une de l'autre). Suite à la croissance des NTCMPs par PECVD, la même mesure réalisée nous donne une valeur moyenne de la résistance de 120 Ohms. Soit une valeur 15 fois supérieure à celle mesurée avant synthèse. Il nous semble donc probable que la résistance d'interface présente entre les NTCMPs et le substrat soit responsable de la déviation observée. De plus, le cyclage précédent les mesures d'EEC de nos échantillons permettant de stabiliser l'émission obtenue avec nos NTCMPs dépasse toujours les 0,5 V/ μm , champ électrique à partir duquel la désorption des espèces adsorbées semble se produire. Il est donc vraisemblable d'écarter cette dernière justification au profit du modèle de double barrière.

On constate que la déviation dans les courbes de F-N est présente pour toutes les mesures d'EEC de nos échantillons (voir Figure 6 (a) de l'article A). Il est donc possible d'extraire des valeurs de β à bas et haut champ. Les valeurs ainsi obtenues montrent que l'on passe de β valant environ 1800 à haut champ et pour des NTCMPs de 1 μm à presque 4900 pour des NTCMPs de 4.36 μm . À bas champ la valeur de β passe de 640 à 2850 pour des NTCMPs de 1 et 4.36 μm , respectivement. L'augmentation de la longueur des NTCMPs a donc un impact important que l'on se trouve dans le régime à haut ou à bas champs. Comme présenté précédemment avec l'équation de Fowler-Nordheim ajustée grâce à β , la densité de courant dépend directement du champ appliqué. Il est donc possible de calculer le champ nécessaire pour obtenir une densité de courant particulière si la fonction de travail du matériau utilisé comme émetteur est connue. Le calcul théorique a été réalisé en utilisant la fonction de travail des NTCMPs qui vaut environ 4.8 eV [169,222,223]. La Figure 4-10 permet de déterminer le champ nécessaire pour obtenir une densité de courant de 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et 1 mA/cm^2 , dans le cas d'un émetteur idéal avec une valeur de β particulière. Par exemple, lorsque β vaut 1000 (voir le médaillon de la Figure 4-10), le champ électrique théorique nécessaire à appliquer pour obtenir une densité de courant de 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ vaut environ 2.4 V/ μm . Lorsque la valeur de β augmente, il devient de plus en plus facile d'extraire les électrons et le champ nécessaire à l'obtention d'une densité de courant de 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ diminue. Cependant, si la valeur de β continue d'augmenter, la valeur du champ électrique fini par atteindre

un plateau. Le champ électrique nécessaire pour extraire $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $1\text{mA}/\text{cm}^2$ vaut environ 0.47 et $0.54 \text{ V}/\mu\text{m}$, respectivement quand β atteint 5000 pour un matériau avec une fonction de travail de $4,8 \text{ eV}$.

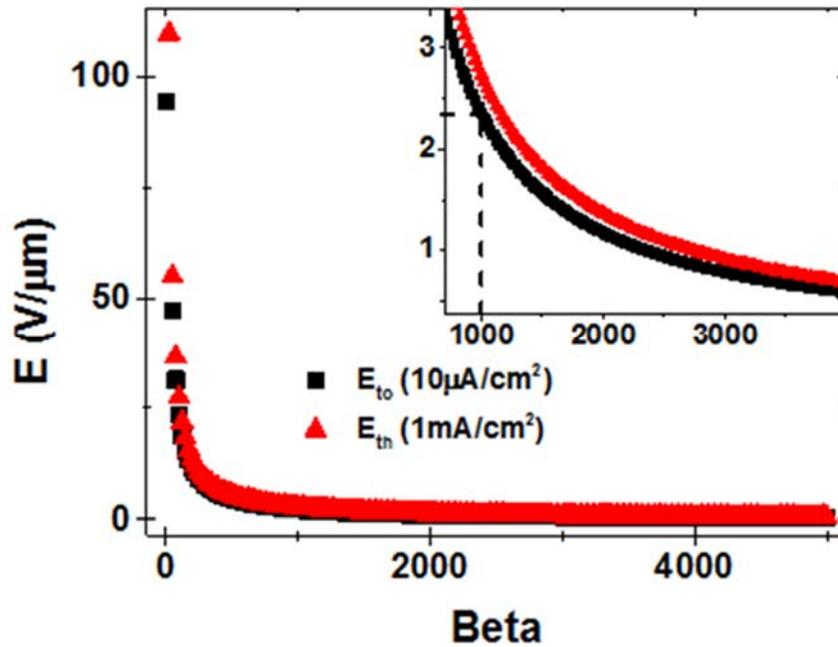


Figure 4-10. Évolution du champ seuil et d'allumage en fonction du facteur d'amélioration de champ pour un matériau avec une fonction de travail de 4.8 eV . (médaillon) Zoom sur la partie à bas champ électrique.

En comparant la valeur de champ nécessaire pour obtenir une densité de courant de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ lorsque β vaut 5000 dans le cas théorique et dans le cas des mesures expérimentales données dans l'article A, on constate une différence importante. En effet, pour obtenir une densité de courant de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ avec l'échantillon avec les NTCMPs les plus longs ($4.36 \mu\text{m}$), il faut appliquer un champ de $1.87 \text{ V}/\mu\text{m}$ soit environ $1.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ de plus que ce qui est prévu théoriquement (voir Figure 4-11). Cette différence peut être justifiée en prenant en compte l'écrantage entre les NTCMPs, qui pour une forêt dense de NTCMPs est très importante [159]. En effet, dans le cas d'une croissance dense de NTCMPs comme utilisée dans cette étude, la distance entre les tubes est largement inférieure à leur longueur. La distance inter-tube est donc clairement loin de celle idéale rapportée par Nilsson *et al.* [224] qui ont montré que l'émission est optimisée lorsque cette distance vaut deux fois la hauteur des tubes.

Nous venons de voir qu'il est possible de déterminer expérimentalement la valeur de β en l'extrayant des courbes de F-N. Une autre approche possible est de déterminer β directement en

fonction de la géométrie de l'émetteur. Théoriquement et en utilisant la définition de β donnée par Edgcombe *et al.* [141] (voir équation (3) article A), il est possible de calculer la valeur de β correspondant aux NTCMPs présents à la surface du substrat.

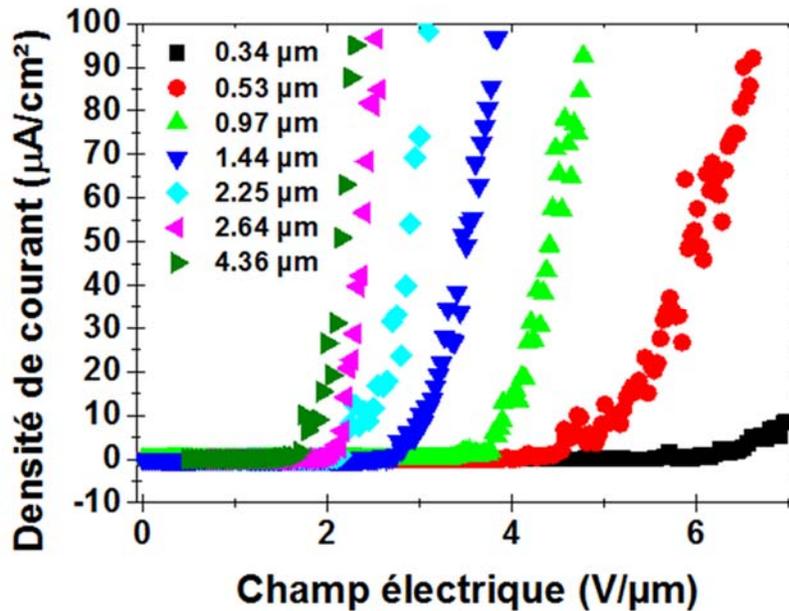


Figure 4-11. Mesure d'émission par effet de champ pour différentes longueurs de NTCMPs

Dans cette équation, β est donné en fonction de la longueur et du diamètre des émetteurs et de 3 coefficients. Les valeurs de β , calculées grâce à cette équation, sont confrontées aux valeurs tirées des mesures expérimentales dans le graphique présenté en Figure 6 (b) de l'article A. Une grande différence existe entre les valeurs de β calculées et celles tirées des mesures expérimentales. En effet, pour des nanotubes de 4.36 μm de long, β calculé vaut 450 contre 2830 et 4865 pour les valeurs mesurées à bas et haut champ respectivement. La valeur calculée est donc d'un ordre de grandeur plus petite que celle que nous avons mesuré sur nos NTCMPs. Le modèle simple donné dans l'équation (3) de l'article A ne semble donc pas décrire adéquatement la structure complexe de nos échantillons. L'équation (3) a donc été adaptée à nos résultats et les 3 coefficients recalculés pour extrapoler au mieux les valeurs de β obtenues expérimentalement. Les valeurs des 3 coefficients utilisés sont données dans le tableau 2 de l'article A.

D'après les résultats montrés ici et ceux donnés dans l'article A, l'effet de la longueur des NTCMPs sur les propriétés d'EEC de nos échantillons est très fortement non linéaire. En effet, quand la longueur des NTCMPs augmente de 0,34 à 2,25 μm , le champ d'allumage diminue de presque 5 $\text{V}/\mu\text{m}$, alors qu'il décroît de seulement 1 $\text{V}/\mu\text{m}$ quand la longueur des NTCMPs

augmente de 2,25 à 4,36 μm . La valeur du champ d'allumage décroît rapidement quand la longueur des NTCMPs augmente puis atteint un plateau avec un champ minimum de 1,8 V/ μm (voir Figure 5 (b) de l'article A). Il semble donc peu pertinent de continuer à améliorer la taille des NTCMPs par rapport à d'autres grandeurs comme la densité d'émetteurs ou leur agencement à la surface du substrat par exemple.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, l'influence de la température de synthèse sur la longueur des NTCMPs a été étudiée. Nous avons ainsi pu démontrer qu'en faisant varier la température de synthèse, la longueur des NTCMPs pouvait être contrôlée sans diminuer la qualité structurale des NTCMPs. Par la suite, l'effet de la longueur des NTCMPs sur les propriétés d'EEC a été étudié et les valeurs de champ seuil ont été confrontées aux valeurs théoriques. Il semble fort probable qu'un écrantage important entre les NTCMPs soit présent, diminuant les propriétés d'EEC de nos dispositifs.

5 ÉTUDE DE L'ÉMISSION ÉLECTRONIQUE PAR EFFET DE CHAMP DES STRUCTURES HIÉRARCHIQUES À BASE DE NTCMPS

5.1 Introduction

Dans le but d'améliorer les propriétés d'EEC de nos dispositifs, nous avons opté pour deux approches de hiérarchisation. La première approche utilise une texturisation de surface du substrat par traitement chimique qui permet d'obtenir une structuration hiérarchique des échantillons. Une première partie de ce chapitre sera donc dédiée à l'explication des étapes de préparation des échantillons. Les résultats obtenus avec ces nouvelles structures hiérarchiques de NTCMPS seront présentés et les phénomènes responsables de l'amélioration obtenue seront discutés. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous détaillerons la seconde approche pour la réalisation des structures hiérarchiques basées sur la décoration des g-NTCMPS par des nanoparticules métalliques déposées par ablation laser pulsé. Dans les deux cas, les résultats obtenus seront discutés pour expliquer l'origine de l'amélioration des propriétés d'EEC.

5.2 Optimisation du substrat

Dans la littérature, beaucoup de travaux font référence à des dispositifs d'EEC améliorés en utilisant des méthodes de microfabrication [13,225,226]. Bien que ces méthodes soient efficaces et permettent d'obtenir des géométries précises de matrices d'émetteurs, elles sont coûteuses, car elles requièrent des équipements très dispendieux et sont relativement complexes à mettre en œuvre. Dans le but d'améliorer les propriétés d'émission, un traitement chimique de surface relativement simple, efficace et peu coûteux des substrats de silicium a été utilisé.

5.2.1 Texturisation chimique du silicium par hydroxyde de potassium

Pour réaliser la texturisation de surface des substrats de silicium (100, poli sur une face), nous avons utilisé un traitement par voie chimique. Une attaque de surface avec de l'hydroxyde de potassium (KOH) permet d'obtenir des motifs sur la surface du silicium qui vont servir par la suite de support aux croissances de g-NTCMPS synthétisés par PECVD. Le KOH en solution, en concentration et à température adéquates, va permettre une gravure anisotrope du silicium. La réaction va graver les plans (100) du substrat préférentiellement au plan (111) de plus haute densité (voir Figure 5-1). Le processus de gravure va permettre de texturiser la surface et d'obtenir des pyramides distribuées aléatoirement à la surface du substrat.

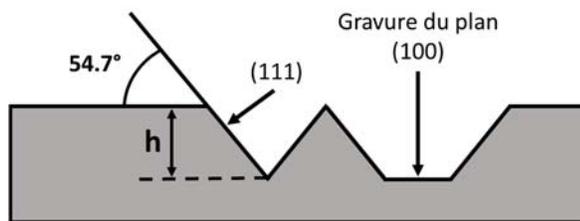


Figure 5-1. Schéma explicatif de la gravure par KOH d'un substrat de silicium (100)

L'attaque par KOH des substrats de silicium se fait dans un cristalliseur dans lequel la solution de KOH est maintenue à une température fixe grâce à une plaque chauffante. La température de la solution est maintenue à $T^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$. Une agitation mécanique permet de garder la solution en mouvement pour obtenir un traitement plus uniforme des substrats. En effet, la réaction d'attaque du silicium par l'hydroxyde de potassium libère de l'hydrogène qui forme des bulles à la surface de l'échantillon créant alors des points où le liquide n'est plus en contact avec le substrat [227]. L'agitation mécanique permet de garder un flux constant de liquide à la surface de l'échantillon qui balaie les bulles de gaz et permet une attaque homogène. Dans cette partie, l'influence du temps de traitement sur l'attaque chimique réalisée à 90°C avec une solution à 8% massique de KOH est présentée. La température de traitement ainsi que la concentration ont été choisies en se basant sur la littérature et afin d'obtenir une meilleure uniformité de gravure [228].

Influence du temps de traitement

Nous avons étudié l'influence du temps de traitement sur la morphologie de surface des substrats de silicium texturés. Des substrats de silicium (100) ont été plongés dans un bain de KOH (8% massique, 90°C) pendant 1, 2, 5, 7, 10, 30 et 45 min, respectivement. La taille des pyramides obtenues à la surface du substrat a été mesurée par MEB (voir Figure 5-2). Les images MEB ont également permis d'avoir une idée qualitative sur l'homogénéité de la distribution des pyramides à la surface du substrat. On constate que des pyramides apparaissent dès la première minute de traitement (Figure 5-2 (a)). Plus la durée de traitement augmente et plus le nombre de pyramides augmente jusqu'à couverture complète de la surface du substrat qui est atteinte à partir de 10 minutes (Figure 5-2 (e)). Au-delà de 10 minutes de traitement, il semblerait que la morphologie du substrat ne varie plus (Figure 5-2 (f et g)). On remarque également que la taille des pyramides, quoique variable autour d'une valeur moyenne, augmente avec le temps de traitement.

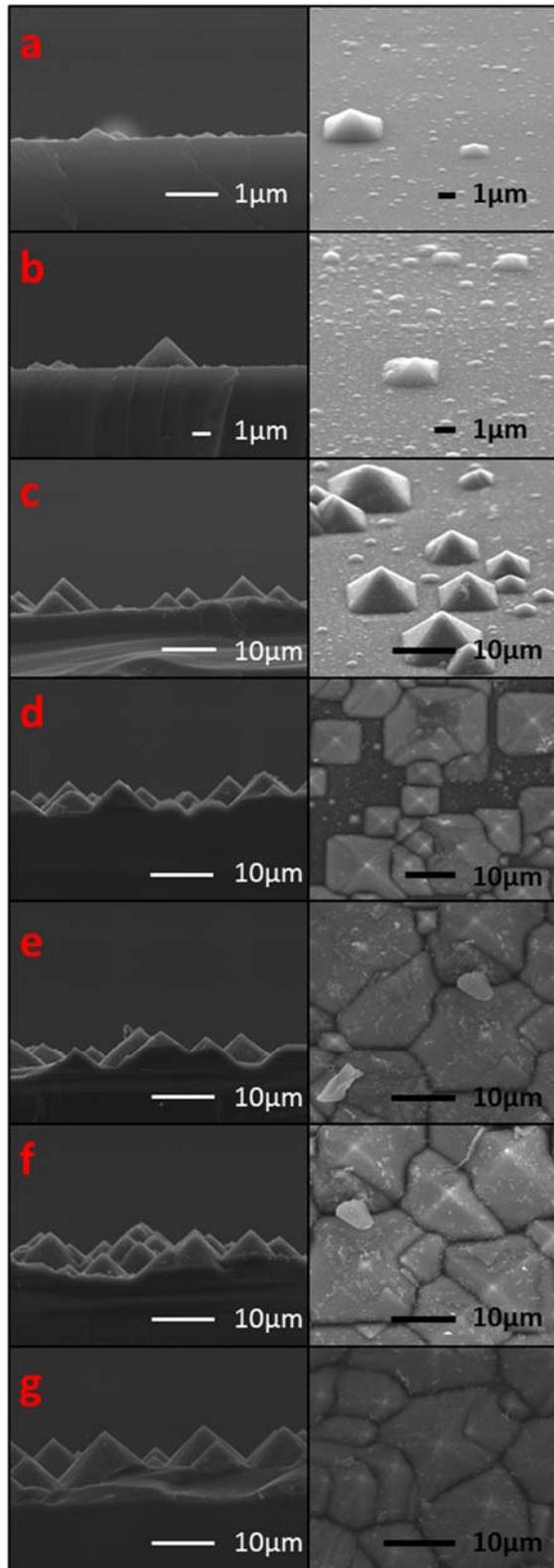


Figure 5-2. Image MEB de traitements au KOH réalisés pendant (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 5 min, (d) 7 min, (e) 10 min, (f) 30 min et (g) 45 min

La hauteur maximale des pyramides en fonction du temps de traitement est présentée dans la Figure 5-3. Pour cette mesure, nous avons choisi de prendre la hauteur des pyramides les plus grandes, car ce sont les NTCs présents à leur surface qui seront les premières à émettre lors des mesures d'EEC, car soumis à la concentration des lignes de champ la plus forte. On remarque sur ce graphique que la taille des pyramides atteint un plateau avec une taille maximale d'environ 9 μm à partir de 10 minutes d'attaque au KOH. Pour s'assurer d'une gravure complète et reproductible de nos échantillons, nous avons décidé d'utiliser un traitement de surface d'une durée de 30 min pour les expériences subséquentes.

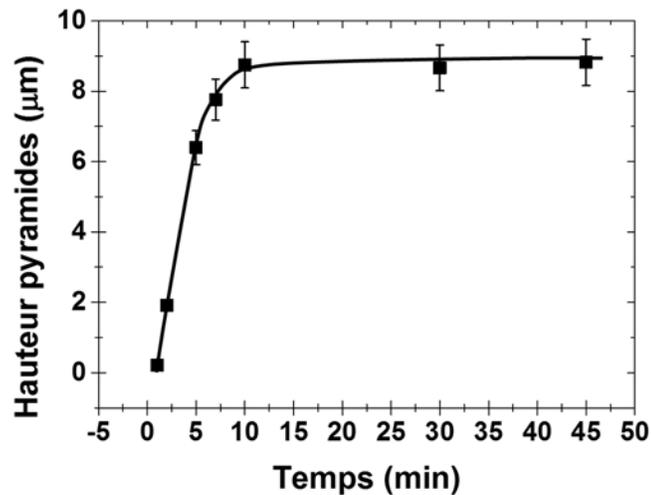


Figure 5-3. Hauteur des pyramides à la surface du substrat de silicium pour différents temps de traitement

Étant donné les propriétés de gravure du silicium par attaque chimique au KOH, les pyramides obtenues à la surface de l'échantillon ont toutes le même rapport d'aspect (RA) défini comme le rapport entre la largeur de la base des pyramides et leur hauteur. Dans le but de tester différents rapports d'aspect, nous avons soumis des échantillons traités 30 min dans du KOH à 90 °C et 8% massique à un polissage mécanique permettant d'étêter les pyramides.

5.2.2 Polissage mécanique des substrats texturés

Le polissage des échantillons a été fait en utilisant une machine de polissage (Abramin de Struers) avec une solution de nanoparticules de silicium de 150 nm de diamètre pour l'abrasion. Les échantillons ont été soumis à des temps de 5 à 10 secondes et des forces de 100 et 150 N respectivement pour obtenir des pyramides avec différents rapports d'aspect. La Figure 5-4 montre un schéma des pyramides après différents polissages. Une pyramide parfaite obtenue après traitement chimique a un rapport d'aspect de 0.7 à cause de l'angle entre les plans (111)

et (100) qui vaut 54.7° . Grâce au polissage, il est possible de diminuer la hauteur des pyramides par rapport à la largeur de leur base et ainsi de changer leur rapport d'aspect.



Figure 5-4. Schéma montrant l'évolution du rapport d'aspect (RA) des pyramides en fonction du polissage

La Figure 5-5 montre des images MEB prises sur des échantillons sans polissage (a) et ayant subi un polissage pendant 10 secondes à 100 N (b) et pendant 10 secondes à 150 N (c). Comme prévu, plus le polissage est important et plus les pyramides sont aplanies. Le contrôle du polissage nous a permis d'obtenir des pyramides avec des RA de 0.6, 0.55, 0.5, 0.42 et 0.37 couvrant une grande partie de la gamme de valeurs allant d'une pyramide parfaite (RA = 0.7) à un échantillon plat (RA = 0).

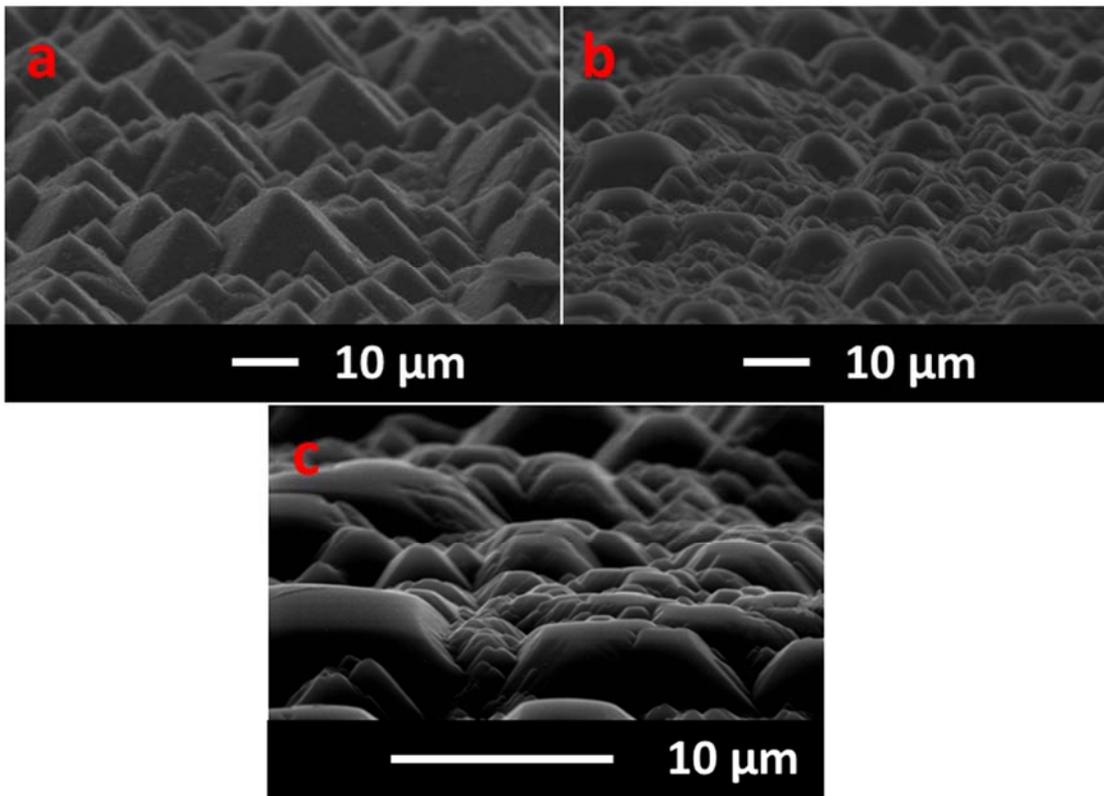


Figure 5-5. Images MEB de la surface d'échantillons de Si après traitement au KOH (a) sans polissage ; (b) après un polissage de 10 secondes/100 N et après un polissage de 10 secondes/150 N

Une fois ces substrats de silicium texturés (avec différentes valeurs de RA), nous avons fait croître des g-NTCMPs sur les substrats pour obtenir une structuration hiérarchique (voir la Figure 5-6). Sur cette figure, on constate que la densité de NTCMPs ainsi que leur longueur est homogène sur toute la surface de la pyramide.

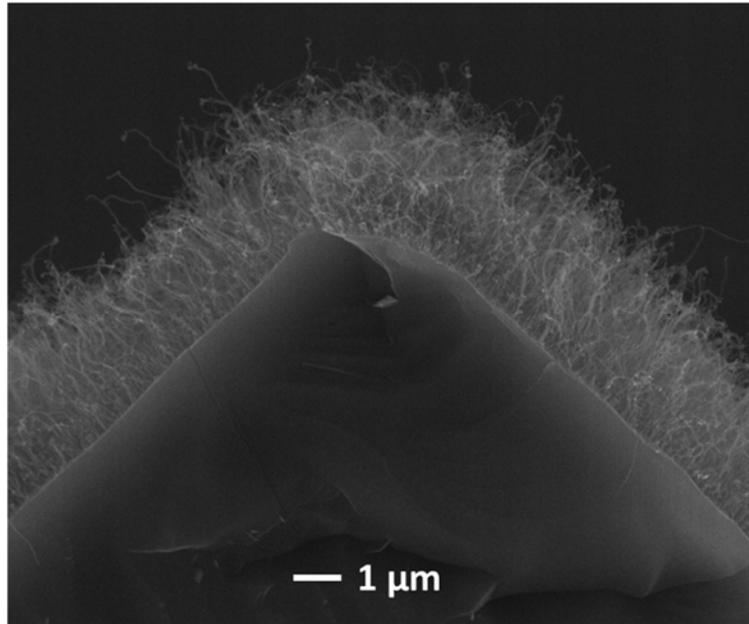


Figure 5-6. Image MEB d'une croissance de NTCMPs obtenue sur substrat de Si texturé.

5.2.3 Émission par effet de champ de nanotubes de carbone crûs sur substrats texturés

Dans le but d'analyser l'impact de la structuration hiérarchique sur les propriétés d'EEC, chaque échantillon a été mesuré selon la méthode décrite dans le chapitre précédent. Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude ont donné lieu à un article publié dans le journal *Nanoscale Research Letters* (article B de la section II).

Cette étude a permis de mettre en évidence l'avantage d'une texturisation de surface des substrats de Si et de mesurer l'amélioration obtenue en termes de propriétés d'EEC. La Figure 5-7 compare la courbe J-E obtenue pour un échantillon avec des g-NTCMPs de $4.36 \mu\text{m}$, comparée à celle de g-NTCMPs de $2.8 \mu\text{m}$ crûs sur des pyramides ayant un RA de 0.6. Dans le cas de l'échantillon avec un substrat de silicium plat, le champ électrique nécessaire pour extraire une densité de courant de 1 mA/cm^2 est de $3.3 \text{ V}/\mu\text{m}$. L'échantillon avec un substrat de silicium texturé, nécessite un champ électrique plus faible ($2.57 \text{ V}/\mu\text{m}$) pour obtenir cette même densité de courant. On constate que, bien que l'échantillon avec un substrat de silicium texturé ait des g-NTCMPs presque deux fois plus court, le champ électrique nécessaire pour obtenir une densité de courant de 1 mA/cm^2 a été diminué de $\sim 0.75 \text{ V}/\mu\text{m}$ grâce à la texturation de surface.

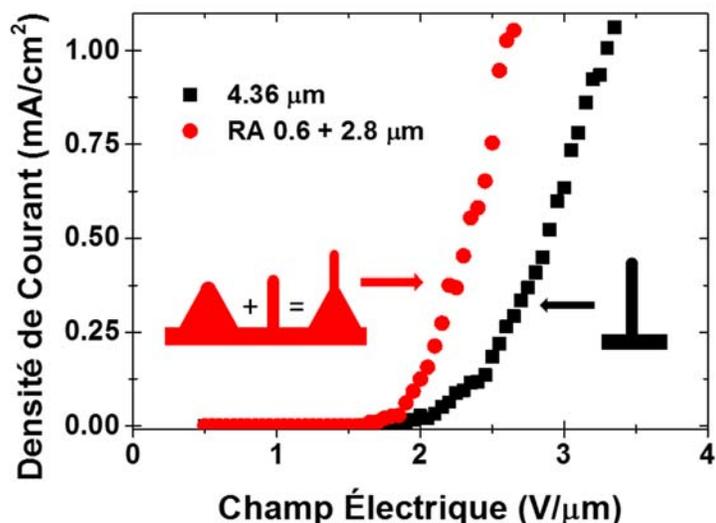


Figure 5-7. Comparaison des courbes J-E obtenues pour les g-NTCMPs d'une longueur de 4.36 μm (courbe en carrés noirs) et pour une structuration hiérarchique de g-NTCMPs sur substrat de Si texturé (courbe avec ronds rouges)

5.3 Optimisation des nanotubes de carbone multi paroi par dépôt de nanoparticules métalliques

La deuxième approche de hiérarchisation des émetteurs à base de g-NTCMPs que nous avons proposé est basée sur la décoration du sommet des g-NTCMPs par des NPs métalliques. Dans la même idée que la première approche, les nanoparticules déposées sur le sommet des NTCMPs ajouteraient un facteur géométrique supplémentaire pour améliorer les propriétés d'EEC de nos dispositifs. Dans la littérature, beaucoup de travaux ont été réalisés sur la combinaison de NTCMPs avec des matériaux à faible fonction de travail tel que le Ti ($\phi=4.33$ eV) [229], Hf ($\phi=3.9$ eV) [230], Ru ($\phi=4.7$ eV) [183], Cs ($\phi=2.1$ eV) [231], et Er ($\phi=3$ eV) [232] qui ont permis d'améliorer les propriétés d'émission. Bien qu'intuitive cette approche a mis de côté la plupart des métaux nobles qui ont de bonnes propriétés en terme de stabilité thermique et chimique et aussi de conductivité thermique et électrique, car ils ont des fonctions de travail proche de celle des NTCMPs. Nous avons réalisé une étude sur des NTCMPs graphénés (g-NTCMPs) décorés avec des nanoparticules d'Ag, de Cu et d'Au, respectivement. L'argent et le cuivre sont tous deux des métaux avec une fonction de travail (4.7 eV) de l'ordre de celle des NTCMPs (4.6 à 4.9 eV). L'or quant à lui, a une fonction de travail plus élevé (5.1 eV). Dans cette partie, les propriétés d'EEC de ces dispositifs seront présentées, analysées et confrontées aux résultats déjà publiés dans la littérature.

5.3.1 Dépôt de nanoparticules métalliques sur les NTCMPs par ablation laser pulsé

Le deuxième type de structures hiérarchiques consiste à décorer les feuillets de graphène, déployés au sommet des g-NTCMPs, par des nanoparticules (NPs) métalliques. Notre laboratoire ayant déjà une bonne expertise dans la décoration de matériaux par des nanoparticules en utilisant l'ablation laser pulsé, nous avons donc basé nos travaux sur les résultats antérieurs et le savoir-faire de l'équipe [87,233]. En utilisant le système d'ablation laser pulsé présenté en Figure 3-3, nous avons décoré les NTCMPs synthétisés par PECVD selon le principe présenté en Figure 5-8 ci-après.

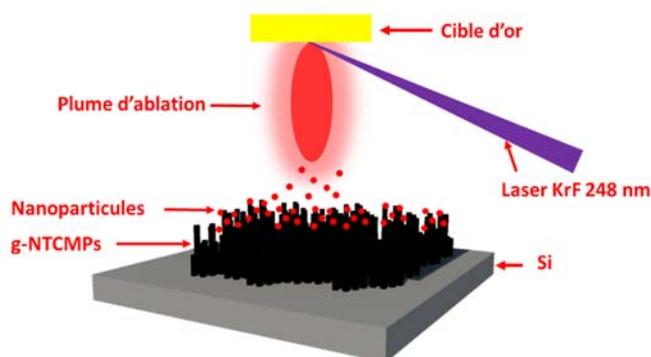


Figure 5-8. Schéma de dépôt de nanoparticules métalliques par ablation laser pulsé

Dans le but d'obtenir des nanoparticules avec des diamètres de l'ordre du nm, nous avons réalisé des décorations en utilisant le nombre d'impulsions laser (N_{IL}) comme paramètre de contrôle. Ainsi, différentes valeurs de $N_{IL} = 15, 30, 50$ et 100 ont été utilisées pour ablater des cibles métalliques d'au, de Cu et d'Ag (kurt J lesker 99.99%). Les conditions de dépôts sont données dans le Tableau 5-1.

Paramètre	Valeur
Pression	300 mTorr
Température	Ambiante
Taux de répétition	20 Hz
Puissance laser	160 mJ / impulsion
Distance Cible / substrat	7cm
Faisceau laser mobile sur le diamètre de la cible	
Cible et substrat en rotation continue	

Tableau 5-1. Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour le dépôt de nanoparticules métalliques par PLD

La pression partielle d'hélium permet de diminuer l'énergie cinétique des espèces ablatées. Plus la pression dans l'enceinte augmente, plus la probabilité de collisions des espèces ablatées avec les molécules du gaz environnant augmente. Cette interaction peut mener à la formation des embryons de nanoparticules dans la phase gazeuse [234]. La densité de puissance utilisée a été choisie en fonction des seuils d'ablation des métaux déposés pour être légèrement supérieurs à celle-ci [235,236]. De ce fait, la quantité de matière ablatée à chaque impulsion laser reste faible et permet de diminuer la probabilité d'ablater une quantité de matière importante responsable de la formation de gouttelettes de taille micrométrique sur les échantillons. Cette méthode de dépôt étant très directionnelle, les nanoparticules ablatées vont se retrouver principalement sur le sommet des g-NTCMPs comme on peut le constater grâce aux images MET en Figure 5-9.

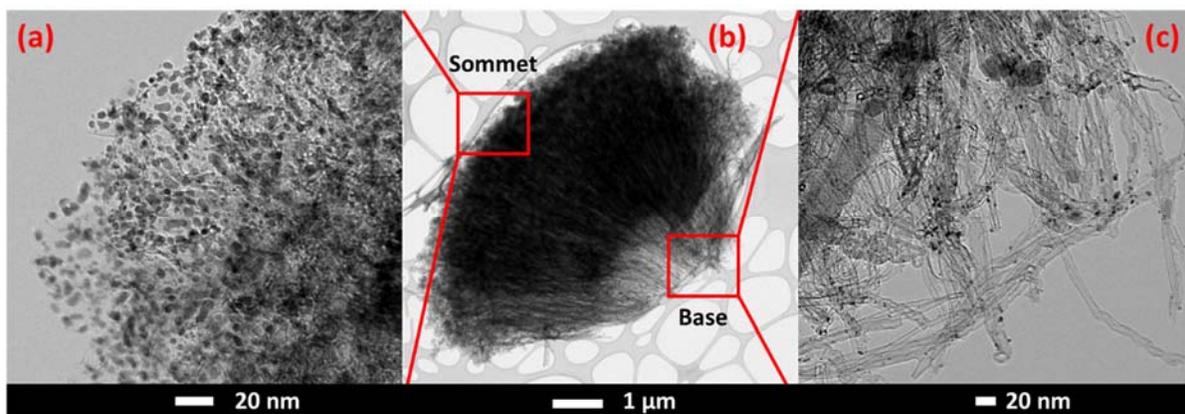


Figure 5-9. (b) Images TEM d'un amas de g-NTCMPs avec un zoom sur leur sommet (a) et leur base (c)

La Figure 5-9 (b) montre un amas de g-NTCMPs qui a été arraché du substrat de silicium en gardant l'orientation relative des nanotubes. Sur cette image, le sommet et la base des g-NTCMPs sont indiqués et un zoom de chacune des deux zones est donné en Figure 5-9 a et c, respectivement. Sur le sommet des g-NTCMPs (Figure 5-9 (a)), on voit clairement que la quantité de NPs métalliques ($N_{IL}=100$), représentés par les points sombres, déposées par ablation laser pulsé est très importante puisqu'elles sont quasiment collées les unes aux autres. En comparaison, la base des g-NTCMPs (Figure 5-9 (c)), montre une densité de NPs métalliques bien inférieure. Cet effet est exacerbé par les feuillets de graphène présents dans la partie supérieure des NTCMPs qui agissent comme autant de filets déployés pour attraper les nanoparticules métalliques pendant les dépôts par ablation laser pulsé. La Figure 5-10 montre, plus précisément, le sommet d'un g-NTCMP couvert de NPs métalliques. Sur cette image, on constate que les NPs métalliques se trouvent directement sur les feuillets de graphène et non en contact du NTCMP. On remarque également que les NPs sont plutôt concentrées dans les

premiers ~400 nm par rapport à la pointe du NTCMP. La densité des g-NTCMPs à la surface du substrat ainsi que la présence des feuillets de graphène sur leur sommet limitent sérieusement le dépôt des NPs le long et sur la base des NTCMPs.

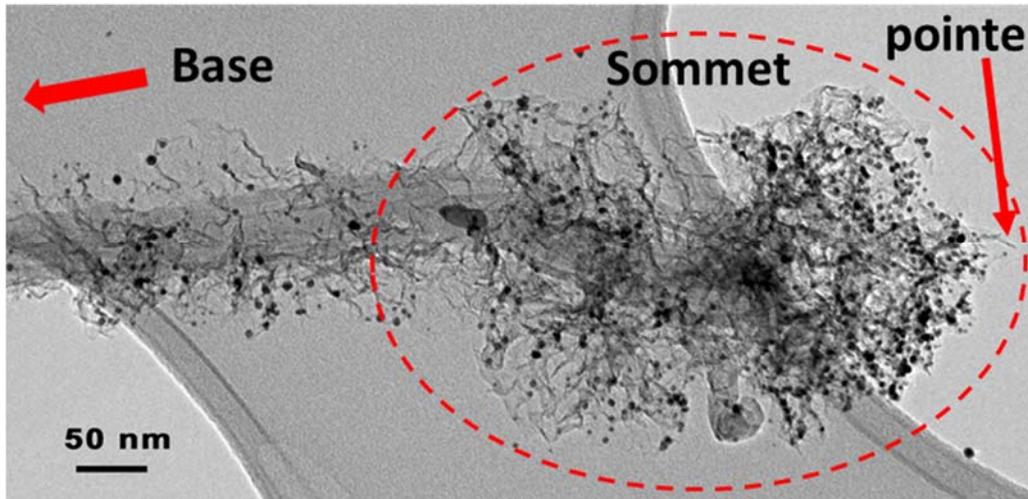


Figure 5-10. Image TEM de la partie supérieure d'un NTCMP sur lequel ont été déposées 100 impulsions laser d'Or

5.3.2 Propriétés d'émission par effet de champ

Les mesures d'émission par effet de champ ont été réalisées selon le protocole de mesure détaillé dans le chapitre 4. Les propriétés d'EEC d'échantillons des g-NTCMPs décorés avec des NPs d'argent, de cuivre et d'or, à différents N_{IL} = 15, 30, 50 et 100, ont été étudiées. Pour pouvoir comparer l'effet des 3 métaux, les échantillons de g-NTCMPs ont été pris de la même synthèse PECVD.

EEC de g-NTCMPs décorés avec des NPs d'Ag

La Figure 5-11 (a) montre l'évolution des courbes J-E en fonction de N_{IL} d'Ag déposés sur les g-NTCMPs. La courbe en carrés noirs est la courbe référence mesurée sur un échantillon de g-NTCMPs de 2.2 μm de long sans décoration de NPs d'Ag. Dès que de l'argent est déposé sur les échantillons (N_{IL} = 15) les propriétés d'EEC semblent se dégrader. Les courbes J-E sont déplacées vers les hauts champs jusqu'à atteindre un maximum lorsque les g-NTCMPs sont décorés avec N_{IL} = 50 d'Ag. Lorsque N_{IL} atteint 100, la courbe J-E subit un décalage significatif et se superpose avec celle de l'échantillon de référence. Si on compare les champs d'allumage et seuil (le champ d'allumage et le champ seuil sont définis dans cette étude comme le champ

nécessaire pour obtenir une densité de courant de $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, respectivement) pour chaque décoration, on constate que la tendance est identique et que l'ajout de NPs d'Ag n'améliore en rien les propriétés d'EEC des dispositifs. Une étude rapportée par Chen *et al.* [237] montre que l'ajout de NPs d'Ag peut améliorer les propriétés d'émission de NTCSPs en diminuant le champ nécessaire pour obtenir une densité de courant de $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ de 5.1 à $3.45 \text{ V}/\mu\text{m}$. Dans ce cas, l'amélioration des propriétés d'EEC des échantillons serait dû à l'augmentation de la surface de contact entre les NTCs et le substrat. Cependant, comme l'a montré l'étude de nos échantillons réalisée par MET, dans notre cas, la majorité des NPs métalliques se trouvent sur la partie supérieure des nanotubes et non à l'interface NTCMPs/substrat.

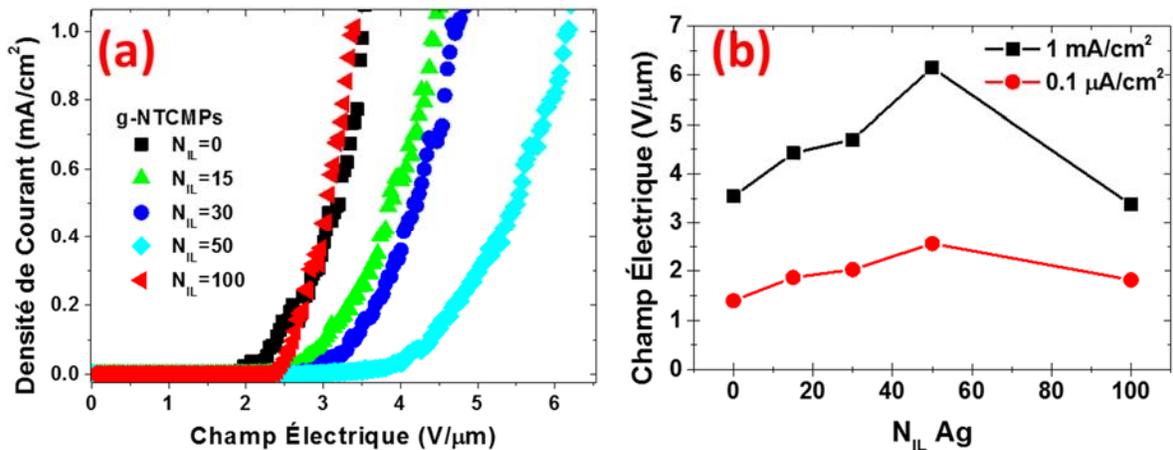


Figure 5-11. (a) Courbes J-E de g-NTCMPs décorés avec $N_{IL} = 0, 15, 30, 50, 100$ d'Ag ; (b) Évolution du champ nécessaire pour atteindre $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ en fonction de la décoration par des NPs d'Ag

Ce résultat est corrélé avec les courbes de F-N en fonction de N_{IL} qui montrent une diminution importante de β avec l'augmentation de NPs d'Ag (voir Figure 5-12 (a) et (b)). Il semble donc que, dans ces quantités, la décoration par des NPs d'Ag dégrade ou du moins, n'améliore pas les propriétés d'EEC de nos dispositifs. Dans le cas où $N_{IL} = 100$ on peut supposer que la quantité d'Ag déposé sur les NTCMPs devient suffisante pour que l'émission se fasse de façon préférentielle depuis l'Ag que depuis les NTCMPs. Le changement de tendance observé à cette valeur de N_{IL} viendrait du fait que l'argent a une fonction de travail (4.7 eV) [238] légèrement inférieur à celle des g-NTCMPs (environ $4.6-4.9 \text{ eV}$). De même, du point de vue de la géométrie, il semblerait que l'ajout de NPs d'Ag ne soit pas non plus bénéfique puisque β n'a fait que diminuer avec la décoration.

De ces résultats, il est difficile de déterminer la cause de la diminution des propriétés d'EEC de nos échantillons. Dans le but de caractériser l'impact de la décoration par des NPs d'Ag sur la

fonction de travail de ce nouveau composé hybride (g-NTCMPs-NPs d'Ag), il serait intéressant de mener une étude par spectroscopie photoélectronique UV. Une analyse MET à haute résolution serait également utile pour déterminer la taille exacte des NPs déposées sur les g-NTCMPs. Cependant, les résultats d'EEC n'étant clairement pas concluants, il a été décidé de ne pas approfondir plus en détail l'étude utilisant l'Ag.

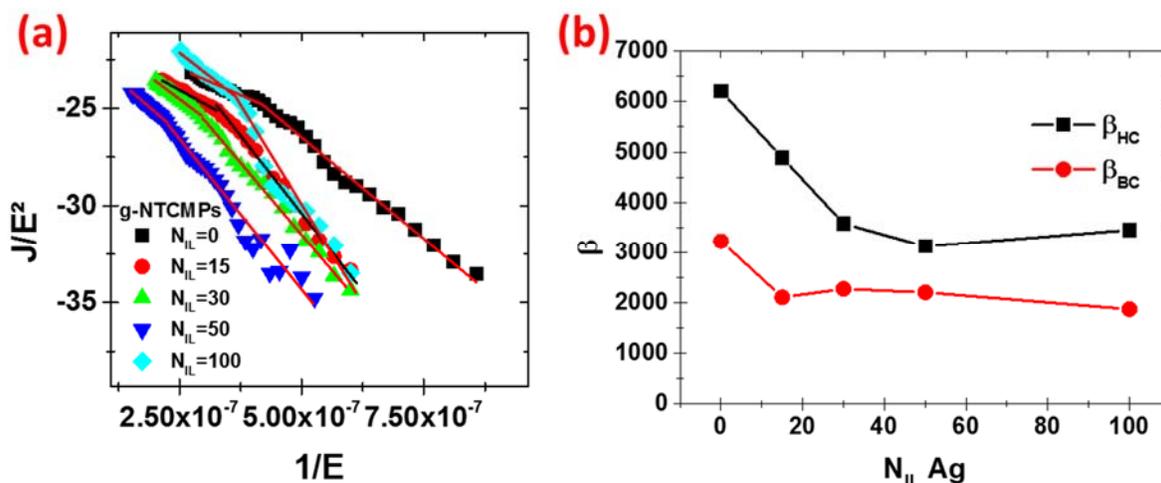


Figure 5-12. (a) courbes F-N de g-NTCMPs décorés avec $N_{IL} = 0, 15, 30, 50, 100$ d'Ag ; (b) Évolution de β à bas (β_{BC}) et haut champ (β_{HC}) en fonction de la décoration par des NPs d'Ag

EEC de g-NTCMPs décorés avec des NPs de Cu

De la même façon que pour l'étude utilisant l'Ag, une série d'échantillons avec des g-NTCMPs a été décorée avec des NPs de Cu. 0, 15, 30, 50, 100 N_{IL} ont été déposées sur des g-NTCMPs et leurs propriétés d'EEC ont été mesurées. La Figure 5-13 (a) donne l'évolution des courbes J-E en fonction de N_{IL} . D'après cette courbe, l'ajout de NPs de Cu ne semble pas influencer le champ nécessaire à l'extraction des électrons ni la densité de courant extraite. En effet, bien que très légèrement décalées, les courbes gardent la même tendance. Ce résultat est clairement représenté sur la Figure 5-13 (b) rapportant l'évolution du champ d'allumage et du champ seuil pour les différents N_{IL} déposés. Que ce soit pour atteindre une densité de courant de $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ou de $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ la décoration utilisant des NPs de Cu ne semble pas influencer les propriétés d'EEC. Dans la littérature, Sridhar *et al.* [239] rapportent une amélioration des propriétés d'EEC de NTCs décorés par des NPs de Cu et l'attribue à deux phénomènes possibles. D'une part, l'ajout des NPs change la géométrie de la couche de NTCs et diminue les effets d'écrantage. D'autre part, l'ajout de NPs de Cu aurait pour effet de dissoudre le carbone amorphe

responsable d'une fonction de travail élevée [240]. Les résultats obtenus dans notre cas montrent que l'ajout de NPs de Cu n'améliore pas la géométrie de nos émetteurs.

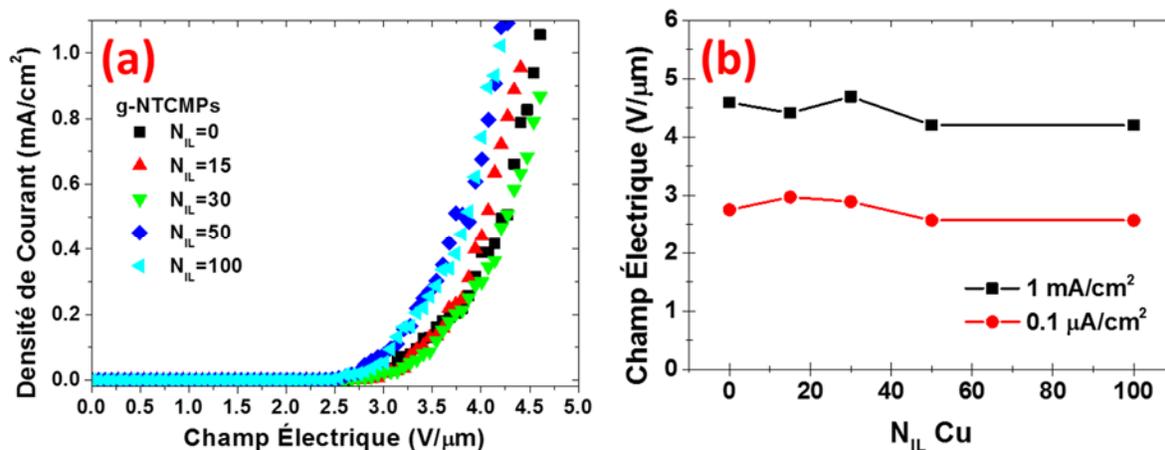


Figure 5-13. (a) Courbes J-E de g-NTCMPs décorés avec $N_{IL} = 0, 15, 30, 50, 100$ de Cu ; (b) Évolution du champ nécessaire pour atteindre $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ en fonction de la décoration par des NPs de Cu

La Figure 5-14 (a) montre les courbes de F-N en fonction du N_{IL} de Cu déposé. Comme pour les cas rapportés précédemment, les courbes de F-N montrent une cassure témoignant de deux régimes distincts. Les courbes de F-N n'étant qu'une simple transformation des courbes J-E montrées plus haut, il était attendu qu'aucun changement drastique dans les courbes ne serait visible. L'évolution de β a tout de même été tracée en fonction de N_{IL} . Bien qu'une variation soit visible, il ne semble pas y avoir une tendance claire quant à l'amélioration ou la dégradation des propriétés d'EEC (voir Figure 5-14 (b)).

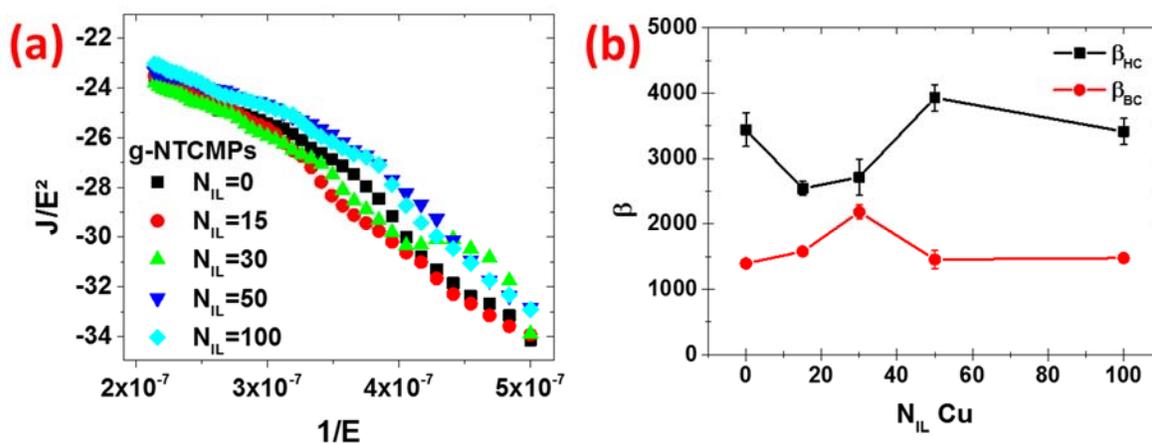


Figure 5-14. (a) courbes F-N de g-NTCMPs décorés avec $N_{IL} = 0, 15, 30, 50, 100$ de Cu ; (b) Évolution de β à bas (β_{BC}) et haut champ (β_{HC}) en fonction de la décoration par des NPs de Cu

En effet, à hauts champs, β diminue et passe de 3440 pour la référence à 2540 lorsque $N_{IL} = 15$, puis remonte à 2715 pour atteindre un maximum à 3930 pour $N_{IL} = 30$ puis 50, respectivement. À $N_{IL} = 100$, β reprend une valeur (3410) très proche de celle obtenue pour la référence. À bas champs, l'évolution de β semble moins marquée. Dans un premier temps, β augmente et passe de 1395 pour la référence à 1580 puis 2180 lorsque les g-NTCMPs sont décorés avec 15 et 30 N_{IL} de Cu. La valeur de β retombe jusqu'à atteindre des valeurs (1455 et 1478 pour $N_{IL} = 50$ et 100 respectivement) proches de celle de la référence. Comme dans le cas de la décoration avec des NPs d'Ag, nos résultats montrent que l'ajout de NPs de Cu n'améliore pas les propriétés d'EEC de nos dispositifs.

EEC de g-NTCMPs décorés avec des NPs d'Au

Des croissances de NTCMPs comportant des sous-structures de graphène ont été utilisées pour étudier l'impact de la décoration par des NPs d'Au. De la même façon que les études avec le Cu et l'Ag, les NPs d'Au ont été déposées par PLD selon les mêmes conditions de dépôt. Suite au dépôt, des images MET des g-NTCMPs décorés ont été acquises pour mesurer la taille et avoir une idée de la distribution des NPs. La Figure 5-15 montre l'évolution de la décoration des g-NTCMPs avec les quatre quantités d'Au déposées correspondant à $N_{IL} = 15$, 30, 50 et 100.

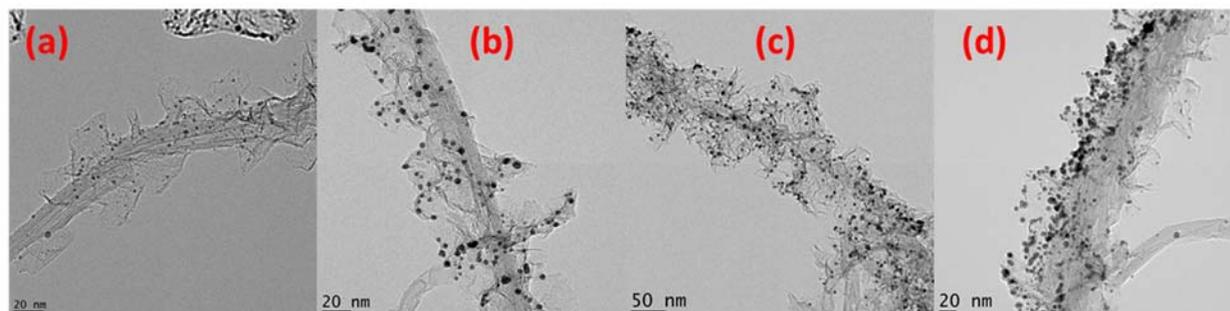


Figure 5-15. Clichés MET de g-NTCMPs décorés avec (a) 15 ; (b) 30 ; (c) 50 et 100 N_{IL} d'Au

De façon qualitative, il est clairement visible sur les images MET que non seulement la quantité de particules qui décorent les g-NTCMPs augmente avec N_{IL} mais leur taille également. Dans le but d'avoir une idée plus quantitative de l'impact du nombre d'impulsions laser sur la taille des nanoparticules, les images MET ont été utilisées pour avoir accès à la distribution de taille (même si la statistique est plutôt faible). La Figure 5-16, montre les distributions de taille des NPs d'Au en fonction de N_{IL} . Pour $N_{IL} = 15$, le diamètre des NPs est de ~ 2 nm. Lorsque le nombre d'impulsions laser augmente pour atteindre $N_{IL} = 30, 50$ et 100, le diamètre des NPs passe à 2.4,

2.7 et 4.7 respectivement. Tel qu'attendu, le taux de couverture ainsi que la taille des NPs déposées augmente avec N_{IL} . Cependant, quand $N_{IL} = 100$ la quantité de matière déposée est encore loin de former un film continu à la surface des g-NTCMPs.

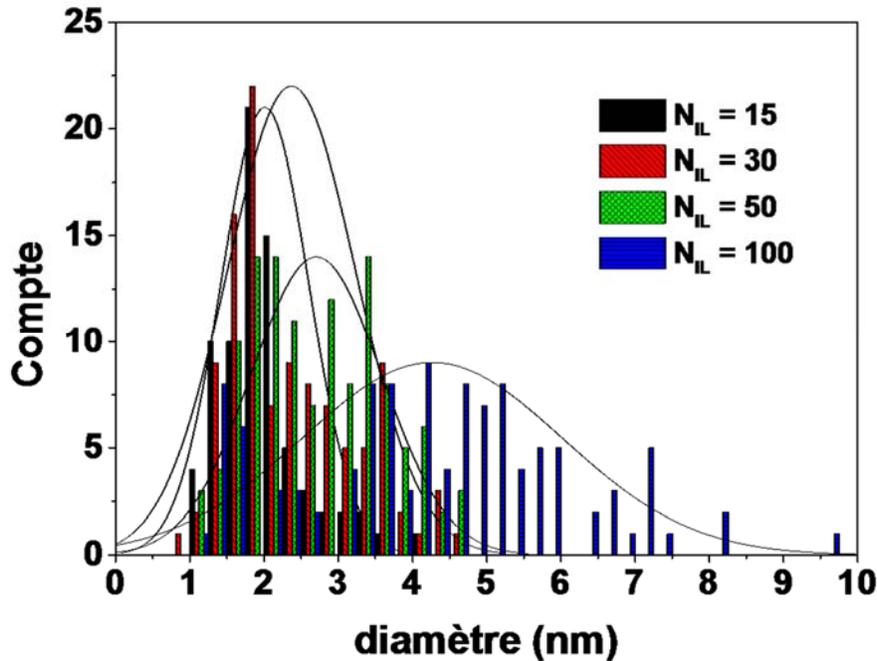


Figure 5-16. Évolution du diamètre des NPs d'Or en fonction de N_{IL}

Suite à la préparation des échantillons, les mesures d'EEC ont été réalisées. Chaque échantillon a été mesuré dans les mêmes conditions et les courbes J-E obtenues sont données en Figure 4 de l'article C avec l'analyse correspondante. Ces résultats montrent qu'une décoration des g-NTCMPs par un dépôt de NPs d'Or avec un $N_{IL} = 30$ augmente les propriétés d'émission en diminuant le champ nécessaire à l'extraction d'électrons de façon importante. En effet, la courbe J-E obtenue avec l'échantillon décoré avec $N_{IL} = 30$ est clairement décalée vers des champs plus bas et le champ d'allumage passe de $2.68 \text{ V}/\mu\text{m}$ pour la référence à $0.96 \text{ V}/\mu\text{m}$, ceci représente une diminution significative de presque $2 \text{ V}/\mu\text{m}$.

L'analyse des courbes de F-N (Figure 5 article C de la section II) a été réalisée et montre que, comme pour toutes les croissances de g-NTCMPs obtenues dans ce travail, une cassure est visible, séparant les régimes à bas et hauts champs. De ces courbes, les valeurs de β obtenues pour chaque valeur de N_{IL} et pour chaque régime ont pu être extraites et montrent que l'ajout de NPs d'Or avec un $N_{IL} = 30$ a pour effet d'augmenter la valeur de β qui passe de 2933 à hauts champs (pour l'échantillon référence) à 8180.

Pour tenter de comprendre l'impact de la décoration par des NPs d'Or sur la fonction de travail des structures, nous avons réalisé une étude par spectroscopie photoélectronique UV (UPS). Chaque échantillon a été mesuré et sa fonction de travail calculé en soustrayant la différence entre le niveau de Fermi et la valeur de coupure (*cutoff*) de la valeur de l'énergie de la raie incidente de l'hélium I α valant 21.2 eV (voir Figure 6 de l'article C). Cette méthode de mesure répandue et facile de mise en œuvre nous donne une valeur moyenne de la fonction de travail de la structure. En effet, la taille de la tâche de mesure est de l'ordre du micromètre et la profondeur de pénétration est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. De plus, tous les matériaux n'ont pas la même absorption ou dispersion du faisceau incident et peuvent influencer légèrement les valeurs de fonction de travail mesurées. Une alternative plus précise [241] à l'UPS est la *Kelvin probe force microscopy* (KPFM) qui permet de mesurer la fonction de travail à une échelle atomique ou moléculaire. Grâce à cette technique, il serait possible de réaliser une carte de fonction de travail de l'échantillon mesuré et de connaître précisément la fonction de travail de chaque matériau composant la structure. Malheureusement, les mesures par KPFM sont complexes, coûteuses et prennent beaucoup de temps. Il n'a donc pas été possible de mener cette étude dans le cadre de cette thèse.

En associant les valeurs de fonction de travail mesurées par UPS avec les valeurs de champ d'allumage et seuil et les valeurs de β extraites des courbes de F-N, il est clair qu'une tendance se dégage. La Figure 7 (a) de l'article C confronte l'évolution des champs d'allumage et seuil à la fonction de travail mesurée par UPS. Sur cette figure, on constate que l'ajout de 30 impulsions laser d'Or à la surface des g-NTCMPs améliore de façon importante les propriétés d'EEC de nos dispositifs et diminue la fonction de travail de la structure. En effet, les champs d'allumage et seuil diminuent et passent de 2,68 V/m et 5,7 pour l'échantillon référence à 0,96 et 2,3 V/m pour l'échantillon avec $N_{IL} = 30$. De la même façon, la fonction de travail mesurée par UPS diminue et passe de 4,9 à 4,7 eV.

Le Tableau 5-2 donne le récapitulatif de l'amélioration des propriétés d'EEC obtenue pour une décoration des g-NTCMPs à $N_{IL} = 30$.

Paramètre	Référence (g-NTCMPs)	Optimum ($N_{IL} = 30$)
<i>Champ d'allumage ($0.1 \mu A/cm^2$)</i>	2.68 V/ μm	0.96 V/ μm
<i>Champ seuil ($1 mA/cm^2$)</i>	5.7 V/ μm	2.3 V/ μm
<i>Fonction de travail</i>	4.9 eV	4.7 eV
β_{HC}	2933	8180
β_{BC}	1390	3530

Tableau 5-2. Récapitulatif de l'amélioration des propriétés d'EEC obtenue pour une décoration des g-NTCMPs à $N_{IL} = 30$

Un autre aspect à prendre en considération lors de l'analyse des propriétés d'EEC des dispositifs est la durée de vie. La durée de vie d'un échantillon est évaluée en mesurant l'évolution de la densité de courant extraite en fonction du temps à un champ appliqué. Dans le but de caractériser la durée de vie de nos échantillons de g-NTCMPs décorés avec des NPs d'Au, les échantillons ont été soumis à une mesure d'émission pendant 2 heures. La tension appliquée par échantillon a été choisie pour permettre d'extraire une densité de courant d'environ $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. L'échantillon référence ainsi que les échantillons avec $N_{\text{IL}} = 30$ et 100 ont été mesurés et les courbes correspondantes sont données en Figure 8 (c) de l'article C. Dans les trois cas, l'émission subit une diminution importante dans les premières 5 à 20 minutes puis reste stable malgré quelques fluctuations.

Les résultats d'EEC obtenus avec les décorations par des nanoparticules de cuivre et d'argent montrent que dans les conditions testées, l'ajout de ces nanoparticules n'améliore pas les propriétés d'EEC de nos dispositifs. Cependant, les trois matériaux testés ont des résistivités (de l'ordre de 1×10^{-8} ohms.m) et également des fonctions de travail très proches (Cu = 4.18 eV, Ag = 4.7 eV et Au = 4.82 eV). Cette différence dans les résultats d'EEC pourrait s'expliquer par la variation de la taille des particules. En effet, dans les trois cas, les paramètres de dépôts utilisés étaient les mêmes. Or, l'enthalpie de vaporisation (Ag = 255 kJ/mol, Cu = 305 kJ/mol and Au = 324 kJ/mol)[242] ainsi que la température d'évaporation (Ag = 2485 K, Cu = 2835 K and Au = 3129 K)[243], paramètres importants contrôlant le rayon de nucléation des particules, tendent à indiquer que la taille des particules de cuivre serait plus importante que celles d'argent et que celles d'or. Une analyse par MET de chacun des échantillons aurait été intéressante pour déterminer les tailles respectives des nanoparticules. Une analyse par UPS aurait également permis de mesurer la fonction de travail globale de chacun des systèmes, Cu-g-NTCMPs, Ag-g-NTCMPs, respectivement. En faisant varier les paramètres de dépôts PLD utilisés, il serait possible d'obtenir des nanoparticules de taille semblable aux nanoparticules d'or, de remesurer les propriétés d'EEC, et ainsi faire une comparaison pertinente de l'effet des nanoparticules des 3 métaux différents. Une telle comparaison permettrait d'élucider si le rehaussement observé est relié à un effet de taille ou plutôt à la nature du métal lui-même.

Nos résultats de la structuration hiérarchique des g-NTCMPs par le biais de la décoration des feuillets de graphène déployés à leurs sommets, montrent le potentiel de cette approche pour améliorer les propriétés d'EEC des NTCs. Même si ces travaux ont été réalisés en fin de thèse et que nous n'avons pas pu approfondir ces études, il n'en demeure pas moins que cette contribution originale a donné lieu à une publication dans la revue *Nanotechnology* (article C de la section II).

5.4 Conclusion

Suite à l'optimisation des dépôts de NTCMPs par PECVD et aux mesures préliminaires des propriétés d'EEC de nos dispositifs, deux approches de hiérarchisations ont été étudiées.

La méthode de texturisation de surface des substrats de silicium utilisant des étapes successives d'attaque chimique par hydroxyde de potassium et de polissage mécanique a été développée et caractérisée. Le traitement chimique nous a permis d'obtenir des micro-pyramides de Si sur toute la surface de l'échantillon alors que l'étape de polissage a permis de faire varier le rapport d'aspect des pyramides pour déterminer l'influence d'une structuration hiérarchique sur les propriétés d'EEC des échantillons.

La deuxième approche consistait à décorer les g-NTCMPs avec des nanoparticules métalliques déposées par ablation laser pulsé. En faisant varier le nombre d'impulsions laser, nous avons pu faire varier la densité ainsi que la taille des nanoparticules à la surface des g-NTCMPs. Cette approche originale, nous a permis d'identifier les NPs d'Au comme candidat fort prometteur pour maximiser les propriétés d'EEC de ces nouvelles structures hiérarchiques de g-NTCMPs/NPs-A. En effet, des NPs d'Au de $\sim 2,4$ nm de diamètre ont permis de non seulement baisser les champs électriques nécessaires à l'extraction d'une densité de courant de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de $2,68$ à $0,96 \text{ V}/\mu\text{m}$, mais également d'atteindre des β aussi élevés que 8180 .

6 CONCLUSION

Au cours du travail mené dans le cadre de cette thèse, la première étape a consisté à la mise en place et à l'optimisation d'un réacteur de synthèse PECVD pour la croissance de NTCMPs sur des substrats de silicium. La caractérisation des croissances obtenues selon les méthodes de MEB et MET nous ont permis d'étudier les effets des différents paramètres de croissances et de déterminer les paramètres optimums pour obtenir des NTCMPs alignés verticalement. Il a ainsi été mis en évidence qu'en contrôlant la température de synthèse, la longueur des NTCMPs pouvait être changée et qu'en utilisant des puissances plasma élevées la densité d'émetteurs crûs à la surface des substrats pouvait être diminuée. Les caractérisations réalisées par spectroscopie Raman ont complété cette analyse en donnant une information sur la qualité structurale des NTCMPs. Ces analyses ont également permis de révéler la présence de feuillets de graphène présents sur la partie supérieure des NTCMPs donnant lieu à de nouvelles nanostructures tridimensionnelles fortes intéressantes pour l'EEC.

L'autre volet important de cette thèse a consisté à étudier les propriétés d'EEC des échantillons préparés par PECVD. Pour se faire, un montage de mesure des propriétés d'EEC a été mis en opération dans notre laboratoire. Grâce à la maîtrise des croissances de NTCs par PECVD acquise lors de la première étape de ce projet, il a été possible de faire croître des g-NTCMPs de différentes longueurs à la surface de substrats de silicium. Cette étude a permis de mettre en évidence que dans le cas de forêt dense de g-NTCMPs l'augmentation de la longueur des g-NTCMPs n'améliorait pas les propriétés d'EEC de façon linéaire et qu'une amélioration maximale pouvait être atteinte. En effet, le champ nécessaire pour obtenir une densité de courant de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ diminue jusqu'à un minimum valant $1.87 \text{ V}/\mu\text{m}$ puis semble atteindre un plateau lorsque les g-NTCMPs atteignent une longueur de $4.36 \mu\text{m}$. Cependant, cette valeur de champ s'avère être $1.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ plus élevée que la prédiction obtenue d'après les calculs utilisant la théorie de Fowler-Nordheim. Cet écart a été expliqué par la présence de phénomènes d'écrantage qui diminuent les propriétés intrinsèques des dispositifs.

Afin d'améliorer l'EEC de nos NTCMPs, nous avons proposé deux approches de hiérarchisation. La première approche est basée sur la texturisation des surfaces des substrats de silicium. Sur ces substrats pyramidaleusement texturés, nous avons réussi à faire croître des g-NTCMPs alignés verticalement. En faisant varier le rapport d'aspect des pyramides de silicium, nous avons pu déterminer la configuration hiérarchique optimale permettant de maximiser l'EEC. En effet, le champ seuil nécessaire à l'extraction d'une densité de courant de $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ a baissé de $1.57 \text{ V}/\mu\text{m}$. La densité de courant atteinte à un champ appliqué de $4 \text{ V}/\mu\text{m}$ a elle été

augmentée d'un facteur > 20 (pour passer de 0.39 mA/cm^2 pour l'échantillon référence à $\sim 8.5 \text{ mA/cm}^2$ pour l'échantillon avec un RA de 0.6).

La deuxième approche a consisté à décorer les g-NTCMPs avec des nanoparticules métalliques déposées par ablation laser pulsé. Ainsi, des nanoparticules métalliques d'argent, de cuivre et d'or ont été déposées sur la surface des g-NTCMPs. Il a été confirmé qu'en changeant la quantité d'impulsions laser déposée, la taille ainsi que la densité de particules pouvaient être ajustées. Il s'est avéré que la décoration par des NPs d'Ag ou de Cu n'a montré aucune amélioration notable de nos dispositifs à base de g-NTCMPs. Par contre, les NPs d'Or se sont révélées plus intéressantes puisqu'un dépôt de 30 impulsions laser d'or a permis de faire diminuer le champ nécessaire à l'extraction d'une densité de courant de $0.1 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ de $2.68 \text{ V}/\mu\text{m}$ (pour la référence) à $0.96 \text{ V}/\mu\text{m}$, soit une diminution de $1.72 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Grâce aux résultats obtenus et exposés dans cette thèse, il est possible d'affirmer que les trois objectifs suivants ont été atteints.

- 1) Des NTCMPs de haute qualité et alignés verticalement ont été obtenus de façon fiable et reproductible avec le montage numéro 2. La présence de feuillets de graphène à la pointe de NTCMPs a été mise en évidence et une analyse de la littérature corrélée avec nos observations expérimentales a permis de proposer une analyse des mécanismes responsables de leur obtention.
- 2) Des NTCMPs ainsi que des g-NTCMPs synthétisés sur des substrats de silicium ont été utilisés comme dispositifs d'EEC. Leurs propriétés d'EEC ont été systématiquement étudiées.
- 3) Après avoir caractérisé les propriétés intrinsèques de nos g-NTCMPs, des étapes d'optimisation ont été réalisées. Deux approches de hiérarchisation ont été proposées et leur potentiel en terme d'amélioration des propriétés d'EEC de nos dispositifs démontré.

Le Tableau 6-1 suivant récapitule les résultats obtenus et l'influence des paramètres ayant changés par rapport à un standard. Dans le cas de l'étude de l'influence de la longueur sur les propriétés d'EEC de nos échantillons, l'échantillon standard (noté « Std. » Dans le Tableau 6-1) correspond à des g-NTCMPs d'une longueur de $\sim 2.5 \text{ } \mu\text{m}$. Dans le cas de la texturisation de surface, le standard correspond à des NTCMPs crûs sur un substrat de silicium plat. Dans ce cas, les NTCMPs ont une longueur d'environ $\sim 2.8 \text{ } \mu\text{m}$. Dans le dernier cas, utilisant la décoration par des nanoparticules d'or, l'échantillon standard correspond à des g-NTCMPs sans décoration et ayant une longueur de $\sim 2.15 \text{ } \mu\text{m}$.



Carbon (2016)



Nanoscale research letter (2014)



Nanotechnology (2015)

	court	Std.*	long	Std.*	hiérarchique	Std.*	nanoparticules
E (V/μm) à 0.01 mA/cm ²	7.2	2.35	1.8	3	1.7	3.85	1.4
Δ E	- 5.4			- 1.3		- 2.45	
J (mA/cm ²) à 3 V/μm	1.4E-6	0.07	0.6	0.4	8.5	5.5E-5	2.4
Δ J	4×10 ⁵			21		4×10 ⁴	
Longueur des NTCs (μm)	~0.34	~2.25	~4.35	~2.8	~0.5	~2.15	
β (LF)	634	1365	2830	1340	2315	1390	3530
β (HF)	NA	3135	4865	3180	6980	2933	8180
Structure	Si(100)/AlxOy/Fe/g-NTCMPs			Etched-Si(100)/AlxOy/Fe/g-NTCMPs		Si(100)/AlxOy/Fe/g-NTCMPs/Au-NPs	

* Std. = standard

Tableau 6-1. Récapitulatif des résultats d'EEC obtenus pour les études réalisées dans cette thèse.

Bien que ces étapes aient été menées à bien et aient donné des résultats prometteurs, il reste beaucoup d'avenues à explorer que ce soit au niveau de la synthèse des NTCMPs ou de leur utilisation dans des dispositifs d'EEC. Par exemple, l'ajout de diagnostics plasma sur le réacteur de synthèse PECVD pourrait apporter un contrôle plus pointu de la croissance des

NTCMPs. Une analyse précise de la taille des particules de catalyseur, par microscope à force atomique par exemple, avant croissance serait également à envisager pour permettre de contrôler le diamètre des NTCMPs synthétisés.

L'utilisation de différentes épaisseurs de couches tampons d' Al_xO_y pourrait être testée pour déterminer l'impact de leur présence sur la déviation présente dans les courbes de F-N obtenues avec nos dispositifs.

Une étude combinant les deux approches de structuration hiérarchique, i.e. texturisation de surface des substrats de silicium et dépôt de nanoparticules métallique, serait également très intéressante à mener. En effet, il serait intéressant de comparer des structures de Au-NPs/g-NTCMPs/Si(100) avec la combinaison Au-NPs/g-NTCMPs/pyramides/Si(100) et déterminer si les améliorations s'avèrent cumulatives.

L'utilisation d'un laser pour contrôler ou influencer l'EEC des dispositifs est une approche que nous avons commencé à étudier et qui semble prometteuse. La propriété d'absorption des photons des NTCMPs pourrait être utilisée pour fournir aux électrons l'énergie nécessaire pour traverser la barrière de potentiel des NTCMPs et permettre leur émission. De plus, il serait intéressant de tester les propriétés des g-NTCMPs décorés par des nanoparticules d'or, lorsque soumis à une excitation photonique externe. En effet, les nanoparticules d'or avec un diamètre d'environ 2 nm ont un pic d'absorption aux alentours de 640 nm. Il serait donc possible de cumuler les caractéristiques d'absorption des NPs et des g-NTCMPs pour augmenter leur photogénération d'électrons.

SECTION II : ARTICLES

ARTICLE A

FIELD EMISSION PROPERTIES OF GRAPHENATED MULTI-WALL CARBON NANOTUBES GROWN BY PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION.

Propriétés d'émission par effet de champ de nanotubes de carbone multi paroi graphénés synthétisés par dépôt en phase vapeur assisté par plasma

L-A. Gautier, V. Le Borgne and M. A. El Khakani*.

*Correspondance : elkhakani@emt.inrs.ca

¹Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Énergie, Matériaux et Télécommunications,
1650 Blvd. Lionel-Boulet, Varennes, Quebec J3X-1S2, Canada

Résumé

Des nanotubes de carbone couverts de feuillets de graphène (g-NTCMPs) ont été obtenus par une méthode de synthèse chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD). L'impact du rapport de gaz C_2H_2/H_2 sur les synthèses a été étudié. Une quantité minimum de gaz précurseur carboné est requise pour permettre une croissance alignée verticalement des g-NTCMPs (g-NTCMPs-AV). Les propriétés d'émission par effet de champ (EEC) des g-NTCMPs-AV ont été systématiquement mesurées en fonction de la taille des émetteurs. Une variation de la température de synthèse entre 550 et 700 °C a permis d'obtenir des g-NTCMPs avec des longueurs allant de 0.14 à 4.36 μm . L'augmentation de la longueur des émetteurs a pour effet de diminuer le champ électrique nécessaire pour obtenir une émission de courant de 7.15 à 1.8 V/ μm . Le facteur d'amélioration de champ augmente de 640 à 4865 sur cette gamme de longueur indiquant que la longueur des émetteurs est un paramètre critique pour une émission efficace des électrons. En plus du facteur d'amélioration qui atteint des valeurs élevées, le champ électrique local ressenti à la pointe des g-NTCMPs a été calculé et se compare avantageusement avec les valeurs déjà rapportées dans la littérature. Ce qui signifie que ces structures se prêtent particulièrement bien pour l'émission par effet de champ.

Cet article a dû être retiré de la version électronique en raison de restrictions liées au droit d'auteur.

Vous pouvez le consulter à l'adresse suivante :

DOI : [10.1016/j.carbon.2015.11.006](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.006)

ARTICLE B

ENHANCED FIELD ELECTRON EMISSION PROPERTIES OF HIERARCHICALLY STRUCTURED MWCNT-BASED COLD CATHODES

Propriétés d'émission par effet de champ de cathodes froides à base de NTCMPs améliorées par une structuration hiérarchique

L-A. Gautier¹, V. Le Borgne¹, S. Al Moussalami² and M. A. El Khakani^{1*}

*Correspondence: elkhakani@emt.inrs.ca

¹Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Énergie, Matériaux et Télécommunications,
1650 Blvd. Lionel-Boulet, Varennes, Quebec J3X-1S2, Canada

Nanoscale research letters 10.1186/1556-276X-9-55

Résumé

Dans cet article, nous présentons une méthode relativement simple pour obtenir des cathodes froides structurées hiérarchiquement à base de nanotubes de carbone multi paroi (h-NTCMPs). Ce procédé utilise une combinaison de gravure des substrats de silicium (100) par traitement à l'hydroxyde de potassium pour obtenir des pyramides à leur surface, suivit d'une croissance des NTCMPs par dépôt en phase vapeur assistée par plasma (PECVD). En contrôlant le rapport d'aspect (RA) des pyramides de Si, nous avons pu modifier les propriétés d'émission par effet de champ (EEC) des cathodes structurées h-NTCMPs. En effet, lorsque le RA des pyramides augmente de 0 (cas du silicium plat non texturé) à 0.6, non seulement la densité de courant émis augmente, mais le champ seuil associé à cette émission diminue et passe de 3.52 à 1.95 V/ μm . L'analyse des courbes J-E selon le modèle de Fowler-Nordheim révèle la présence de deux régimes distincts à bas champ (BC) et haut champ (HC). Dans les deux régimes, la structuration hiérarchique des échantillons montre une amélioration des facteurs d'amélioration β qui augmentent respectivement d'un facteur 1.7 à BC et 2.2 à HC. Il semblerait que la texturisation de surface pyramidale des échantillons favorise la création de charges d'espace qui serait responsables de l'amélioration significative des propriétés d'EEC et ce en particulier à HC où β atteint 6960 lorsque le RA vaut 0.6.

NANO EXPRESS

Open Access

Enhanced field electron emission properties of hierarchically structured MWCNT-based cold cathodes

Loïck-Alexandre Gautier¹, Vincent Le Borgne¹, Samir Al Moussalami² and My Ali El Khakani^{1*}

Abstract

Hierarchically structured MWCNT (h-MWCNT)-based cold cathodes were successfully achieved by means of a relatively simple and highly effective approach consisting of the appropriate combination of KOH-based pyramidal texturing of Si (100) substrates and PECVD growth of vertically aligned MWCNTs. By controlling the aspect ratio (AR) of the Si pyramids, we were able to tune the field electron emission (FEE) properties of the h-MWCNT cathodes. Indeed, when the AR is increased from 0 (flat Si) to 0.6, not only the emitted current density was found to increase exponentially, but more importantly its associated threshold field (TF) was reduced from 3.52 V/ μm to reach a value as low as 1.95 V/ μm . The analysis of the J - E emission curves in the light of the conventional Fowler-Nordheim model revealed the existence of two distinct low-field (LF) and high-field (HF) FEE regimes. In both regimes, the hierarchical structuring was found to increase significantly the associated β_{LF} and β_{HF} field enhancement factors of the h-MWCNT cathodes (by a factor of 1.7 and 2.2, respectively). Pyramidal texturing of the cathodes is believed to favor vacuum space charge effects, which could be invoked to account for the significant enhancement of the FEE, particularly in the HF regime where a β_{HF} as high as 6,980 was obtained for the highest AR value of 0.6.

Keywords: Vertically aligned carbon nanotubes; Plasma enhanced vacuum deposition; Hierarchical structuring; Field electron emission; Cold cathode

Background

Carbon nanotubes (CNTs) are known to exhibit a unique combination of properties that make them a material of choice for field electron emission (FEE) applications. Indeed, their low Z atomic number, unequalled aspect ratio (of up to $\geq 10^4$), and high charge carrier mobility along with their mechanical strength and stiffness are highly attractive for a variety of applications, such as cold cathode emitters for lighting devices (Cho et al. [1]; Bonard et al. [2]; Saito & Uemura [3]), field emission displays (Lee et al. [4]; Choi et al. [5]) and miniature X-ray sources (Jeong et al. [6]; Sugie et al. [7]; Yue et al. [8]). When used as electron emitters, multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) are preferred to single-wall carbon nanotubes (SWCNTs), because of their metallic-like behavior and their multi-

layered structure, which confers them higher resistance to degradation (by at least a factor of 10) (Bonard et al. [9]). In order to further enhance the FEE performance of MWCNTs, strategies are being developed to either increase their electron current density or, even better, reduce their associated threshold field (TF). In this context, researchers have proposed different approaches, including strategies to increase the aspect ratio of the nanotubes (Jo et al. [10]), to chemically functionalize them (Jha et al. [11]) or to tailor their growth sites through patterning techniques (Hazra et al. [12]). In particular, to reduce the threshold field and thereby the power consumption of the FEE devices, microfabrication techniques were often used and shown to be effective in reaching reasonably low TF values (in the 2 to 3 V/ μm range) (Zhang et al. [13]; Sanborn et al. [14]; Choi et al. [5]). Such microfabrication-based approaches, though they enable precise microtailoring of the shape of emitting tips, are costly and involve relatively complex multi-step plasma processing. Previous studies have shown

* Correspondence: elkhakani@emt.inrs.ca

¹Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Blvd. Lionel-Boulet, Varennes, Quebec J3X-1S2, Canada

Full list of author information is available at the end of the article

that the TF of CNTs is affected by the shape of the emitters (Chen et al. [15]; Futaba et al. [16]) and their surface density through the screening effect (Hazra et al. [12]; Pandey et al. [17]). By tailoring the emission sites as well as changing their density, it is possible to minimize this screening effect that can adversely affect the FEE properties of the CNT samples (Bonard et al. [18]).

In the present paper, we report on a relatively simple, fast, efficient, and very cost-effective approach to achieve CNT-based cold cathodes exhibiting very low threshold fields. Our approach is based on a hierarchical structuring of the emitting cathode, which consists of a pyramidal texturing of a silicon surface by optimized KOH chemical etching followed by a *plasma-enhanced chemical vapor deposition* (PECVD) growth of MWCNTs on the Si pyramids. This approach offers the advantage of not only increasing the aspect ratio of the emitting structures, but also increasing significantly the effective electron emitting surface. By investigating the FEE of these novel hierarchical MWCNT (h-MWCNT) cathodes, in particular as a function of the initial aspect ratio of the Si pyramids, we were able to optimize their TF and reach a value as low as 1.95 V/ μm , with a very easily affordable process.

Methods

Fabrication of hierarchically structured MWCNT-based cold cathodes

To fabricate the h-MWCNT cathodes, we have first performed a KOH etching (under optimized conditions of 30-min etching time at 90°C in a 8 wt.% KOH solution) of mirror-polished and n-doped Si (100) wafers (0.001 to 0.005 $\Omega\cdot\text{cm}$) to transform their initial smooth surface into pyramids (with heights of several micrometers), randomly and homogeneously distributed over all the treated Si surface. To control the pyramid aspect ratio (AR, defined as the ratio of their height to their base-width), the KOH-etched Si substrates were subjected to precise mechanical polishing. Thus, the Si substrates with various AR values (ranging from sharp pyramids to flat-topped ones (mesas)) were obtained. Prior to the PECVD growth of the MWCNTs, 3D-textured Si substrates were catalyzed by coating them first with a sputter-deposited thin Al film (20 nm) and by post-annealing them at 500°C for 30 min under air. Then, an Fe-catalyst nanoparticle film (with a nominal thickness of approximately 2.5 nm) was deposited by means of pulsed laser deposition (Dolbec et al. [19]; Aïssa et al. [20]). These Fe/Al_xO_y/Si-catalyzed substrates were introduced into a PECVD reactor, operating at 13.56 MHz, for CNT growth under the following operating conditions: substrate temperature of 700°C, gas flow of 500 sccm (Ar)/20 sccm (H₂)/5 sccm (C₂H₂) at a total pressure of 600 mTorr, an applied RF power density of 0.44 W/cm²,

and a substrate biasing of -40 V. These conditions were found to lead to the growth of vertically aligned MWCNTs onto flat Si substrates with a length of approximately 2.8 μm .

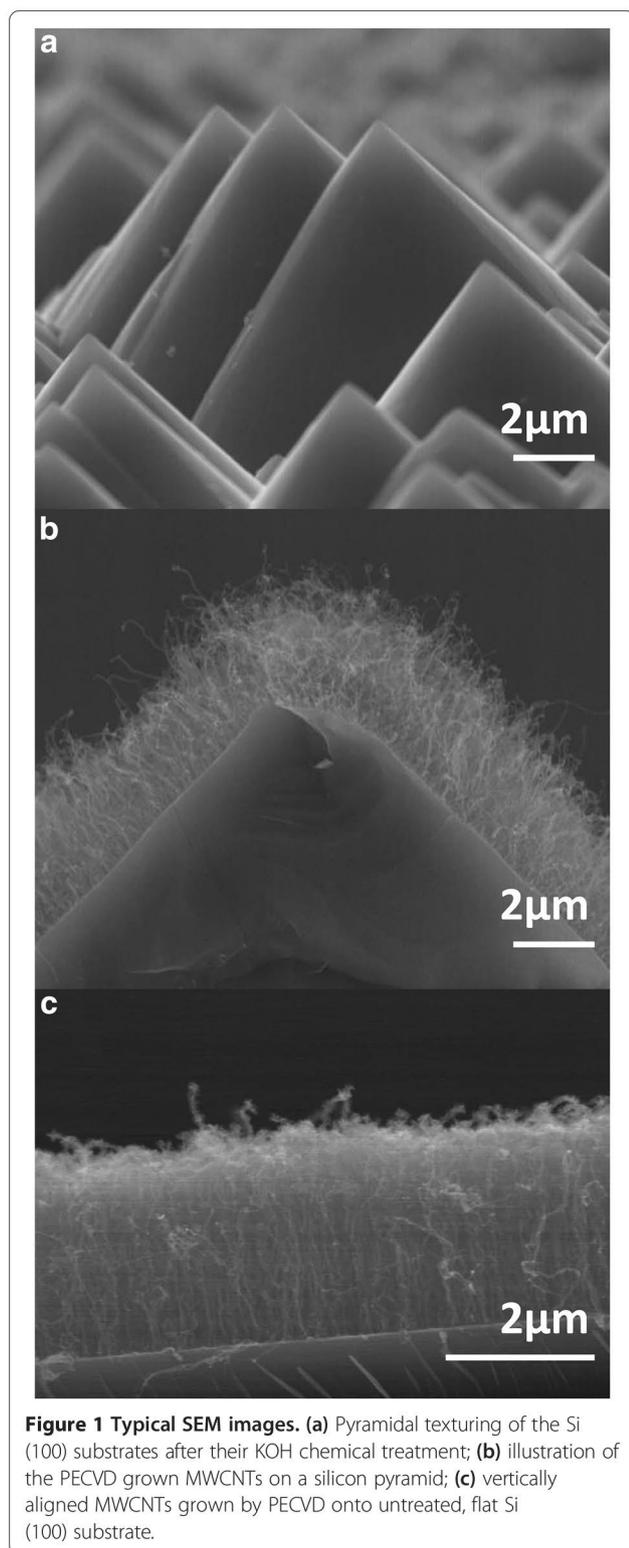
Characterization of the FEE properties of the h-MWCNT cold cathodes

The FEE properties of the MWCNTs grown on both pyramidally textured (with various AR values) and flat silicon (used as a reference sample having AR value of zero) substrates were systematically characterized in our FEE measurement setup, which is equipped with a high-precision translation stage that positions the MWCNT emitters at $100 \pm 0.4 \mu\text{m}$ from the upper copper collecting electrode. The FEE measurement chamber was pumped down to 5.10^{-6} -Torr base pressure before proceeding with the measurements. An increasing voltage was then applied from 0 up to 400 V, and all the samples were cycled several times until a stable FEE regime is reached to allow meaningful comparison between the samples. This cycling of the MWCNT cathodes enables soft and progressive cleaning of the MWCNTs (Collazo et al. [21]).

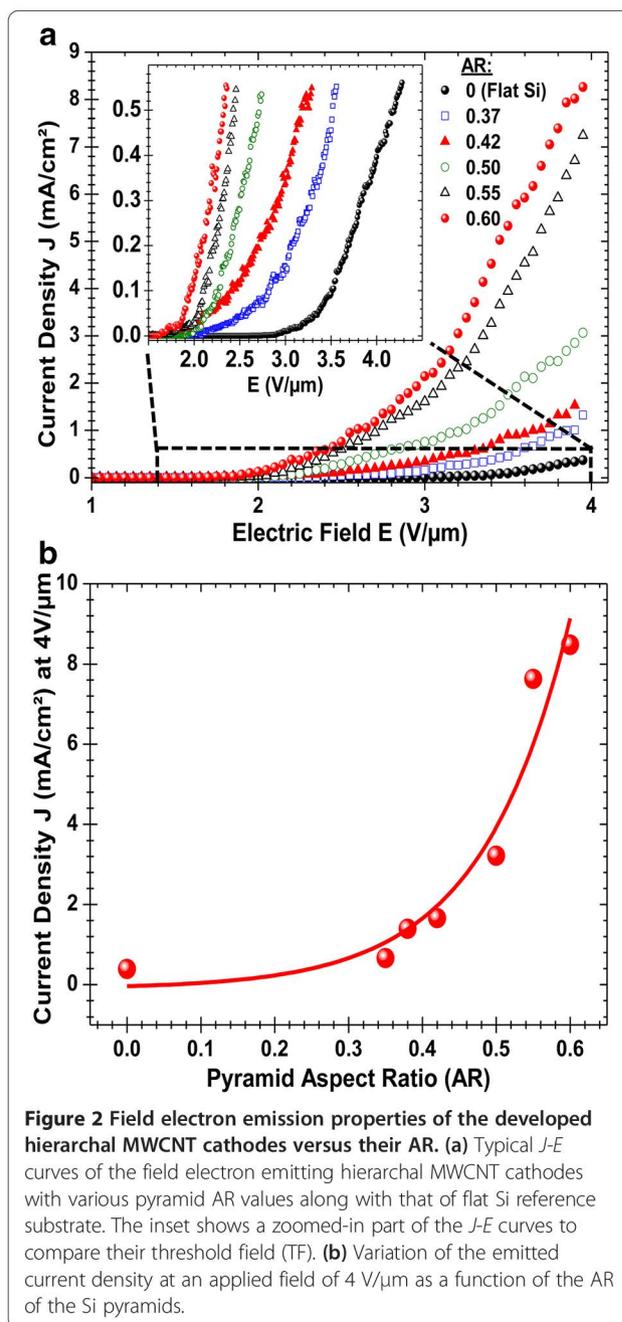
Results and discussion

Figure 1a is a typical scanning electron microscopy (SEM) image of the pyramidal texturing of the Si (100) surface following its KOH chemical treatment. The Si pyramids are generally clean and fairly uniform in size and density. The PECVD growth of the MWCNTs was performed on both pyramidally structured and flat silicon substrates (Figure 1b,c). The MWCNTs were found to always grow perpendicularly to the substrate surface either on the sides of the Si pyramids (as shown by the cross-section SEM view of Figure 1b) or on the untreated flat Si substrates (Figure 1c). This vertical alignment of the MWCNTs with respect to the substrate surface is a consequence of appropriate electrical biasing of the substrate during the plasma growth process (Bower et al. [22]). The growth of MWCNTs was performed under the same PECVD conditions on all the silicon substrates (with various AR values) in order to obtain nearly identical density and morphology of emitters, facilitating thereby their comparison. The SEM images of Figure 1b,c confirm, to a certain extent, the similarity of the MWCNTs whether on Si pyramids or on flat Si substrates. One can nonetheless notice that a minority of MWCNTs protrude from the main nanotube forest (Figure 1b,c). Those protruding emitters, due to their position above the CNT forest canopy, undergo higher electric fields during the FEE measurements.

Figure 2a shows typical *J-E* curves of the developed hierarchical MWCNT cathodes as a function of the AR of the Si pyramids, while comparing them to that of the MWCNTs grown on flat silicon (AR = 0), used here as a



non-KOH-treated reference cathode. It is clearly seen that the pyramidal structuring of the cathodes has a significant effect on their FEE performance. Firstly, the inset of Figure 2a shows that as the AR of the Si



pyramids is increased, from 0 (flat Si) to 0.6, the $J-E$ curves are seen to shift progressively towards lower electric field values, indicating a clear decrease of the TF. This TF reduction is thought to be a consequence of the hierarchal structuring of the cathodes as the onset of electron emission occurs at the apex of the pyramids where higher fields are felt by the MWCNTs (Saito & Uemura [3]). Secondly, the $J-E$ curves of Figure 2a show that the emitted current density significantly increases as the AR is increased from 0 to 0.6. Indeed, for an electric field of $4 \text{ V}/\mu\text{m}$ for example, Figure 2b shows that the

current density exponentially increases with the AR. This pyramidal texturing-induced enhancement of the current density is believed to be due to a higher number of MWCNT emitters because of the 3D structuring of the cathodes, which provides larger surface area and lesser screening effect on the pyramid sides. The analysis of the J - E curves, according to the Fowler-Nordheim (FN) model (Fowler & Nordheim [23]) where the total current density (J in A/m^2) can be expressed as follows:

$$J = \frac{A\beta^2 E^2}{\phi} \exp\left(\frac{-B\phi^3}{\beta E}\right),$$

where E is the applied field (V/m),

ϕ the work function of the emitter (4.6 eV for MWCNTs (Ago et al. [24]; Su et al. [25])), A and B are constants with values of 1.56×10^{-6} ($A \cdot eV/V^2$) and 6.83×10^9 ($V \cdot eV^{-3/2} m^{-1}$), respectively, and β is the field enhancement factor that characterizes the ratio between the applied macroscopic field and the local microscopic field felt by the apex of the emitter (Bonard et al. [26]). By fitting the data of Figure 2 to the FN expression, Figure 3 clearly shows that regardless of the AR value of the cathodes, two different domains can be distinguished in the FN plots, namely, high-field (HF) and low-field (LF)

regimes. Accordingly, separate β_{HF} and β_{LF} enhancement factors were extracted from the slopes of the linear fits (Figure 3) and tabulated in the table at the bottom of Figure 3. First of all, in both HF and LF regimes, the enhancement factors are seen to increase significantly (by a factor of 2.2 and 1.7 for β_{HF} and β_{LF} respectively) as the AR is increased from 0 to 0.6. Respective β_{HF} and β_{LF} values as high as 6,980 and 2,315 were obtained for the h-MWCNTS cathodes with an AR value of 0.6. This confirms that the hierarchical texturing developed here is effective in enhancing further the local microscopic fields felt by the apex of the MWCNTs. On the other hand, the occurrence of distinct HF and LF regimes in the FN plots of MWCNT emitters has been reported by other groups (Chen et al. [27]; Bai & Kirkici [28]). This indicates that the conventional FN model that describes the FEE of our h-MWCNT cathodes in the LF region cannot be extended to the HF region. Indeed, the evident kink in the FN plots, which is found to occur at the same field value for all the pyramidally texturized cathodes, denotes a clear regime change in the FEE of the MWCNTs. Although there is no consensus about the origin of this regime change (Chen et al. [29]), the enhanced FEE observed in the HF regime is often attributed to space charge effects surrounding the emission sites (Xu et al. [30]; Barbour et al. [31]). Such vacuum space charge buildup is expected to occur more easily on textured substrate with high density of Si pyramids (where higher electric fields are felt by the emitting tips) than on a flat Si cathode (from which some individual nanotubes protrude). This would explain the breakpoint

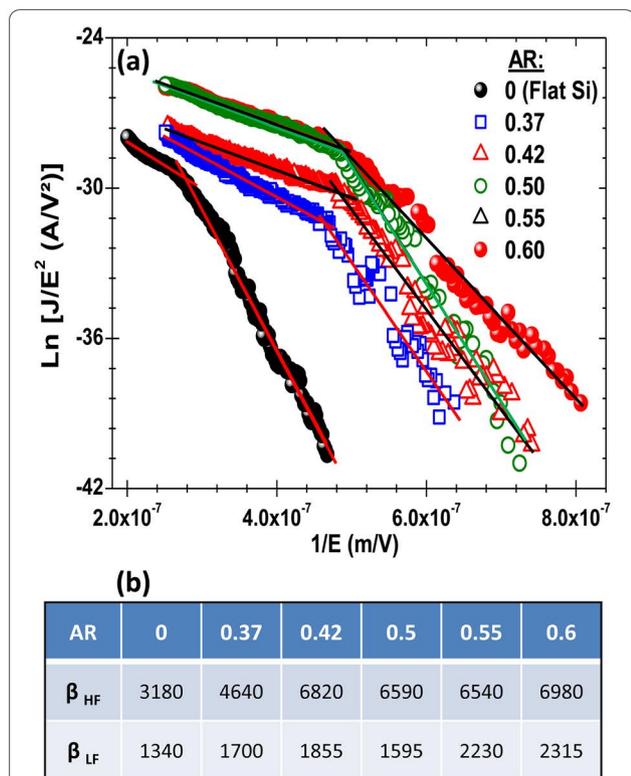


Figure 3 Fowler-Nordheim analysis of the J - E curves of the hierarchal MWCNT cathodes. (a) Fowler-Nordheim plots for the h-MWCNT cathodes for the various AR values ranging from 0 to 0.6. (b) The table summarizes the deduced high-field (HF) and low-field (LF) enhancement factors (β) as a function of the AR of the Si pyramids.

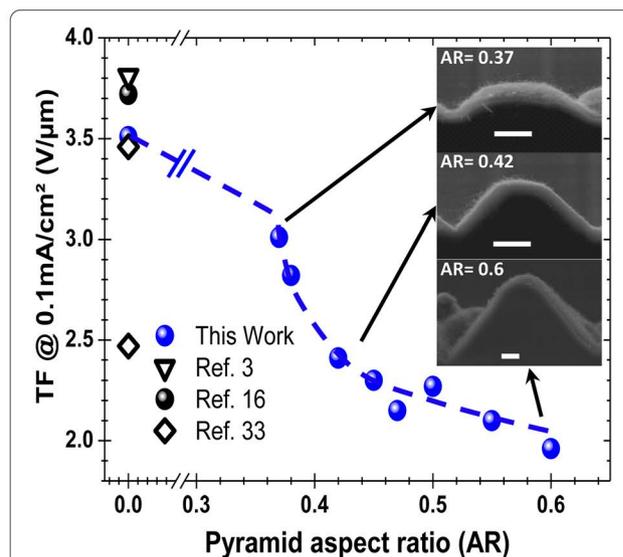


Figure 4 Threshold field dependence on the aspect ratio of the Si pyramids. TF values obtained from the flat silicon substrate (AR = 0) from the present work as well as from literature are also included. The inset shows the SEM images of the MWCNT-coated Si pyramids for different AR values (the white scale bar is 2 μm).

(Figure 3) occurring at rather low-field values in the pyramidally textured cathodes than in the flat Si ones (approximately 2.1 V/ μm versus approximately 3.8 V/ μm , respectively).

To investigate the effect of the AR of the Si pyramids on the TF of the h-MWCNT-based cathodes, while allowing direct comparison with literature, we have defined the TF as the electric field needed to obtain an emitted current density of 0.1 mA/cm². Figure 3 shows that when the AR is varied from 0 (flat Si) to 0.6 (sharp Si pyramids with no mechanical polishing, see the representative SEM images in the inset of Figure 4), the TF significantly decreases from 3.52 to 1.95 V/ μm , respectively. This represents a TF value diminution of more than 40% of the initial value of flat Si. It is also worth noting that the latitude of our hierarchal structuring process permits a rather precise tuning of the TF of the h-MWCNT cathodes over all the 1.9 to 3.6-V/ μm range. In the case of the flat Si substrates, the measured relatively higher TF value (which compares well with literature data (Futaba et al. [16]; Sato et al. [32]; Wu et al. [33]) as shown in Figure 4) is mainly a consequence of the screening effects between the CNTs (Nilsson et al. [34]). In the flat Si substrate configuration, the highly dense film of vertically aligned CNTs can be approximated to an FEE device consisting of two metal plates facing each other and between which an electric field is applied. In this case, because of the screening effects, the advantage of the high aspect ratio exhibited by the CNTs is not fully exploited, except for the few protruding nanotubes. Using our 3D-textured h-MWCNT cathodes, the electric field lines are concentrated at the tips of the pyramids, resulting into higher fields felt by the CNTs (Saito & Uemura [3]). Moreover, the significant increase of the surface area of the 3D-textured cathodes is also expected to minimize the screening effect between the MWCNTs, particularly on the pyramid sides. Our results clearly demonstrate that the shape of the underlying substrate (i.e., pyramids) has a significant effect on both the TF and current density of the MWCNT cathodes. This corroborates well with the results of the micro-patterned emitters, where the shape of the emitters, more than the pitch between them, was reported to play a more important role in the FEE properties of the CNT cathodes (Sato et al. [32]).

Conclusions

We have developed a relatively straightforward, effective, and affordable approach to achieve hierarchal 3D structuring of the h-MWCNT-based cold cathodes. Our process is based on the optimized PECVD growth of MWCNTs onto pyramidally KOH-texturized silicon (100) substrates. By varying the aspect ratio of the Si pyramids, we were able to show the significant improvement of the FEE properties of the h-MWCNT cathodes,

compared to their Si flat counterparts. In particular, our results show that the higher the AR of the Si pyramids, the lower the TF of the h-MWCNT cathodes. A TF value as low as 1.95 V/ μm was achieved for the h-MWCNT cathodes with an AR value of 0.6 (a decrease of more than 40%, compared to MWCNT forest grown on flat Si substrates). The effectiveness of our approach is also reflected by the higher enhancement factors in both low- and high-field regimes. The prospect of a relatively easy scale up of the hierarchal structuring process developed here makes this approach highly attractive for applications where low-cost and large-surface cold cathodes are needed.

Competing interests

The authors declare that they have no competing interests.

Authors' contributions

LAG performed most of the experimental work including the PECVD synthesis of the MWCNTs and FEE characterizations of the cold cathodes. VLB contributed to the characterizations work (particularly the SEM observations) and to the analysis of the FEE data. SA provided general feedback on the progress of the project and corrections to the manuscript. MAE supervised the entire process and suggested experiments while providing critical feedback all along the progress of the project. He also corrected the manuscript and finalized its drafting. All authors read and approved the final manuscript.

Authors' information

LAG is currently a Ph.D. student at the Institut National de la Recherche Scientifique. His Ph.D. project focuses on the PECVD synthesis of carbon nanotubes and the study of their field-emission properties under different novel architectures (such as the *hierarchal* cathode-based devices reported here). He authored and/or co-authored four scientific papers so far. VLB is currently a postdoctoral researcher at the Institut National de la Recherche Scientifique, where he works on laser-based synthesis of various nanomaterials (including carbon nanotubes and quantum dots), their optoelectronic characterizations, and integration into devices. He has particularly developed single-wall carbon nanotubes and silicon hybrid solar cells. His research contributions include 12 published papers in prestigious journals and participation to more than 15 national and international conferences. SA is the president of pDevices, Inc. He received his Ph.D. in Experimental Atomic and Ionic Physics from the University of Paris-Sud (Paris XI). He has more than 20 years of experience in atomic and ionic physics-based instrumentation as well as in the management of industrial projects. He developed various spectrometry instruments while working at different prestigious light source labs in France, Germany, USA, and Canada. He is currently developing at pDevices innovative technologies for automatic, real-time early detection, and diagnosis and prevention of adverse health conditions. MAE is a Full Professor and the leader of the 'NanoMat' Group, he founded in 1998 at the Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-EMT, Varennes, Quebec, Canada). He is an internationally recognized expert in the inter-related fields of laser/plasma-based synthesis, modification, nanoassembly, and characterizations of nanostructured materials (including nanotubes, nanoparticles, nanohybrids, and thin films) and their applications for advanced devices. He has published more than 160 refereed publications in prestigious journals, and he is a co-inventor of five patents. His research contributions are well cited (his current H index is 25). The R&D contributions and expertise of MAE are well recognized at both national and international levels, as testified by his numerous invited talks, appointments as a scientific reviewer for various public and private R&D funding agencies, as a board member of steering committees of R&D Canadian organizations, and as a member of international scientific advisory boards and/or session chair at international conferences. He is currently a member of the editorial board of the *ISRN-Nanotechnology* and *Scientific Reports* (from the Nature Publishing Group) journals. He is also a regular reviewer of more than 20 journals in the fields of materials, nanoscience, and nanotechnology.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support from the Natural Science and Engineering Research Council (NSERC) of Canada, Le Fonds de Recherche du Québec-Nature et Technologies (FRQNT) through its strategic Network 'Plasma-Québec', and Nano-Québec (the Québec Organization for the promotion of nanoscience and nanotechnologies).

Author details

¹Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Blvd. Lionel-Boulet, Varennes, Quebec J3X-1S2, Canada. ²pDevices Inc, 75 Blvd. de Mortagne, Suite 108, Boucherville, Quebec J4B 6Y4, Canada.

Received: 2 January 2014 Accepted: 21 January 2014

Published: 1 February 2014

References

1. Cho WS, Lee HJ, Lee YD, Park JH, Kim JK, Lee YH, Ju BK: Carbon nanotube-based triode field emission lamps using metal meshes with spacers. *IEEE Trans Devices Lett* 2007, **28**(5):386–388.
2. Bonard JM, Stöckli T, Noury O, Châtelain A: Field emission from cylindrical carbon nanotube cathodes: possibilities for luminescent tubes. *Appl Phys Lett* 2001, **78**:2775–2777.
3. Saito Y, Uemura S: Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources. *Carbon* 2000, **38**(2):169–182.
4. Lee NS, Chung DS, Han IT, Kang JH, Choi YS, Kim HY, Park SH, Jin YW, Yi WK, Yun MJ, Jung JE, Lee CJ, Jo SH, Lee CG, Kim JM: Application of carbon nanotubes to field emission displays. *Diam Relat Mater* 2001, **10**(2):265–270.
5. Choi YC, Lee JW, Lee SK, Kang MS, Lee CS, Jung KW, Lim JH, Moon JW, Hwang MI, Kim IH, Kim YH, Lee BG, Seon HR, Lee SJ, Park JH, Kim YC, Kim HS: The high contrast ratio and fast response time of a liquid crystal display lit by a carbon nanotube field emission backlight unit. *Nanotechnology* 2008, **19**:235306.
6. Jeong JW, Kang JT, Choi S, Kim JW, Ahn S, Song YH: A digital miniature X-ray tube with a high-density triode carbon nanotube field emitter. *Appl Phys Lett* 2013, **102**:023504.
7. Sugie H, Tanemura M, Filip V, Iwata K, Takahashi K, Okuyama F: Carbon nanotubes as electron source in an X-ray tube. *Appl Phys Lett* 2001, **78**(17):2578–2580.
8. Yue GZ, Qiu Q, Gao B, Cheng Y, Zhang J, Shimoda H, Chang S, Lu JP, Zhou O: Generation of continuous and pulsed diagnostic imaging X-ray radiation using a carbon-nanotube-based field-emission cathode. *Appl Phys Lett* 2002, **81**(2):355–357.
9. Bonard JM, Salvétat JP, Stöckli T, De Heer WA, Forró L, Châtelain A: Field emission from single-wall carbon nanotube films. *Appl Phys Lett* 1998, **73**(7):918–920.
10. Jo SH, Huang ZP, Tu Y, Carnahan DL, Wang DZ: Effect of length and spacing of vertically aligned carbon nanotubes on field emission properties. *Appl Phys Lett* 2003, **82**(20):3520–3522.
11. Jha A, Banerjee D, Chattopadhyay KK: Improved field emission from amorphous carbon nanotubes by surface functionalization with stearic acid. *Carbon* 2011, **49**(4):1272–1278.
12. Hazra KS, Gigras T, Misra DS: Tailoring the electrostatic screening effect during field emission from hollow multiwalled carbon nanotube pillars. *Appl Phys Lett* 2011, **98**(12):123116.
13. Zhang YA, Wu CX, Lin JY, Lin ZX, Guo TL: An improved planar-gate triode with CNTs field emitters by electrophoretic deposition. *Appl Surf Sci* 2011, **257**(8):3259–3264.
14. Sanborn G, Turano S, Collins P, Ready WJ: A thin film triode type carbon nanotube field emission cathode. *Appl Phys A* 2013, **110**(1):99–104.
15. Chen G, Neupane S, Li W, Chen L, Zhang J: An increase in the field emission from vertically aligned multiwalled carbon nanotubes caused by NH₃ plasma treatment. *Carbon* 2013, **52**:468–475.
16. Futaba DN, Kimura H, Zhao B, Yamada T, Kurachi H, Uemura S, Hata K: Carbon nanotube loop arrays for low-operational power, high uniformity field emission with long-term stability. *Carbon* 2012, **50**(8):2796–2803.
17. Pandey A, Prasad A, Moscatello JP, Engelhard M, Wang C, Yap YK: Very stable electron field emission from strontium titanate coated carbon nanotube matrices with low emission thresholds. *ACS Nano* 2013, **7**(1):117–125.
18. Bonard BJ, Weiss N, Kind H, Stöckli T, Forró L, Kern K: Tuning the field emission properties of patterned carbon nanotube films. *Adv Mater* 2001, **13**(3):184–188.
19. Dolbec R, Irissou E, Chaker M, Guay D, Rosei F, El Khakani MA: Growth dynamics of pulsed laser deposited Pt nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite substrates. *Phys Rev B* 2004, **70**(20):201406.
20. Aïssa B, Theriault D, El Khakani MA: On-substrate growth of single-walled carbon nanotube networks by an "all-laser" processing route. *Carbon* 2011, **49**(8):2795–2808.
21. Collazo R, Schlessler R, Sitar Z: Role of adsorbates in field emission from nanotubes. *Diam Relat Mater* 2002, **21**:769–773.
22. Bower C, Zhu W, Jin S, Zhou O: Plasma-induced alignment of carbon nanotubes. *Appl Phys Lett* 2000, **77**(6):830–832.
23. Fowler RH, Nordheim L: Electron emission in intense electric fields. *Proc Roy Soc A Math Phys Char* 1926, **119**(781):173–181.
24. Ago H, Kugler T, Cacialli F, Salaneck WR, Shaffer MSP, Windle AH, Friend RH: Work functions and surface functional groups of multiwall carbon nanotubes. *J Phys Chem B* 1999, **103**(38):8116–8121.
25. Su W, Leung T, Chan C: Work function of single-walled and multiwalled carbon nanotubes: first-principles study. *Phys Rev B* 2007, **76**(23):235413.
26. Bonard JM, Croci M, Arfaoui I, Noury O, Sarangi D, Châtelain A: Can we reliably estimate the emission field and field enhancement factor of carbon nanotube film field emitters? *Diam Relat Mater* 2002, **11**:763–768.
27. Chen L, Ji Z, Mi Y, Ni H, Zhao H: Nonlinear characteristics of the Fowler–Nordheim plots of carbon nanotube field emission. *Phys Scr* 2010, **82**:035602.
28. Bai R, Kirkici H: Nonlinear Fowler–Nordheim plots of carbon nanotubes under vacuum and partial pressures. In *Proceedings of the IEEE International Power Modulator and High Voltage Conference: June 3-7 2012; San Diego, CA, USA*. Edited by IEEE. Piscataway: IEEE; 2012:570–573.
29. Chen LF, Song H, Cao LZ, Jiang H, Li DB, Guo WG, Liu X, Zhao HF, Li ZM: Effect of interface barrier between carbon nanotube film and substrate on field emission. *J Appl Phys* 2009, **106**:033703.
30. Xu NS, Chen Y, Deng SZ, Chen J, Ma XC, Wang EG: Vacuum gap dependence of field electron emission properties of large area multi-walled carbon nanotube films. *J Phys D Appl Phys* 2001, **34**:1597–1601.
31. Barbour JP, Dolan WW, Trolan JK, Martin EE, Dyke WP: Space-charge effects in field emission. *Phys Rev* 1953, **92**(1):45–51.
32. Sato H, Haruki K, Watanabe M, Hata K, Saito Y: Effect of geometry of a vertically aligned carbon nanotube pillar array on its field-emission properties. *Surf Interface Anal* 2012, **44**:776–779.
33. Wu HC, Youh MJ, Lin WH, Tseng CL, Juan YM, Chuang MH, Li YY, Sakoda A: Fabrication of double-sided field-emission light source using a mixture of carbon nanotubes and phosphor sandwiched between two electrode layers. *Carbon* 2012, **50**(13):4781–4786.
34. Nilsson L, Groening O, Emmenegger C, Kuettel O, Schaller E: Scanning field emission from patterned carbon nanotube films. *Appl Phys Lett* 2000, **76**(15):2071–2073.

doi:10.1186/1556-276X-9-55

Cite this article as: Gautier et al.: Enhanced field electron emission properties of hierarchically structured MWCNT-based cold cathodes. *Nanoscale Research Letters* 2014 **9**:55.

Submit your manuscript to a SpringerOpen® journal and benefit from:

- Convenient online submission
- Rigorous peer review
- Immediate publication on acceptance
- Open access: articles freely available online
- High visibility within the field
- Retaining the copyright to your article

Submit your next manuscript at ► springeropen.com

ARTICLE C

FIELD ELECTRON EMISSION ENHANCEMENT OF GRAPHENATED MWCNTS EMITTERS FOLLOWING THEIR DECORATION WITH AU NANOPARTICLES BY A PULSED LASER ABLATION PROCESS

Amélioration des propriétés d'émission par effet de champ de NTCMPs graphénés grâce à une décoration par des nanoparticules d'Or déposées par ablation laser pulsé

L-A Gautier, V Le Borgne, N Delegan, R Pandiyan and M A El Khakani

*Correspondence: elkhakani@emt.inrs.ca

Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Blvd. Lionel-Boulet, Varennes, Quebec J3X-1S2, Canada.

Received 6 September 2014, revised 7 November 2014

Accepted for publication 9

December 2014 Published 8 January 2015

Résumé

Un procédé de synthèse chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) a été adapté pour permettre la croissance de feuillets de graphène à la pointe de nanotubes de carbone multi paroi (NTCMPs). Les NTCMPs graphénés (g-NTCMPs) ont été décorés avec des nanoparticules d'or (Au-NPs) déposées par ablation laser pulsé (PLD). En faisant varier le nombre d'impulsions laser (N_{LP}) lors des dépôts PLD, il est possible de contrôler la taille et la densité de Au-NP déposés sur la surface des g-NTCMPs. La présence des Au-NP, préférentiellement localisées sur la pointe des g-NTCMPs servant d'émetteurs, a permis d'augmenter de façon significative les propriétés d'émission par effet de champ (EEC) des films nanohybride composés de g-NTCMPs/AU-NP. En effet, le champ électrique nécessaire pour extraire une densité de courant de $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ des g-NTCMPs/AU-NP a été diminué de $2.68 \text{ V}/\mu\text{m}$ à une valeur aussi basse que $0.96 \text{ V}/\mu\text{m}$. De plus, une caractérisation par spectroscopie photoélectronique UV a permis de révéler une diminution de la fonction de travail globale des g-NTCMPs décorés par des Au-NPs comparée à celle des g-NTCMPs seuls. Chose étonnante, la fonction de travail s'est vu diminuer de 4.9 à 4.7 eV avec l'ajout d'Au-NP; valeur plus basse que la fonction de travail des deux matériaux qui valent 5.2 et 4.9 pour l'Or et les g-NTCMPs respectivement. Nos résultats mettent en évidence que la variation des propriétés d'EEC des émetteurs de g-NTCMPs/Au-NP semble corrélé avec la variation de la fonction de travail. Les calculs basés sur la théorie de Fowler-Nordheim suggèrent que l'amélioration significative des propriétés d'EEC des émetteurs est aussi causée par les Au-NPs qui améliore le champ électrique à une échelle nanométrique.

7 RÉFÉRENCES

- [1] Guthrie F 1872 On a New Relation between Heat and Electricity. *Proc. R. Soc. London* **21** 168–9
- [2] Thomson J J 1897 XL. Cathode Rays *Philos. Mag. Ser. 5* **44** 293–316
- [3] Fowler R H and Nordheim L 1928 Electron Emission in Intense Electric Fields *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **119** 173–81
- [4] Brodie I 1964 Studies of Field Emission and Electrical Breakdown Between Extended Nickel Surfaces in Vacuum *J. Appl. Phys.* **35** 2324
- [5] National Research Council (U.S.) 1967 *Digest of Literature on Dielectrics* (National Academies)
- [6] Oberlin A and Endo M 1976 Filamentous growth of carbon through benzene decomposition *J. Cryst. Growth* **32** 335–49
- [7] Iijima S 1991 Helical microtubules of graphitic carbon *Nature* **354** 56–8
- [8] Wong E W 1997 Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes *Science (80-.)*. **277** 1971–5
- [9] Yi W, Lu L, Dian-lin Z, Pan Z and Xie S 1999 Linear specific heat of carbon nanotubes *Phys. Rev. B* **59** R9015–8
- [10] Langer L, Bayot V, Grivei E, Issi J, Heremans J, Olk C, Stockman L, Van Haesendonck C and Bruynseraede Y 1996 Quantum transport in a multiwalled carbon nanotube. *Phys. Rev. Lett.* **76** 479–82
- [11] Ebbesen T W, Lezec H J, Hiura H, Bennett J W, Ghaemi H F and Thio T 1996 Electrical conductivity of individual carbon nanotubes *Nature* **382** 54–6
- [12] Lee N S, Chung D S, Han I T, Kang J H, Choi Y S, Kim H Y, Park S H, Jin Y W, Yi W K, Yun M J, Jung J E, Lee C J, Jo S H, Lee C G and Kim J M 2001 Application of carbon nanotubes to field emission displays *Diam. Relat. Mater.* 265–70
- [13] Choi Y C, Lee J W, Lee S K, Kang M S, Lee C S, Jung K W, Lim J H, Moon J W, Hwang M I, Kim I H, Kim Y H, Lee B G, Seon H R, Lee S J, Park J H, Kim Y C and Kim H S 2008 The high contrast ratio and fast response time of a liquid crystal display lit by a carbon nanotube field emission backlight unit. *Nanotechnology* **19** 235306
- [14] Jeong J-W, Kang J-T, Choi S, Kim J-W, Ahn S and Song Y-H 2013 A digital miniature x-ray tube with a high-density triode carbon nanotube field emitter *Appl. Phys. Lett.* **102** 023504
- [15] Sugie H, Tanemura M, Filip V, Iwata K, Takahashi K and Okuyama F 2001 Carbon nanotubes as electron source in an x-ray tube *Appl. Phys. Lett.* **78** 2578
- [16] Yue G Z, Qiu Q, Gao B, Cheng Y, Zhang J, Shimoda H, Chang S, Lu J P and Zhou O 2002 Generation of continuous and pulsed diagnostic imaging x-ray radiation using a carbon-nanotube-based field-emission cathode *Appl. Phys. Lett.* **81** 355
- [17] Bonard J-M, Salvétat J-P, Stöckli T, de Heer W a., Forró L and Châtelain A 1998 Field emission from single-wall carbon nanotube films *Appl. Phys. Lett.* **73** 918
- [18] Mori H, Hirai Y, Ogata S, Akita S and Nakayama Y 2005 Chirality Dependence of

- Mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes under Axial Tensile Strain *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** L1307–9
- [19] Lieber C M, Odom T W, Huang J-L and Kim P 1998 Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes *Nature* **391** 62–4
- [20] Dresselhaus M S, Dresselhaus G and Eklund P C 1996 *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications* (Academic Press)
- [21] Jiang H, Zhang P, Liu B, Huang Y, Geubelle P., Gao H and Hwang K. 2003 The effect of nanotube radius on the constitutive model for carbon nanotubes *Comput. Mater. Sci.* **28** 429–42
- [22] Charlier J-C, Blase X and Roche S 2007 Electronic and transport properties of nanotubes *Rev. Mod. Phys.* **79** 677–732
- [23] Yao Z, Kane C and Dekker C 2000 High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes *Phys. Rev. Lett.* **84** 2941–4
- [24] Castrucci P, Scilletta C, Del Gobbo S, Scarselli M, Camilli L, Simeoni M, Delley B, Continenza A and De Crescenzi M 2011 Light harvesting with multiwall carbon nanotube/silicon heterojunctions. *Nanotechnology* **22** 115701
- [25] Lee C J, Park J H and Park J 2000 Synthesis of bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition *Chem. Phys. Lett.* **323** 560–5
- [26] Wang H and Moore J J 2012 Low temperature growth mechanisms of vertically aligned carbon nanofibers and nanotubes by radio frequency-plasma enhanced chemical vapor deposition *Carbon N. Y.* **50** 1235–42
- [27] Hu J Q, Bando Y, Xu F F, Li Y B, Zhan J H, Xu J Y and Golberg D 2004 Growth and Field-Emission Properties of Crystalline, Thin-Walled Carbon Microtubes *Adv. Mater.* **16** 153–6
- [28] Grobert N, Terrones M, Trasobares S, Kordatos K, Terrones H, Olivares J, Zhang J P, Redlich P, Hsu W K, Reeves C L, Wallis D J, Zhu Y Q, Hare J P, Pidduck A J, Kroto H W and Walton D R M 2000 A novel route to aligned nanotubes and nanofibres using laser-patterned catalytic substrates *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **70** 175–83
- [29] Parker C B, Raut A S, Brown B, Stoner B R and Glass J T 2012 Three-dimensional arrays of graphenated carbon nanotubes *J. Mater. Res.* **27** 1046–53
- [30] Ubnoske S M, Raut A S, Brown B, Parker C B, Stoner B R and Glass J T 2014 Perspectives on the Growth of High Edge Density Carbon Nanostructures: Transitions from Vertically Oriented Graphene Nanosheets to Graphenated Carbon Nanotubes *J. Phys. Chem. C* **118** 16126–32
- [31] Berman D, Deshmukh S A, Sankaranarayanan S K R S, Erdemir A and Sumant A V. 2014 Extraordinary Macroscale Wear Resistance of One Atom Thick Graphene Layer *Adv. Funct. Mater.* **24** 6640–6
- [32] Raccichini R, Varzi A, Passerini S and Scrosati B 2014 The role of graphene for electrochemical energy storage *Nat. Mater.* **14** 271–9
- [33] Han S, Wu D, Li S, Zhang F and Feng X 2014 Porous Graphene Materials for Advanced Electrochemical Energy Storage and Conversion Devices *Adv. Mater.* **26** 849–64
- [34] Chandrasekaran S, Sato N, Tölle F, Mülhaupt R, Fiedler B and Schulte K 2014 Fracture toughness and failure mechanism of graphene based epoxy composites *Compos. Sci.*

- [35] Lin Y, Norman C, Srivastava D, Azough F, Wang L, Robbins M, Simpson K, Freer R and Kinloch I A 2015 Thermoelectric Power Generation from Lanthanum Strontium Titanium Oxide at Room Temperature through the Addition of Graphene *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 15898–908
- [36] Le Borgne V, Gautier L-A, Castrucci P, Del Gobbo S, De Crescenzi M and El Khakani M A 2012 Enhanced UV photoresponse of KrF-laser-synthesized single-wall carbon nanotubes/n-silicon hybrid photovoltaic devices *Nanotechnology* **23** 215206
- [37] Hu L, Hecht D S and Gru G 2004 Percolation in Transparent and Conducting Carbon Nanotube Networks *Nano* **4** 2513–7
- [38] Farahani R D, Dalir H, Le Borgne V, Gautier L-A, El Khakani M A, Lévesque M and Therriault D 2012 Reinforcing epoxy nanocomposites with functionalized carbon nanotubes via biotin-streptavidin interactions *Compos. Sci. Technol.* **72** 1387–95
- [39] Milne W I, Teo K B K, Minoux E, Groening O, Gangloff L, Hudanski L, Schnell J-P, Dieumegard D, Peauger F, Bu I Y Y, Bell M S, Legagneux P, Hasko G and Amaratunga G a. J 2006 Aligned carbon nanotubes/fibers for applications in vacuum microwave amplifiers *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **24** 345
- [40] Cho W-S, Lee H-J, Lee Y-D, Park J-H, Kim J-K, Lee Y-H and Ju B-K 2007 Carbon Nanotube-Based Triode Field Emission Lamps Using Metal Meshes With Spacers *IEEE Electron Device Lett.* **28** 386–8
- [41] Bonard J-M, Stöckli T, Noury O and Châtelain A 2001 Field emission from cylindrical carbon nanotube cathodes: Possibilities for luminescent tubes *Appl. Phys. Lett.* **78** 2775
- [42] Saito Y and Uemura S 2000 Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources *Carbon N. Y.* **38** 169–82
- [43] Li X, Tu X, Zaric S, Welsher K, Seo W S, Zhao W and Dai H 2007 Selective Synthesis Combined with Chemical Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes for Chirality Selection *J. Am. Chem. Soc.* **129** 15770–1
- [44] Wang B, Poa C H P, Wei L, Li L-J, Yang Y and Chen Y 2007 (n, m) Selectivity of Single-Walled Carbon Nanotubes by Different Carbon Precursors on Co–Mo Catalysts *J. Am. Chem. Soc.* **129** 9014–9
- [45] Bachilo S M, Balzano L, Herrera J E, Pompeo F, Resasco D E and Weisman R B 2003 Narrow (n , m)-Distribution of Single-Walled Carbon Nanotubes Grown Using a Solid Supported Catalyst *J. Am. Chem. Soc.* **125** 11186–7
- [46] Journet C and Bernier P 1998 Production of carbon nanotubes *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **67** 1–9
- [47] Jung S-H S H, Kim M R M-R, Jeong S-H S H, Kim S U S-U, Lee O J O-J, Lee K H K-H, Suh J-H and Park C-K 2003 High-yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in liquid nitrogen *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **76** 285–6
- [48] Maser W K, Lambert J M, Stephan O, Ajayan P M, Brotons V, Planeix J M, Coq B, Molini P and Lefrant S 1996 Elaboration and characterization of various carbon nanostructures *Synth. Met.* **81** 243–50
- [49] Kiang C, Iii W A G, Beyers R and Bethune D S 1995 Carbon nanotubes with single-layer walls *Carbon N. Y.* **33** 903–14

- [50] Guo T, Nikolaev P, Rinzler A G, Tomanek D, Colbert D T and Smalley R E 1995 Self-Assembly of Tubular Fullerenes *J. Phys. Chem.* **99** 10694–7
- [51] Braidy N, El Khakani M . and Botton G . 2002 Single-wall carbon nanotubes synthesis by means of UV laser vaporization *Chem. Phys. Lett.* **354** 88–92
- [52] Thess a, Lee R, Smalley R E R, Fisher J E, Nikolaev P, Dai H, Petit P, Robert J, Xu C, Lee Y, Kim S, Rinzler A, Colbert D, Scuseria G, Tomanek D and Fischer J 1996 Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes *Science* **273** 483–7
- [53] Couteau E, Hernadi K, Seo J W, Thiên-Nga L, Mikó C, Gaál R and Forró L 2003 CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO₃ catalyst support for large-scale production *Chem. Phys. Lett.* **378** 9–17
- [54] Rohmund F, Falk L K . and Campbell E E . 2000 A simple method for the production of large arrays of aligned carbon nanotubes *Chem. Phys. Lett.* **328** 369–73
- [55] Cheng J, Zhang X, Luo Z, Liu F, Ye Y, Yin W, Liu W and Han Y 2006 Carbon nanotube synthesis and parametric study using CaCO₃ nanocrystals as catalyst support by CVD *Mater. Chem. Phys.* **95** 5–11
- [56] Palizdar M, Ahgababazadeh R, Mirhabibi A, Brydson R and Pilehvari S 2011 Investigation of Fe/MgO Catalyst Support Precursors for the Chemical Vapour Deposition Growth of Carbon Nanotubes *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11** 5345–51
- [57] Donato M G, Messina G, Milone C, Pistone a. and Santangelo S 2008 Experiments on C nanotubes synthesis by Fe-assisted ethane decomposition *Diam. Relat. Mater.* **17** 318–24
- [58] Murakami Y, Chiashi S, Miyauchi Y, Hu M, Ogura M, Okubo T and Maruyama S 2004 Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy *Chem. Phys. Lett.* **385** 298–303
- [59] Aguiar M R, Verissimo C, Ramos A C S, Moshkalev S A and Swart J W 2009 Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers by Thermal CVD on SiO₂ and Al₂O₃ Support Layers *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9** 4143–50
- [60] Zhao N and Kang J 2011 *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications* ed S Yellampalli (InTech)
- [61] Singh B P, Choudhary V, Singh V N and Mathur R B 2013 Growth of carbon nanotube filaments on carbon fiber cloth by catalytic chemical vapor deposition *Appl. Nanosci.* **4** 997–1003
- [62] Prasek J, Drbohlavova J, Chomoucka J, Hubalek J, Jasek O, Adam V and Kizek R 2011 Methods for carbon nanotubes synthesis—review *J. Mater. Chem.* **21** 15872
- [63] Qingwen L, Hao Y, Yan C, Jin Z and Zhongfan L 2002 A scalable CVD synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes with porous MgO as support material *J. Mater. Chem.* **12** 1179–83
- [64] Su M, Zheng B and Liu J 2000 A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity *Chem. Phys. Lett.* **322** 321–6
- [65] Lopez D, Abe I Y and Pereyra I 2015 Temperature effect on the synthesis of carbon nanotubes and core–shell Ni nanoparticle by thermal CVD *Diam. Relat. Mater.* **52** 59–65
- [66] Li Y, Xu G, Zhang H, Li T, Yao Y, Li Q and Dai Z 2015 Alcohol-assisted rapid growth of vertically aligned carbon nanotube arrays *Carbon N. Y.* **91** 45–55

- [67] Lu J, Miao J, Xu T, Yan B, Yu T and Shen Z 2011 Growth of horizontally aligned dense carbon nanotubes from trench sidewalls *Nanotechnology* **22** 479502
- [68] Chiu C-C, Yoshimura M and Ueda K 2009 Patterned growth of carbon nanotubes through AFM nano-oxidation *Diam. Relat. Mater.* **18** 355–9
- [69] An J, Zhan Z, Hari Krishna S V and Zheng L 2014 Growth condition mediated catalyst effects on the density and length of horizontally aligned single-walled carbon nanotube arrays *Chem. Eng. J.* **237** 16–22
- [70] Yokoyama D, Iwasaki T, Ishimaru K, Sato S, Hyakushima T, Nihei M, Awano Y and Kawarada H 2008 Electrical Properties of Carbon Nanotubes Grown at a Low Temperature for Use as Interconnects *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 1985–90
- [71] Nihei M, Kawabata A, Kondo D, Horibe M, Sato S and Awano Y 2005 Electrical Properties of Carbon Nanotube Bundles for Future Via Interconnects *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** 1626–8
- [72] Nessim G D, Seita M, O'Brien K P, Hart a J, Bonaparte R K, Mitchell R R and Thompson C V 2009 Low temperature synthesis of vertically aligned carbon nanotubes with electrical contact to metallic substrates enabled by thermal decomposition of the carbon feedstock. *Nano Lett.* **9** 3398–405
- [73] Tanemura M, Iwata K, Takahashi K, Fujimoto Y, Okuyama F, Sugie H and Filip V 2001 Growth of aligned carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition: Optimization of growth parameters *J. Appl. Phys.* **90** 1529
- [74] Hofmann S, Cantoro M, Kleinsorge B, Casiraghi C, Parvez A, Robertson J and Ducati C 2005 Effects of catalyst film thickness on plasma-enhanced carbon nanotube growth *J. Appl. Phys.* **98** 1–8
- [75] Cantoro M, Hofmann S, Pisana S, Ducati C, Parvez a, Ferrari a and Robertson J 2006 Effects of pre-treatment and plasma enhancement on chemical vapor deposition of carbon nanotubes from ultra-thin catalyst films *Diam. Relat. Mater.* **15** 1029–35
- [76] Wang H and Moore J J 2010 Different growth mechanisms of vertical carbon nanotubes by rf- or dc-plasma enhanced chemical vapor deposition at low temperature *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **28** 1081
- [77] Hofmann S, Ducati C, Robertson J and Kleinsorge B 2003 Low-temperature growth of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition *Appl. Phys. Lett.* **83** 135
- [78] Han J-H, Lee C H, Jung D-Y, Yang C-W, Yoo J-B, Park C-Y, Kim H J, Yu S, Yi W, Park G S, Han I T, Lee N S and Kim J M 2002 NH₃ effect on the growth of carbon nanotubes on glass substrate in plasma enhanced chemical vapor deposition *Thin Solid Films* **409** 120–5
- [79] Jönsson M, Nerushev O a and Campbell E E B 2007 In situ growth rate measurements during plasma-enhanced chemical vapour deposition of vertically aligned multiwall carbon nanotube films *Nanotechnology* **18** 305702
- [80] Morjan R E, Maltsev V, Nerushev O, Yao Y, Falk L K L and Campbell E E B 2004 High growth rates and wall decoration of carbon nanotubes grown by plasma-enhanced chemical vapour deposition *Chem. Phys. Lett.* **383** 385–90
- [81] Kabir M S, Morjan R E, Nerushev O a, Lundgren P, Bengtsson S, Enokson P and Campbell E E B 2005 Plasma-enhanced chemical vapour deposition growth of carbon nanotubes on different metal underlayers *Nanotechnology* **16** 458–66

- [82] Bratescu M A, Suda Y, Sakai Y, Saito N and Takai O 2006 Role of carbon atoms in plasma-enhanced chemical vapor deposition for carbon nanotubes synthesis *Thin Solid Films* **515** 1314–9
- [83] Lieberman M A and Lichtenberg A J 2005 *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.)
- [84] Jackson J D 1999 *Classical Electrodynamics Third Edition* ed Wiley (New York)
- [85] Hou H, Jun Z, Weller F and Greiner A 2003 Large-Scale Synthesis and Characterization of Helically Coiled Carbon Nanotubes by Use of Fe(CO)₅ as Floating Catalyst Precursor *Chem. Mater.* **15** 3170–5
- [86] Nozaki T, Karatsu T, Yoshida S and Okazaki K 2011 Parametric Study for Selective Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes in Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** 01AF03
- [87] Aïssa B, Therriault D and El Khakani M a. A 2011 On-substrate growth of single-walled carbon nanotube networks by an “all-laser” processing route *Carbon N. Y.* **49** 2795–808
- [88] Chhowalla M, Teo K B K, Ducati C, Rupesinghe N L, Amaratunga G a. J, Ferrari a. C, Roy D, Robertson J and Milne W I 2001 Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition *J. Appl. Phys.* **90** 5308
- [89] Duy D Q, Kim H S, Yoon D M, Lee K J, Ha J W, Hwang Y G, Lee C H and Cong B T 2009 Growth of carbon nanotubes on stainless steel substrates by DC-PECVD *Appl. Surf. Sci.* **256** 1065–8
- [90] Choi Y C, Shin Y M, Lim S C, Bae D J, Lee Y H, Lee B S and Chung D-C 2000 Effect of surface morphology of Ni thin film on the growth of aligned carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition *J. Appl. Phys.* **88** 4898
- [91] Ho G 2001 Synthesis of well-aligned multiwalled carbon nanotubes on Ni catalyst using radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition *Thin Solid Films* **388** 73–7
- [92] Parthangal P M, Cavicchi R E and Zachariah M R 2007 A generic process of growing aligned carbon nanotube arrays on metals and metal alloys *Nanotechnology* **18** 185605
- [93] de los Arcos T, Garnier M G, Seo J W, Oelhafen P, Thommen V and Mathys D 2004 The Influence of Catalyst Chemical State and Morphology on Carbon Nanotube Growth *J. Phys. Chem. B* **108** 7728–34
- [94] Hofmann S, Ducati C, Kleinsorge B and Robertson J 2003 Direct growth of aligned carbon nanotube field emitter arrays onto plastic substrates *Appl. Phys. Lett.* **83** 4661
- [95] Choi E C, Park Y S and Hong B 2009 Synthesis of carbon nanotubes on diamond-like carbon by the hot filament plasma-enhanced chemical vapor deposition method *Micron* **40** 612–6
- [96] Okita A, Suda Y, Oda A, Nakamura J, Ozeki A, Bhattacharyya K, Sugawara H and Sakai Y 2007 Effects of hydrogen on carbon nanotube formation in CH₄/H₂ plasmas *Carbon N. Y.* **45** 1518–26
- [97] Jiran E and Thompson C V. 1990 Capillary instabilities in thin films *J. Electron. Mater.* **19** 1153–60
- [98] Liehr M, Lefakis H, LeGoues F K and Rubloff G W 1986 Influence of thin SiO₂ interlayers

- on chemical reaction and microstructure at the Ni/Si(111) interface *Phys. Rev. B* **33** 5517–25
- [99] Volmer M and Weber A 1926 Keimbildung in übersättigten Gebilden (Nucleation of supersaturated structures) *Phys. Chem.* **119** 277–301
- [100] Nessim G D, Hart a J, Kim J S, Acquaviva D, Oh J, Morgan C D, Seita M, Leib J S and Thompson C V 2008 Tuning of Vertically-Aligned Carbon Nanotube Diameter and Areal Density through Catalyst Pre-Treatment *Nano Lett.* **8** 3587–93
- [101] Emmenegger C, Bonard J-M, Mauron P, Sudan P, Lepora A, Grobety B, Züttel A and Schlapbach L 2003 Synthesis of carbon nanotubes over Fe catalyst on aluminium and suggested growth mechanism *Carbon N. Y.* **41** 539–47
- [102] Lee S H and Jeong G H 2012 Effect of catalytic metals on diameter-controlled growth of single-walled carbon nanotubes: Comparison between Fe and Au *Electron. Mater. Lett.* **8** 5–9
- [103] Zhang G, Mann D, Zhang L, Javey A, Li Y, Yenilmez E, Wang Q, McVittie J P, Nishi Y, Gibbons J and Dai H 2005 Ultra-high-yield growth of vertical single-walled carbon nanotubes: Hidden roles of hydrogen and oxygen *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102** 16141–5
- [104] BAKER R 1972 Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene *J. Catal.* **26** 51–62
- [105] BAKER R 1973 Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene *J. Catal.* **30** 86–95
- [106] Saito Y 1995 Nanoparticles and filled nanocapsules *Carbon N. Y.* **33** 979–88
- [107] Zhang K, Lin X, Xu W, Miao Y, Hu K and Zhang Y 2011 Effect of substrate temperature on aligned high-density carbon nanotubes deposited by RF-PECVD *Optoelectron. Lett.* **7** 85–7
- [108] Harutyunyan a. R, Tokune T and Mora E 2005 Liquid as a required catalyst phase for carbon single-walled nanotube growth *Appl. Phys. Lett.* **87** 051919
- [109] Kataura H, Kumazawa Y, Maniwa Y, Ohtsuka Y, Sen R and Suzuki S 2000 Diameter control of single-walled carbon nanotubes *Phys. Rev. B* **38** 1691–7
- [110] Kim K-E, Kim K-J, Jung W S, Bae S Y, Park J, Choi J and Choo J 2005 Investigation on the temperature-dependent growth rate of carbon nanotubes using chemical vapor deposition of ferrocene and acetylene *Chem. Phys. Lett.* **401** 459–64
- [111] Melechko a 2002 Transition between “base” and “tip” carbon nanofiber growth modes *Chem. Phys. Lett.* **356** 527–33
- [112] Delzeit L, McAninch I, Cruden B a., Hash D, Chen B, Han J and Meyyappan M 2002 Growth of multiwall carbon nanotubes in an inductively coupled plasma reactor *J. Appl. Phys.* **91** 6027
- [113] Sehested J, Hansen P L, Helveg S, Lo C, Clausen B S, Rostrup-nielsen J R and Abildpedersen F 2004 Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth *Nature* **427** 5–8
- [114] Shibuta Y and Maruyama S 2002 Molecular dynamics simulation of generation process of SWNTs *Phys. B Condens. Matter* **323** 187–9
- [115] Ding F, Rosén A and Bolton K 2005 Dependence of SWNT growth mechanism on temperature and catalyst particle size: Bulk versus surface diffusion *Carbon N. Y.* **43** 2215–

- [116] Abild-Pedersen F, Nørskov J, Rostrup-Nielsen J, Sehested J and Helveg S 2006 Mechanisms for catalytic carbon nanofiber growth studied by ab initio density functional theory calculations *Phys. Rev. B* **73** 115419
- [117] Raty J-Y, Gygi F and Galli G 2005 Growth of Carbon Nanotubes on Metal Nanoparticles: A Microscopic Mechanism from Ab Initio Molecular Dynamics Simulations *Phys. Rev. Lett.* **95** 096103
- [118] Nasibulin A G, Pikhitsa P V., Jiang H and Kauppinen E I 2005 Correlation between catalyst particle and single-walled carbon nanotube diameters *Carbon N. Y.* **43** 2251–7
- [119] Bell M S, Teo K B K and Milne W I 2007 Factors determining properties of multi-walled carbon nanotubes/fibres deposited by PECVD *J. Phys. D. Appl. Phys.* **40** 2285–92
- [120] Moisala A, Nasibulin A G and Kauppinen E I 2003 The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes—a review *J. Phys. Condens. Matter* **15** S3011–35
- [121] Matthews K, Cruden B A, Chen B, Meyyappan M and Delzeit L 2002 Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Multiwalled Carbon Nanofibers *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2** 475–80
- [122] Merkulov V I, Melechko a. V., Guillorn M a., Simpson M L, Lowndes D H, Whealton J H and Raridon R J 2002 Controlled alignment of carbon nanofibers in a large-scale synthesis process *Appl. Phys. Lett.* **80** 4816
- [123] Bell M S, Teo K B K, Lacerda R G, Milne W I, Hash D B and Meyyappan M 2006 Carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition *Pure Appl. Chem.* **78** 1117–25
- [124] Choi W B, Chung D S, Kang J H, Kim H Y, Jin Y W, Han I T, Lee Y H, Jung J E, Lee N S, Park G S and Kim J M 1999 Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display *Appl. Phys. Lett.* **75** 3129
- [125] Arumugam P U, Chen H, Siddiqui S, Weinrich J a P, Jejelowo A, Li J and Meyyappan M 2009 Wafer-scale fabrication of patterned carbon nanofiber nanoelectrode arrays: a route for development of multiplexed, ultrasensitive disposable biosensors. *Biosens. Bioelectron.* **24** 2818–24
- [126] Kind H, Bonard J-M, Emmenegger C, Nilsson L-O, Hernadi K, Maillard-Schaller E, Schlapbach L, Forró L and Kern K 1999 Patterned Films of Nanotubes Using Microcontact Printing of Catalysts *Adv. Mater.* **11** 1285–9
- [127] Lee D H, Lee W J and Kim S O 2009 Highly efficient vertical growth of wall-number-selected, N-doped carbon nanotube arrays. *Nano Lett.* **9** 1427–32
- [128] Ahlskog M, Seynaeve E, Vullers R J M and Van Haesendonck C 1999 A microdeposition technique for carbon nanotubes based on electron beam lithography *J. Appl. Phys.* **85** 8432
- [129] Löffler R, Häffner M, Visanescu G, Weigand H, Wang X, Zhang D, Fleischer M, Meixner a. J, Fortágh J and Kern D P 2011 Optimization of plasma-enhanced chemical vapor deposition parameters for the growth of individual vertical carbon nanotubes as field emitters *Carbon N. Y.* **49** 4197–203
- [130] Richardson O W 1901 Temperature variation of electronic emission *Proc. camb. phil. Soc.* **11**

- [131] Crowell C R 1965 The Richardson constant for thermionic emission in Schottky barrier diodes *Solid. State. Electron.* **8** 395–9
- [132] Wooten F and Stuart R N 1969 Fowler's Hypothesis and the Determination of Photoemission Thresholds *Phys. Rev.* **186** 592–3
- [133] Nassisi V, Beloglazov A, Giannico E, Perrone M R and Rainò A 1998 Emission and emittance measurements of electron beams generated from Cu and diamond photocathodes *J. Appl. Phys.* **84** 2268
- [134] Mochizuki H, Hasui T, Kawamoto M, Ikeda T, Adachi C, Taniguchi Y and Shirota Y 2003 A Novel Class of Photo- and Electroactive Polymers Containing Oxadiazole and Amine Moieties in a Side Chain *Macromolecules* **36** 3457–64
- [135] Yaghoobi P, Michan M and Nojeh A 2010 Middle-ultraviolet laser photoelectron emission from vertically aligned millimeter-long multiwalled carbon nanotubes *Appl. Phys. Lett.* **97** 153119
- [136] Barbour J, Dolan W, Trolan J, Martin E and Dyke W 1953 Space-Charge Effects in Field Emission *Phys. Rev.* **92** 45–51
- [137] Spindt C A 1968 A Thin-Film Field-Emission Cathode *J. Appl. Phys.* **39** 3504
- [138] Wang X Q, Wang M, He P M, Xu Y B and Li Z H 2004 Model calculation for the field enhancement factor of carbon nanotube *J. Appl. Phys.* **96** 6752
- [139] Utsumi T 1991 Vacuum microelectronics: what's new and exciting *IEEE Trans. Electron Devices* **38** 2276–83
- [140] Bonard J-M, Croci M, Arfaoui I, Noury O, Sarangi D and Châtelain A 2002 Can we reliably estimate the emission field and field enhancement factor of carbon nanotube film field emitters? *Diam. Relat. Mater.* **11** 763–8
- [141] Edgcombe C J and Valdre U 2001 Microscopy and computational modelling to elucidate the enhancement factor for field electron emitters *J. Microsc.* **203** 188–94
- [142] Chhowalla M, Ducati C, Rupesinghe N L, Teo K B K and Amaratunga G a. J 2001 Field emission from short and stubby vertically aligned carbon nanotubes *Appl. Phys. Lett.* **79** 2079
- [143] Neupane S, Lastres M, Chiarella M, Li W, Su Q and Du G 2012 Synthesis and field emission properties of vertically aligned carbon nanotube arrays on copper *Carbon N. Y.* **50** 2641–50
- [144] Lu X, Yang Q, Xiao C and Hirose A 2006 Nonlinear Fowler–Nordheim plots of the field electron emission from graphitic nanocones: influence of non-uniform field enhancement factors *J. Phys. D. Appl. Phys.* **39** 3375–9
- [145] Hazra K S, Rai P, Mohapatra D R, Kulshrestha N, Bajpai R, Roy S and Misra D S 2009 Dramatic enhancement of the emission current density from carbon nanotube based nanosize tips with extremely low onset fields. *ACS Nano* **3** 2617–22
- [146] Killian J L, Zuckerman N B, Niemann D L, Ribaya B P, Rahman M, Espinosa R, Meyyappan M and Nguyen C V. 2008 Field emission properties of carbon nanotube pillar arrays *J. Appl. Phys.* **103** 064312
- [147] Rakhi R B, Leela Mohana Reddy A, Shaijumon M M, Sethupathi K and Ramaprabhu S 2007 Electron field emitters based on multiwalled carbon nanotubes decorated with

nanoscale metal clusters *J. Nanoparticle Res.* **10** 179–89

- [148] de Heer W A, Ch telain A and Ugarte D 1995 A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source *Science (80-.)*. **270** 1179–80
- [149] Ebbesen T W 1996 Carbon Nanotubes *Phys. Today* **49** 26
- [150] Bower C, Zhou O, Zhu W, Ramirez A G, Kochanski G P and Jin S 1999 Fabrication and Field Emission Properties of Carbon Nanotube Cathodes *MRS Proc.* **593** 215
- [151] Jung J E, Jin Y W, Choi J H, Park Y J, Ko T Y, Chung D S, Kim J W, Jang J E, Cha S N, Yi W K, Cho S H, Yoon M J, Lee C G, You J H, Lee N S, Yoo J B and Kim J M 2002 Fabrication of triode-type field emission displays with high-density carbon-nanotube emitter arrays *Phys. B Condens. Matter* **323** 71–7
- [152] Calderón-Colón X, Geng H, Gao B, An L, Cao G and Zhou O 2009 A carbon nanotube field emission cathode with high current density and long-term stability. *Nanotechnology* **20** 325707
- [153] Wu H-C, Youh M-J, Lin W-H, Tseng C-L, Juan Y-M, Chuang M-H, Li Y-Y and Sakoda A 2012 Fabrication of double-sided field-emission light source using a mixture of carbon nanotubes and phosphor sandwiched between two electrode layers *Carbon N. Y.* **50** 4781–6
- [154] Nilsson L, Groening O, Groening P and Schlapbach L 2001 Collective emission degradation behavior of carbon nanotube thin-film electron emitters *Appl. Phys. Lett.* **79** 1036
- [155] Choi Y S, Kang J H, Park Y J, Choi W B, Lee C J, Jo S H, Lee C G, You J H, Jung J E, Lee N S and Kim J M 2001 An under-gate triode structure field emission display with carbon nanotube emitters *Diam. Relat. Mater.* **10** 1705–8
- [156] Bonard J-M, Dean K, Coll B and Klinke C 2002 Field Emission of Individual Carbon Nanotubes in the Scanning Electron Microscope *Phys. Rev. Lett.* **89** 197602
- [157] Wei Y, Xie C, Dean K a. and Coll B F 2001 Stability of carbon nanotubes under electric field studied by scanning electron microscopy *Appl. Phys. Lett.* **79** 4527
- [158] Wang Z L, Gao R P, de Heer W a. and Poncharal P 2002 In situ imaging of field emission from individual carbon nanotubes and their structural damage *Appl. Phys. Lett.* **80** 856
- [159] Bonard J-M, Weiss N, Kind H, Stöckli T, Forró L and Kern K 2001 Tuning the Field Emission Properties of Patterned carbon nanotube films *Adv. Mater.* **13** 184–8
- [160] Sato H, Haruki K, Watanabe M, Hata K and Saito Y 2012 Effect of geometry of a vertically aligned carbon nanotube pillar array on its field-emission properties *Surf. Interface Anal.* **44** 776–9
- [161] Silan J L, Niemann D L, Ribaya B P, Rahman M, Meyyappan M and Nguyen C V. 2010 Investigation of carbon nanotube field emitter geometry for increased current density *Solid. State. Electron.* **54** 1543–8
- [162] Milne W I, Teo K B K, Amaratunga G a. J, Legagneux P, Gangloff L, Schnell J-P, Semet V, Thien Binh V and Groening O 2004 Carbon nanotubes as field emission sources *J. Mater. Chem.* **14** 933
- [163] Furuta H, Koji H, Komukai T and Hatta a. 2013 Long lifetime emission from screen printing carbon nanotubes over 45,000h at 1.27mA/cm² with 10% duty ratio *Diam. Relat. Mater.*

- [164] Bonard J-M, Maier F, Stöckli T, Châtelain A, de Heer W A, Salvetat J and Forró L 1998 Field emission properties of multiwalled carbon nanotubes *Ultramicroscopy* **73** 7–15
- [165] de Pablo P J, Howell S, Crittenden S, Walsh B, Graugnard E and Reifengerger R 1999 Correlating the location of structural defects with the electrical failure of multiwalled carbon nanotubes *Appl. Phys. Lett.* **75** 3941
- [166] W. Zhu, C. Bower, O. Zhou, G. Kochanski and S J 1999 Large current density from carbon nanotube field emitters *Appl. Phys. Lett.* 873
- [167] Bom D, Andrews R, Jacques D, Anthony J, Chen B, Meier M S and Selegue J P 2002 Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry *Nano Lett.* **2** 615–9
- [168] Liang X H, Deng S Z, Xu N S, Chen J, Huang N Y and She J C 2006 On achieving better uniform carbon nanotube field emission by electrical treatment and the underlying mechanism *Appl. Phys. Lett.* **88** 111501
- [169] Ago H, Kugler T, Cacialli F, Salaneck W R, Shaffer M S P, Windle A H and Friend R H 1999 Work Functions and Surface Functional Groups of Multiwall Carbon Nanotubes *J. Phys. Chem. B* **103** 8116–21
- [170] Zhu Y W, Cheong F C, Yu T, Xu X J, Lim C T, Thong J T L, Shen Z X, Ong C K, Liu Y J, Wee A T S and Sow C H 2005 Effects of CF₄ plasma on the field emission properties of aligned multi-wall carbon nanotube films *Carbon N. Y.* **43** 395–400
- [171] Yang G, Xu Q, Wang X, Tian H, Zheng W, Yang C C and Li S 2009 Enhanced Field Electron Emission Properties of Hybrid Carbon Nanotubes Synthesized by RF-PECVD *Chem. Vap. Depos.* **15** 291–5
- [172] Chen Y M, Chen C A, Huang Y S, Lee K Y and Tiong K K 2010 Characterization and enhanced field emission properties of IrO₂-coated carbon nanotube bundle arrays *Nanotechnology* **21** 035702
- [173] Kuznetzov A a., Lee S B, Zhang M, Baughman R H and Zakhidov A a. 2010 Electron field emission from transparent multiwalled carbon nanotube sheets for inverted field emission displays *Carbon N. Y.* **48** 41–6
- [174] Lee J, Jung Y, Song J, Kim J, Lee G, Jeong H and Jeong Y 2012 High-performance field emission from a carbon nanotube carpet *Carbon N. Y.* **50** 3889–96
- [175] Chen G, Neupane S, Li W, Chen L and Zhang J 2013 An increase in the field emission from VAMWCNT caused by NH₃ plasma treatment.pdf *Carbon N. Y.* **52** 468–75
- [176] Deng J-H, Yu B, Li G-Z, Hou X-G, Zhao M-L, Li D-J, Zheng R-T and Cheng G-A 2013 Self-assembled growth of multi-layer graphene on planar and nano-structured substrates and its field emission properties. *Nanoscale* **5** 12388–93
- [177] Pandey A, Prasad A, Moscatello J P, Engelhard M, Wang C and Yap Y K 2013 Very stable electron field emission from strontium titanate coated carbon nanotube matrices with low emission thresholds. *ACS Nano* **7** 117–25
- [178] Kaushik V and Vankar a K S V D 2014 Microwave plasma CVD-grown graphene – CNT hybrids for enhanced electron field emission applications 2197–205
- [179] Sun Y, Shin D H, Yun K N, Hwang Y M, Song Y, Leti G, Jeon S, Kim J-I, Saito Y and Lee

- C J 2014 Field emission behavior of carbon nanotube field emitters after high temperature thermal annealing *AIP Adv.* **4** 077110
- [180] Deng J, Cheng L, Wang F, Yu B and Li G 2015 Applied Surface Science Ultralow field emission from thinned , open-ended , and defected carbon nanotubes by using microwave hydrogen plasma processing *Appl. Surf. Sci.* **324** 293–9
- [181] Jin F, Liu Y, Day C M and Little S a. 2007 Enhanced electron emission from functionalized carbon nanotubes with a barium strontium oxide coating produced by magnetron sputtering *Carbon N. Y.* **45** 587–93
- [182] Green J M, Dong L, Gutu T, Jiao J, Conley J F and Ono Y 2006 ZnO-nanoparticle-coated carbon nanotubes demonstrating enhanced electron field-emission properties *J. Appl. Phys.* **99** 094308
- [183] Liu C, Kim K S, Baek J, Cho Y, Han S, Kim S-W, Min N-K, Choi Y, Kim J-U and Lee C J 2009 Improved field emission properties of double-walled carbon nanotubes decorated with Ru nanoparticles *Carbon N. Y.* **47** 1158–64
- [184] Meyyappan M 2009 A review of plasma enhanced chemical vapour deposition of carbon nanotubes *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42** 213001
- [185] Wu W-Y, Teng F-Y and Ting J-M 2011 The effect of an Al underlayer on Fe–Si thin film catalysts for the improved growth of carbon nanotubes *Carbon N. Y.* **49** 4589–94
- [186] Meyyappan M, Delzeit L, Cassell A and Hash D 2003 Carbon nanotube growth by PECVD: a review *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** 205–16
- [187] Delzeit L, Chen B, Cassell A, Stevens R, Nguyen C and Meyyappan M 2001 Multilayered metal catalysts for controlling the density of single-walled carbon nanotube growth *Chem. Phys. Lett.* **348** 368–74
- [188] Willmott P and Huber J 2000 Pulsed laser vaporization and deposition *Rev. Mod. Phys.* **72** 315–28
- [189] Huang Z P, Wang D Z, Wen J G, Sennett M, Gibson H and Ren Z F 2002 Effect of nickel, iron and cobalt on growth of aligned carbon nanotubes *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **74** 387–91
- [190] Ka I, Ma D and El Khakani M A 2011 Tailoring the photoluminescence of PbS-nanoparticles layers deposited by means of the pulsed laser ablation technique *J. Nanoparticle Res.* **13** 2269–74
- [191] Wang Y Y, Gupta S and Nemanich R J 2004 Role of thin Fe catalyst in the synthesis of double- and single-wall carbon nanotubes via microwave chemical vapor deposition *Appl. Phys. Lett.* **85** 2601
- [192] Wei Y Y, Eres G, Merkulov V I and Lowndes D H 2001 Effect of catalyst film thickness on carbon nanotube growth by selective area chemical vapor deposition *Appl. Phys. Lett.* **78** 1394–6
- [193] Golabadi M, Ajeian R and Nakhaiebadrabadi M 2012 Study of Temperature effect on Synthesis of Carbon Nanotubes by Iron Catalyst and Ethanol vapor by Chemical Vapor Deposition (CVD) *Proceeding ICNS4* **1** 12–4
- [194] Li W Z, Wen J G and Ren Z F 2002 Effect of temperature on growth and structure of carbon nanotubes by chemical vapor deposition *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **74** 397–402

- [195] Zhan Z-Y, Zhang Y-N, Sun G-Z, Zheng L-X and Liao K 2011 The effects of catalyst treatment on fast growth of millimeter-long multi-walled carbon nanotube arrays *Appl. Surf. Sci.* **257** 7704–8
- [196] Bronikowski M J 2006 CVD growth of carbon nanotube bundle arrays *Carbon N. Y.* **44** 2822–32
- [197] Melechko a. V., Merkulov V I, McKnight T E, Guillorn M A, Klein K L, Lowndes D H and Simpson M L 2005 Vertically aligned carbon nanofibers and related structures : Controlled synthesis and directed assembly *J. Appl. Phys.* **97** 1–39
- [198] Kaatz F H, Siegal M P, Overmyer D L, Provencio P P and Tallant D R 2006 Thermodynamic model for growth mechanisms of multiwall carbon nanotubes *Appl. Phys. Lett.* **89** 241915
- [199] Lee Y T, Kim N S, Park J, Han J B, Choi Y S, Ryu H and Lee H J 2003 Temperature-dependent growth of carbon nanotubes by pyrolysis of ferrocene and acetylene in the range between 700 and 1000 ??C *Chem. Phys. Lett.* **372** 853–9
- [200] Bower C, Zhu W, Jin S and Zhou O 2000 Plasma-induced alignment of carbon nanotubes *Appl. Phys. Lett.* **77** 830
- [201] Merkulov V I, Melechko A V., Guillorn M a., Lowndes D H and Simpson M L 2001 Alignment mechanism of carbon nanofibers produced by plasma-enhanced chemical-vapor deposition *Appl. Phys. Lett.* **79** 2970
- [202] Man Y H, Li Z C and Zhang Z J 2010 Influence of plasma condition on carbon nanotube growth by rf-PECVD *Nano-Micro Lett.* **2** 37–41
- [203] Zeng L, Lei D, Wang W, Liang J, Wang Z, Yao N and Zhang B 2008 Preparation of carbon nanosheets deposited on carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition method *Appl. Surf. Sci.* **254** 1700–4
- [204] Kaushik V, Shukla A K and Vankar V D 2014 Microwave plasma CVD-grown graphene–CNT hybrids for enhanced electron field emission applications *Appl. Phys. A* **117** 2197–205
- [205] Zanin H, Ceragioli H J, Peterlevitz A C, Baranauskas V, Marciano F R and Lobo A O 2015 Field emission properties of the graphenated carbon nanotube electrode *Appl. Surf. Sci.* **324** 174–8
- [206] Mizuno K, Ishii J, Kishida H, Hayamizu Y, Yasuda S, Futaba D N, Yumura M and Hata K 2009 A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106** 6044–7
- [207] Xu N S, Chen Y, Deng S Z, Chen J, Ma X C and Wang E G 2001 Vacuum gap dependence of field electron emission properties of large area multi-walled carbon nanotube films *J. Phys. D. Appl. Phys.* **34** 1597–601
- [208] Zou Q, Wang M Z, Li Y G, Zou L H and Zhao Y C 2009 Electron field emission from carbon nanotubes in gas *Mater. Res. Innov.* **13** 468–72
- [209] Dean K a. and Chalamala B R 1999 The environmental stability of field emission from single-walled carbon nanotubes *Appl. Phys. Lett.* **75** 3017
- [210] Antunes E F, Lobo A O, Corat E J, Trava-Airoldi V J, Martin A A and Veríssimo C 2006 Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation *Carbon N. Y.* **44** 2202–11

- [211] Collins P G and Zettl a. 1997 Unique characteristics of cold cathode carbon-nanotube-matrix field emitters *Phys. Rev. B* **55** 9391–9
- [212] Chen Y, Deng S ., Xu N ., Chen J, Ma X . and Wang E . 2002 Physical origin of non-linearity in Fowler–Nordheim plots of aligned large area multi-walled nitrogen-containing carbon nanotubes *Mater. Sci. Eng. A* **327** 16–9
- [213] Murray P T, Back T C, Cahay M M, Fairchild S B, Maruyama B, Lockwood N P and Pasquali M 2013 Evidence for adsorbate-enhanced field emission from carbon nanotube fibers *Appl. Phys. Lett.* **103** 053113
- [214] Kim D-H, Yang H-S, Kang H-D and Lee H-R 2003 Novel emission degradation behavior of patterned carbon nanotubes by field emission *Chem. Phys. Lett.* **368** 439–44
- [215] Altman I S, Pikhitsa P V. and Choi M 2004 Electron field emission from nanocarbons: A two-process model *Appl. Phys. Lett.* **84** 1126
- [216] Cui J B, Teo K B K, Tsai J T H, Robertson J and Milne W I 2000 The role of dc current limitations in Fowler–Nordheim electron emission from carbon films *Appl. Phys. Lett.* **77** 1831
- [217] Bonard J-M, Klinke C, Dean K and Coll B 2003 Degradation and failure of carbon nanotube field emitters *Phys. Rev. B* **67** 115406
- [218] Minoux E, Groening O, Teo K B K, Dalal S H, Gangloff L, Schnell J, Hudanski L, Bu I Y Y, Vincent P, Legagneux P, Amaratunga G A J and Milne W I 2005 Achieving high-current carbon nanotube emitters. *Nano Lett.* **5** 2135–8
- [219] Chen L F, Song H, Cao L Z, Jiang H, Li D B, Guo W G, Liu X, Zhao H F and Li Z M 2009 Effect of interface barrier between carbon nanotube film and substrate on field emission *J. Appl. Phys.* **106** 033703
- [220] Chen L, Ji Z, Mi Y, Ni H and Zhao H 2010 Nonlinear characteristics of the Fowler–Nordheim plots of carbon nanotube field emission *Phys. Scr.* **82** 035602
- [221] Zhang J, Wang X, Yang W, Yu W, Feng T, Li Q, Liu X and Yang C 2006 Interaction between carbon nanotubes and substrate and its implication on field emission mechanism *Carbon N. Y.* **44** 418–22
- [222] Su W S, Leung T C and Chan C T 2007 Work function of single-walled and multiwalled carbon nanotubes: First-principles study *Phys. Rev. B* **76** 235413
- [223] Shiraishi M and Ata M 2001 Work function of carbon nanotubes *Carbon N. Y.* **39** 1913–7
- [224] Nilsson L, Groening O, Emmenegger C, Kuettel O, Schaller E, Schlapbach L, Kind H, Bonard J-M and Kern K 2000 Scanning field emission from patterned carbon nanotube films *Appl. Phys. Lett.* **76** 2071
- [225] Sanborn G, Turano S, Collins P and Ready W J 2012 A thin film triode type carbon nanotube field emission cathode *Appl. Phys. A* **110** 99–104
- [226] Zhang Y a., Wu C X, Lin J Y, Lin Z X and Guo T L 2011 An improved planar-gate triode with CNTs field emitters by electrophoretic deposition *Appl. Surf. Sci.* **257** 3259–64
- [227] Schröder H, Obermeier E and Steckenborn A 1999 Micropyramidal hillocks on KOH etched {100} silicon surfaces: formation, prevention and removal *J. Micromechanics Microengineering* **9** 139–45
- [228] Muñoz D, Carreras P, Escarré J, Ibarz D, Martín de Nicolás S, Voz C, Asensi J M and

- Bertomeu J 2009 Optimization of KOH etching process to obtain textured substrates suitable for heterojunction solar cells fabricated by HWCVD *Thin Solid Films* **517** 3578–80
- [229] Zuo Y, Ren Y, Wang Z, Han X and Xi L 2013 Enhanced field emission and hysteresis characteristics of aligned carbon nanotubes with Ti decoration *Org. Electron.* **14** 2306–14
- [230] Zhang J, Yang C, Wang Y, Feng T, Yu W, Jiang J, Wang X and Liu X 2006 Improvement of the field emission of carbon nanotubes by hafnium coating and annealing *Nanotechnology* **17** 257–60
- [231] Shahi M, Gautam S, Shah P V., Rawat J S, Chaudhury P K and Tandon R P 2013 Decoration of cesium iodide nano particles on patterned carbon nanotube emitter arrays to improve their field emission *J. Nanoparticle Res.* **15** 1497
- [232] Shrestha S, Choi W C, Song W, Kwon Y T, Shrestha S P and Park C-Y 2010 Preparation and field emission properties of Er-decorated multiwalled carbon nanotubes *Carbon N. Y.* **48** 54–9
- [233] Dolbec R, Irissou E, Chaker M, Guay D, Rosei F and El Khakani M A 2004 Growth dynamics of pulsed laser deposited Pt nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite substrates *Phys. Rev. B* **70** 201406
- [234] Eason R 2006 *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (Hoboken, NJ, USA, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.)
- [235] Kukreja L M, Verma S, Pathrose D A and Rao B T 2014 Pulsed laser deposition of plasmonic-metal nanostructures *J. Phys. D. Appl. Phys.* **47** 034015
- [236] Clarke P, Dyer P E, Key P H and Snelling H V 1999 Plasma ignition thresholds in UV laser ablation plumes *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **69** S117–20
- [237] Chen L, Wang L, Yu X, Zhang S, Li D, Xu C, Zeng L, Zhou S, Zhao J, Guo F, Hu L and Yang D 2013 Constructing Ag nanoparticles–single wall carbon hybrid nanostructure to improve field emission properties *Appl. Surf. Sci.* **265** 187–91
- [238] Chelvayohan M and Mee C H B 1982 Work function measurements on (110), (100) and (111) surfaces of silver *J. Phys. C Solid State Phys.* **15** 2305–12
- [239] Sridhar S S, Tiwary C, Vinod S, Taha-Tijerina J J, Sridhar S S, Kalaga K, Sirota B, Hart A H C, Ozden S, Sinha R K, Harsh, Vajtai R, Choi W, Kordás K and Ajayan P M 2014 Field Emission with Ultralow Turn On Voltage from Metal Decorated Carbon Nanotubes *ACS Nano* **8** 7763–70
- [240] Tanaka H, Akita S, Pan L and Nakayama Y 2004 Barrier Effect on Field Emission from Stand-alone Carbon Nanotube *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 864–7
- [241] Melitz W, Shen J, Kummel A C and Lee S 2011 Kelvin probe force microscopy and its application *Surf. Sci. Rep.* **66** 1–27
- [242] Podesta M de 2002 *Understanding the Properties of Matter, 2nd edition* (London: Taylor & Francis)
- [243] Carl L Y 2005 *The Yaws Handbook of Physical Properties for Hydrocarbons and Chemicals* (Gulf Publishing Company)