



HAL
open science

Elaboration Electrochimique et Caractérisations de Nanofils d'Antimoine et d'Or

Emmanuel Roy

► **To cite this version:**

Emmanuel Roy. Elaboration Electrochimique et Caractérisations de Nanofils d'Antimoine et d'Or. Physique [physics]. Université de Marne la Vallée, 2002. Français. NNT : . tel-00351667

HAL Id: tel-00351667

<https://theses.hal.science/tel-00351667>

Submitted on 9 Jan 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat de l'Université de Marne-La-Vallée

Spécialité : Sciences des Matériaux

présentée par

Emmanuel ROY

Pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de Marne-La-Vallée

Sujet :

Elaboration Electrochimique et Caractérisations de Nanofils d'Antimoine et d'Or

Soutenance le 17 Juillet 2002

devant la commission d'examen :

M. P. Becker	Professeur et Recteur de l'Université Catholique de l'Ouest	
M. L. Piraux	Professeur de l'Université Catholique de Louvain	(Rapporteur)
Mme E. Chassaing	Directeur de Recherche CNRS – CECM	(Rapporteur)
M. Z. Q. Xue	Professeur de l'Université de Pékin	
Mme Y. Leprince-Wang	Maître de Conférences de l'Université de Marne-La-Vallée	
M. P. Fricoteaux	Maître de Conférences de l'Université de Reims	
Mme K. Yu-Zhang	Professeur de l'Université de Reims	(Directeur de thèse)

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Dynamiques de Transferts aux Interfaces (D.T.I.) de l'Université de Reims Champagne-Ardenne et également au Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et Interfaces (L.P.M.D.I.) de l'Université de Marne-la-Vallée.

Je tiens avant tout à exprimer ma reconnaissance la plus chaleureuse à Madame le Professeur K. Yu-Zhang, responsable de ma thèse, qui a su me soutenir dans les problèmes rencontrés et les difficultés que l'on trouve à l'orientation d'un tel travail. Qu'elle trouve en ces quelques lignes l'assurance de mon profond respect et de mes sentiments de gratitude. Je lui suis reconnaissant d'avoir bravé et endigué mes idées parfois excessives et azimutées. Je ne sais comment la remercier pour son esprit exigeant et son engouement. Je lui dois l'enseignement de la persévérance à laquelle elle m'a initié par ses conseils.

Je suis très reconnaissant à Monsieur P. Becker, Recteur et Professeur de l'Université Catholique de l'Ouest, qui m'a encouragé à entrer dans l'aventure du doctorat et qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je le prie de trouver ici l'expression de mes plus sincères remerciements.

Je suis honoré que Monsieur L. Piraux, Professeur de l'Université Catholique de Louvain ait pris le temps d'examiner avec attention ce mémoire. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma reconnaissance pour sa disponibilité.

J'exprime ma gratitude à Madame E. Chassaing, Directeur de Recherche au Centre d'Etude de Chimie Métallurgique (C.E.C.M.–C.N.R.S.), qui a accepté de consacrer son temps pour juger ce mémoire. Je tiens à la remercier pour sa lecture rigoureuse et critique.

Ma reconnaissance va également à Monsieur Z.Q. Xue, Professeur de l'Université de Pékin, qui m'a reçu un mois durant pour des discussions ouvertes sur mon sujet et également pour ses indications avisées quant à l'application concrète de ce travail. Je le remercie aussi de sa participation au jury.

Je tiens à remercier vivement Madame Y. Leprince-Wang, Maître de conférences de l'Université de Marne-la-Vallée, pour les instants précieux qu'elle m'a consacrés à l'heure de la rédaction de ce mémoire et également de m'avoir initié à la magie de la photographie.

Je souhaiterais tout particulièrement remercier Monsieur P. Fricoteaux pour la convivialité des relations que nous avons eues et la rapidité des nombreuses réponses qu'il m'a apportées face aux difficultés que j'ai rencontrées lors de mes travaux électrochimiques. Je lui suis extrêmement reconnaissant de son aide et de sa disponibilité. Je le remercie aussi pour les réalisations exotiques qu'il m'a fait goûter.

Je remercie chaleureusement les membres du D.T.I., A. Métrot, O. Jbara, P. Baudart en particulier, qui ont su répondre présent et résoudre moult problèmes techniques.

Que D. Bouchet, D. Mailly, G. Zhang et N. Yu trouvent ici toute ma reconnaissance pour l'aide précieuse qui m'ont apportée dans les diverses collaborations et réalisations de ce travail.

Et enfin, il y a Florence qui a eu la charge conséquente de supporter mes emportements et de trop nombreuses relectures et sans laquelle je n'aurai pas investi autant d'énergie.

A mes parents et grands parents,

A qui je dois tout. Que ce travail, aboutissement de mes études, soit le symbole de l'attachement que je vous porte et de l'exemple que j'ai reçu. Merci.

A mes sœurs, beaux-frères et stroumfs

En témoignage de notre complicité passée et à venir.

Et à tous mes amis,

A tous les bons moments que nous avons passés ensemble, et à tous ceux que nous passerons demain. A mes frères loin de mon toit, je souhaite tout. Mourir de Rire, Mourir d'Amour, Mourir Vivant.

« Tout ce qui monte converge », Pierre Teilhard de Chardin

Table des Matières

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u>	
Généralités sur l'antimoine	3
I.1 Introduction	4
I.2 Propriétés physiques	5
I.3 Structure cristallographiques	6
I.4 Elaboration et diagramme de phases	8
I.5 Travaux récents sur l'étude de l'antimoine	9
I.6 Bibliographie	12
<u>CHAPITRE II</u>	13
Méthodes expérimentales	
II.1 Méthode d'élaboration des matériaux	14
II.1.1 Introduction	14
II.1.2 Notions d'électrochimie	14
II.1.3 Dispositifs expérimentaux	20
II.2 Caractérisations par microscopie électronique et microscopie à force atomique	22
II.2.1 Introduction	22
II.2.2 Caractérisation morphologique et structurale	23
II.2.3 Analyse chimique	32
II.2.4 Mesure de la rugosité du dépôt et courbes I-V	32
II.3 Méthodes de mesure des propriétés de transport des nanofils	
- préparation des échantillons par lithographie électronique	37
II.3.1 Présentation	37
II.3.2 Connexion de nanofils	39
II.4 Bibliographie	41

CHAPITRE III 42

Synthèse et caractérisation de couches minces d'antimoine

III.1	Méthode d'élaboration des matériaux	43
III.1.1	Electrochimie de l'antimoine en solution	43
III.1.2	Les électrolytes	44
III.1.3	Conditions expérimentales	46
III.2	Caractéristiques électrochimiques	46
III.2.1	Milieu tartrate	46
III.2.2	Milieu oxalate	51
III.3	Synthèse et caractérisation de couches minces d'antimoine	52
III.3.1	Réalisation de couches minces en milieu tartrate	52
III.3.2	Synthèse en mode potentiostatique	53
III.3.3	Synthèse en mode intentiostatique	54
III.3.4	Caractérisation de couches minces en milieu tartrate	54
III.3.5	Conclusion	57
III.4	Bibliographie	58

CHAPITRE IV 59

Synthèse électrochimique de nanofils d'antimoine

IV.1	Introduction	60
IV.2	Membranes nanoporeuses de polycarbonate	61
IV.2.1	Généralités	61
IV.2.2	Comparaison des caractéristiques nominales et expérimentales	62
IV.2.3	Détermination de la résistance de solution	65
IV.3	Description du protocole d'électrodéposition de nanofils	65
IV.4	Synthèse en mode potentiostatique	66
IV.4.1	Généralités	66
IV.4.2	Voltampérométrie cyclique	68
IV.4.3	Détermination de la résistance de solution	72
IV.4.4	Résultats de synthèse	73
IV.5	Analyse des comportements électrochimiques	78
IV.5.1	Problématique	78
IV.5.2	Cas des membranes M 400 et M 30	82
IV.6	Bibliographie	91

<u>CHAPITRE V</u>	93
Caractérisation de nanofils d'antimoine par microscopie électronique	
V.1 Introduction	94
V.2 Etude des membranes	94
V.3 Etude de la morphologie de croissance	96
V.4 Etude de la monocristallinité et défauts cristallins présents dans des nanofils	105
V.5 Détermination de la composition chimique par EDXS et EELS	112
V.6 Corrélation entre le comportement électrochimique du dépôt et les caractéristiques des nanofils	117
V.7 Conclusion	118
V.8 Bibliographie	119

<u>CHAPITRE VI</u>	120
Etude des propriétés d'émission de champ de nanofils d'or électrodéposés	
VI.1 Dispositifs à écran plat - Généralités	121
VI.2 Emission de champ – Théorie de Fowler-Nordheim	124
VI.3 Etat de l'art	127
VI.4 Construction de réseaux de nanofils d'or par voie électrochimique	130
VI.4.1 Electrodeposition de nanofils d'or	130
VI.4.2 Caractérisation structurale par microscopie électronique en transmission	131
VI.4.3 Mise en œuvre d'un réseau de nanopointes	136
VI.5 Etude des propriétés d'émission de champ	139
VI.5.1 Caractérisations par microscope à force atomique	139
VI.5.2 Caractéristiques émissives	143
VI.6 Conclusion	146
VI.7 Bibliographie	147

<u>CONCLUSION</u>	149
--------------------------	------------

Introduction

L'ère des nanomatériaux a commencé historiquement en 1959 lorsque R. Feynman évoqua les potentialités des toutes petites particules de matière condensée : "je suis certain que si nous maîtrisons la structure de la matière à petite échelle, nous accéderons à un beaucoup plus grand nombre de propriétés de la matière". Progressivement, les décennies suivantes ont confirmé théoriquement et expérimentalement l'intuition contenue dans ces propos. En effet, lorsque la taille des grains élémentaires des matériaux devient inférieure à la longueur critique associée à une propriété donnée, cette dernière devient ajustable.

Aujourd'hui, que ce soient les industriels pour la miniaturisation et l'innovation de dispositifs technologiques ou les laboratoires de recherche appliquée et fondamentale, l'investissement et l'engouement pour les nanomatériaux ne cessent de croître. Les nanofils, qui appartiennent à cette classe de matériaux ont typiquement des longueurs de plusieurs micromètres et des diamètres de petites dizaines de nanomètres.

Les nanomatériaux sont élaborés principalement par des méthodes physiques telles l'épitaxie par jet moléculaire, la pulvérisation cathodique et l'évaporation sous vide. Il s'agit de méthodes reconnues et élégantes, toutefois elles demeurent souvent contraignantes et onéreuses. L'emploi de nanomatériaux à l'échelle industrielle nécessite un procédé d'élaboration économiquement intéressant. Ainsi, a contrario des méthodes citées ci-dessus, nous avons retenu une voie électrochimique pour la réalisation de nanofils d'or et d'antimoine. L'électrodéposition possède plusieurs avantages (possibilité de géométries complexes de déposition, gamme de températures et de vitesses de synthèses souples...), en particulier, elle ne nécessite pas de matériels onéreux et présente donc des facilités pour des transferts industriels.

Ce travail de thèse intitulé "élaboration électrochimique et caractérisations de nanofils d'antimoine et d'or" comporte six chapitres :

- Le chapitre I présente l'antimoine et certaines de ses caractéristiques principales (propriétés de transports, structure cristallographique, diagramme de phases...). Les

perspectives nanométriques de cet élément et plus particulièrement l'existence d'une transition semi métal–semi conducteur seront évoquées.

- Le chapitre II sera consacré à la description de la méthode électrochimique d'élaboration des matériaux et des outils expérimentaux de caractérisations utilisés au cours de ce travail. Nous décrirons succinctement les principes et points forts des techniques retenues.

- Le chapitre III se rapportera à la synthèse électrochimique de couches minces d'antimoine. Nous déterminerons dans un premier temps les différents électrolytes permettant d'envisager l'électrodéposition. Puis, après avoir établi les conditions expérimentales d'élaboration, les dépôts seront étudiés pour microscopie électronique à balayage.

- Le chapitre IV sera consacré à l'étude de l'élaboration électrochimique de nanofils d'antimoine. Nous expliquerons tout d'abord la méthode spécifique retenue et préciserons les conditions expérimentales relatives à l'obtention de nanofils d'antimoine dans des pores d'une membrane de polycarbonate. De plus, une analyse qualitative et quantitative des mécanismes diffusionnels d'électrodéposition sera proposée.

- Le chapitre V présentera nos résultats de caractérisations structurale et chimique des nanofils d'antimoine électrodéposés par microscopie électronique en transmission. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'état cristallin et la pureté des nanofils et à la présence de contrastes d'images et d'hétérogénéités chimiques. De même, les caractéristiques morphologiques des nanofils étudiés seront corrélées aux comportements de synthèse.

- Finalement, le chapitre VI concernera l'étude des propriétés d'émission de champ de nanofils d'or disposés verticalement sur un substrat conducteur. L'intérêt d'un tel édifice correspond à une voie envisageable pour la réalisation de nouveaux dispositifs d'écrans plats à émission de champ. En premier lieu, l'élaboration électrochimique de réseaux de nanopointes d'or et la caractérisation structurale des nanofils composant le réseau seront présentées. Par la suite, nous nous attacherons à la détermination et l'interprétation des propriétés d'émission de champ des nanofils d'or élaborés dans cette géométrie particulière.

CHAPITRE I

Généralités sur l'antimoine

I.1 Introduction	4
I.2 Propriétés physiques	5
I.3 Structure cristallographique	6
I.4 Elaboration et diagramme de phases	8
I.5 Travaux récents sur l'étude de l'antimoine	9
I.6 Bibliographie	12

I.1 Introduction

L'antimoine possède un teint gris argenté d'un éclat métallique. Il fut découvert probablement par l'alchimiste allemand Basil Valentine en 1450. On le trouve à l'état naturel sous forme de minerai, la stibine Sb_2S_3 et sous forme d'oxyde Sb_2O_3 . Au moyen âge, l'antimoine était apprécié comme remède miracle. Une série de techniques de préparations de l'antimoine et de ses composés est décrite dans « *Currus triumphalis antimonii* » (le triomphe de l'antimoine) un manuel publié vers 1470 par ce même Basil Valentine.

Cet élément, relativement peu connu, est principalement utilisé en alliage avec le plomb et l'étain. Pour la soudure, on utilise des alliages contenant de 75 à 84 % de plomb, de 14 à 20 % d'antimoine et de 2 à 5 % d'étain. L'addition d'antimoine augmente la dureté, tandis que le point de fusion reste suffisamment bas. De même, au plomb des plaques d'accumulateurs, on ajoute de l'antimoine en une quantité d'environ 4 % pour augmenter la dureté et la résistance à la corrosion. L'antimoine rentre aussi dans la composition de différents semi-conducteurs. Les semi-conducteurs d'antimoniure de gallium et d'indium ($GaSb$, $InSb$), sensibles à la lumière sont utilisés comme détecteurs infrarouges. Certains composés organiques de l'antimoine sont des antiparasitaires. Le plus ancien est l'émétique, préparé par dissolution du trioxyde d'antimoine dans du tartrate de potassium, qui est également un dépresseur du système nerveux central. Finalement, on trouve aussi des applications de l'antimoine dans les peintures et la fabrication de matériaux ignifugés.

Le tableau I-1 résume les principales caractéristiques de l'antimoine.

Antimoine	Sb
Numéro atomique	51
Masse atomique	121,75 u.a. ($2,02 \cdot 10^{-25}$ Kg)
Densité	$6,692 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Température de fusion	830,74 °C
Structure électronique	$(Kr)4d^{10}5s^25p^3$

Tableau I-1. Principales caractéristiques de l'antimoine.

I.2 Propriétés physiques

Les éléments semi-métalliques avec un très petit nombre de charges libres, tels que le bismuth (Bi) et l'antimoine (Sb), possèdent des propriétés physiques particulières qui les distinguent des métaux et des semi-conducteurs. Ceci provient du fait que la bande de conduction et la bande de valence de ces solides se recouvrent peu. Les faibles concentrations de particules (électrons dans la bande de conduction et trous dans la bande de valence) conduisent à une conductivité électrique de 10^3 à $10^5 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, comprise entre celles des métaux et des semi-conducteurs. Les caractéristiques des propriétés de transports de l'antimoine, comparées avec celles du cuivre, du bismuth et du silicium sont résumées dans le tableau I-2.

Les semi-métaux à faible dimensionalité sous forme de couche mince (2D), ou de nanofil (1D) ou encore de particule (0D) présentent des effets de taille très intéressants. Par exemple, lorsque l'une des dimensions d'un semi-métal est inférieure ou compatible à la longueur d'onde de De Broglie, des propriétés de transport liées à l'effet quantiques pourraient se manifester. Dans le cas de Sb, cette longueur est environ 40 nm. Quand la dimension est réduite à 5~10 nm, l'antimoine semi-métal pourrait se transformer en antimoine semi-conducteur, selon les calculs théoriques^{1, 2}.

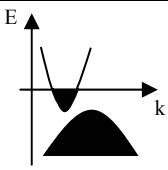
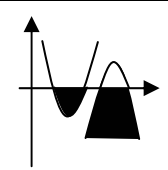
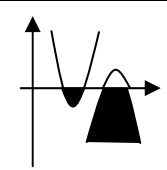
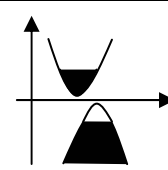
	Cuivre	Antimoine	Bismuth	Silicium
Bande de recouvrement				
Concentration en porteurs de charge (porteurs·m ⁻³)	$8,45 \cdot 10^{28}$ électrons	$5,52 \cdot 10^{25}$ électrons et trous	$2,94 \cdot 10^{23}$ électrons et trous	$1,45 \cdot 10^{10}$ électrons et trous
Longueur d'onde de Fermi λ_F (Å)	4,6	50	310	
Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$41,3 \cdot 10^{-6}$	$116 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^5$
Temps de relaxation τ (s)	$2,47 \cdot 10^{-14}$	$155 \cdot 10^{-14}$	$10400 \cdot 10^{-14}$	
Libre parcours moyen λ (μm)	0,03	0,22	2,4	
Produit de magnétorésistance $w_c \tau$ = $(eB/m)\tau$	$4,3 \cdot 10^{-3} \text{B}$	0,27B	18,3B	

Tableau I-2. Propriétés de transports : Cu, Sb, Bi et Si à 300 K. Les données proviennent soit du Kittel³, soit de calculs effectués pour une masse des électrons au repos.

I.3 Structure cristallographique

L'antimoine possède, sous des conditions normales de température et de pression, une structure cristalline de symétrie rhomboédrique simple⁴ (figure I-1). Par contre, au delà de pressions de 80 et 200 kbar, il cristallise respectivement dans les systèmes monoclinique⁵ et cubique⁶.

La maille rhomboédrique élémentaire contient deux atomes situés dans la direction $\langle 111 \rangle$ et appartient au groupe d'espace R3m. Les coordonnées de ces deux atomes sont (u, u, u) et $(1-u, 1-u, 1-u)$ avec $u = 0,233$.

Les paramètres de maille sont définis de la façon suivante :

$$\mathbf{a}_r = 4,497 \text{ \AA} \text{ et } \alpha_r = 57^\circ$$

Les éléments de symétrie de la structure sont :

- un axe d'ordre 3 (axe ternaire)
- trois axes binaires
- trois plans miroirs perpendiculaires aux axes binaires et contenant l'axe ternaire
- un centre d'inversion

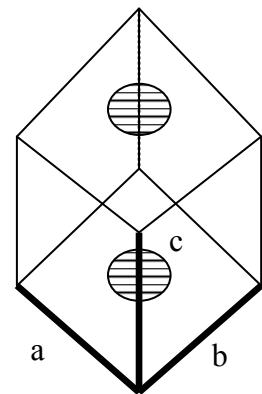


Figure I-1. Structure rhomboédrique.

Il est souvent préférable de décrire cette structure à l'aide d'une maille multiple d'ordre trois, plus précisément la maille hexagonale. Celle-ci permet alors de mettre en évidence des empilements de couches d'atomes (figure I-2). La maille hexagonale contient six atomes en propre dont les paramètres sont⁷ :

$$\mathbf{a}_h = 4,307 \text{ \AA} \text{ et } \mathbf{c}_h = 11,273 \text{ \AA}$$

Certains groupes⁸ travaillant sur l'antimoine définissent un repère dont les axes principaux sont :

- un axe trigonal de direction $[001]_h$
- un axe binaire de direction $[110]_h$
- un axe bissecteur de direction $[\bar{1}10]_h$

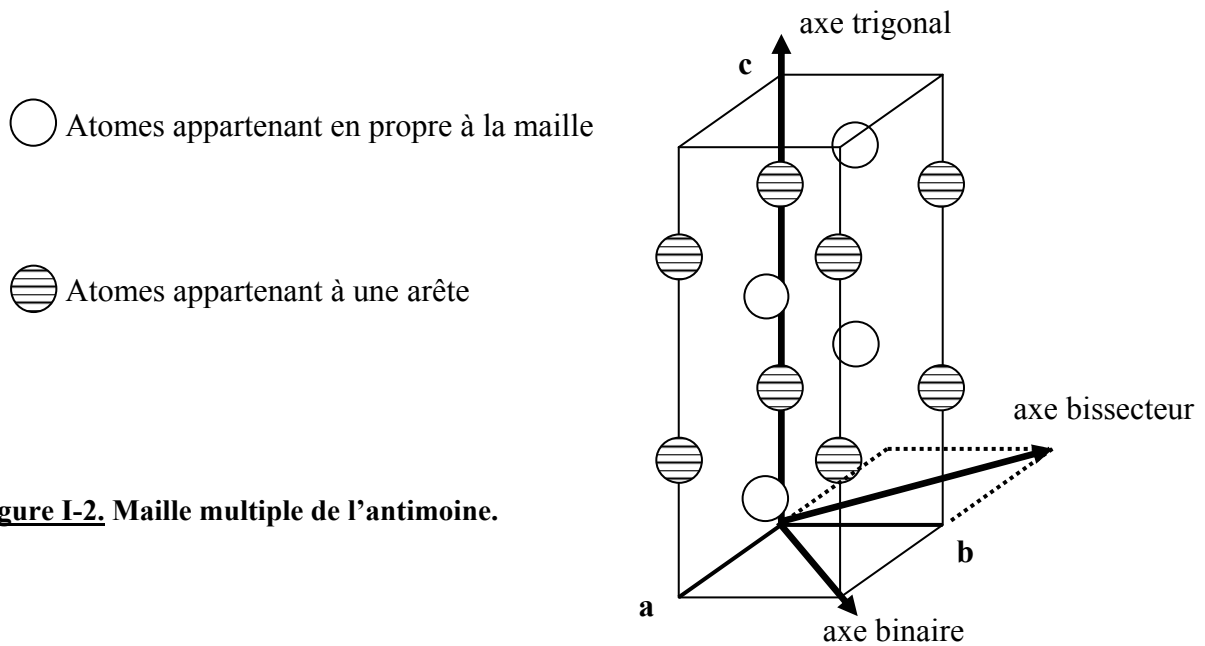


Figure I-2. Maille multiple de l'antimoine.

Les informations structurales relatives à la diffraction des rayons-X sont données par le fichier JCPDS (tableau I-3). Nous avons également simulé un diffractogramme de poudres d'antimoine en exploitant le logiciel *CaRine Crystallography 3.1* (figure I-3).

Sb	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Antimony	23.687	25	0	0	3	104.935	15	1	3	4
	25.149	4	[1	0	1]	105.915	8	[0	2	10]
	28.689	100	[0	1	2]	110.018	7	[3	1	5]
Antimony, syn	40.075	70	[1	0	4]	111.058	13	2	2	6
Rad.: CuKα1λ: 1.5405	41.945	56	1	1	0	113.678	8	[0	4	2]
Filter: d-sp: Diff.	47.069	12	[0	1	5]	118.106	10	[2	0	11]
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.:	48.428	35	0	0	6	120.928	7	[4	0	4]
Ref: Swanson, H., Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 14 (1954)	51.592	26	[2	0	2]	121.572	15	3	0	9
	59.384	15	[0	2	4]	122.063	15	[2	1	10]
	62.771	13	[1	0	7]	124.488	1	[1	3	7]
	64.825	12	[2	0	5]					
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}m$ (166)	65.908	63	1	1	6					
a: 4.307 b: c: 11.273 A: C: 2.6174	68.534	67	[1	2	2]					
α: β: γ: Z: 6 mp:	71.522	30	[0	1	8]					
Ref: Ibid.	75.298	40	[2	1	4]					
	75.935	25	0	0	9					
	76.584	30	3	0	0					
	78.377	11	[0	2	7]					
Dx: 6.698 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 55(.0156, 35)	80.225	12	[1	2	5]					
	81.482	5	3	0	3					
	86.486	12	2	0	8					
	90.679	32	1	1	9					
Pattern taken at 26 C. Sample from C.A.F. Kahlbaum. CAS #: 7440-36-0. Spectrographic analysis (wt.%): Cu <0.01; Bi, Fe, Ni, Pb, Si, Sn <0.001; Ag, Al, Ca <0.0001. Unit cell given for hexagonal axes. As type. Tetradymite SuperGroup, 2R Group. Also called: iron black, PSC: hR2. To replace 5-562. Opaque mineral optical data on specimen from Tulare County, California, USA: R3R%=71.1-73.0, Disp.=Std. VHN100=84-98. Mwt: 121.75. Volume[CD]: 181.10.	91.077	16	[1	0	10]					
	91.338	12	2	2	0					
	93.110	16	[2	1	7]					
	95.948	17	3	0	6					
	98.375	27	[3	1	2]					
	101.226	25	[1	2	8]					
	102.420	24	[0	1	11]					

Tableau I-3. Fiche JCPDS de l'antimoine (35-0732).

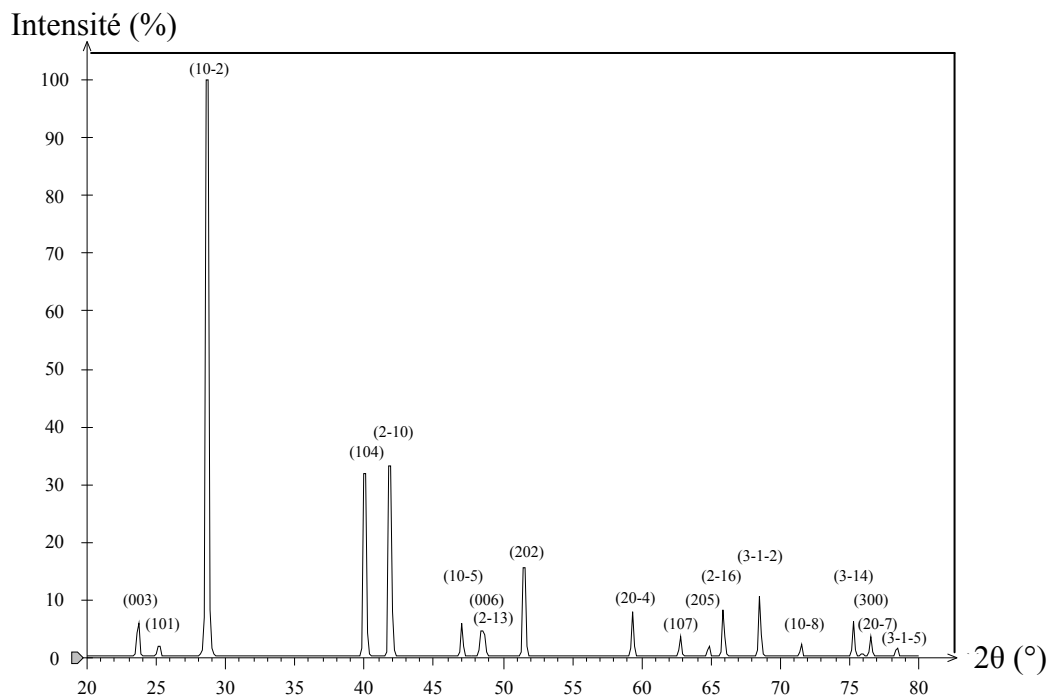
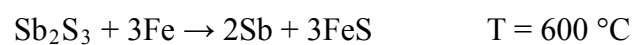


Figure I-3. Simulation d'un diffractogramme de poudres d'antimoine avec $\lambda_{\text{cu}} = 1,540562 \text{ \AA}$.

I.4 Elaboration et diagramme de phases

L'antimoine pur peut être préparé de manières suivantes⁹ :

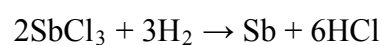
1. Lorsqu'on dispose de minerai à haute température, la stibine (Sb_2S_3) est directement fondue vers $600 \text{ }^\circ\text{C}$ avec du fer qui se sulfure tandis que l'antimoine coule sous la scorie :



2. Par réduction de l'oxyde d'antimoine avec du carbone :



3. L'antimoine de haute pureté résulte d'une électrolyse de chlorure d'antimoine avec l'hydrogène :



Il existe plusieurs variantes d'oxydes d'antimoine en fonction de la teneur d'oxygène, dont quatre sont stables en dessous de $525 \text{ }^\circ\text{C}$. Comme le montre le diagramme de phases¹⁰ du

système Sb-O (figure I-4), l'oxyde Sb_2O_3 subit une transformation de phase à 570 °C et fond à une température de 655 °C. Au delà de 1380 °C sa forme liquide se décompose en SbO et O_2 . Pareillement, à 1130 °C, SbO_2 connaît une transformation polymorphique. La phase solide de SbO_2 est décomposée en Sb_2O_3 et O_2 à 1230 °C. Sous une pression de 1 bar et une température de 525 °C, Sb_2O_5 devient un liquide composé de SbO_2 et O_2 . Le point eutectique pour Sb_2O_3 et SbO_2 est effectif à 650 °C pour un pourcentage atomique d'oxygène de 60,1%.

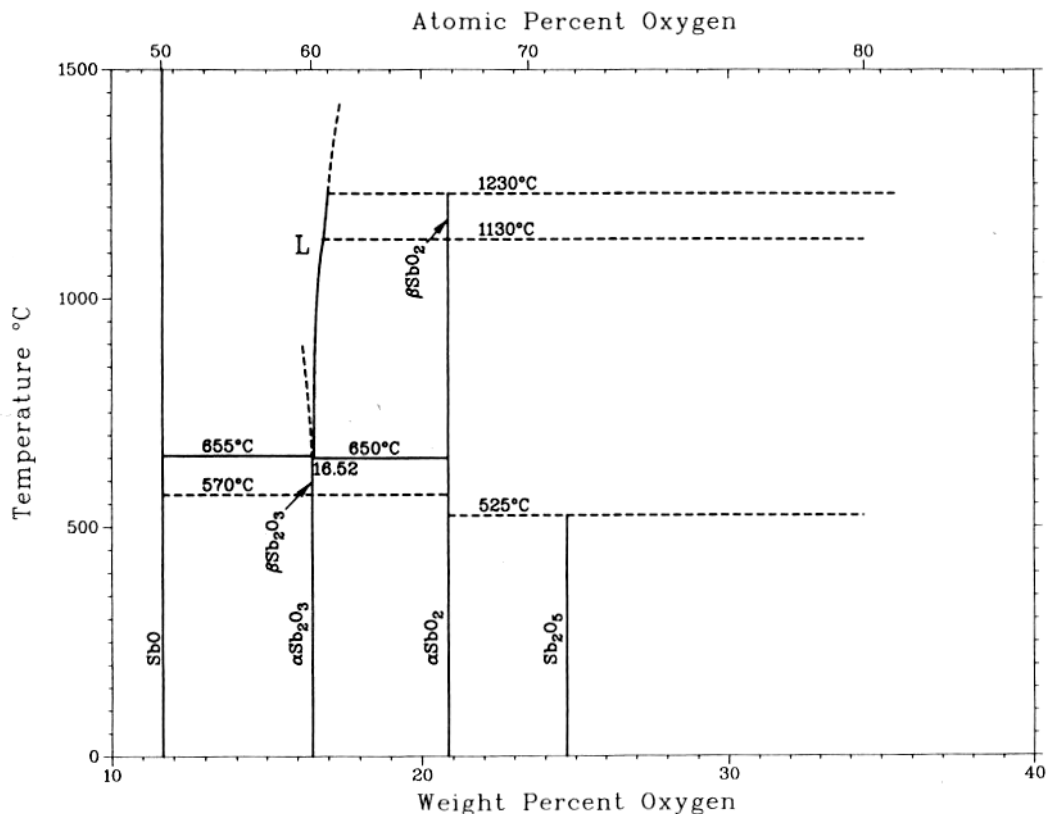


Figure I-4. Diagramme de phases du système binaire Sb-O.

I.5 Travaux récents sur l'étude de l'antimoine

La plupart des travaux sur l'antimoine concerne ses alliages tels les $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ pour leurs propriétés thermoélectriques¹¹ et le $\text{Sr}_{14}\text{MnSb}_{11}$ pour des systèmes magnéto-résistifs¹². L'étude propre de l'antimoine a été très peu exploitée de par les difficultés rencontrées lors de sa fabrication.

A partir de 1997, l'équipe de C. Bréchnac du laboratoire Aimé Cotton d'Orsay a commencé à publier des travaux concernant des dépôts d'agrégats d'antimoine sur des substrats

de carbone (amorphe ou graphite)¹³. L'objectif de ces travaux est d'étudier les propriétés physico-chimiques d'agrégats d'antimoine en vue de la fabrication de jonctions tunnels. Des agrégats Sb_n ($n = 90$ et $n = 500$) ont été élaborés sur des substrats de graphite pour des épaisseurs de 1,9 nm (équivalent à 6 monocouches atomiques) et de 0,3 nm (équivalent à 1 monocouche atomique). Une croissance tantôt compacte, tantôt dendritique a été observée selon la nature de l'interaction entre l'agrégat et la surface qui s'explique par la compétition entre divers mécanismes. Pour les petites tailles d'agrégats, le temps de coalescence est rapide, comparé au temps d'arrivée des agrégats sur l'îlot en cours de croissance. Cela explique la morphologie à larges "bras" des dendrites formées. Pour des agrégats plus gros, la coalescence est plus lente ce qui conduit à une croissance en îlots ramifiés.

Des travaux très récents concernant l'étude de propriétés de transports de nanofils d'antimoine ont été publiés par Heremans *et al.*¹. Par des calculs de structures de bandes, ils ont montré que le confinement quantique lié aux dimensions nanométriques des fils amène à considérer un déplacement opposé des positions relatives des bandes de conduction et de valence. Ainsi pour cette géométrie particulière, le recouvrement de 0,177 eV (à 4,2 K) existant entre ces bandes pour de l'antimoine massif diminue jusqu'à disparaître totalement (*cf.* figure I-5). Il existe donc des diamètres critiques de nanofils d'antimoine, fonctions d'axes cristallographiques pour lesquels apparaissent une transition de l'état semi-métallique vers l'état semi-conducteur¹⁴. Ces transitions sont théoriquement effectives selon les axes bissecteur, binaire et trigonal de la structure hexagonale pour des diamètres de fils de 9,3, 9,6 et 10,0 nm, respectivement. Actuellement, aucune expérience ne rend compte de cette transition pour des nanofils d'antimoine. Toutefois, Partin *et al.*¹⁵ ont rapporté une mise en évidence de cette transition par des caractérisations électriques de films ultraminces d'antimoine (épaisseur = 1,3 nm). Le gap d'un tel film est de 0,15 eV. Xu *et al.*² ont également étudié ces effets de taille pour des films d'antimoine. Ils déterminent que l'épaisseur critique de 5,1 nm à laquelle interviendrait la transition peut être mesurée optiquement par le fait de l'existence d'un différentiel d'absorption entre ces états semi-métallique et semi-conducteur.

Pour comparaison, Ling *et al.*¹⁶ montrent que ce changement de caractère survient entre 40 et 55 nm pour des nanofils de bismuth. Ce comportement est relié au plus conséquent recouvrement des bandes de valence et de conduction pour l'antimoine (0,177 eV) par rapport au bismuth (0,038 eV)¹⁷ ainsi qu'à une masse effective des porteurs de charge plus importante pour l'antimoine.

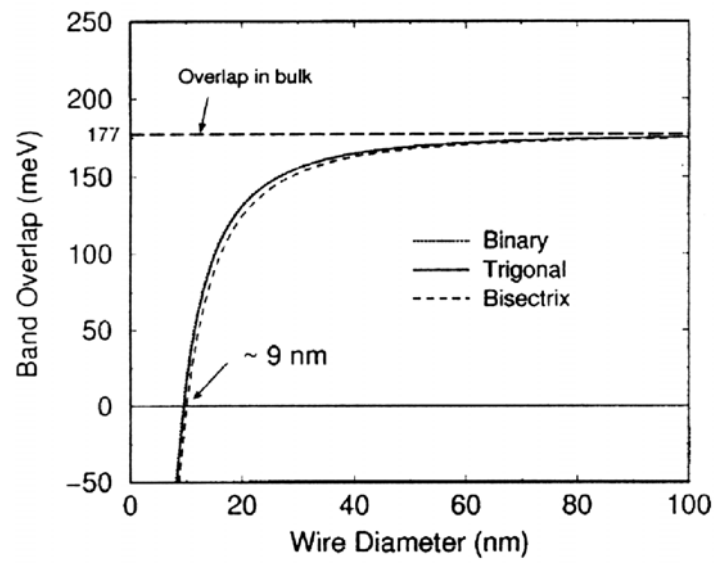


Figure I-5. Energie de recouvrement entre bandes de conduction et de valence en fonction du diamètre d'un nanofil d'antimoine¹.

I.6 Bibliographie

- ¹ J. Heremans, C.M. Trush, Y.M. Lin, S.B. Cronin, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B.*, **63** (2001) p85406.
- ² J.H. Xu, C.S. Ting, *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993) p129.
- ³ C. Kittel, "*Physique de l'état solide*", 5^{ème} édition, Dunod, Paris (1983).
- ⁴ *International tables for X-ray Crystallography*, **I**, (1969) p273.
- ⁵ H. Iwasaki, T. Kikegawa, *Physica*, **139** (1986) p259.
- ⁶ K. Aoki, S. Fujiwara, M. Kusakabe, *Solid state comm.*, **45** (1983) p161.
- ⁷ W.B. Pearson, "*Handbook of lattice spacing and structure of metals and alloys*", **4**, Pergamon Press, Oxford (1998).
- ⁸ "*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*", 5th edition, **A3**, Editor : W. Gerhartz (1987).
- ⁹ "*Binary-Alloy Phases Diagrams ASM-International*", 2nd edition, Vol **3**, Editor : T. B. Massalski (1990).
- ¹⁰ O. Rabin, Y.M. Lin, M.S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) p81.
- ¹¹ D.J. Webb, R. Cohen, P. Klavins, R.N. Shelton, J.Y. Chan, S.M. Kauzlarich, *J. Appl. Phys.*, **83** (1998) p7192.
- ¹² C. Bréchnignac, P. Cahuzac, F. Carlier, M. De Frutos, A. Masson, C. Colliex, C. Mory, B. Yoon, *Z. Phys. D.*, **40** (1997) p516.
- ¹³ C. Bréchnignac, P. Cahuzac, F. Carlier, M. De Frutos, A. Masson, C. Colliex, C. Mory, B. Yoon, *Phys. Rev. B.*, **57** (1998) p2084.
- ¹⁴ V.B. Sandomirskii, *Sov. Phys. – JETP*, **52** (1967) p101.
- ¹⁵ J.C. Patrin, Y.L. Li, M. Chander, J.H. Weaver, *Phys. Rev. B.*, **46** (1992) p10221.
- ¹⁶ Y.M. Ling, X. Sun, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B.*, **62** (2000) p4610.
- ¹⁷ B. Lenoir, M.O. Selme, A. Demouge, H. Scherrer, Y.V. Ivanov, Y.I. Ravich, *Phys. Rev. B.*, **57** (1998) p11242.

CHAPITRE II

Méthodes expérimentales

II.1	Méthode d'élaboration de nanomatériaux	14
II.1.1	Introduction	14
II.1.2	Notions d'électrochimie	14
II.1.3	Dispositifs expérimentaux.....	20
II.2	Caractérisations par microscopie électronique.....	22
II.2.1	Introduction	22
II.2.2	Caractérisations morphologique et structurale.....	23
II.2.3	Analyse chimique.....	32
II.2.4	Mesure de la rugosité du dépôt et courbes I-V	36
II.3	Méthode de mesure des propriétés de transport de nanofils	
-	préparation des échantillons par lithographie électronique	37
II.3.1	Présentation	37
II.3.2	Connexion de nanofils.....	39
II.4	Bibliographie	41

II.1 Méthode d'élaboration de nanomatériaux

II.1.1 Introduction

Les voies physiques ou chimiques exploitables pour la synthèse de matériaux de faibles dimensionnalités sont diverses et variées. Les méthodes courantes telles la pulvérisation cathodique et l'évaporation sous vide permettent la réalisation de structures de grande pureté ainsi qu'une croissance lente favorisant l'épitaxie. Elles présentent aussi l'avantage de pouvoir suivre in situ la croissance du dépôt et d'effectuer des synthèses sur des substrats non conducteurs.

Pour la réalisation de certaines nanostructures, l'électrodéposition s'avère plus adéquate et moins onéreuse que les techniques physico-chimiques faisant appel à des vides poussés. Depuis quelques années déjà, l'électrodéposition est en voie d'expansion pour la réalisation d'objets dont au moins une de leurs dimensions est de taille nanométrique. Ainsi, pour réaliser nos dépôts de couches minces et de nanofils, nous avons retenu cette voie qui présente en effet plusieurs avantages conséquents vis à vis des techniques d'élaboration sous vide :

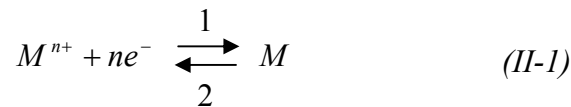
- Technologie de mise en œuvre économique ;
- Gamme de vitesses de synthèse importante ;
- Formes de substrats et dimensions larges.

II.1.2 Notions d'électrochimie

II.1.2.1 Rappels théoriques

L'électrodéposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode : potentiostatique, intentiostatique et ce en mode pulsé ou continu. Plusieurs types de milieux sont envisageables (aqueux, organique, sel fondu...), mais de manière courante il s'agit d'environnements aqueux. L'électrolyte est par définition le milieu d'immersion de l'électrode contenant l'espèce à oxyder ou à réduire.

Si une électrode métallique est plongée dans un bain contenant un de ses sels, un échange électronique peut s'établir entre les orbitales des atomes appartenant à l'électrode et celles des ions contenus dans l'électrolyte (II-1).



Cette réaction traduit un équilibre électrochimique, la relation de Nernst¹ (II-2) détermine le potentiel d'équilibre E_{eq} du métal dans l'électrolyte :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (II-2)$$

avec E_0 : le potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode à hydrogène (V)

$a_{M^{n+}}$: l'activité de l'ion M^{n+}

n : le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction

F : la constante de Faraday (96500 C·mol⁻¹)

T : la température absolue (K)

et R : la constante des gaz parfaits (8,31 J·mol⁻¹·K⁻¹).

Lorsque l'électrode est polarisée de manière à engendrer une réaction, elle prend alors un potentiel E_I différent de son potentiel d'équilibre E_{eq} . La réaction (II-1) se déplace dans le sens 1 s'il s'agit d'une réduction, et dans le sens 2 pour une oxydation. On définit ainsi une surtension d'électrode η :

$$\eta = E_I - E_{eq} \quad (II-3)$$

Expérimentalement, nous mesurons une surtension d'électrode ($\eta_{mesurée}$) qui diffère de cette valeur propre η par un terme de chute ohmique IR_s selon l'équation II-4 :

$$\eta_{mesurée} = \eta + IR_s \quad (II-4)$$

où R_s : la résistance de solution comprise entre l'électrode de travail et celle de référence.

I : le courant d'électrolyse.

Notons que ce terme ne doit pas être considéré comme une surtension d'électrode. Elle est en effet propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes.

II.1.2.2 Mécanismes d'électrodéposition

Si un électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électrocristallisation (figure II-1) peut être décrit de manière simplifiée par les trois étapes suivantes :

- *Le transfert de masse*

Ce transfert correspond à l'apport des ions hydratés du sein de la solution jusqu'à l'interface métal-solution.

Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène :

1. La migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode ;
2. La diffusion liée au mouvement d'espèces due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode ;
3. La convection de la solution (agitations mécanique, thermique...).

- *Le transfert de charge*

Depuis plusieurs décennies une polémique relative au transfert de charge aux électrodes demeure et deux courants se confrontent, le plus ancien datant des années 50². La théorie classique stipule que les ions contenus dans la double couche (zone très proche de l'électrode inférieure à 300 Å, considérée comme un condensateur) se dirigent directement sur la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent et se déchargent. Cette neutralisation peut aussi s'effectuer par l'intermédiaire de plusieurs étapes élémentaires. L'adatom ainsi obtenu diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation. Durant l'électrolyse, les atomes peuvent, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se présentera alors sous la forme de petits cristaux.

L'autre théorie, plus majoritairement retenue, fut développée durant les années 60 par Bockris^{3,4}. Elle précise que l'ion solvaté vient s'absorber sur la surface, et diffuse alors

superficiellement sous la forme d'adion vers un site d'incorporation où il se décharge. La plus grande mobilité de l'adion devant celle de l'adatome, renforce le point de vue des partisans de cette théorie plus récente.

Par ailleurs, les transferts de charges s'effectuent le plus fréquemment en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La vitesse globale de décharge est alors déterminée par l'interdépendance de toutes ces réactions élémentaires.

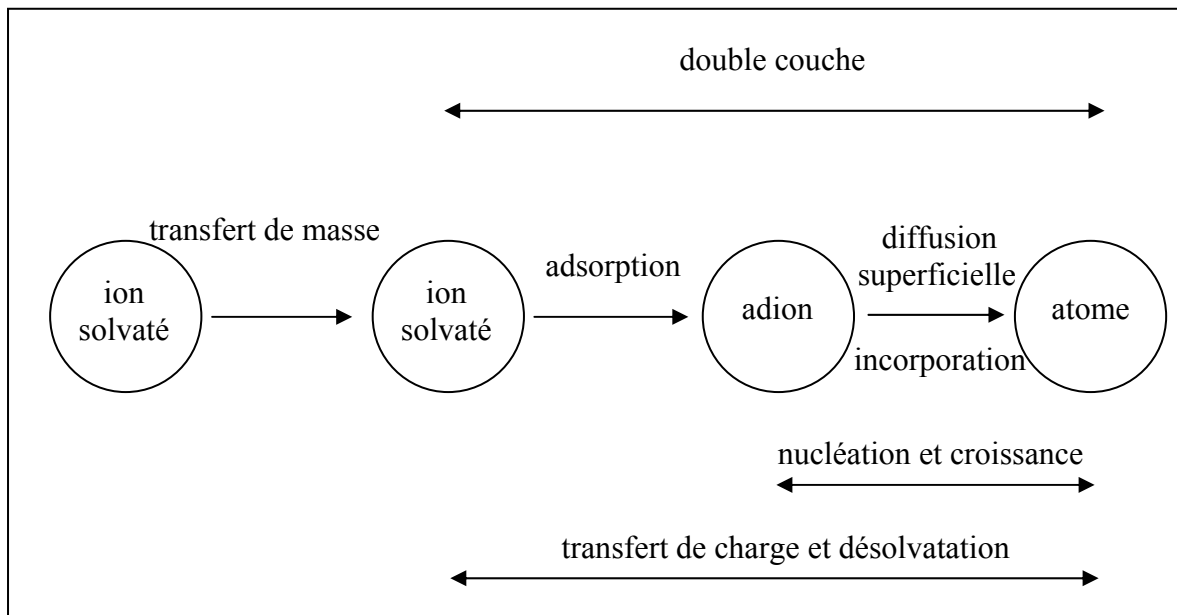


Figure II-1. Transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse⁵.

- *La cristallisation*

Le développement du réseau cristallin à partir des adions dépend maintenant substantiellement des aspects de la surface de l'électrode (nature, état de surface, contaminations, additifs, température, surtension...). L'adion se développant préférentiellement sur une surface plane, il diffuse alors vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer.

A part les trois étapes d'un processus d'électrodéposition détaillées ci-dessus, la formation d'un dépôt électrolytique nécessite aussi l'utilisation d'un bain de bonne conductivité et d'une satisfaisante stabilité dans l'objectif de reproductibilité. Les choix de potentiels de décharge, des gammes de température, des densités de courant et d'agitations, constituent autant de paramètres à gérer et à déterminer afin d'obtenir des dépôts correspondant aux caractéristiques recherchées.

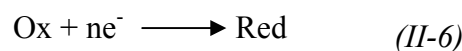
L'adjonction de certaines substances dans l'électrolyte peut engendrer des modifications de cinétiques et de croissances des dépôts. Ces additifs métalliques ou organiques permettent de modifier sensiblement les propriétés physico-chimiques des dépôts et de contrôler certaines caractéristiques (taille des cristallites, absence de piqûres...) ⁶.

II.1.2.3 Loi de Faraday et rendement faradique d'une réaction

Soit un dépôt électrochimique effectué à un potentiel permettant la réduction du métal souhaité. Si aucune autre contribution ne génère un courant à ce potentiel, l'analyse de la réponse $I = f(t)$ enregistrée au cours d'une déposition permet de calculer par intégration la quantité de charges q qui traverse la cellule et d'en déduire la masse et l'épaisseur du dépôt (II-5).

$$q = \int_0^t Idt \quad (II-5)$$

Considérons la réaction de réduction suivante :



D'après la loi de Faraday, la quantité de charges s'exprime par :

$$q = nNF \quad (II-7)$$

où n : nombre d'électrons échangés pour la réaction considérée,

N : nombre de moles réduites au cours de la réaction,

F : constante de Faraday.

Le paramètre N peut également s'écrire de manière suivante :

$$N = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M} = \frac{\rho S e}{M} \quad (II-8)$$

où m : masse déposée (g)
 M : masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 ρ : masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
 V : volume déposé (cm^3)
 S : surface de déposition (cm^2)
 e : épaisseur du dépôt (cm).

Des équations (II-7) et (II-8) on obtient :

$$q = \frac{n\rho SeF}{M} \quad (\text{II-9})$$

De cette dernière on déduit ainsi l'expression de l'épaisseur :

$$e = \frac{qM}{n\rho SF} \quad (\text{II-10})$$

Il est à noter que ces équations sont valables en supposant un rendement faradique de 100% pour la réaction (II-6). Il s'agit donc d'épaisseur et de masse théoriques.

Afin de déterminer le rendement faradique réel R , l'utilisation d'une microbalance à cristal de quartz (MBCQ) s'avère nécessaire. En considérant que seul le métal désiré se dépose au potentiel appliqué (absence d'oxydes, d'hydroxydes et d'impuretés), le rendement faradique réel est alors égal au rapport des deux masses :

$$R = \frac{m_{\text{Réelle}}}{m_{\text{Théorique}}} \times 100\% \quad (\text{II-11})$$

La microbalance permet de mesurer des variations de masse du matériau déposé et d'en déduire les vitesses de déposition. La partie fonctionnelle de cette balance est un cristal de quartz piézo-électrique. Il se présente sous forme d'un disque plat dont les deux faces sont partiellement métallisées. Ceci permet alors d'appliquer un champ électrique oscillant perpendiculairement à la surface du cristal. Une résonance est atteinte lorsque le cristal de quartz et le champ électrique vibrent à la même fréquence. Cette fréquence, dite fréquence fondamentale, dépend de manière très sensible de la variation de quantité de matière déposée à sa surface. En effet, pour de faibles quantités de matériau déposées ce dernier peut être assimilé à la nature du cristal de quartz.

L'équation II-12 de Sauerbrey⁷ illustre la relation entre la variation de la fréquence et celle de la masse du cristal :

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 n \Delta m}{S \sqrt{\mu \rho}} = -K \Delta m \quad (II-12)$$

où f_0 : fréquence fondamentale (Hz),

n : ordre harmonique,

S : surface active du quartz (aire de l'électrode - 1,37 cm²),

μ : module de cisaillement du quartz ($2,947 \cdot 10^{11}$ g·cm⁻¹·s⁻²),

ρ : masse volumique du quartz (2,648 g·cm⁻³).

On remarque que la fréquence du cristal diminue lorsque la masse déposée augmente. Pour une approche plus générale, les effets de compression, de viscosité et de rugosité doivent être pris en compte. Nous avons utilisé lors de nos travaux une microbalance Maxtec PM 700 pour suivre la formation et la croissance de nos dépôts électrolytiques. Une face métallisée du cristal de quartz sert alors d'électrode de travail. Cette microbalance est de plus liée à une carte d'acquisition d'un micro-ordinateur. Le cristal de quartz de cette microbalance vibre à une fréquence fondamentale de 5 MHz et sa limite de sensibilité est de l'ordre de $1,8 \cdot 10^{-9}$ g·cm⁻².

II.1.3 Dispositifs expérimentaux

II.1.3.1 Montage à trois électrodes

L'électrodéposition des dépôts plans et des nanofils a été réalisée à l'aide d'un montage classique à trois électrodes (figure II-2). L'unique différence entre ces deux types de synthèse réside dans la réalisation de l'électrode de travail (électrode où le dépôt est réalisé). Nous reviendrons ultérieurement sur ce point particulier et déterminant qu'est la préparation du substrat.

Selon l'électrolyte retenu, l'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée en KCl ou au sulfate de mercure (II) saturée en K₂SO₄. Elle est située à proximité de l'électrode de travail dans le but de minimiser la résistance de solution. Une contre électrode de platine est placée en face de l'électrode de travail afin d'assurer une répartition aussi homogène que possible des lignes de courant. Finalement, l'électrode de travail d'une surface de 0,196

cm² est ouverte à l'électrolyte. Ce dispositif d'électrodéposition est ensuite immergé dans une cellule thermostatée contenant l'électrolyte, lequel est soumis à un barbotage d'azote de 15 minutes avant chaque expérience. Ce montage électrochimique a été mis au point au laboratoire D.T.I..

Les trois électrodes sont reliées aux bornes d'un potentiostat-galvanostat (Radiometer Copenhagen PGZ 301, Princeton Instruments EGG 273 ou potentiostat développé au laboratoire D.T.I.). Il est alors possible d'imposer soit l'intensité de courant entre l'électrode de travail et la contre électrode, soit une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Via ces instruments, diverses méthodes électrochimiques sont accessibles (chronoampérométrie, chronocoulométrie, chronopotentiométrie, voltampérométrie, impédance complexe...).

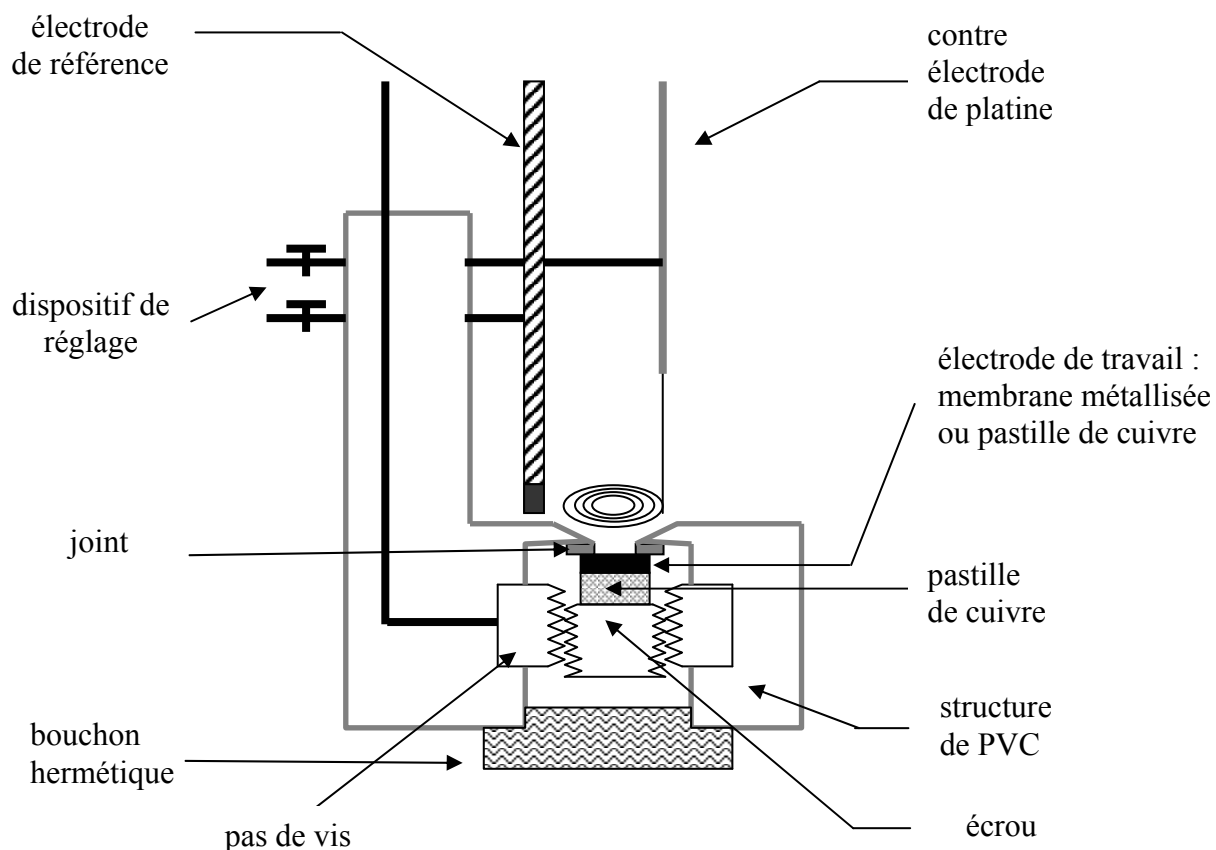


Figure II-2. Montage électrochimique à trois électrodes.

II.1.3.2 Préparation de l'électrode de travail

Des pastilles de cuivre polycristallin texturées préférentiellement selon l'axe $\langle 111 \rangle$ de diamètre 0,8 mm et d'épaisseur 1 mm font office d'électrodes de travail pour la synthèse de couches minces d'antimoine. Ces pastilles ont également servi de supports pour les caractérisations électrochimiques effectuées pour des systèmes macroscopiques planaires.

Avant d'insérer les électrodes dans la cellule électrochimique, leur surface de cuivre est polie mécaniquement à l'aide de différents disques abrasifs jusqu'à une granulométrie de 2,4 μm . Après ces étapes successives, nous utilisons de la poudre d'alumine Al_2O_3 (1 μm) afin d'affiner l'état de surface. Une fois polis, les échantillons sont nettoyés à l'eau permutée et à l'alcool puis décapés dans de l'acide nitrique dilué et finalement insérés dans la cellule électrochimique.

II.2 Caractérisations par microscopie électronique

II.2.1 Introduction

La microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (TEM) sont des outils de choix pour l'observation et la caractérisation des matériaux étudiés dans ce mémoire.

A une échelle de l'ordre du micromètre, le MEB avec ses modes d'imagerie et d'analyse chimique par spectroscopie de dispersion des rayons X (EDXS) contribue à la caractérisation morphologique et à l'analyse chimique des dépôts de couches minces d'antimoine et de nanofils.

Grâce à sa haute résolution à l'échelle atomique et l'association de ses différents modes de fonctionnement, la microscopie électronique en transmission fait de celle-ci une méthode d'analyse parmi les plus efficaces et informatives pour l'étude de nanomatériaux. Par EDXS et spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS), cette microscopie permet également d'obtenir des informations sur la composition chimique locale.

II.2.2 Caractérisations morphologique et structurale

II.2.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe d'un microscope électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau électronique incident.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électrons accélérés (de 10 à 30 keV) diffuse peu et constitue un volume d'interaction (dit, poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique moyen de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses chimiques.

Sous l'incidence d'électrons primaires, des électrons secondaires sont éjectés de l'échantillon. Ces électrons secondaires ont une faible énergie cinétique et pour qu'ils ressortent du solide, il faut qu'ils soient émis près de la surface de l'échantillon. De ce fait, ils sont très sensibles à la topographie de l'échantillon et donnent alors accès à la morphologie de surface de l'échantillon analysé.

Les électrons secondaires sont ensuite détectés à l'aide d'un détecteur formé d'un scintillateur (celui-ci absorbe les électrons et restitue une partie de leur énergie sous forme de photons), associé à un photomultiplicateur qui convertit les photons en électrons par effet photoélectrique. Le détecteur possède une grille métallique portée à un potentiel positif qui accroît l'attraction des électrons secondaires.

La formation d'images par les électrons secondaires est le mode image de base dans les microscopes à balayage. Les principaux contrastes liés à la formation de ces images sont :

Contraste d'inclinaison : l'émission des électrons secondaires augmente lorsque l'angle que fait la direction incidente avec la surface de l'échantillon diminue. Ainsi, en général les bords d'un fil cylindrique ou d'une sphère paraissent plus brillants que leurs centres.

Contraste d'ombrage : les électrons secondaires émis par des zones cachées du détecteur de collection des électrons paraissent plus sombres.

Pour la réalisation de nos travaux de caractérisations de couches minces et de nanofils d'antimoine plusieurs instruments MEB ont été utilisés selon leurs disponibilités d'utilisations

ou leur résolution d'analyse : MEB 505 Philips (D.T.I.) et MEB à émission de champ (FEG) Amary FEG 1910 (Université de Pékin).

II.2.2.2 Microscopie électronique à transmission (TEM)

La microscopie électronique à transmission permet une observation directe de la morphologie de l'échantillon à des grossissements compris entre $\times 10^3$ et $\times 10^6$. Cette technique de caractérisation couramment utilisée dans le domaine des matériaux, est décrite dans de nombreux ouvrages^{8,9}. Nous rappelons ici brièvement les principes de ses différents modes de fonctionnement.

Un microscope électronique en transmission comporte principalement une colonne optique constituée d'un canon à électrons et d'un ensemble de lentilles électromagnétiques servant à focaliser le faisceau sur l'échantillon et à former des images ainsi que des diagrammes de diffraction électronique. L'emploi de diaphragmes (de différentes tailles et à différents niveaux de la colonne : condenseur, objectif, projecteur) permet d'avoir un faisceau aussi cohérent que possible. L'image finale est recueillie sur un écran fluorescent ou une plaque photographique.

- *Les différents modes de fonctionnement d'un TEM*

Mode image et mode diffraction sont les deux modes TEM les plus couramment utilisés pour les caractérisations morphologique et structurale. Lorsque la première lentille intermédiaire est focalisée sur le plan focal image de la lentille objectif, on obtient sur l'écran l'image de l'objet - c'est le mode image ; si la lentille intermédiaire est focalisée sur le plan focal objet de la lentille objectif, on obtient alors l'image du diagramme de diffraction électronique de l'échantillon - c'est le mode diffraction (figure II-3).

Mode image

Lors d'un travail en mode image conventionnel, un diaphragme de sélection d'aire est inséré dans le plan focal de façon à ne laisser passer qu'un seul faisceau. La nature du faisceau sélectionné conduit à deux types d'images. S'il s'agit du faisceau directement transmis, on obtient une image dite en champ clair. Seuls les rayons non diffractés par l'échantillon

participent à la formation de l'image projetée sur l'écran. Les domaines cristallisés dont l'axe de zone est parallèle avec la direction d'incidence des électrons apparaissent donc plus sombre. S'il s'agit de l'un des faisceaux diffractés, on obtient une image dite en champ sombre. L'image est formée par les rayons diffractés dans une direction donnée. Les zones éclairées de l'image sont donc représentatives d'une seule famille de plans cristallins.

Dans le mode image haute résolution, le diaphragme de sélection inséré laisse passer plusieurs faisceaux qui vont interférer entre eux. Il s'agit couramment du faisceau transmis et d'un ou de plusieurs faisceaux diffractés correspondant à certaines familles de plans. Les interférences créent une alternance de franges sombres et claires qui possède la même périodicité que les plans atomiques.

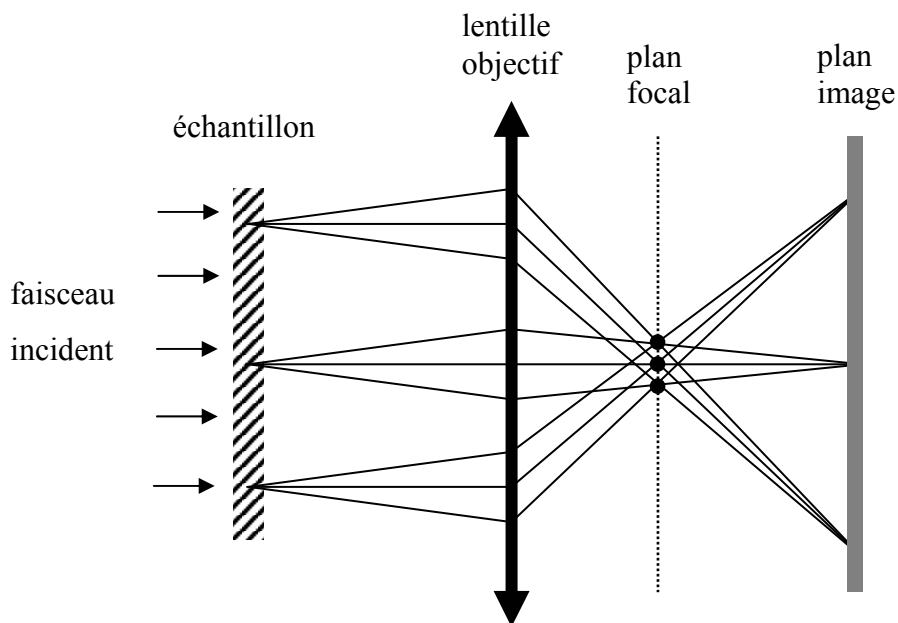


Figure II-3. Localisation des contributions d'image et de diffraction vis à vis de la lentille objectif.

Mode diffraction

La longueur d'onde des électrons transmis étant très inférieure à la distance interréticulaire, l'angle de diffraction θ dans les conditions de Bragg ($2d\sin\theta = n\lambda$) est donc petit (de l'ordre du degré), et on approche (à l'ordre 1) $\sin\theta \approx \theta$. La figure II-4 présente un schéma de l'obtention d'un diagramme de diffraction électronique. r_{hkl} est la distance sur la plaque photographique entre la tache associée à la réflexion des plans (hkl) et la tache centrale.

L est la longueur de caméra (distance objet diffractant-écran). Il est possible maintenant de calculer les équidistances d_{hkl} des différents plans diffractant. En effet, on a

$$R_{hkl} \cdot \lambda = r_{hkl} / L = \operatorname{tg} 2\theta \approx 2\theta \quad \text{pour } \theta \text{ très petit} \quad (II-13)$$

Or, $R_{hkl} = 1/d_{hkl}$

Finalement, la distance interréticulaire est donnée par : $r_{hkl} \cdot d_{hkl} = L\lambda$

La symétrie d'un diagramme de diffraction est caractéristique de la nature de l'objet diffractant. A un diaphragme de sélection d'aire donné,

Si l'objet est monocristallin : le diagramme de diffraction est un ensemble de taches ponctuelles représentant le réseau réciproque.

Si l'objet est polycristallin : les plans en position de Bragg sont orientés dans toutes les directions, les taches forment alors un continuum, et l'on obtient un ensemble d'anneaux concentriques de diamètre $2r_{hkl}$.

Si l'objet est amorphe : il n'y a pas de direction de diffraction privilégiée ; les électrons sont émis dans toutes les directions, on obtient un diagramme d'anneaux diffus.

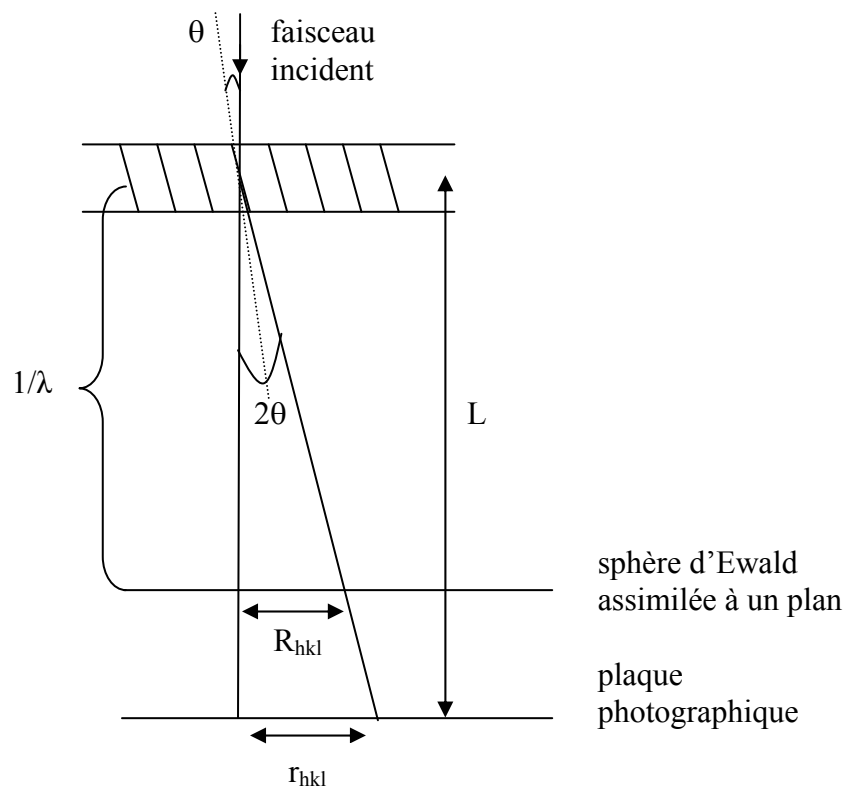


Figure II-4. Obtention d'un diagramme de diffraction électronique.

- *Images de structure atomique par microscopie électronique à haute résolution*^{10,11}

L'obtention d'images d'un matériau cristallin à l'échelle atomique se fait en deux étapes. Tout d'abord, l'interaction élastique électron-cristal se traduit par une modulation progressive de la fonction d'onde initiale au cours de la traversée de l'échantillon. La distribution de la fonction d'onde sur la face de sortie contient l'information sur la distribution des potentiels électrostatiques internes et par suite sur la position des atomes. Cette information, intégrée sur l'épaisseur de l'échantillon correspond à un potentiel projeté. Par conséquent, les situations privilégiées d'orientation correspondent à une incidence proche d'un axe cristallographique, c'est-à-dire pour des colonnes atomiques quasiment parallèles au faisceau primaire. Plusieurs approximations peuvent être utilisées pour calculer les amplitudes transmises et diffractées au niveau de la face de sortie de l'échantillon (théorie cinématique, théorie dynamique,...).

Dans une seconde étape, la fonction d'onde complexe est transférée de la face de sortie de l'échantillon au niveau du détecteur (écran fluorescent, émulsion photographique, caméra vidéo...) par intermédiaire de l'optique du microscope et en particulier de la lentille objectif. On utilise généralement la théorie d'Abbe (figure II-5) pour décrire la formation de l'image.

Pour un échantillon cristallin, on montre que si l'onde incidente envoyée sur l'objet est considérée comme une onde plane proportionnelle à $\exp(ik_0z)$, l'amplitude en face de sortie de l'objet est :

$$\psi_o(\vec{r}) = t(\vec{r}) e^{ik_0z} \quad (II-14)$$

où $\exp(ik_0z)$ est l'onde incidente et $t(\vec{r})$ est la fonction de transmission complexe pour un objet de phase et d'amplitude :

$$t(\vec{r}) = a(\vec{r}) e^{i\varphi(\vec{r})} \quad (II-15)$$

ou encore :

$$t(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} a_{\vec{g}} e^{i\varphi_{\vec{g}}(\vec{r})} e^{2\pi i\vec{g} \cdot (\vec{r})} \quad (II-16)$$

Avec $a_{\vec{g}}$ et $\varphi_{\vec{g}}$ comme amplitude et phase de l'onde diffractée g . Ces paramètres dépendent de la longueur λ de l'électron incident, du numéro atomique Z de l'échantillon, de la structure, de l'orientation et de l'épaisseur du cristal étudié.

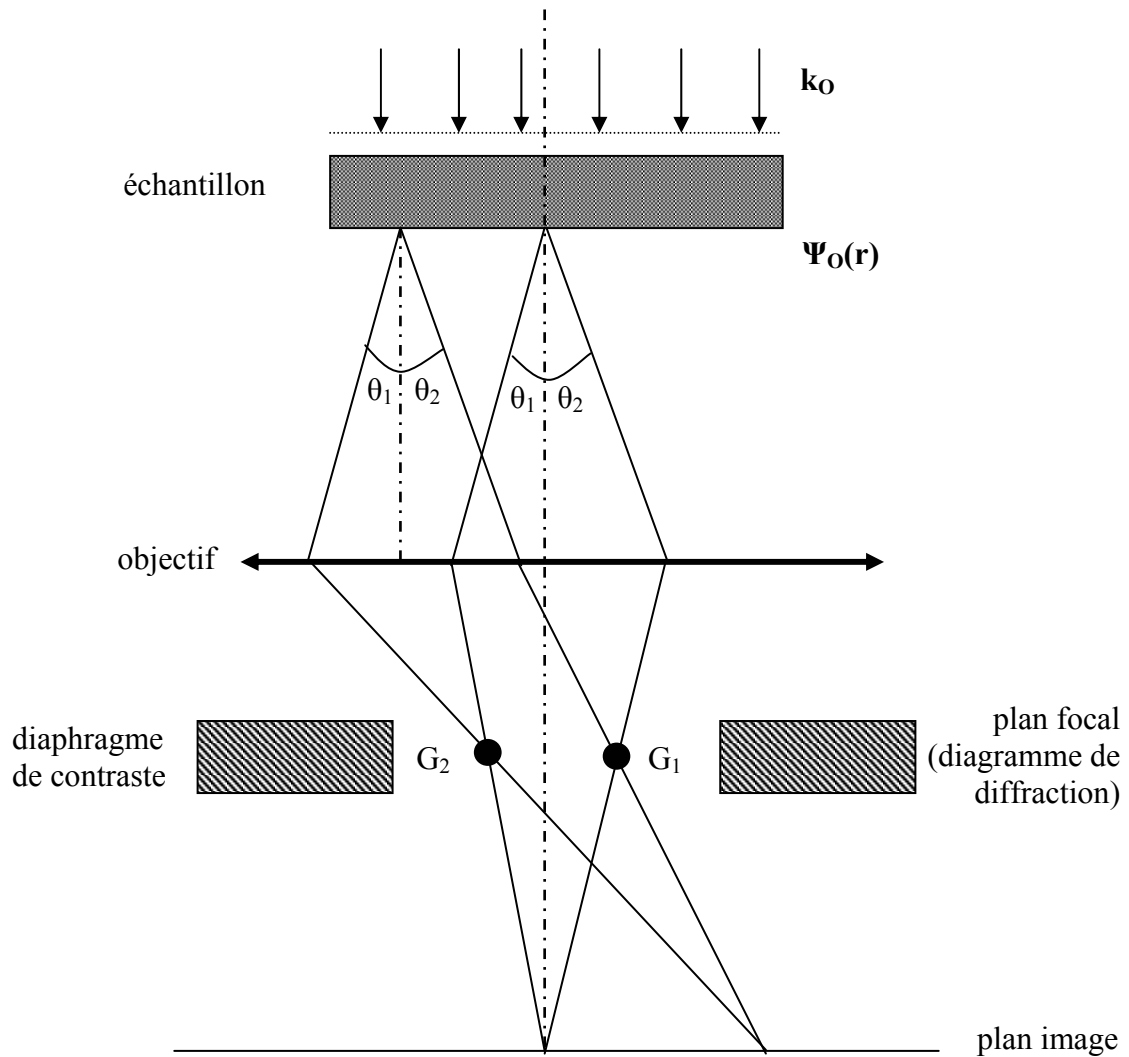


Figure II-5. Théorie d'Abbe pour la formation de l'image.

L'amplitude de la fonction d'onde électronique complexe dans le plan focal de l'objectif est la transformée de Fourier de $t(\vec{r})$. Cette amplitude est ensuite modulée par la fonction de transfert du microscope dans le plan du diaphragme de l'objectif, par conséquent dans l'espace des fréquences spatiales $\nu = 1/d$. La fonction de transfert s'écrit généralement :

$$T(\vec{\nu}) = A(\vec{\nu})e^{2\pi i\gamma(\vec{\nu})}G_1(\vec{\nu})G_2(\vec{\nu}) \quad (II-17)$$

où $A(\vec{\nu})$ est la fonction pupillaire de l'objectif et $\gamma(\vec{\nu})$ un terme de phase associé à l'aberration sphérique C_s (II-18) :

$$\gamma(\nu) = C_s \lambda^3 \frac{\nu^4}{4} + \frac{\Delta z \lambda \nu^2}{2} \quad (II-18)$$

où ν et Δz désignent respectivement la fréquence spatiale et la défocalisation. G_1 et G_2 sont les fonctions d'atténuation associées respectivement à l'angle d'éclairage α et à l'aberration chromatique C_c :

$$G_1(\alpha, \nu, C_s, \Delta z) = \exp\left\{-\pi^2 \alpha^2 \lambda^2 (C_s \lambda^2 \Delta^2 \nu^2 + \Delta z)\right\} \quad (II-19)$$

$$G_1(\nu, C_c, \Delta z) = \exp\left\{-\pi^2 (\delta z)^2 \lambda^2 \frac{\nu^4}{4}\right\} \quad (II-20)$$

avec δz la largeur de bande de défocalisation imposée par la largeur énergétique du faisceau :

$$\delta z = C_c \left\{ \left(\frac{\partial V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{E}\right)^2 + \left(\frac{\partial I}{I}\right)^2 \right\}^{1/2} \quad (II-21)$$

∂E est la largeur énergétique du faisceau, ∂V la largeur des fluctuations de tension, V la tension primaire et $\frac{\partial I}{I}$ représente le terme d'instabilité du courant objectif.

L'amplitude dans le plan focal est donc :

$$\psi_i(\vec{\nu}) = T F t(\vec{r}) \cdot T(\vec{\nu}) \quad (II-22)$$

et l'amplitude dans le plan image est :

$$\psi_i(\vec{r}) = T F^{-1} \psi_i(\vec{\nu}) \quad (II-23)$$

L'image finale sur l'écran s'obtient par reconstruction dans le plan de l'image des amplitudes diffractées modulées par les différents termes de la fonction de transfert. Pour un objet cristallin, la figure de diffraction dans le plan focal de l'objectif est constituée d'un ensemble de fonctions delta régulièrement réparties aux nœuds du réseau réciproque. L'image finale est donc une figure d'interférences possédant des propriétés de périodicité associées à celles de l'échantillon. Par contre, l'intensité et la position des franges observées dépendent de nombreux paramètres imposés par l'échantillon ou par le microscope.

Scherzer¹², développa le premier ces notions et détermina une optimale résolution théorique d_o pour une défocalisation Δz . Appelée aujourd'hui, Scherzer defocus.

$$d_o = \frac{1}{\sqrt{2}} C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (II-24)$$

$$\Delta z = -\sqrt{C_s \lambda} \quad (II-25)$$

Des calculs plus récents donnent les expressions ci-dessous^{13,14}.

$$d_0 = 0,66 C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (II-26)$$

$$\Delta z = -1,2 \sqrt{C_s \lambda} \quad (II-27)$$

Les théories de la formation d'images en haute résolution démontrent que l'intensité locale dépend d'un grand nombre de facteurs comme la défocalisation (Δz), l'épaisseur (t) de la zone étudiée de l'échantillon, qu'il est difficile de maîtriser a priori. La méthode pratique d'analyses plus quantitative des images de HR consiste à comparer différentes images modélisées pour plusieurs valeurs des paramètres ($\Delta z, t$) avec des images expérimentales. Dans ce mémoire, nous nous contenterons d'utiliser cette technique de pointe de façon qualitative pour analyser les directions de croissance des nanofils, les défauts cristallins ainsi que la rugosité de la périphérie des fils.

- *Préparation d'échantillons TEM*

L'observation d'échantillons par microscopie électronique en transmission nécessite que ceux-ci soient transparents aux électrons. Leurs épaisseurs ne doivent donc excéder environ 100 nm.

La préparation d'échantillons est une étape essentielle et cruciale pour réussir l'analyse en TEM. Elle conditionne la capacité d'observations et par conséquent, la qualité et la fiabilité des résultats obtenus. La taille de nos nanofils étant inférieure à 100 nm (exceptés ceux de type M 400), il n'est donc pas nécessaire de procéder pour ce type d'échantillons aux amincissements mécaniques et/ou ioniques classiques rencontrés couramment lors de la préparation d'échantillons TEM.

L'observation au TEM des nanofils requière néanmoins que ceux-ci soient extraits de leurs membranes hôtes qui sont épaisses et isolantes, donc inadaptées pour l'observation directe. Nous utilisons pour nos travaux des grilles supports d'échantillons de cuivre ou de nickel recouvertes d'un film mince de carbone évaporé.

Les étapes successives de cette préparation sont les suivantes¹⁵ :

- une grille support est déposée sur une lame de verre (face carbonée à l'extérieur),

- un échantillon de membrane (2 mm²) prédécoupé aux ciseaux est placé sur la grille (face métallisée à l'extérieur),
- quelques gouttes de chloroforme sont alors déposées sur la grille,
- l'action dissolvante du chloroforme liquéfie la membrane, qui se répand autour de la grille. Avant que le chloroforme ne soit totalement évaporé, la grille est déplacée vers un endroit propre de la lame de verre à l'aide d'une pince effilée (cette opération est renouvelée 4 à 5 fois),
- si les résidus d'or (couche conductrice de la membrane) demeurent trop nombreux à la surface de la grille, ceux-ci sont alors retirés avec une pince. Cette manipulation délicate endommage inévitablement une partie de la grille. L'ensemble de ces résidus n'est pas enlevé car ils sont signes évidents de l'action dissolvante du chloroforme.

Cette procédure de préparation permet d'avoir un champ vaste d'observation aussi bien au TEM qu'au MEB. La figure II-6, obtenue par microscopie électronique à balayage illustre le résultat de cette préparation.

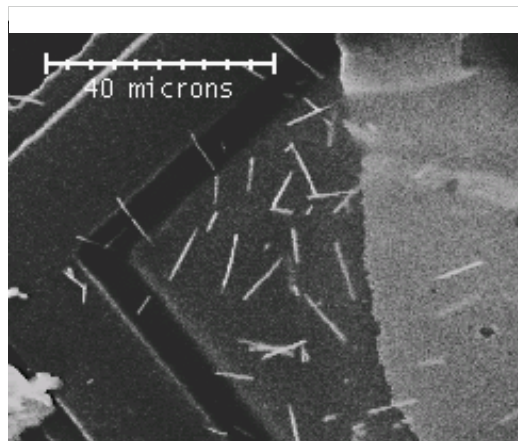


Figure II-6. Grille TEM pourvue de nanofils M 400.

II.2.3 Analyse chimique

II.2.3.1 Spectroscopie de dispersion des rayons X (EDXS)

La spectroscopie EDX étudie la distribution en énergie des photons primaires et secondaires émis par un échantillon sous l'effet d'un faisceau électronique incident. L'analyse par EDXS des éléments présents dans un échantillon est ainsi réalisable par le biais des deux types de microscopes évoqués précédemment (MEB et TEM). En effet, les atomes de l'échantillon sont ionisés sous l'incidence du faisceau d'électrons. L'état excité a une durée de vie courte, et l'atome revient dans un état moins énergétique par des transitions électroniques d'un niveau externe vers un niveau interne. Ceci sous libération de la différence d'énergie, soit par émission d'un électron Auger, soit par émission d'un rayon X caractéristique. L'analyse de l'émission X peut être réalisée entre autres avec un détecteur à dispersion d'énergie (photodiode Si-Li). Le rapport des intensités des pics caractéristiques I_A et I_B permet d'effectuer une analyse semi-quantitative.

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A \omega_A R_A a_A A_B C_A}{\sigma_B \omega_B R_B a_B A_A C_B} \quad (II-28)$$

où σ est la section efficace d'ionisation, ω le rendement de fluorescence, R la réponse du détecteur pour l'énergie correspondante, α la fraction de la raie d'émission pour la couche considérée (K_α ou K_β), A la masse atomique et C la concentration.

Cette relation s'écrit aussi sous la forme :

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (II-29)$$

où k_{AB} est appelé coefficient de Cliff-Lorimer.

II.2.3.2 Spectroscopie de pertes d'énergies des électrons (EELS)

Une autre technique d'analyse chimique envisageable en microscopie électronique en transmission repose sur le principe de la spectroscopie par pertes d'énergie des électrons (EELS). En effet, lorsque le faisceau d'électrons traverse un échantillon, il interagit avec celui-

ci de deux manières : soit l'interaction est élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie, soit elle est inélastique, c'est-à-dire avec perte d'énergie pour les électrons incidents.

Lorsqu'un électron interagit de manière inélastique, l'atome avec lequel a eu lieu l'échange absorbe une certaine quantité de cette énergie et donc passe à un état excité. Quant à l'électron, il perd cette énergie, cette diminution correspond aux états d'excitations des atomes du matériau traversé, elle est alors caractéristique des éléments présents dans l'échantillon.

Les niveaux d'énergie des électrons transmis sont analysés à l'aide d'un spectromètre. Le profil des pertes d'énergie autour d'une région d'ionisation n'est pas abrupt, car les électrons, après avoir subi une perte en ionisant l'atome, sont soumis à de nouvelles pertes par diffusion sur d'autres électrons du cœur ou des plasmons, ce qui donne lieu à des profils très divers, caractéristiques des éléments et de leurs environnements (*cf.* spectre typique figure II-7b).

- Interaction avec les couches externes

La plupart des collisions inélastiques d'un électron rapide provient d'une interaction avec des électrons des couches externes et donne lieu à des pertes inférieures à 100 eV. Ces interactions correspondent essentiellement aux excitations collectives des électrons de valence (pic plasmon de surface ou de volume), mais aussi avec des électrons libres (dont les niveaux d'énergie peuvent malgré tout être structurés en bandes).

Les électrons peuvent également perdre de l'énergie dans des échanges avec des phonons ou des radiations électromagnétiques (rayonnement Bremsstrahlung).

- Interaction avec les couches internes

Les électrons de cœur sont fortement liés aux noyaux et leur énergie est de quelques centaines d'électron-Volt. Les pertes liées aux interactions inélastiques avec ces électrons sont remarquables (50 à 3000 eV). L'énergie totale d'un électron étant la somme de son énergie cinétique et de son énergie électrostatique, laquelle dépend du milieu environnant (noyau, électrons avoisinants), des analyses de structures fines sont donc envisageables.

La mise en évidence de ces pertes d'énergie des électrons est possible par l'utilisation de systèmes dispersifs en énergie des électrons (secteur magnétique). Ce secteur est disposé après la colonne du microscope. Le point objet du spectromètre est le dernier cross-over présent dans la colonne, c'est à dire celui de la lentille projective. Ainsi lorsque le microscope

fonctionne en mode diffraction, l'image sert de point objet au spectromètre. L'image et le spectromètre sont alors couplés. Cette configuration permet un type d'analyse particulier développée par Colliex *et al.*¹⁶. Cette analyse dite "spectre image" permet de relier l'information de l'analyse chimique avec sa localisation dans l'échantillon et ainsi de pouvoir dresser une cartographique des éléments avec une résolution nanométrique. Ce type d'analyse implique un déplacement asservi de la sonde, adéquat avec les temps d'acquisition des spectres EELS. Pour nos expériences de nano-analyse chimique par EELS, les conditions typiques des observations furent les suivantes :

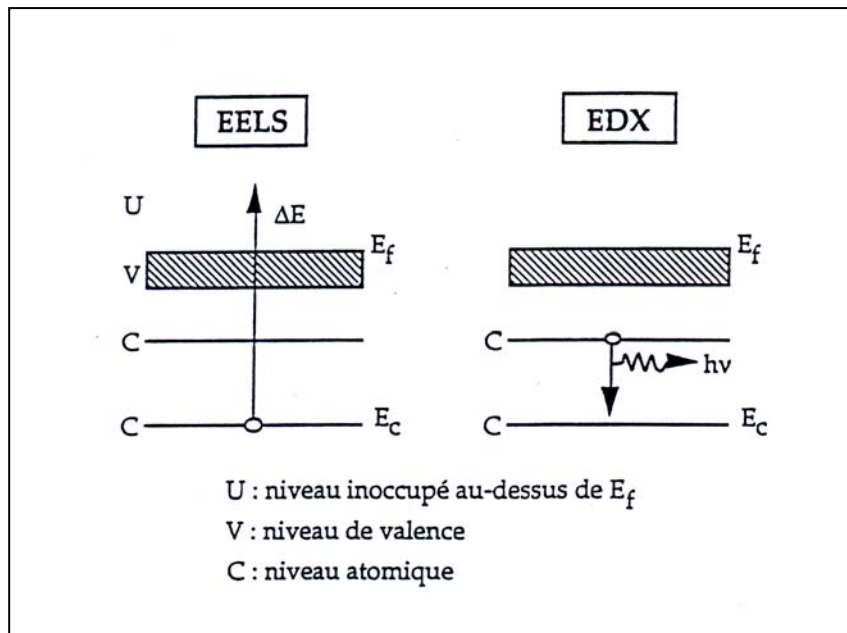
- diamètre de la sonde : 0,7 nm
- temps d'enregistrement par spectre : 1,6 s
- pas d'analyse : 0,6 nm.

Cette technique analytique, et son exploitation quantitative reposent essentiellement sur la résolution en énergie du spectromètre magnétique ΔE (typiquement de 0,6 eV pour le pic de perte nulle). Cette grandeur dépend principalement de la distribution en énergie de la source électronique primaire (type de canons, température de chauffage) et des caractéristiques du spectromètre (grandissement selon son axe de dispersion, facteur D de dispersion du secteur magnétique, et de ses aberrations de sphéricité) ainsi que des angles de divergence des électrons pénétrant dans le spectromètre.

Pour résumer, les spectroscopies EDXS et EELS, bien que relevant du même processus d'interaction primaire entre l'électron - incident et l'atome-cible, ne donnent pas le même type d'informations (figure II-7a) : en EELS, on analyse les processus d'excitation entre l'état fondamental occupé par l'électron et l'état final inoccupé de la transition, situé au-dessus du niveau de Fermi. La spectroscopie EDXS s'intéresse quant à elle au processus de désexcitation, où le trou initial du niveau profond est comblé par un électron d'un niveau supérieur, avec émission d'un photon X caractéristique.

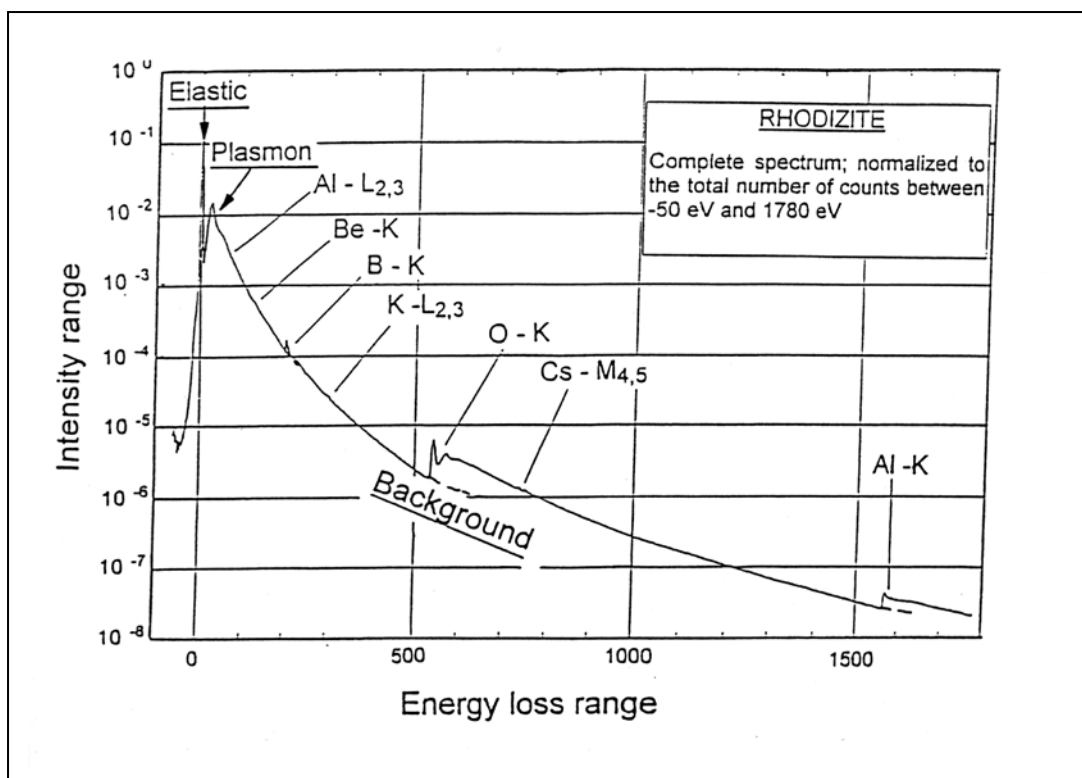
Pour la spectroscopie EDXS, le domaine énergétique étudié en une seule acquisition est en générale étendu (0 – 20 keV) et permet une vision chimique globale immédiate de l'échantillon qu'il est difficile d'atteindre en EELS. A contrario, en EDXS, la résolution en énergie se situe au mieux à 60 eV et est de 100 à 400 fois plus grande que celle atteinte en EELS (possibilités d'études de structures fines). Pour nos travaux, l'analyse EDXS se limitera à la détermination de la composition chimique en diverses zones d'intérêts, tandis que la spectroscopie EELS permettra d'effectuer les cartographies d'éléments avec une résolution

nanométrique. La spectroscopie EELS est donc un outil de caractérisation privilégié pour l'étude des nanomatériaux et des systèmes nanostructurés.



(a) Mécanisme physique

En EELS, on analyse les processus d'excitation entre l'état fondamental occupé par l'électron et l'état final de la transmission, situé au-dessus du niveau de fermi.



(b) spectre typique

Figure II-7. Aspects généraux de la spectroscopie de pertes d'énergie.

II.2.4 Mesure de la rugosité du dépôt et courbes I-V

II.2.4.1 Principe d'imagerie d'un microscope à force atomique

En 1986, le prix Nobel de Physique récompensa Gerd Binnig, Heinrich Rohrer et Ernst Ruska, les deux premiers pour des travaux très récents, le troisième pour des travaux vieux de plus de 50 ans. En exploitant le principe de l'effet tunnel, Binnig et Rohrer montrèrent en 1983 des images à l'échelle atomique d'une surface de silicium balayée à l'aide d'une pointe métallique^{17,18}. Ils donnèrent ainsi naissance à la microscopie à effet tunnel (STM). L'une des premières évolutions de cette microscopie est le microscope à force atomique (AFM) qui se base sur la mesure des forces entre les atomes de la surface d'un échantillon et une sonde. Cette technique dérivée offre en outre l'avantage de faire des mesures dans un milieu moins contraignant que le vide poussé, par exemple dans l'air ou encore dans des solutions aqueuses.

Son principe illustré par la figure II-8 consiste à déplacer un levier surmonté d'une pointe à la surface de l'échantillon et à mesurer la déviation verticale du levier sous l'action des forces atomiques. La mesure de la déviation verticale se fait par une méthode de détection optique : l'extrémité du levier, soumise à l'action des forces atomiques, est éclairée par un faisceau laser dont on détecte la déflexion au moyen de photodiodes. Les forces mises en jeu dans ce type de microscope sont typiquement de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-9} N.

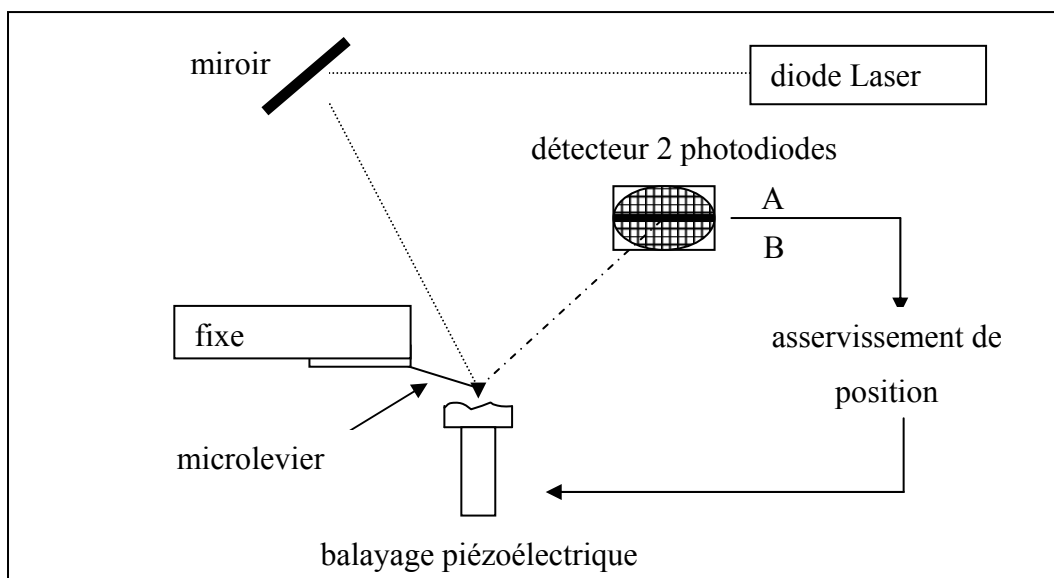


Figure II-8. Représentation d'un microscope à force atomique.

II.2.4.2 Deux modes de fonctionnement : Mode contact et Mode tapping

Pour le mode contact, les images sont obtenues par une série de déplacements parallèles de la pointe à la surface de l'échantillon. La force exercée par la pointe reste constante au cours du balayage (image isoforce). Toute la difficulté est alors de conserver une résolution dans la déviation verticale de l'ordre de l'angström.

Ce problème est résolu par la mesure en "mode tapping"¹⁹. En ce mode, le levier vibre à une fréquence proche de sa résonance. Les caractéristiques de l'oscillateur sont modifiées en présence de la surface. Les images sont obtenues en maintenant par exemple l'amplitude ou la fréquence de l'oscillation constante. Pour cette méthode de mesure, le levier est mis en oscillation à sa fréquence de résonance f_0 , par l'excitation d'un piézoélectrique avec lequel il est couplé mécaniquement (f_0 est typiquement de quelques centaines de kilohertz).

Lorsque le levier est libre de vibrer dans l'air, la réflexion du signal laser qui éclaire son extrémité génère un signal électronique sinusoïdal dans la matrice de photodiodes qui constitue le détecteur de mesure. Quand le levier rencontre la surface de l'échantillon, l'amplitude des vibrations est perturbée, alors que le piézo exerce toujours son excitation avec la même énergie, si bien que la déflexion du faisceau laser est déplacée et permet de révéler une information sur l'altitude du point de mesure.

L'exploitation du mode contact combiné à l'utilisation d'une pointe conductrice permet d'effectuer des mesures $I(V)$ et de déterminer ainsi les caractéristiques électriques des échantillons.

II.3 Méthode de mesure des propriétés de transport de nanofils - préparation des échantillons par lithographie électronique

II.3.1 Présentation

Une collaboration avec le laboratoire de photonique et nanostructures (LPN) de Marcoussis, et plus particulièrement avec Dominique Mailly, a démarré afin d'effectuer des mesures de propriétés de transport électriques de nanofils d'antimoine. En raison de divers problèmes techniques, ces expériences n'ont été finalisées à ce jour. Toutefois nous présentons

ici les travaux préliminaires effectués rendant compte de la réalisation de système d'électrodes sur un nanofil individuel.

Les instruments disponibles au LPN et plus particulièrement le masqueur électronique (JEOL-5DIIU) ont permis la réalisation par lithographie électronique de connexions ohmiques entre un unique nanofil d'antimoine et un système d'électrodes.

Comme toute lithographie (optique, X, ...), la lithographie électronique consiste à reproduire un motif particulier sur un substrat via une couche électrosensible. Pour cette dernière technique lithographique, l'insolation d'une résine polymère s'effectue par l'intermédiaire d'une irradiation électronique, le déplacement du faisceau électronique focalisé étant contrôlé par un masqueur. Cette irradiation électronique de la résine électrosensible permet la réalisation de motifs de haute résolution (2,5 nm, pour le masqueur du L2M).

Deux modes de procédures sont envisageables selon la nature chimique de la résine. Pour les résines dites positives, l'insolation électronique contribue à rompre les chaînes moléculaires du polymère. Tandis que pour les résines négatives il s'agit d'une réticulation. La dissolution sélective des chaînes polymères de plus faibles poids moléculaires par un solvant spécifique permet d'obtenir le motif désiré conformément aux localisations de l'insolation.

La figure II-9 présente la procédure expérimentale mise en œuvre afin de réaliser des motifs par lithographie électronique. Cinq étapes peuvent être définies :

- 1- L'enduction correspond à la déposition de la résine électrosensible. L'épaisseur de cette couche est déterminée par la vitesse de rotation de la tournette sur laquelle est déposé le substrat. Le polyméthyl-méthacrylate (PMMA) est la résine positive que nous avons retenue. Un recuit de 5 minutes permettra de la stabiliser.
- 2- L'insolation est l'irradiation de la résine par un faisceau électronique focalisé. L'interaction électron-matière aboutit à l'élargissement du motif désiré. Les paramètres déterminant cette perte de résolution sont : la tension d'accélération des électrons, l'épaisseur de la résine (liée à la diffusion électronique) et le numéro atomique Z moyen du substrat (rétrodiffusion électronique).
- 3- La révélation correspond à la dissolution des chaînes polymères de plus faibles poids moléculaires. Le paramètre déterminant de cette étape est le temps d'immersion de l'échantillon dans le solvant adéquat. Un temps trop court ou trop long engendre respectivement la présence de résidus polymères au fond des motifs et un élargissement du motif.

- 4- La métallisation permet la réalisation d'un dépôt métallique par évaporation physique. Le choix du métal évaporé détermine la nature chimique du motif.
- 5- Le lift-off correspond à la dissolution des chaînes polymères non insolées par un solvant spécifique. Le métal déposé par-dessus la résine est lui-même emporté par cette dissolution.

Un nettoyage par décapage ionique de la surface avant la métallisation permet d'éliminer l'éventuelle présence de résine et d'autres saletés.

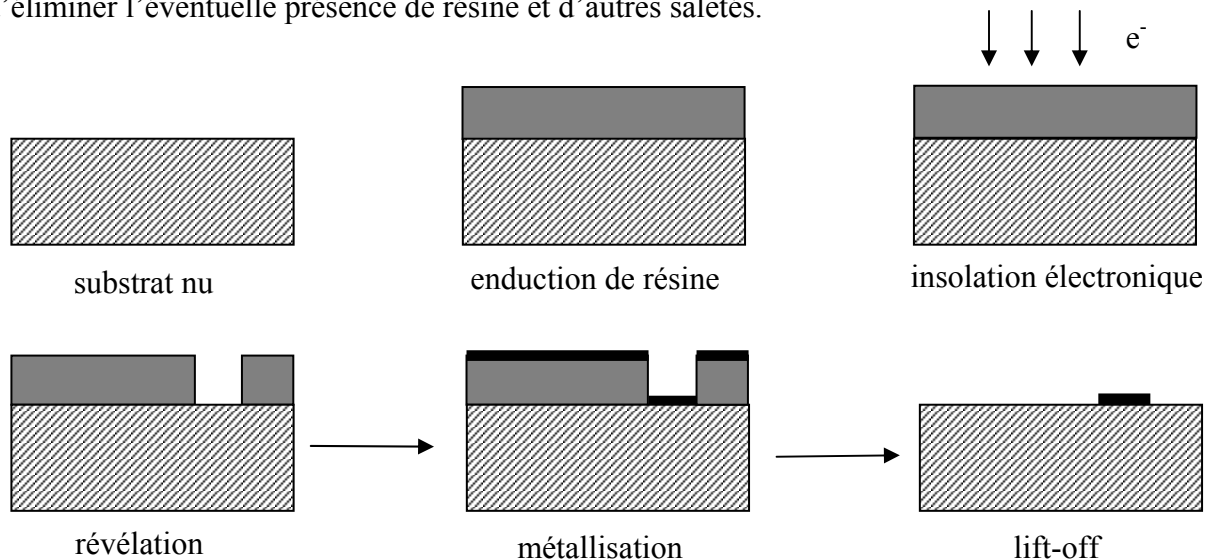


Figure II-9. Principe de la lithographie électronique.

II.3.2 Connexion de nanofils

L'étape préliminaire de la connexion de nanofils consiste à disposer les nanofils sur un substrat de telle que leur densité de répartition soit homogène et faible afin que les divers nanofils ne soient pas en contact. Nous avons ainsi dissout 1 cm² de membrane contenant des nanofils de 30 nm dans 20 ml de chloroforme. Puis par prélèvement à l'aide d'une pipette pasteur, quelques gouttes ont été déposées sur un substrat de silicium isolant à basse température et muni de marques de repérages servant à localiser les nanofils. Une fois les nanofils déposés, la surface du substrat de silicium est observée par un MEB. Cette visualisation permet à l'aide des marques de repérage une localisation précise des nanofils qui seront connectés. Consécutivement à ces observations le substrat de silicium est enduit de résine électrosensible et des motifs d'électrodes sont réalisés selon la configuration des nanofils sélectionnés. Les nanofils les plus longs sont préférentiellement retenus afin de réaliser un

nombre de contacts importants (figure II-10). La réalisation concrète de ces connexions est effectuée par lithographie électronique, les parties insolées correspondant alors aux motifs d'électrodes.

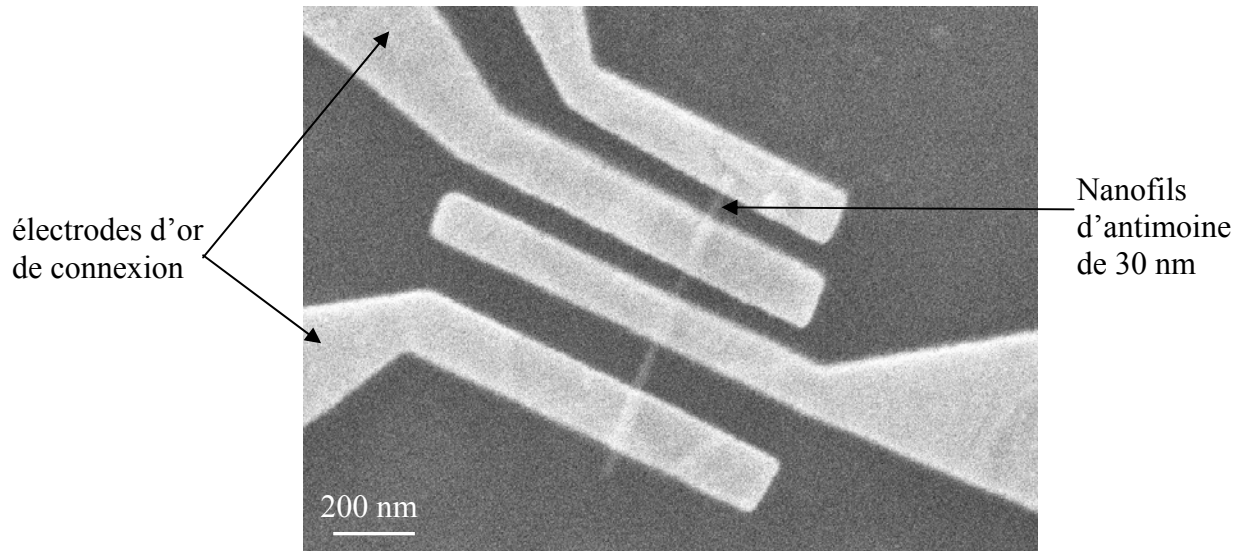


Figure II-10. Schéma d'électrodes de connexion d'un nanofil M 30 d'antimoine.

II.4 Bibliographie

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "*Electrochimie. Principes, Méthodes et Applications*", Masson, Paris (1983).
- [2] W. Lorenz, *Z. Naturforsch.*, **9a** (1954) p716.
- [3] J. Bockris, G.A. Razumney, "*Fundamental aspects of electrocrystallization*", Plenum press, New-York (1967) p27.
- [4] J. Bockris, B.E. Conway, *Electrochim. Acta*, **3** (1961) p340.
- [5] F. Lenoir, R. Wiart, Extrait de "*Métaux, Corrosion, Industrie*", **557/558** (1972).
- [6] J.W. Dini, "*Electrodeposition, the materials science of coatings and substrat*", Noyes Publications (1992) p195.
- [7] G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, **155** (1959) p206.
- [8] J.P. Eberhart, "*Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides*", Doin, Paris (1976).
- [9] B. Agius, M. Froment, "*Surfaces, interfaces et films minces. Observations et analyses*", Dunod, Paris (1990).
- [10] J. Thibault, "*Initiation à la microscopie électronique par transmission*" C. Willaime, Société Française de Minéralogie et Cristallographie (1987).
- [11] J.C.H. Spence, "*Experimental high resolution electron microscopy*", Clarendon Press, Oxford (1981).
- [12] O. Scherzer, *J. Appl. Phys.*, **20** (1949) p20.
- [13] D. Van Dyck, A.F. De Jong, *Ultramicrosc.*, **47** (1992) p266.
- [14] M. A. O'Keefe, *Ultramicrosc.*, **47** (1992) p282.
- [15] L. Wang, thèse de doctorat de l'Université de Reims Champagne Ardenne (1996).
- [16] C. Colliex, M. Tencé, E. Lefèvre, C. Mory, H. Gu, D. Bouchet, C. Jeanguillaume, *Mikrochim. Acta*, **114/115** (1994) p71.
- [17] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **49** (1982) p57.
- [18] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983) p120.
- [19] Q. Zong, D. Innis, K. Kjoller, V.B. Elings, *Surf. Sci. Lett.*, **L688** (1993) p290.

CHAPITRE III

Synthèse et caractérisation de couches minces d'antimoine

III.1	Mise au point d'électrolytes de synthèse	43
III.1.1	Electrochimie de l'antimoine en solution	43
III.1.2	Les électrolytes.....	44
III.1.3	Conditions expérimentales	46
III.2	Caractéristiques électrochimiques.....	46
III.2.1	Milieu tartrate	46
III.2.2	Milieu oxalate.....	51
III.3	Synthèse et caractérisation de couches minces d'antimoine.....	52
III.3.1	Réalisation de couches minces en milieu tartrate	52
III.3.2	Synthèse en mode potentiostatique	53
III.3.3	Synthèse en mode intentiostatique	54
III.3.4	Caractérisation de couches minces en milieu tartrate	54
III.3.5	Conclusion.....	57
III.4	Bibliographie.....	58

III.1 Mise au point d'électrolytes de synthèse

III.1.1 Electrochimie de l'antimoine en solution

A partir du diagramme d'équilibre tension-pH du système antimoine-eau à 25 °C (figure III-1), nous remarquons que les valences essentielles de l'antimoine sont +III (SbO^+ , HSbO_2 , SbO_2^-) et +V (SbO_2^+ , SbO_3^-). Ces formes, très peu solubles à pH neutre sont cependant stables en milieu acide, complexant ou non, ou encore en milieu fortement alcalin à l'état d'oxyanions.

Afin de parvenir à la réalisation de couches minces et de nanofils d'antimoine par électrolyse, nous avons mis au point plusieurs bains électrolytiques. L'antimoine peut être réduit soit en milieu acide complexant¹ (HCl), soit en milieu acide non complexant² (HClO_4), de même la réduction de l'antimoine est envisageable en milieu basique.

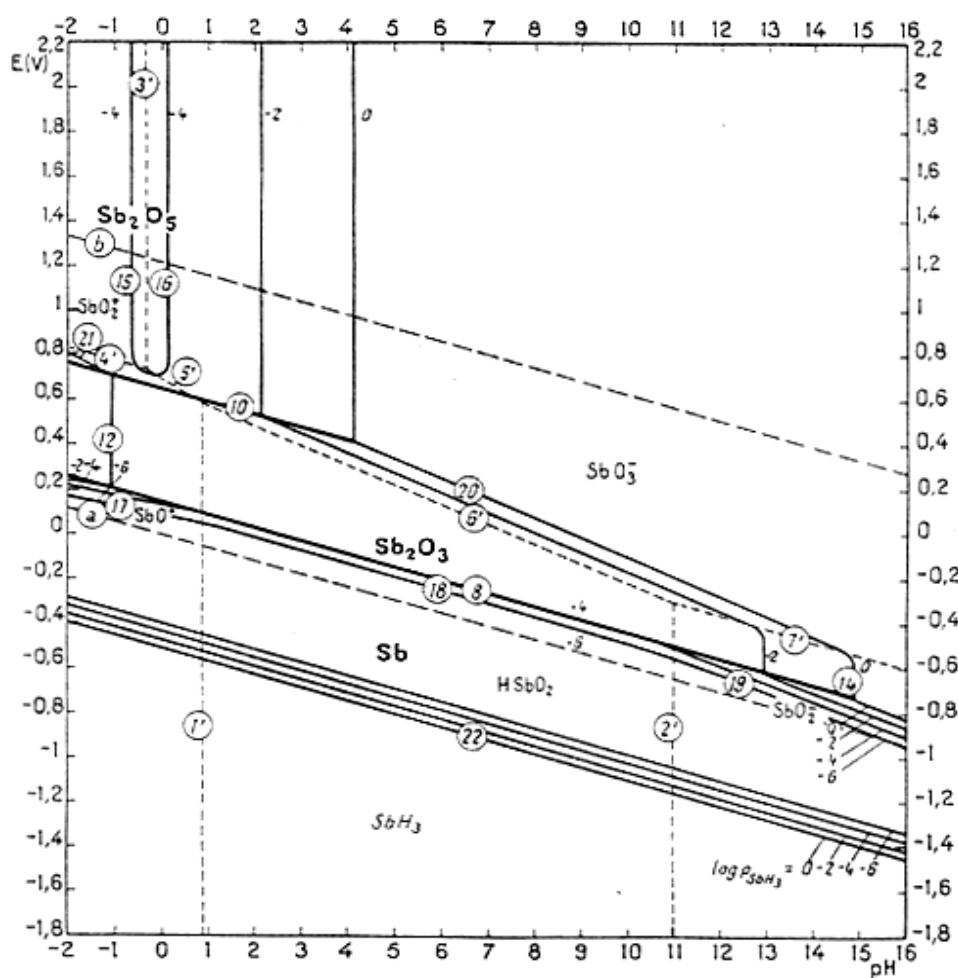


Figure III-1. Diagramme de Pourbaix du système Sb-H₂O à 25 °C³.

III.1.2 Les électrolytes

Dans un électrolyte, le rôle de chaque espèce est bien défini, et nous pouvons les classer de la manière suivante :

- L'espèce électroactive : elle est introduite dans l'électrolyte sous forme de sels. Pour nos travaux, le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 a été utilisé.
- L'agent complexant : il permet de maintenir l'espèce électroactive sous forme ionique (en influençant la solubilité de l'espèce active) et modifie le potentiel de décharge. Selon l'électrolyte, nous retenons comme complexant, l'acide oxalique ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) et le potassium sodium tartrate tétrahydraté ($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).
- Le sel de fond : il a pour but de minimiser la participation de l'espèce électroactive dans le courant de migration et de rendre la solution plus conductrice. Pour les milieux tartrate et oxalate élaborés, les sels de fond sont respectivement le thiocyanate de potassium (KSCN) et le sulfate de sodium (Na_2SO_4).

III.1.2.1 Compositions des électrolytes en milieu tartrate

Un premier électrolyte en milieu tartrate a été mis au point. Il s'agit d'un milieu basique de pH 13,5. D'autres électrolytes, plus fortement basiques auraient pu être également réalisés, néanmoins nous n'avons pas souhaité les mettre en œuvre. En effet, les propriétés relatives aux membranes nanoporeuses - substrats de déposition de nanofils (*cf.* chapitre IV) montrent une faible résistance mécanique en milieu fortement alcalin. Deux bains de concentrations différentes en antimoine (HT A et HT B) ont été mis au point dont les compositions des substances entrant en jeu lors de leurs préparations sont décrites dans le tableau III-1. Le bain HT A étant plus concentré que celui noté HT B, il doit selon Dini⁴ aboutir à des cristallites de dépôt de tailles plus conséquentes. Nous retenons donc ce bain concentré pour la réalisation de couches minces Sb. Le bain HT B servira quant à lui à réaliser des synthèses de nanofils dont les vitesses de croissance sont plus faibles que celles obtenues avec le bain HT A.

HT A		HT B	
[KSCN]	1 mol·L ⁻¹	[KSCN]	1 mol·L ⁻¹
[C ₄ H ₄ KNaO ₆ ·4H ₂ O]	0,25 mol·L ⁻¹	[C ₄ H ₄ KNaO ₆ ·4H ₂ O]	0,25 mol·L ⁻¹
[Sb ₂ O ₃]	0,05 mol·L ⁻¹	[Sb ₂ O ₃]	0,0125 mol·L ⁻¹

Tableau III-1. Compositions pour la préparation des électrolytes en milieu tartrate.

Pour chacune des deux solutions, la dissolution du trioxyde d'antimoine Sb₂O₃ a été effectuée à chaud en ajoutant quelques pastilles de KOH pour s'affranchir de la précipitation de l'espèce HSbO₂, qui intervient jusqu'à un pH voisin de 12. Le pH final de ces deux électrolytes est identique et ajusté à 13,5.

III.1.2.2 Composition de l'électrolyte en milieu oxalate

L'espèce électroactive d'antimoine est toujours introduite via le trioxyde d'antimoine. Dans un premier temps nous avons dissout l'acide oxalique dans de l'eau permutée puis introduit l'oxyde d'antimoine (Sb₂O₃). La solution atteint alors un pH de 1,1. Par adjonction d'hydroxyde de potassium (KOH), le pH a été ajusté à une valeur de 2,6. Cette valeur, médiane des deux pKa du diacide C₂H₂O₄, correspond à la zone de prépondérance de l'espèce HC₂O₄⁻ qui favorise la dissolution du trioxyde d'antimoine ainsi que sa complexation (figure III-2). La dissolution complète de ces espèces est effective après chauffage et agitation de la solution durant une demi-heure. Les éléments entrant dans la composition de ce bain oxalate (OX 0,01) sont présentés dans le tableau III-2.

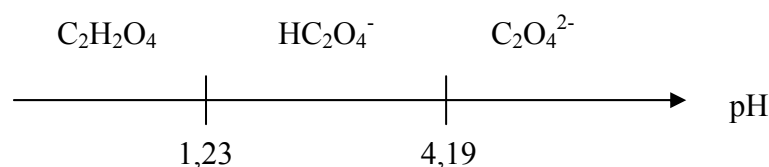


Figure III-2. Espèces et constantes d'acidité du diacide C₂H₂O₄.

OX 0,01	
[Na ₂ SO ₄]	0,1 mol·L ⁻¹
[C ₂ H ₂ O ₄ ·2H ₂ O]	0,25 mol·L ⁻¹
[Sb ₂ O ₃]	0,005 mol·L ⁻¹

Tableau III-2. Composition pour la préparation de l'électrolyte en milieu oxalate.

III.1.3 Conditions expérimentales

Nous avons effectué la synthèse de films d'antimoine à des températures différentes et selon deux modes d'électrodéposition : mode potentiostatique (par l'imposition d'un potentiel constant entre les électrodes de travail et de référence) et mode intensiostatique (courant constant entre l'électrode de travail et la contre électrode de platine). Ces choix sont prépondérants pour la vitesse de déposition ainsi qu'au niveau de la germination et croissance des cristaux. De manière à choisir nos conditions expérimentales pour chacun des deux modes, nous avons tracé des courbes $I = f(E)$ obtenues par voltampérométrie avec une vitesse de balayage de $4 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et sans correction instantanée de la chute ohmique.

III.2 Caractéristiques électrochimiques

III.2.1 Milieu tartrate

III.2.1.1 Voltampérométrie cyclique

La figure III-3 présente l'évolution de l'intensité du courant I en fonction du potentiel E appliqué à deux températures différentes : 25°C (a) et 40°C (b). Ces graphiques permettent de déterminer les gammes de potentiel et d'intensité de courant pour lesquelles l'électrodéposition est envisageable. Les courbes $I = f(E)$ débutent au potentiel E_1 du système (électrolyte/cuivre) et balayent de manière cathodique les potentiels (direction 1). Pour chacune des courbes, un palier de diffusion de l'espèce électroactive est observé et survient ensuite un dégagement d'hydrogène (-1900 mV). Puis, le balayage repart alors vers les potentiels anodiques (direction 2). Les courbes retour sont maintenant décalées de 200 mV environ. Ceci provient de la surtension nécessaire qu'il faut appliquer pour engager la vague de réduction sur le substrat de cuivre (électrode solide initiale) et l'électrode recouverte d'antimoine. Pour les deux températures choisies (25 et 40°C), les paliers de diffusion génèrent des densités de courant de $1,35$ et $1,58 \text{ A}/\text{dm}^2$, respectivement. Notons également que ces paliers s'étendent sur une même gamme de potentiel comprise entre -1450 et -1800 mV .

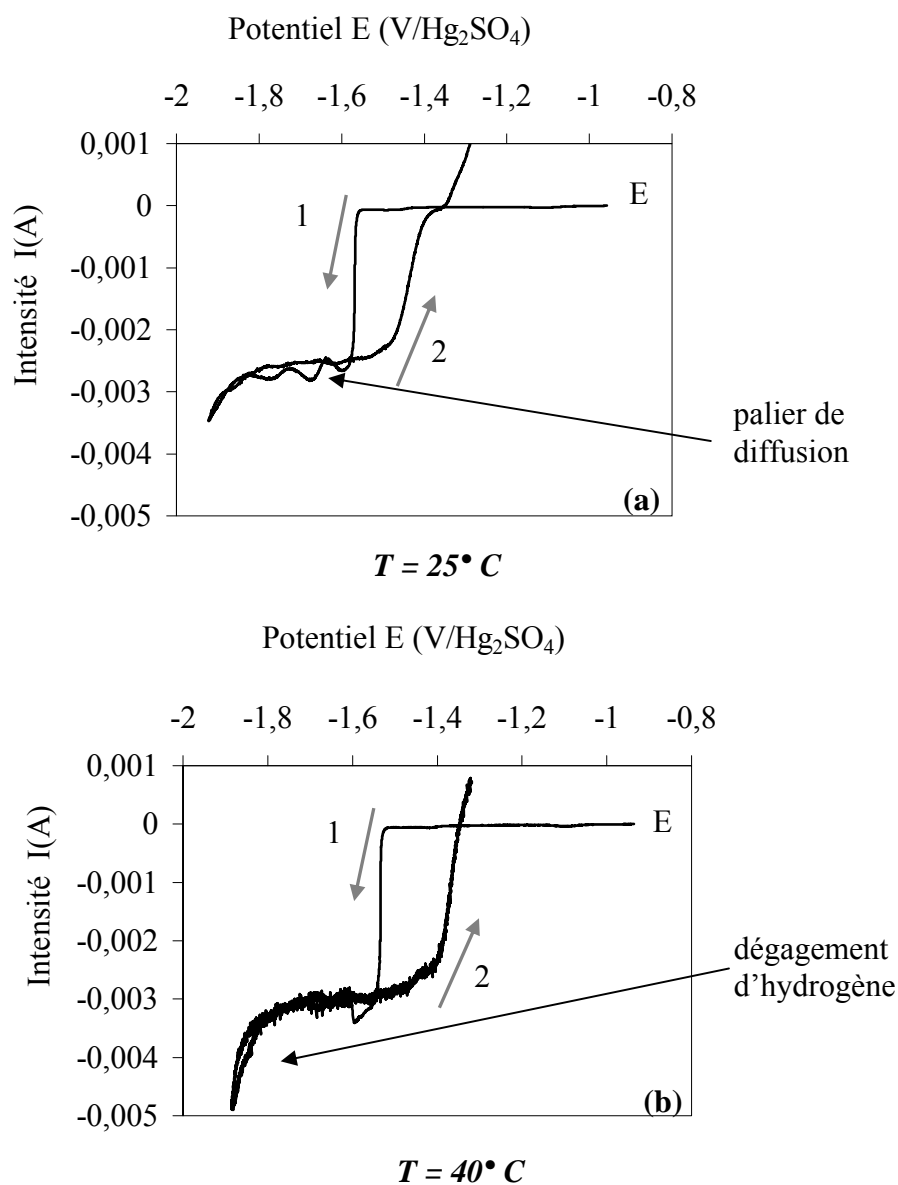


Figure III-3. Courbes de polarisation de l'électrolyte HT A.

III.2.1.2 Détermination du rendement faradique

Le rendement faradique de la réduction de l'antimoine a été calculé à l'aide d'une microbalance à cristal de quartz. Le tableau III-3 résume les valeurs de rendement déterminées pour quatre potentiels cathodiques appliqués. Nous remarquons qu'à -1800 mV, le rendement est supérieur à 100 %. Il est fort probable qu'intervient à ce potentiel la précipitation d'oxydes ou d'hydroxydes liée au dégagement d'hydrogène qui augmente le pH au niveau de l'électrode par réduction du solvant.

HT A		HT B	
E (mV/Hg ₂ SO ₄)	Rendement faradique (%)	E (mV/Hg ₂ SO ₄)	Rendement faradique (%)
-1500	71	-1500	70
-1600	73	-1600	78
-1700	79	-1700	82
-1800	105	-1800	108

Tableau III-3. Rendements faradiques pour le milieu tartrate.

Quant aux valeurs déterminées pour les autres polarisations, nous avons fait l'hypothèse qu'elles demeurent inférieures à 100 % pour deux raisons principales :

1. La réduction de diverses impuretés introduites dans la solution par le sel de fond et/ou le complexant.

La courbe voltampérométrique (figure III-4) illustre l'existence d'une telle réduction pour une solution HT A privée de son espèce active.

2. La présence de Sb^V dans l'électrolyte.

En effet, sa réduction nécessite un équivalent de cinq électrons. Cependant, lorsqu'une courbe $I = f(E)$ est effectuée, on devrait obtenir au moins deux vagues de réduction. Or, une seule a été observée, ceci correspond probablement à la complexation, le tartrate rapprochant ces deux potentiels de décharge.

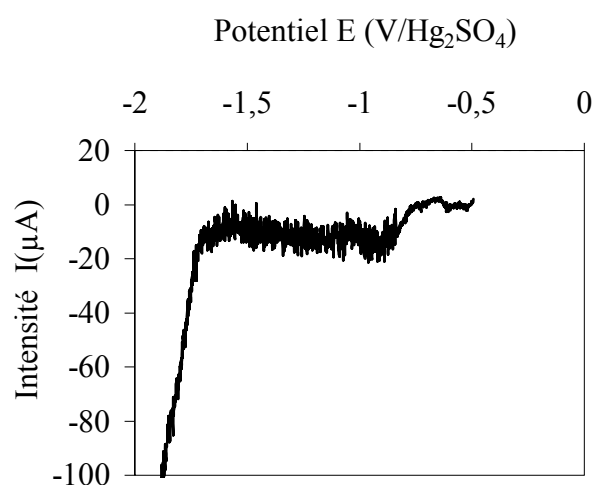


Figure III-4. Courbe de polarisation HT A sans antimoine effectuée à T = 25 °C.

Enfin, la faible intensité de courant générée par la solution exempte d'antimoine (environ $-15 \mu\text{A}$) permet d'éliminer en partie le premier argument introduit précédemment pour justifier des valeurs de rendements déterminées.

III.2.1.3 Détermination du coefficient de diffusion

Remarque: l'étude des réponses électrochimiques obtenues lors de la réalisation de nanofils d'antimoine (*cf.* chapitre IV) nous a amené à considérer les valeurs de différents coefficients de diffusion. L'introduction de ce paragraphe a donc pour unique objectif de préciser le calcul de ces coefficients qui s'effectue selon un modèle relevant d'une géométrie d'électrode planaire. Ce type d'électrode correspond en général aux électrodes retenues pour la synthèse de couches minces.

Rappelons que le mécanisme d'électrodéposition s'appuie sur trois étapes (*cf.* page 16). Le transfert de masse, une de ces trois étapes, peut être considéré selon les trois modes suivants : la diffusion, la migration et la convection. Le flux d'une espèce i dans le cas d'un transfert de masse unidirectionnel s'exprime selon l'équation de Nernst-Planck⁵ :

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F D_i C_i}{RT} \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x) \quad (\text{III-1})$$

où $J_i(x)$: flux de l'espèce i ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) à une distance x de l'électrode de travail

D_i : coefficient de diffusion de l'espèce i ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

$\partial C_i(x) / \partial x$: gradient de concentration de l'espèce i à une distance x de l'électrode

z_i : charge de l'espèce considérée

F : constante de Faraday, $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

C_i : concentration de l'espèce i ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

$\partial \phi(x) / \partial x$: gradient de potentiel

R : constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : température absolue (K)

et $v(x)$: vitesse d'agitation ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$).

Les trois termes du membre droit de cette équation correspondent de gauche à droite à la diffusion, la migration et la convection. Cependant, le terme lié à la convection est négligeable car aucune convection particulière n'est appliquée lors de nos expériences.

La migration, quant à elle est assurée majoritairement par l'électrolyte support. A un potentiel donné, nous considérons donc que toute évolution dans le temps du flux de l'espèce i est assurée uniquement par le terme diffusif. La vitesse de transfert de masse est ainsi directement proportionnelle au gradient de concentration au voisinage de l'électrode de travail. A un potentiel relatif au palier de diffusion et pour des temps courts (c'est-à-dire avant que la convection naturelle limite la diffusion), le courant suit la loi de Cottrell⁶, qui s'exprime de la manière suivante :

$$I = nFAC\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (III-2)$$

Le tracé de la courbe $I = f(1/\sqrt{t})$ doit ainsi permettre de déterminer une droite passant par l'origine. La figure III-5 présente une telle courbe pour l'électrode HT A. Deux portions de droites dont l'une passe par l'origine ont été observées. Cette première, ajustée par l'équation $I = 0,0075/\sqrt{t}$ rend compte du modèle de diffusion semi-infinie introduit par Cottrell. La détermination du coefficient de diffusion donne ainsi, $D = 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La seconde partie de la courbe illustre l'intervention supplémentaire de la convection naturelle dans l'évolution du courant.

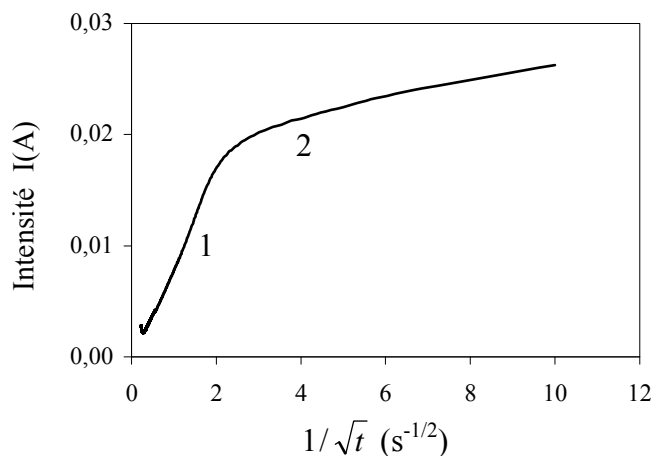


Figure III-5. Chronoampérométrie de l'électrolyte HT A, à $E = -1700 \text{ mV}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

De la même façon et pour un potentiel identique, le coefficient de diffusion à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ a été déterminé. On en déduit par suite l'épaisseur de la couche de diffusion via l'équation suivante⁵ :

$$I_{\text{palier}} = \frac{nFADC}{\delta} \quad (III-3)$$

où δ désigne l'épaisseur de la couche de diffusion (extension du gradient de concentration de l'espèce électroactive consommée à l'électrode de travail) et I_{palier} le courant limite du palier. F , A , D , C et n désignent respectivement la constante de Faraday, l'aire de l'électrode de travail, le coefficient de diffusion, la concentration de l'espèce électroactive

et le nombre d'électrons transférés lors de la réduction. Le tableau III-4 regroupe les résultats obtenus dans le cas de l'électrolyte HT A.

	25 °C	40 °C
I_{palier} (A/dm ²)	1,35	1,58
D (cm ² ·s ⁻¹)	$(5,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(6,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$
Couche de diffusion (µm)	196	123

Tableau III-4. Coefficient de diffusion et épaisseur de couche de diffusion en fonction de la température pour l'électrolyte HT A.

III.2.2 Milieu oxalate

III.2.2.1 Voltampérométrie cyclique

La figure III-6 montre l'évolution de l'intensité du courant en fonction de la tension appliquée pour le milieu oxalate. La vitesse de balayage du potentiel est de 4 mV·s⁻¹. La forme de la courbe est similaire à celles obtenues en milieu tartrate. La vague de réduction de l'antimoine est amorcée à un potentiel de -1050 mV, lorsque nous débutons la courbe de polarisation sur la surface de cuivre. Celle-ci débute vers -720 mV pour l'électrode couverte d'antimoine. L'existence d'un palier de courant pour des potentiels compris entre -720 et -1120 mV correspond à un processus contrôlé par la diffusion.

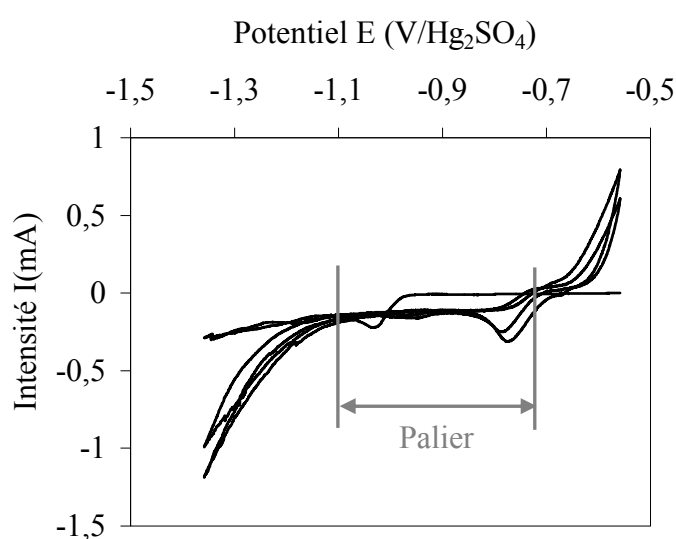


Figure III-6. Courbe de polarisation OX 0,01 à T = 25 °C.

III.2.2.1 Détermination du rendement faradique

Contrairement à ceux obtenus en milieu tartrate, les rendements faradiques déterminés pour l'électrolyte en milieu oxalate sont décroissants avec l'augmentation de la polarisation cathodique (tableau III-5). Ceci peut s'expliquer par le fait que la formation d'hydrogène est plus importante en milieu acide. Après plusieurs courbes de polarisations effectuées avec ce milieu oxalate, nous remarquons que la solution jaunit. Nous présumons que l'acide oxalique libre peut former avec le dégagement d'hydrogène un aldéhyde ou un alcool. Ces observations nous ont donc amené à exclure ce bain dans la perspective de l'élaboration de nanostructures d'antimoine.

OX 0,01	
E(mV/Hg ₂ SO ₄)	Rendement faradique (%)
-800	75
-900	70
-1000	65

Tableau III-5. Rendements faradiques pour le milieu oxalate.

III.3 Synthèse et caractérisation de couches minces d'antimoine

III.3.1 Réalisation de couches minces en milieu tartrate

Nous travaillons désormais uniquement avec les bains réalisés en milieu tartrate. Ce paragraphe a pour objectif de déterminer les conditions expérimentales de synthèses de couches minces les plus satisfaisantes (pureté du dépôt, cristallinité, texture...), conditions qui seront alors transposées prioritairement à la synthèse de nanofils d'antimoine.

Pour obtenir des dépôts de couches minces d'antimoine avec le bain tartrate HT A, nous avons utilisé deux modes de synthèse : mode potentiostatique et mode intentiostatique. La qualité des dépôts a été ensuite examinée au microscope électronique à balayage.

Ayant rencontré des problèmes de germination non-uniforme et peu reproductible, nous avons mis au point une synthèse de prédépôt. Pour réaliser ces prédépôts, nous avons travaillé en tension pulsée comme le montre la figure III-7. Cette séquence de polarisation constituée de 4 périodes alterne des temps de polarisation à -1700 mV et d'autres à circuit ouvert. Elle permet l'obtention de prédépôts homogènes, adhérents et brillants. D'après des mesures effectuées avec la microbalance à quartz, l'épaisseur typique de ces prédépôts est de l'ordre d'une quarantaine de nanomètres.

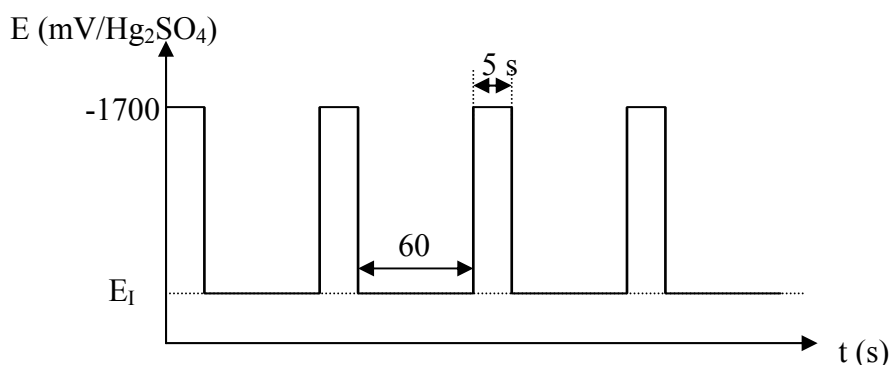


Figure III-7. Schéma de la séquence de polarisation pulsée.

III.3.2 Synthèse en mode potentiostatique

Vu la nature polycristalline du substrat de cuivre, nos dépôts ne peuvent à priori être monocristallins. Ainsi, nous avons cherché à obtenir des dépôts de bonne adhérence avec des cristaux de taille importante. Les temps d'électrolyse sont calculés à partir de la loi de Faraday en tenant compte des rendements faradiques déterminés préalablement.

Les résultats concernant la synthèse en bain HT A illustrent que l'augmentation de la polarisation cathodique mène à l'obtention de dépôts rugueux, brûlés et pulvérulents (tableau III-6 et figure III-8). La présence des piqûres est accrue pour le dépôt obtenu à -1900 mV (réduction de protons). Les dépôts réalisés avec des polarisations de -1700, -1600 et -1500 mV, sont pour leur part gris - mat et adhérents.

Condition de déposition E (mV/Hg ₂ SO ₄)	Epaisseur du dépôt (μm)	Aspect visuel du dépôt
E_a -1500	2	Gris - mat et adhérent
E_b -1600	2	Gris - mat et adhérent
E_c -1700	2	Gris - mat et adhérent
E_d -1800	2	Brûlé et adhérent
E_e -1900	2	Brûlé et pulvérulent

Tableau III-6. Conditions expérimentales et caractéristiques des dépôts.

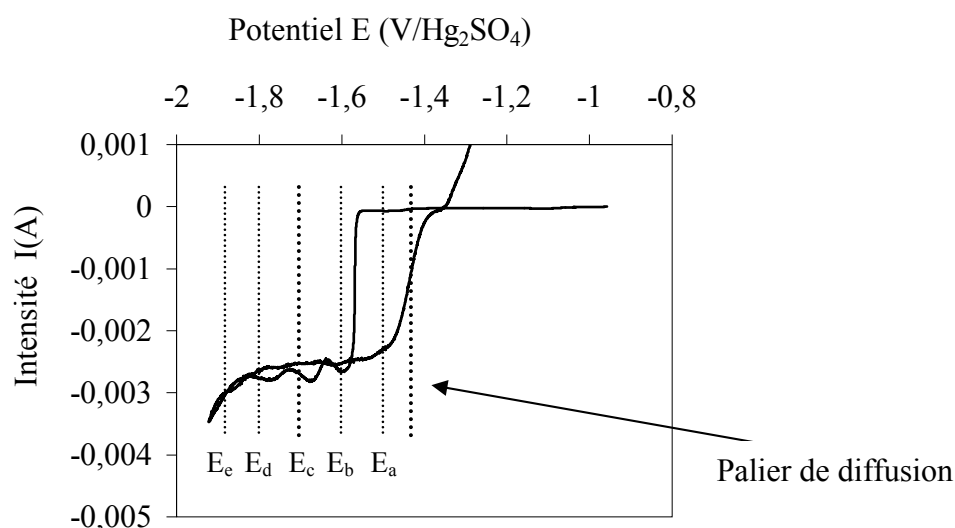


Figure III-8. Courbe I-V avec la position des potentiels

Afin de limiter le nombre de facteurs qui interviennent lors de l'exploitation de lois de courants, nous retiendrons donc pour la réalisation de nos dépôts ultérieurs une polarisation de -1700 mV, son rendement faradique étant en effet plus satisfaisant que pour les deux autres polarisations (-1500 et -1600 mV).

III.3.3 Synthèse en mode intensiostatique

Par l'imposition d'une densité de courant constante de 0,9 A/dm² correspondant à 2/3 de la valeur de la densité du palier de diffusion, les dépôts obtenus sont homogènes, adhérents et lisses. Pour une telle densité de courant, un potentiel de -1460 mV a été mesuré. Ce potentiel correspond à un régime mixte contrôlé à la fois par le transfert de charge et la diffusion. D'autres densités de courant ont été envisagées toutefois elles ne permettent l'obtention de dépôts satisfaisants.

III.3.4 Caractérisation de couches minces en milieu tartrate

Pour les deux modes précédemment évoqués, une série d'échantillons a été réalisée à l'aide du bain HT A. Deux températures (25 et 40 °C) ainsi que deux épaisseurs de dépôt (10 et 25 μm) ont été envisagées pour ces synthèses. Les images réalisées en microscopie électronique à balayage présentent les différentes morphologies de croissance selon les conditions de synthèse (figures III-9, 10 et 11).

Les dépôts réalisés en mode potentiostatique à 25 °C (figures III-9a et 9b), sont marqués par une évolution de la morphologie de surface avec l'épaisseur du dépôt. Pour une épaisseur de 10 μm , le dépôt est caractérisé par une surface constituée de cristaux pyramidaux à 4 facettes (figure III-9a). Cette forme pyramidale est probablement liée à une croissance texturée du dépôt d'antimoine. En effet, un dépôt texturé de cuivre selon la direction $\langle 111 \rangle$ (cas de notre substrat) ayant une morphologie pyramidale a été rapporté dans la littérature⁷. L'accroissement de l'épaisseur du dépôt favorise le développement de cristaux nodulaires. La taille de ces cristaux pour une épaisseur du dépôt de 25 μm , est approximativement de 3 μm (figure III-9b).

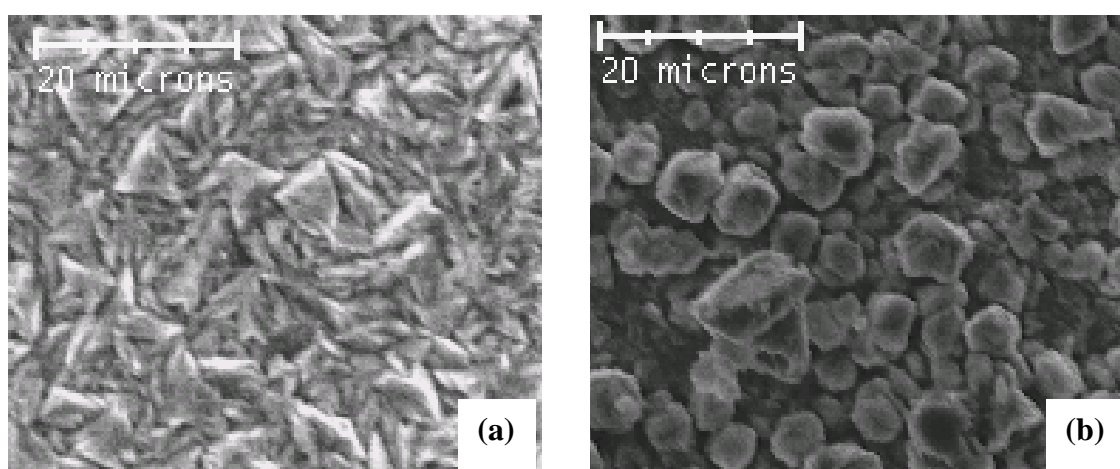


Figure III-9. Couches minces réalisées à 25 °C en bain HT A (-1700 mV)

(a) Epaisseur du dépôt 10 μm , (b) Epaisseur du dépôt 25 μm .

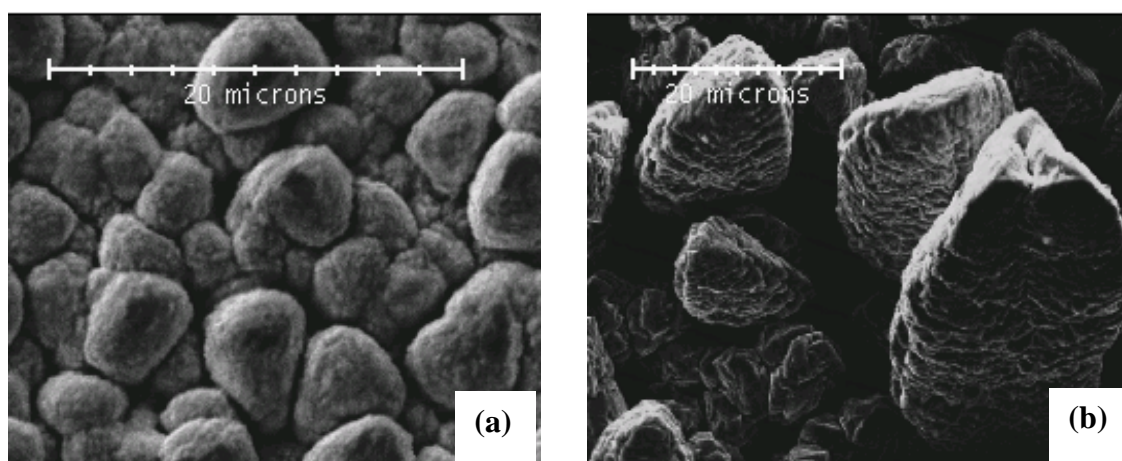


Figure III-10. Couches minces réalisées à 40 °C en bain HT A (-1700 mV)

(a) Epaisseur du dépôt 10 μm , (b) Epaisseur du dépôt 25 μm .

La figure III-10 présente la morphologie des synthèses potentiostatiques effectuées à 40 °C pour des épaisseurs de dépôts de 10 μm (figure III-10a) et 25 μm (figure III-10b). Notons que la taille moyenne des cristaux réalisés à 40 °C est plus grande que celle obtenue à 25 °C.

La figure III-11 montre la morphologie des dépôts réalisés en mode intentiostatique pour des épaisseurs de 10 μm à 25 °C (figure III-11a) et 25 μm à 40 °C (figure III-11b). L'observation de ces images MEB révèle que les dépôts réalisés en ce mode engendrent une structure compacte constituée d'aiguilles enchevêtrées. Notons que l'augmentation de la température de synthèse et des temps d'électrolyses affectent peu les caractéristiques de cette morphologie.

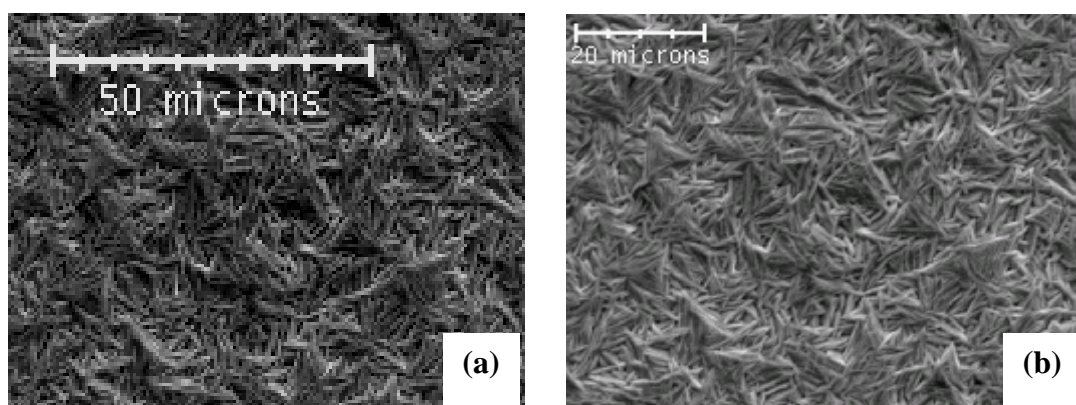


Figure III-11. Dépôt réalisé en mode intentiostatique.

(a) T = 25 °C, épaisseur = 10 μm . b) T = 40 °C, épaisseur = 25 μm .

La figure III-12 montre le spectre EDXS d'un dépôt de couche mince d'antimoine de 5 μm d'épaisseur réalisé sous une polarisation de -1700 mV à 25 °C. Cette analyse a été effectuée au MEB (505-Philips) sous une tension de 28 kV et avec une intensité de courant primaire de 5 nA. Par cette analyse, nous avons pu vérifier que le dépôt est grosso modo exempt d'oxygène et de carbone, ce qui prouve qu'il y a peu ou pas d'oxyde au niveau du dépôt. La présence de cuivre est quant à elle liée au substrat.

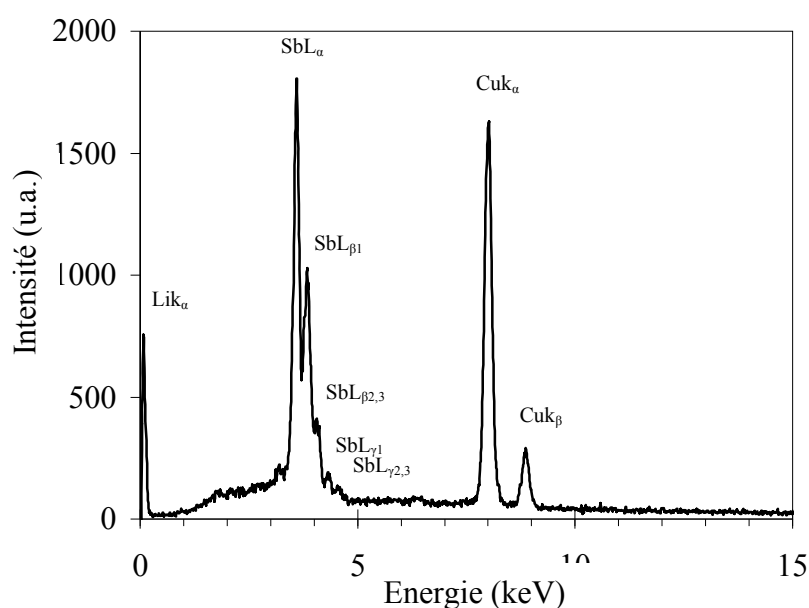


Figure III-12. Spectre EDX d'une couche mince d'antimoine de 5 μm réalisé en milieu tartrate (-1700 mV, T = 25 °C).

III.3.5 Conclusion

Par une étude électrochimique, nous avons défini des électrolytes pour la préparation d'électrodéposition de couches minces d'antimoine. Pour le milieu tartrate HT A retenu, les rendements faradiques déterminés sont supérieurs à 70 %. Après avoir établi un protocole de prédéposition, nous avons optimisé, en contrôlant le potentiel d'électrode, la densité de courant et la température de synthèse des dépôts homogènes, purs et adhérents. Les conditions expérimentales (-1700 mV/ Hg_2SO_4 et 25/40 °C) permettant l'obtention de films constitués de cristaux de taille importante seront transposées prioritairement pour l'électrodéposition de nanofils d'antimoine.

III.4 Bibliographie

- [1] A.J. Bard, *"Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements"*, **IV**, Marcel Dekker, New York and Basel (1975).
- [2] G. Jander, H.J. Hartmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **339** (1965) p239.
- [3] M. Pourbaix, *"Atlas d'équilibres électrochimiques"*, Gauthier-Villard, Paris (1963) p524.
- [4] J.W. Dini, *Plating & Surface finishing*, **75** (1988) p11.
- [5] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *"Electrochimie. Principes, Méthodes et Applications"*, Masson, Paris (1983).
- [6] F.G. Cottrell, *Z. Phys. Chem.*, **42** (1902) p385.
- [7] E. Chassaing, R. Wiart, *Electrochimica Acta*, **29** (1984) p649.

CHAPITRE IV

Synthèse électrochimique de nanofils d'antimoine

IV.1 Introduction.....	60
IV.2 Membranes nanoporeuses de polycarbonate	61
IV.2.1 Généralités	61
IV.2.2 Comparaison des caractéristiques nominales et expérimentales.....	62
IV.2.3 Métallisation	65
IV.3 Description du protocole d'électrodéposition de nanofils.....	65
IV.4 Synthèse en mode potentiostatique.....	66
IV.4.1 Généralités	66
IV.4.2 Voltampérométrie cyclique	68
IV.4.3 Détermination de la résistance de solution.....	72
IV.4.4 Résultats de synthèse	73
IV.5 Analyse des comportements électrochimiques	78
IV.5.1 Problématique.....	78
IV.5.2 Cas des membranes M 30 et M 400	82
IV.6 Bibliographie.....	91

IV.1 Introduction

Pour l'élaboration électrochimique de nanofils, des membranes à pores calibrés de tailles nanométriques œuvrent comme matrice pour électrodéposer le matériau désiré. Ce concept fut introduit pour la première fois en 1970 par Possin¹. En 1984, Willams *et al.*² l'optimisèrent pour réaliser des nanofils d'argent d'une dizaine de nanomètres de diamètre. Une dizaine d'années plus tard, cette technique est devenue un outil majeur pour la réalisation de nanofils.

Des nanofils de bismuth électrodéposés permettent d'atteindre des amplitudes de magnétorésistance de 300 % à basses températures et de 70 % à température ambiante³. Les nanofils de métaux de transition tels que le cobalt, le nickel et le fer, présentent également des propriétés magnétiques intéressantes.^{4,5} En 1996, Meier *et al.*⁶ ont montré que le champ coercitif de nanofils de nickel varie en fonction de leurs diamètres. Pour de même nanofils, Almawlawi *et al.*⁷ ont découvert que le champ coercitif est proportionnel au rapport de la longueur sur le diamètre. Des synthèses électrochimiques avec combinaison de différents éléments furent aussi élaborées, elles donnèrent alors place à des systèmes dits multicouches. De tels empilements correspondent à une alternance nanométrique d'éléments purs ou d'alliages. Selon cette voie, les systèmes magnétorésistifs suivants ont été synthétisés : Co/Cu⁸, Ni/Cu⁹, FeNi/Cu¹⁰, ou bien encore CoNiCu/Cu¹¹.

Tous ces résultats sont encourageants et illustrent les potentialités de l'électrochimie pour élaborer une large gamme de matériaux. La richesse de cette méthode et son moindre coût nous ont amené à la retenir pour la réalisation de nanofils d'antimoine.

Ce chapitre consacré à la synthèse électrochimique de nanofils d'antimoine comporte trois parties distinctes :

- En premier lieu, nous présenterons succinctement, les différentes membranes hôtes utilisées lors des synthèses de nanofils d'antimoine. Certaines de leurs caractéristiques seront précisées ainsi que leurs mises en forme préalable à leurs exploitations ;
- Ensuite, nous déterminerons les conditions d'électrodéposition pour le milieu tartrate retenu ;
- Enfin, après quelques rappels bibliographiques introduisant des problèmes de diffusion électrochimique, nous développerons une analyse des différents comportements diffusionnels rencontrés lors des synthèses.

IV.2 Membranes nanoporeuses de polycarbonate

IV.2.1 Généralités

La méthode d'électrodéposition dite "Template" (patron en anglais), que nous avons choisi pour la réalisation de nanofils d'antimoine, consiste à déposer le matériau dans un réseau d'orifices nanométriques d'un support poreux. Le matériau d'accueil pour nos études est une membrane de polycarbonate dont l'utilisation originelle est la filtration. Il présente schématiquement des pores calibrés de forme cylindrique perpendiculaires à la surface du film polymère (figure IV-1).

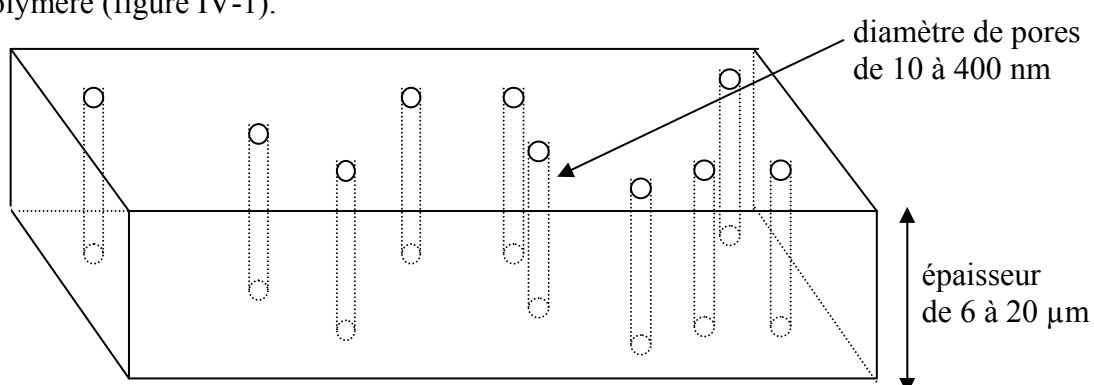


Figure IV-1. Représentation schématique d'une membrane nanoporeuse.

Les membranes de diamètre nominal variant de 30 à 400 nm proviennent de la société WHATMAN (Louvain-La-Neuve, Belgique). Nous disposons également de membranes de diamètre plus petit ($\Phi_{\text{nominal}} = 10 \text{ nm}$) achetées auprès de la société américaine PORETICS (Livermore, USA).

La technique de réalisation de ces membranes est exposée dans les fiches techniques millipore¹² et également par Ferain *et al.*^{13,14}. Brièvement, le principe de fabrication de ces nanopores consiste en une attaque d'un film d'épaisseur micrométrique par un faisceau d'ions lourds de hautes énergies accélérés par un cyclotron. Des fractures sont ainsi engendrées à la surface du film polymère. Ce dernier est alors immergé dans un bain de soude pour attaquer les différents impacts. Le nombre de fractures, le temps d'immersion et l'épaisseur du film de polycarbonate sont autant de paramètres permettant de modifier les densités et diamètres des orifices générés. Les caractéristiques nominales des membranes utilisées pour nos synthèses sont présentées dans le tableau IV-1.

Abréviation	Densité nominale (pores·cm ⁻²)	Epaisseur nominale (μm)	Diamètre nominal (nm)
M 400	2·10 ⁶	20	400
M 90	1·10 ⁹	16	90
M 60	2·10 ⁹	16	60
M 30	2·10 ⁹	16	30
M 10	6·10 ⁸	6	10

Tableau IV-1. Caractéristiques nominales des membranes nanoporeuses de polycarbonate.

Les membranes de polycarbonate sont hydrophiles et ne résistent pas aux produits hydrocarbonés et halogénés tel le chloroforme. Cette incompatibilité chimique sera mise à profit pour dissoudre les membranes après l'électrodéposition. Les nanofils ainsi extraits d'une membrane pourront être étudiés lors de différentes caractérisations (observations par microscopie électronique à balayage et en transmission, analyses des propriétés physiques, etc.).

IV.2.2 Comparaison des caractéristiques nominales et expérimentales

Le diamètre des pores des membranes et leurs densités sont des paramètres expérimentaux cruciaux. Leurs connaissances permettent de déterminer la vitesse et la densité de courant d'un processus d'électrolyse. De même, la portion de pores remplie (taux de remplissage) et la longueur des nanofils pourront être déterminées.

Etant donné que l'utilisation originelle de nos membranes a été destinée à la microfiltration, nous avons donc procédé en premier lieu à la vérification expérimentale des dimensions des pores et de leurs densités, paramètres essentiels de l'étude des nanofils. L'analyse statistique issue des observations MEB a été effectuée sur une cinquantaine de champs retenus aléatoirement à la surface de membranes M 400. Cette étude nous fournit les écarts-types suivants :

$$\sigma_{\text{diamètre}} = 26 \text{ nm} \quad \text{et} \quad \sigma_{\text{densité}} = 0,27 \cdot 10^6 \text{ pores/cm}^2$$

Le tableau IV-2 présente les résultats pour les membranes de type M 400.

Paramètres étudiés	Données nominales	Données expérimentales moyennes	Ecart (%)
Diamètre de pores (nm)	400	468 ± 26	17
Densité (pores·cm ⁻²)	$2 \cdot 10^6$	$(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^6$	15

Tableau IV-2. Comparaison des caractéristiques expérimentales et nominales des membranes M 400.

Selon ce tableau, les dimensions indiquées par le fabricant ne concordent pas strictement avec celles mesurées. D'autres équipes ont également constaté par observations MEB de tels écarts^{15,15,16,17}. Toutefois, il demeure un obstacle à l'exactitude de ces mesures de diamètres effectuées par MEB. En effet, pour parvenir à cette caractérisation, nous avons procédé à une évaporation d'or d'une épaisseur d'environ 10 nm, mais il se peut que ce dépôt obstrue partiellement la périphérie des pores.

Le tableau IV-3 résume les caractéristiques des membranes servant à l'électrodéposition de nos nanofils d'antimoine. Tout d'abord, les diamètres et densités de pores ainsi que les épaisseurs des membranes sont précisés et ce de manière expérimentale et nominale. Les diamètres expérimentaux moyens des membranes M 10, M 30, M 60 et M 90 ont été déterminés via des observations par microscope électronique en transmission de nanofils élaborés et extraits des membranes. Il s'agit donc d'une mesure indirecte (*cf.* chapitre V). Sont également déterminées : la surface dite "active", surface des pores offerte à l'électrolyte et la fraction dite "bloquante", surface de polymère en contact avec l'électrolyte par unité de surface de membrane. Pour la détermination de ces deux grandeurs, nous retenons prioritairement les caractéristiques expérimentales.

La distance moyenne centre à centre, entre pores premiers voisins a été calculée par l'équation suivante¹⁸ :

$$d = \frac{\phi_p}{\sqrt{(1 - \theta)}} \quad (IV-1)$$

où ϕ_p correspond au diamètre moyen des pores et θ à la fraction bloquante.

Nous avons aussi précisé la charge coulométrique théorique qu'il se doit de passer au travers de la cellule afin d'achever une synthèse où tous les pores de la membrane seraient remplis. Ce calcul présenté pour les cinq types de membranes, correspond à la synthèse de nanofils d'antimoine effectuée à partir de l'électrolyte HT A sous un polarisation de -1700 mV. Des difficultés techniques ne nous permettent pas la détermination du rendement faradique associé à ce potentiel pour ce type de synthèse. Ainsi, avons nous retenu un rendement de 79 %, valeur déterminée lors de synthèses de couches minces d'antimoine pour ce même électrolyte et une similaire polarisation (*cf.* page 48).

Membrane		M 400	M 90	M 60	M 30	M 10
Diamètre des pores (nm)	nominal	400	90	60	30	10
	expérimental	468	122	74	48	27
Densité (pores·cm ⁻²)	nominale	2·10 ⁺⁶	1·10 ⁺⁹	2·10 ⁺⁹	2·10 ⁺⁹	1·10 ⁺⁸
	expérimentale	2,30·10 ⁺⁶	-	-	2,30·10 ⁺⁹	-
Epaisseur membrane (µm)	nominale	20	16	16	16	6
	expérimentale	19,3	-	-	16,5	-
Surface exposée "active" (cm ²)		8,8·10 ⁻⁴	2,3·10 ⁻²	1,7·10 ⁻²	8,2·10 ⁻³	6,7·10 ⁻⁴
Fraction bloquante θ		0,996	0,883	0,914	0,964	0,997
Distance centre à centre : d (µm)		7,0	0,36	0,25	0,24	0,46
Charge à passer : Q _{Théorique} (mC)		33,7	730,4	537,6	268,2	8,1

Tableau IV-3. Caractéristiques des membranes nanoporeuses.

IV.2.3 Métallisation

Afin de réaliser des dépôts de nanofils dans les membranes, il est nécessaire de rendre conducteur le fond des pores. Pour cela, la métallisation d'une face de la membrane a été effectuée en déposant une fine couche d'or soit par évaporation sous vide, soit par pulvérisation cathodique.

Pour l'évaporation sous vide, l'or massif est porté à l'état de fusion par effet Joule dans une enceinte soumise à un vide secondaire de 10^{-6} mbar. A une vitesse de $0,1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, nous avons alors déposé une épaisseur d'environ 40 nm afin de couvrir la surface inférieure de la membrane. Dans le cas d'une métallisation par pulvérisation cathodique, une pression d'argon de 0,06 mbar et un courant de 40 mA ont été retenus. Bien que certaines études¹⁹ se prévalent du fait qu'il faille déposer une épaisseur de couche métallisante trois fois supérieure à la taille des pores, nous avons constaté qu'une épaisseur de 40 nm s'avérait suffisante pour chaque type de membranes. Cette épaisseur unique garantit en effet l'obtention d'un film d'or continu et non poreux.

IV.3 Description du protocole d'électrodéposition de nanofils

La membrane métallisée est insérée dans l'électrode de travail présentée en figure IV-2, sa face vierge de dépôt d'or étant orientée vers l'extérieur. Nous disposons ensuite une pastille de cuivre contre la surface dorée et serrons l'ensemble au moyen d'un écrou d'innox. Cet écrou en contact avec son pas de vis hôte, solidaire d'un fil électrique permet alors la connexion aux bornes d'un potentiostat-galvanostat. Cet ensemble est alors immergé dans une cellule thermostatée contenant notre électrolyte, lequel est soumis à un barbotage d'azote durant 15 minutes.

De part ce dispositif expérimental, la surface de contact entre la membrane et l'électrolyte est de $0,196 \text{ cm}^2$. Toutefois, celle-ci ne correspond pas à la surface dite active où s'effectue la synthèse des nanofils. En effet, comme nous l'avons explicité auparavant, cette surface active est fonction de la densité et du diamètre de pores d'une membrane donnée.

L'ensemble de nos synthèses a été effectué à une température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sans agitation hydrodynamique particulière.

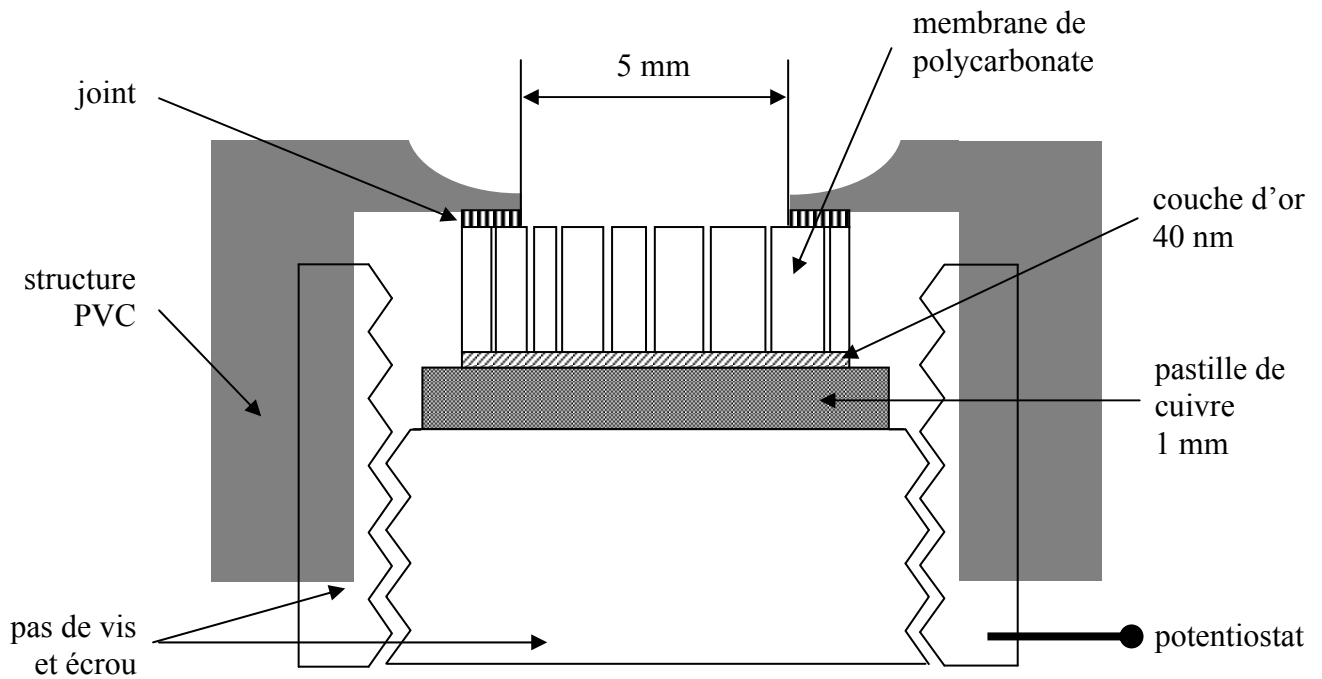


Figure IV-2. Dispositif expérimental pour la synthèse de nanofils.

IV.4 Synthèse en mode potentiostatique

IV.4.1 Généralités

Comme pour les dépôts plans, différents modes de synthèses électrochimiques sont envisageables : modes intentiostatique et potentiostatique en configuration continue ou pulsée. De manière courante, le mode potentiostatique est le plus usité pour la synthèse de nanofils. En effet, il permet un contrôle relativement aisé des différentes étapes de l'élaboration et de s'assurer de la nature de la réaction prenant place à l'électrode de travail. Le suivi chronoampérométrique de cette méthode potentiostatique donne accès rapidement au temps nécessaire pour achever la synthèse. La courbe schématique présentée par la figure IV-3 illustre en première approche l'évolution classique du courant en fonction du temps d'électrolyse lors de l'application d'un potentiel pour lequel s'effectue un dépôt.

A compter du temps zéro de l'imposition d'un potentiel adéquat, le courant cathodique I diminue jusqu'à atteindre une valeur constante synonyme d'un régime stationnaire (ou pseudo-stationnaire). Cette valeur, que nous dénommerons I_{palier} , correspond à la formation du dépôt à l'intérieur des pores. Cette phase de croissance unidimensionnelle perdure jusqu'au

moment t_{sortie} où le dépôt émerge des pores. Le dépôt se développe alors dans un espace tridimensionnel et sur une surface de base plus grande. Cette augmentation de surface cathodique, liée à un accroissement de l'intensité de courant, permet d'accéder au temps nécessaire d'imposition du potentiel pour remplir les pores de la membrane.

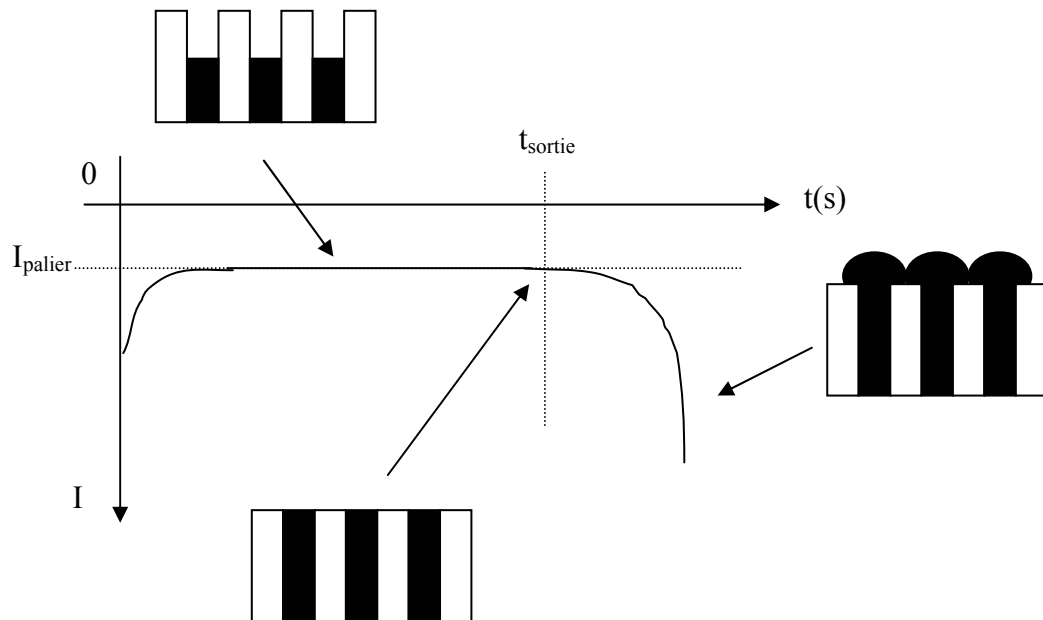


Figure IV-3. Représentation schématique d'une courbe $I(t)$ lors de l'imposition d'un potentiel de décharge cathodique.

L'intégration suivante permet de déterminer le nombre de coulombs Q_{Exp} nécessaire au remplissage des pores :

$$Q_{Exp} = \int_0^{t_{Sortie}} I dt \quad (IV-2)$$

La valeur Q_{Exp} ainsi déterminée permet de calculer le taux K de remplissage des pores :

$$K = \frac{Q_{Expérimentale}}{Q_{théorique}} \times 100 \quad (IV-3)$$

Un rendement inférieur à 100 % est synonyme pour nos définitions introduites à un déficit de synthèse au niveau du nombre de pores remplis. Cette considération s'appuie sur l'hypothèse que l'électrodéposition s'effectue de manière constante dans chaque pore, c'est-à-dire qu'il n'existe pas de différentiel de vitesse de croissance pour une même membrane dans l'ensemble des pores.

La densité du courant de palier J traversant la membrane, fonction de K s'écrit :

$$J = \frac{I_{\text{palier}}}{KS(1-\theta)} \quad (\text{IV-4})$$

où S désigne la surface de contact entre la membrane et l'électrolyte ($= 0,196 \text{ cm}^2$) et $(1-\theta)$ représente la surface des pores pour une unité de surface de membrane.

IV.4.2 Voltampérométrie cyclique

IV.4.2.1 Cas des membranes M 30 et M 400

La figure IV-4 présente une courbe $I = f(E)$ effectuée en voltampérométrie cyclique avec une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et sans correction de chute ohmique. Elle a été enregistrée à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pour une membrane de type M 400 en milieu HT A. Les courbes de même type réalisées pour des membranes M 30 aboutissent à des formes identiques, seules diffèrent les intensités de courant mises en jeu.

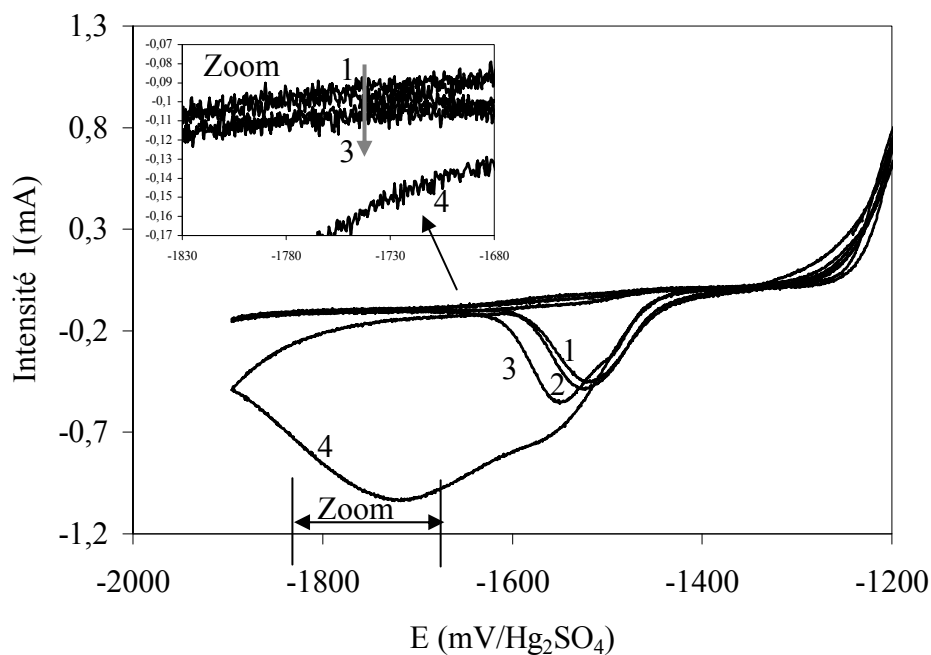


Figure IV-4. Voltampérométrie cyclique réalisée dans les membranes M 400.

Grâce à ce suivi voltampérométrique, nous avons déterminé le domaine de potentiel (-1900 à $-1600 \text{ mV}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) où le courant est constant. Pour ces membranes M 400, nous remarquons que la largeur et le positionnement du palier de courant sont identiques à ceux

déterminés lors des synthèses sur substrat plan. Nous observons aussi que la sortie des nanofils de la partie supérieure de la membrane est extrêmement localisée dans le temps. En effet, lors du quatrième balayage cathodique une brusque augmentation de l'intensité de courant illustre le passage d'une synthèse circonscrite à l'intérieur des pores vers une croissance tridimensionnelle du dépôt.

IV.4.2.2 Cas des membranes M 90 et M 60

Pour les membranes M 90 et M 60, la figure IV-5 présente une série de courbes réalisées par voltampérométrie cyclique en milieu HT A à une température de 25 °C. Pareillement au paragraphe précédent, ces courbes ont été enregistrées avec une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et sans correction de chute ohmique. Pour ces deux courbes voltampérométriques, nous remarquons que les intensités de courant du palier de diffusion sont modifiées au cours du remplissage des pores a contrario de celles rencontrées pour les membranes de types M 30 et M 400.

Par ailleurs, il n'est observé pour ces deux courbes de brusque augmentation de l'intensité de courant liée au développement tridimensionnel du dépôt. L'augmentation du courant se déroule ici graduellement et ceci jusqu'à l'émergence du dépôt. Néanmoins pour les membranes M 60, une plus ample augmentation du courant est détectable lors de l'émergence, même si celle-ci demeure moins intense que pour les membranes de types M 30 et M 400.

Ces comportements différents seront éclaircis ultérieurement à l'aide d'analyses relatives aux phénomènes de diffusion. Notons néanmoins que la gamme de potentiels sur laquelle s'étend I_{palier} demeure identique à celle déterminée auparavant malgré les distorsions et décalages du palier de courant.

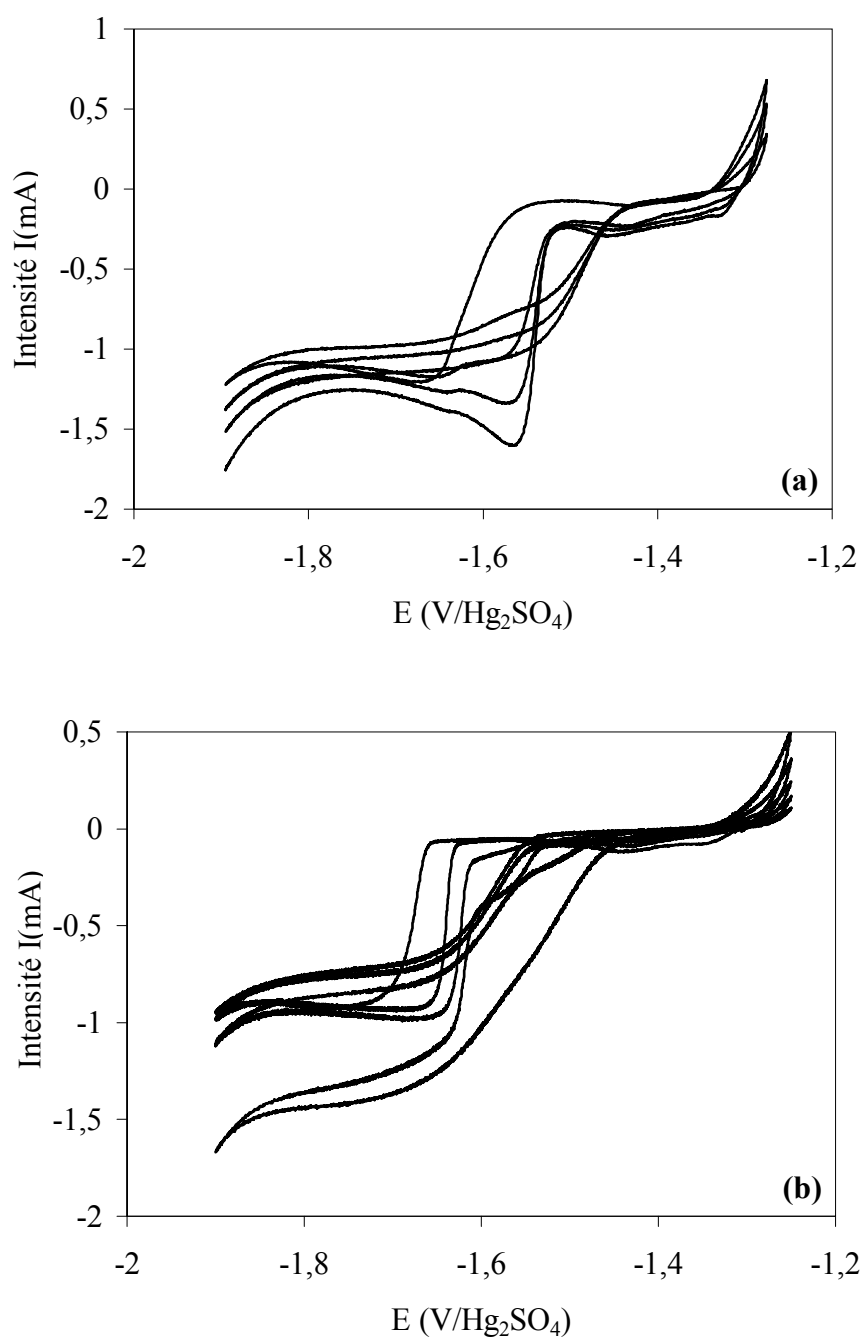


Figure IV-5. Voltampérométrie cyclique réalisée pour les membranes M 90 (a) et M 60 (b).

IV.4.2.3 Détermination des densités de courant

Le tableau IV-4 suivant présente les densités de courant J atteintes sur le palier de diffusion lors des études voltampérométriques effectuées avec les différentes membranes. Les densités de courant ont été déterminées selon l'équation IV-4 en considérant des taux de remplissage de 95, 57, 44 et 30 % pour les membranes M 400, M 90, M 60, M 30, respectivement (*cf.* IV.4.4 pour la détermination de ces taux).

Type de membrane	J_{palier} (A/dm ²)
M 400	13,7
M 90	9,2*
M 60	10,7*
M 30	14,2
Rappel 2D	1,3

* densités déterminées en effectuant une moyenne des différents cycles.

Tableau IV-4. Valeurs de densités de courant des paliers de diffusion pour le milieu HT A, lors d'analyses effectuées par voltampérométrie cyclique.

Pour le milieu HT A et à la température de 25 °C, les positions de paliers de diffusion sont toutes situées dans la même gamme de potentiels (de -1600 à -1900 mV/Hg₂SO₄) et ceci quel que soit le type de membrane. Nous constatons que les densités de courant atteintes par ces paliers varient du simple au double en fonction du type de membrane. De même celles-ci sont 5 à 10 fois supérieures à la densité de courant de palier des synthèses bidimensionnelles menées avec ce même milieu (pour rappel 1,35 A/dm², *cf.* page 51). En effet, lors de la réduction de l'antimoine dans les pores, l'apport de matière est certes toujours gouverné par la diffusion naturelle de l'espèce mais également par un jeu complexe de mouvements hydrodynamiques liés à la libération des ligands. De plus, la croissance des nanofils doit probablement fortement complexifier le mouvement de l'électrolyte à l'intérieur des pores. Afin d'éliminer, réduire et évaluer ces phénomènes, il serait intéressant de travailler avec un milieu non-complexant tout en contrôlant la vitesse de déposition.

IV.4.3 Détermination de la résistance de solution

Afin d'appréhender d'éventuels phénomènes de chute ohmique liés à la présence de la membrane, nous avons mesuré la valeur de résistance de solution R_s lors du développement du dépôt dans une membrane. La figure IV-6 montre un exemple de mesure de R_s pour une membrane M 400. Cette mesure a été réalisée en voltampérométrie linéaire à balayage lent ($800 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$), de telle façon que la gamme de potentiels cathodiques rencontrée soit circonscrite à celle du palier de diffusion. Notre appareillage permettant de mesurer la résistance de solution à chaque incrément de potentiel, il a donc été possible de collecter la valeur de résistance au cours du développement du dépôt.

Une fois R_s déterminée, nous pouvons calculer la surtension η définie précédemment (cf. page 15) :

$$\eta = E_{\text{appl}} - E_{\text{eq}} - IR_s \quad (\text{IV-5})$$

Il est à noter que la résistance de solution déterminée lors de notre synthèse sur un substrat plan est de 6Ω (pour une intensité du palier de diffusion de $2,65 \text{ mA}$), soit une chute ohmique de $15,90 \text{ mV}$. Par contre, la résistance de solution en présence de la membrane est de 13Ω (pour un courant de $150 \mu\text{A}$), soit une chute ohmique de $1,95 \text{ mV}$. La correction de chute ohmique est alors négligeable pour l'électrodéposition de nanofils d'antimoine avec ce milieu HT A pour nos membranes usités.

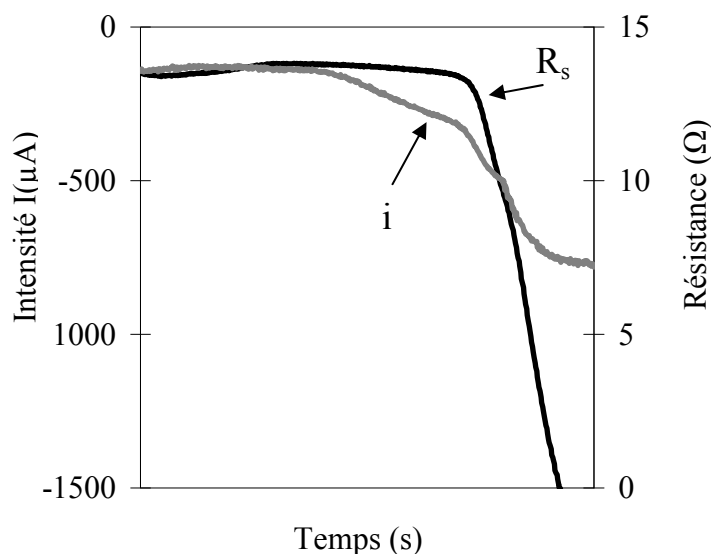


Figure IV-6. Mesure de résistance de solution (M 400, milieu HT A, 25 °C).

IV.4.4 Résultats de synthèse

Rappelons qu'en mode potentiostatique continu la commodité avec laquelle il est possible de déterminer l'instant d'émergence du dépôt fait qu'il s'agit du mode de polarisation le plus utilisé pour effectuer des synthèses de nanofils. Nos synthèses de nanofils d'antimoine ont été ainsi réalisées en appliquant une polarisation de $-1700 \text{ mV/Hg}_2\text{SO}_4$. Le milieu HT A et une température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ont été retenus pour ces expériences.

IV.4.4.1 Temps d'imprégnation des membranes

Après avoir introduit la membrane dans l'électrode de travail, nous l'immergeons dans l'électrolyte avant de réaliser une synthèse. Néanmoins, nous nous sommes rendus compte que l'imprégnation des membranes par l'électrolyte était confrontée à des problèmes de mouillabilité des pores affectant par la suite le taux de remplissage de celles-ci. Un exemple est donné ci-dessous pour les membranes de type M 30 (tableau IV-5). Y sont indiquées les valeurs stationnaires I_{moyen} atteintes par le courant de palier, ainsi que la charge Q_{moyenne} passée au travers de la cellule avant l'émergence du dépôt hors de la membrane. Pour chacun des temps d'imprégnation ces valeurs correspondent à des moyennes réalisées après avoir mis en œuvre dix expériences. Rappelons aussi que pour ce type de membranes un taux de remplissage de 100 % correspond à une charge de $268,2 \text{ mC}$ (cf. tableau IV-3).

Temps d'imprégnation	I_{moyen} (μA)	Q_{moyenne} (mC)	Taux de remplissage (%)
20 s	269	39,7	14,8
60 s	298	44,0	16,4
300 s	372	79,4	29,6

Tableau IV-5. Taux de remplissage des pores en fonction du temps d'imprégnation (M 30, Milieu HT A, $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Ainsi, pour les membranes M 30, nous remarquons qu'une faible proportion de pores est remplie pour un temps d'imprégnation de 5 minutes. Le taux de remplissage de 29,6 % est la limite supérieure que nous pouvons atteindre. En effet, des temps plus conséquents

d'imprégnation (10 et 30 min) aboutissent à des valeurs identiques de courant limite et de taux de remplissage.

Lors de la mesure du potentiel libre effectuée durant l'imprégnation (figure IV-7), nous observons que celui-ci atteint une valeur stationnaire de $-1400 \text{ mV}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ après 200 secondes. Cet état stable du potentiel libre correspond certainement à un état de mouillabilité limite de notre système. Ainsi, toutes nos synthèses ont été effectuées après un temps préalable d'imprégnation minimum de 240 secondes. Cette étape préliminaire est cruciale en vue d'une bonne reproductibilité. Elle permet une croissance homogène du dépôt sur l'ensemble de la surface de la membrane. Si cette étape est omise ou réduite, la croissance se développe initialement dans les premiers pores mouillés, puis ultérieurement dans les autres. Ceci se traduit alors par une augmentation d'intensité de courant liée à une augmentation de la surface cathodique.

Pour les membranes M 400, M 90, M 60 un temps d'imprégnation optimal de 240 secondes a été également déterminé. Il amène à considérer respectivement des taux de remplissage de 95, 57 et 44 %. La détermination de ces taux repose sur l'hypothèse d'un rendement faradique de 79 %, valeur déterminée lors de la synthèse sur une électrode macroscopique. Cette valeur n'est certainement pas si aisément transposable à l'environnement de nos membranes. Toutefois, l'analogie semble vraisemblable au regard du taux de remplissage déterminé pour les membranes M 400.

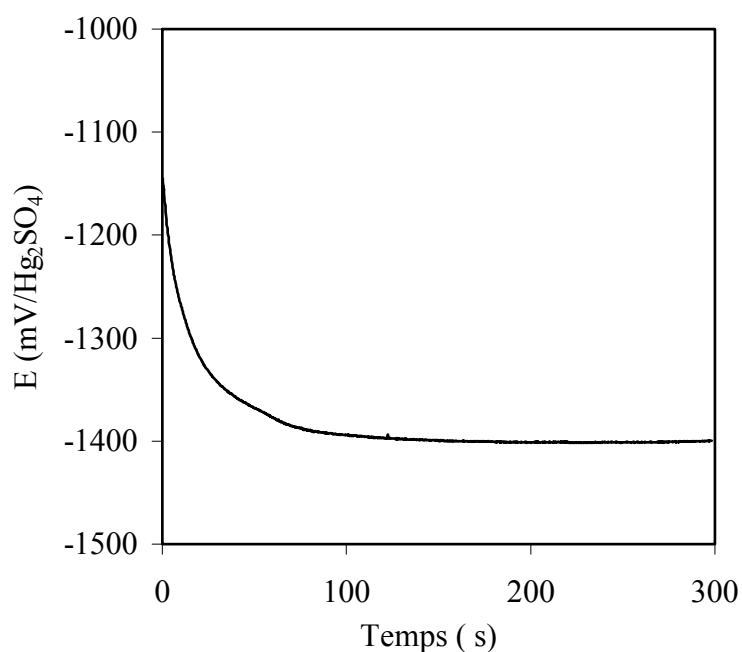


Figure IV-7. Mesure du potentiel libre pendant l'imprégnation.

IV.4.4.2 Synthèse de nanofils d'antimoine M 400

Pour les synthèses effectuées dans les membranes M 400, nous remarquons que la courbe $I(t)$ (figure IV-8) correspond au comportement classique exprimé auparavant (*cf.* page 67). Un taux de remplissage de 95 % a été établi. Ce taux conséquent est probablement lié à une connaissance précise de la taille et de la densité des pores. La taille des pores doit par ailleurs favoriser une meilleure insertion de l'électrolyte.

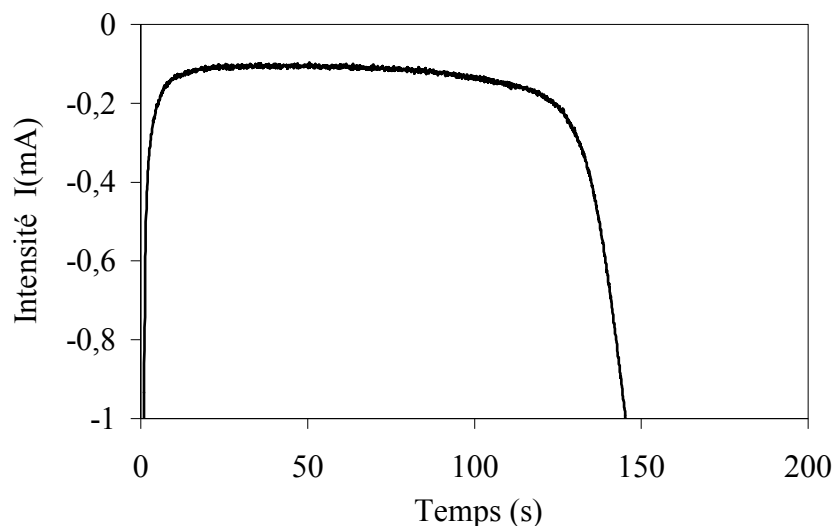


Figure IV-8. Réponse $i(t)$ à une polarisation de $-1700 \text{ mV}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, dans une membrane de type M 400.

IV.4.4.3 Synthèse de nanofils M 30

Pour les membranes de type M 30, nous obtenons dans la majorité des cas des réponses $I(t)$ similaires à celles enregistrées avec les membranes de type M 400. Cependant, ce comportement classique souffre de quelques exceptions. La figure IV-9 illustre l'une de ces réponses singulières : chute d'intensité de courant au cours de remplissage des pores. Ce phénomène sera analysé et commenté ultérieurement.

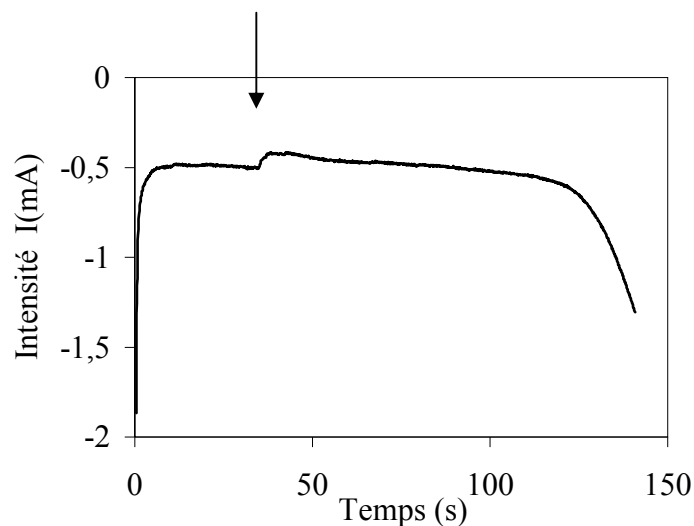


Figure IV-9. Réponse $I(t)$ particulière à une polarisation de -1700 mV/ Hg_2SO_4 , dans une membrane de type M 30.

IV.4.4.4 Synthèse de nanofils M 90 et M 60

Les réponses $I(t)$ enregistrées lors des synthèses de nanofils M 90 et M 60 sont quasiment identiques mais différent de celles observées dans le cas des membranes M 400 et M 30 (figure IV-10). Ces réponses à un échelon de potentiel -1700 mV se matérialisent par une lente diminution de la densité de courant (Zone A) puis par un soudain décrochage de celle-ci (Zone B). L'intensité de courant va alors augmenter graduellement (Zone C) jusqu'à l'émergence du dépôt (Zone D).

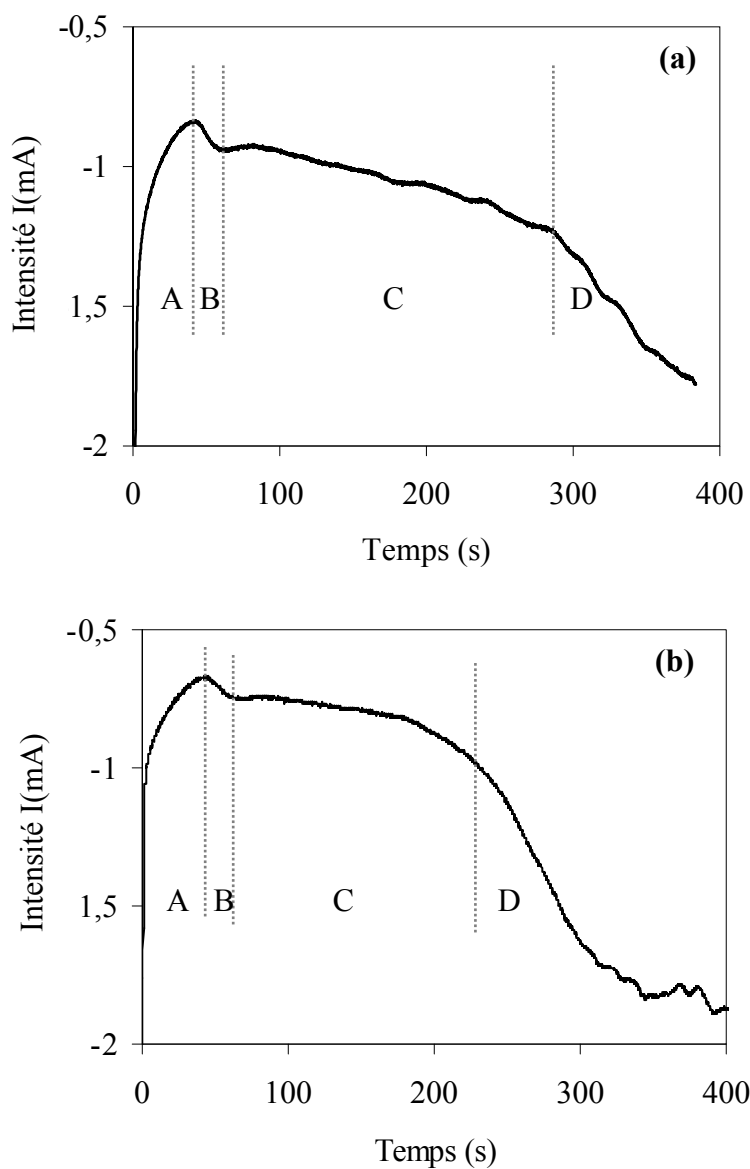


Figure IV-10. Réponses $I(t)$ à une polarisation de -1700 mV/ Hg_2SO_4 , dans les membranes de type M 90 (a) et M 60 (b).

IV.5 Analyse des comportements électrochimiques

IV.5.1 Problématique

Depuis ces dernières années, de nombreuses recherches sont effectuées autour des propriétés magnétiques et électriques de nanofils. Néanmoins, les mécanismes d'électrodéposition demeurent à l'heure actuelle sources de multiples questions. La bibliographie ne présente pas de bilan précis sur les processus de synthèse dans des membranes nanoporeuses.

Comment évolue la distorsion des équipotentielles dans de telles matrices de synthèse ? Quels sont les effets de la viscosité de la solution, qui dans les cavités nanométriques jouent certainement un rôle prépondérant ? Comment interfère cette grandeur avec la progression et la libération des ions et des ligands lors de l'insertion de l'ion métallique au réseau cristallin qui lui-même progresse ? Peut-on aussi aisément confondre et/ou comparer les valeurs de coefficients de diffusion de l'espèce électroactive, obtenues pour un même électrolyte, sur des synthèses planaires et pour des matrices nanoporeuses ?

La détermination d'un coefficient de diffusion est essentielle pour exploiter de nombreuses lois fondamentales de l'électrochimie. D'autres paramètres interviennent bien évidemment pour l'exploitation de ces lois. Néanmoins, la recherche et l'analyse des comportements électrochimiques ne peuvent s'affranchir de cette question du coefficient de diffusion.

Schonenberger *et al.*²⁰ ont effectué une comparaison des caractéristiques des courbes potentiostatique $I(t)$ obtenues durant la croissance de nanofils pour différentes membranes nanoporeuses. Ils ont déterminé expérimentalement l'existence d'une dépendance du coefficient de diffusion avec la taille des pores. Leurs "spéculation" sont les suivantes : il existe des effets de taille lorsque le milieu (l'électrolyte) est restreint dans un volume dont au moins une dimension est comparable à une longueur caractéristique de l'électrolyte. Deux longueurs sont retenues lors de leurs argumentations : la longueur de Debye-Huckel et la distance moyenne entre deux ions. D'après leurs travaux, l'adsorption d'un atome sur la paroi des pores ne peut modifier l'électrostatique de l'électrolyte puisque l'extension de la double couche est très faible (elle est exprimée via la longueur de Debye-Huckel). Par contre, cette adsorption atomique lors de la marche aléatoire de l'espèce électroactive peut altérer son coefficient s'il existe une importante force d'attraction entre l'ion (et/ou son complexe) et la

membrane. L'importance de cet effet est inversement proportionnel à la concentration ionique. Toutefois, pour ces auteurs l'origine la plus probable de la modification du coefficient de diffusion est liée à une altération de la viscosité du milieu. En effet, les conditions de bords de l'écoulement hydrodynamique du fluide contribuent à une variation du coefficient de diffusion de par la présence d'une couche limite. En toute rigueur, il faut également signaler que le développement du dépôt électrolytique (effet de piston, lié à la croissance cristalline des fils) ainsi que la nature et la libération d'éventuels ligands complexifiant d'autant les conditions hydrodynamiques de ces systèmes.

Tourillon *et al.*²¹ ont montré de manière spectaculaire l'effet des parois de membranes polycarbonate au cours de la synthèse de nanofils de cobalt et de fer. Pour leurs électrolytes usités, la synthèse se développe tout d'abord sur les parois de la membrane et permet l'obtention de nanotubes. Ceux-ci se remplissent alors si l'électrolyse est prolongée. L'hypothèse avancée pour expliciter ce phénomène correspond à l'existence d'une complexation préférentielle des cations métalliques avec les fonctions carbonates ($-\text{CO}_3^{2-}$) de la membrane polymère au détriment de leurs ligands sulfates ($-\text{SO}_4^{2-}$) initiaux.

Les travaux de Schonenberger *et al.*²¹ font référence à des variations de courant lors de la synthèse électrochimique de nanofils. Les arguments retenus par ces auteurs reprennent le schéma classique de l'évolution des réponses $I(t)$, c'est-à-dire l'existence de trois stades distincts :

1. Installation du régime permanent,
2. Etat stationnaire (lié au palier de diffusion),
3. Emergence des fils se concrétisant par une augmentation de la surface cathodique.

La présence d'autres évolutions de courant est relative selon les mêmes auteurs à des modifications de géométrie de pores (hétérogénéité de la section dans un même pore de part et d'autre de la membrane).

Schwanbeck *et al.*²² évoquent pour leur part que la principale raison des modifications des courbes chronoampérométriques est liée à une diminution spatiale de l'extension de la couche de diffusion au cours de la synthèse. La couche de diffusion demeurant confinée à l'intérieur d'un même pore, le régime diffusionnel est donc linéaire.

Amatore *et al.*²³ ont étudié des situations limites de comportements diffusionnels sur un réseau d'ultra-microélectrodes. Quatre situations limites sont déterminées selon les dimensions caractéristiques du réseau vis-à-vis de l'épaisseur de la couche de diffusion. Lors

de l'imposition d'un échelon de potentiel et pour un régime de transport de matière gouverné exclusivement par la diffusion, ces limites amènent chronologiquement aux quatre événements illustrés par la figure IV-11. Premièrement, un comportement de diffusion linéaire est observé pour chacune des microélectrodes (figure IV-11a). Lorsque l'expérience se prolonge, chaque électrode développe un régime de diffusion hémisphérique (figure IV-11b), jusqu'au moment où les couches de diffusion générées par les différentes électrodes se chevauchent. Ce phénomène est observable dans la mesure où la distance inter-électrodes est adéquate (figure IV-11c). Consécutivement à ce recouvrement, il y a reconstruction d'une couche de diffusion globale par le passage à un état intermédiaire où la réponse en courant est fonction du temps. Une fois cette reconstruction achevée, le courant est constant et proportionnel aux deux types de surfaces (conductrice et isolante), le facteur de proportionnalité étant fonction de la forme et de l'extension de cette nouvelle couche de diffusion. La forme de celle-ci dépend elle-même des caractéristiques du réseau (figure IV-11d). Notons néanmoins que ces comportements rencontrés sur un réseau de microélectrodes équipotentielles ne sont valables que si le contrôle diffusionnel gouverne seul les réponses en courant^{24,25}. Lorsque le contrôle cinétique intervient sur de tels réseaux, d'autres phénomènes apparaissent^{19,26}. L'étape de recouvrement sur des réseaux de microélectrodes a également été observée par des études en voltampérométries cycliques^{27,28}.

Par ailleurs, les densités de courant rencontrées lors de l'élaboration de nanofils interpellent les scientifiques utilisant l'électrodéposition comme méthode de synthèse. En effet, pour un même électrolyte, les courbes voltampérométriques effectuées dans des membranes nanoporeuses montrent que les densités de courant du palier de diffusion sont de 5 à 10 fois plus importantes pour rapport à celles enregistrées sur substrat plan (*cf.* tableau IV-4). De plus, nos synthèses réalisées par polarisation continue ont permis l'observation de différentes évolutions d'intensités de courant au cours du remplissage des pores, et ceci selon les membranes exploitées (*cf.* figures IV-8, 9 et 10). Ces précédentes remarques et les travaux cités ci-dessus nous ont amené à étudier le comportement électrochimique de la synthèse de nos nanofils d'antimoine. Les travaux de C. Amatore serviront plus particulièrement de base analogique de nos investigations à venir.

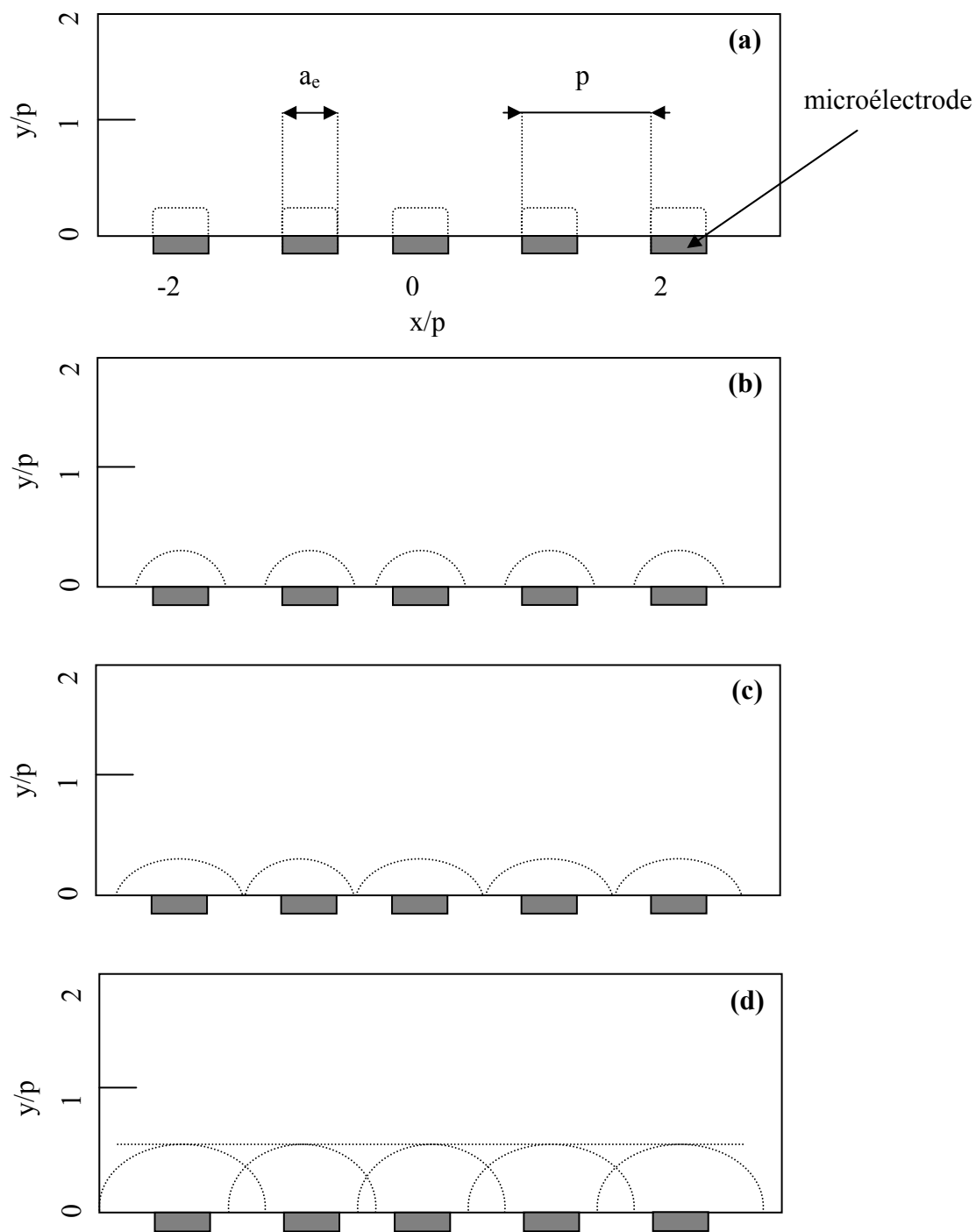


Figure IV-11. Evolution du comportement diffusionnel sur un réseau de microélectrodes.

Les lignes en pointillés correspondent à l'extension de la couche de diffusion.

a_e et p désignent respectivement l'aire de l'électrode et le pas du réseau.

IV.5.2 Cas des membranes M 400 et M 30

Pour les membranes M 400 et M 30, les expériences de synthèse menées par le biais d'une polarisation continue ont montré que l'intensité de courant évoluait de manière classique, sauf cas isolés. Nous avons par ailleurs observé lors d'essais de synthèses par potentiels pulsés que les phénomènes d'évolution du courant en cours de remplissage étaient accentués. Pour cette raison, et dans le but d'appréhender le(s) phénomène(s) justifiant les importantes densités de courant rencontrées lors de synthèses de nanofils dans des membranes, nous avons procédé à une synthèse de nanofils par polarisation pulsée.

La figure IV-12 schématise la séquence opérationnelle utilisée pour ces synthèses effectuées avec le milieu HT A à 25 °C. Le premier temps de 240 secondes à circuit ouvert a pour vocation, comme nous l'avons mentionné d'assurer une mouillabilité totale ou limite des pores. Les autres instants où le circuit est ouvert ont fonction de réhomogénéiser les concentrations des différentes espèces au sein de l'électrolyte. Pour les membranes M 400 et M 30, les échelons de potentiel fixés à -1700 mV sont appliqués respectivement durant 2,5 et 6 secondes et permettent l'électrodéposition de l'antimoine.

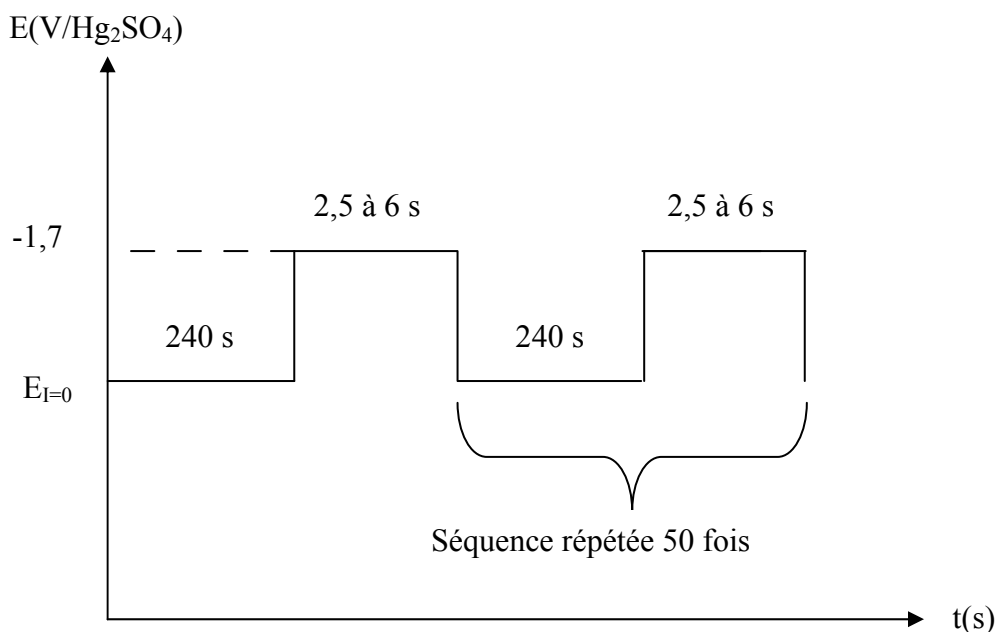


Figure IV-12. Séquence opérationnelle de la synthèse en polarisation pulsée.

IV.5.2.1 Réponses $I(t)$ à une séquence de polarisation pulsée

La figure IV-13 présente les réponses chronoampérométriques pour différents pulses avec deux types de membranes M 400 (a) et M 30 (b). Les temps de polarisation appliqués assurent qu'un régime stationnaire (ou quasi stationnaire) soit atteint. Pour chaque excitation, l'évolution du courant est liée à l'installation d'une couche de diffusion.

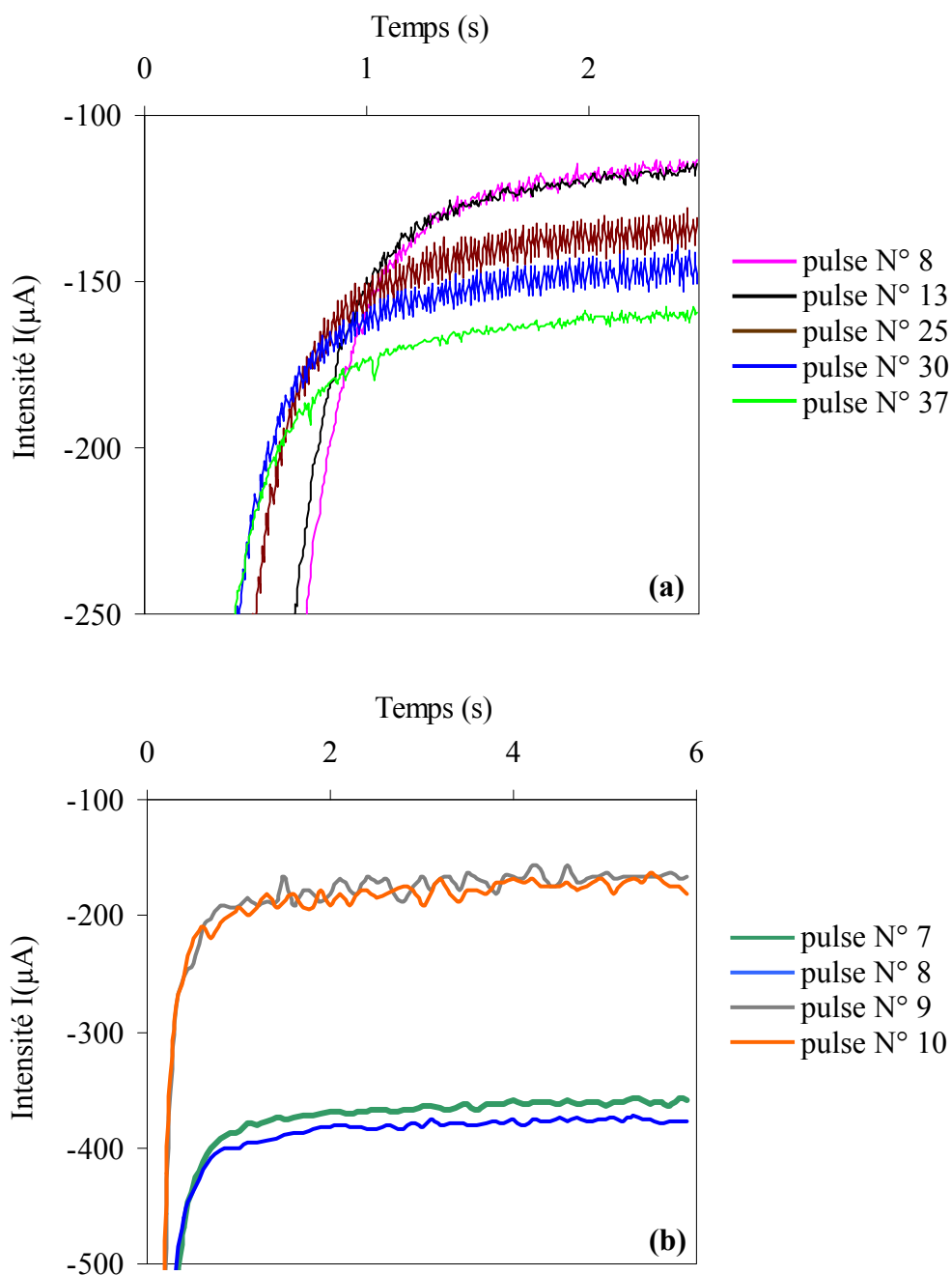


Figure IV-13. Réponses chronoampérométriques pour différents pulses : M 400 (a) et M 30 (b).

Pour les membranes M 400, le courant reste constant (-115 μA) pour les treize premières excitations avant de croître progressivement. Le fait que le courant stationnaire reste identique pour les premiers pulses est relié à une taille constante de la couche de diffusion. Pour les membranes M 30, la valeur du courant stationnaire pour les huit premiers pulses demeure constante (-370 μA), puis chute subitement de moitié.

IV.5.2.2 Différents régimes de diffusion envisageables

La figure IV-14 présente la valeur du courant stationnaire pour chaque pulse en fonction de l'épaisseur du dépôt (c'est-à-dire la longueur L des nanofils) : M 400 (a) et M 30 (b). La longueur L_i du fil après le $i^{\text{ème}}$ pulse a été calculée comme suit :

$$L_i = \frac{\sum_{j=1}^i Q_j}{Q_T} E_m \quad (\text{IV-6})$$

où Q_i désigne la charge relative au pulse i et Q_T la charge totale nécessaire au remplissage de la membrane déterminée par coulométrie lors des synthèses en mode potentiostatique continu ; E_m désigne l'épaisseur de la membrane.

Pour les deux graphiques de la figure IV-14, nous remarquons la présence de plusieurs points critiques dont l'explication nécessite l'introduction d'une analyse par couches de diffusion. Par la figure IV-15, nous présentons différents comportements diffusionnels que nous pourrions appréhender au cours d'une synthèse se déroulant dans de telles membranes nanoporeuses. Les six séquences introduites par cette figure sont une extension analogique du modèle construit par C. Amatore pour un réseau superficiel de microélectrodes (*cf.* page 81). En fonction des conditions d'électrolyse et des caractéristiques des membranes hôtes, toutes les situations présentées ne seront pas détectables et/ou envisageables.

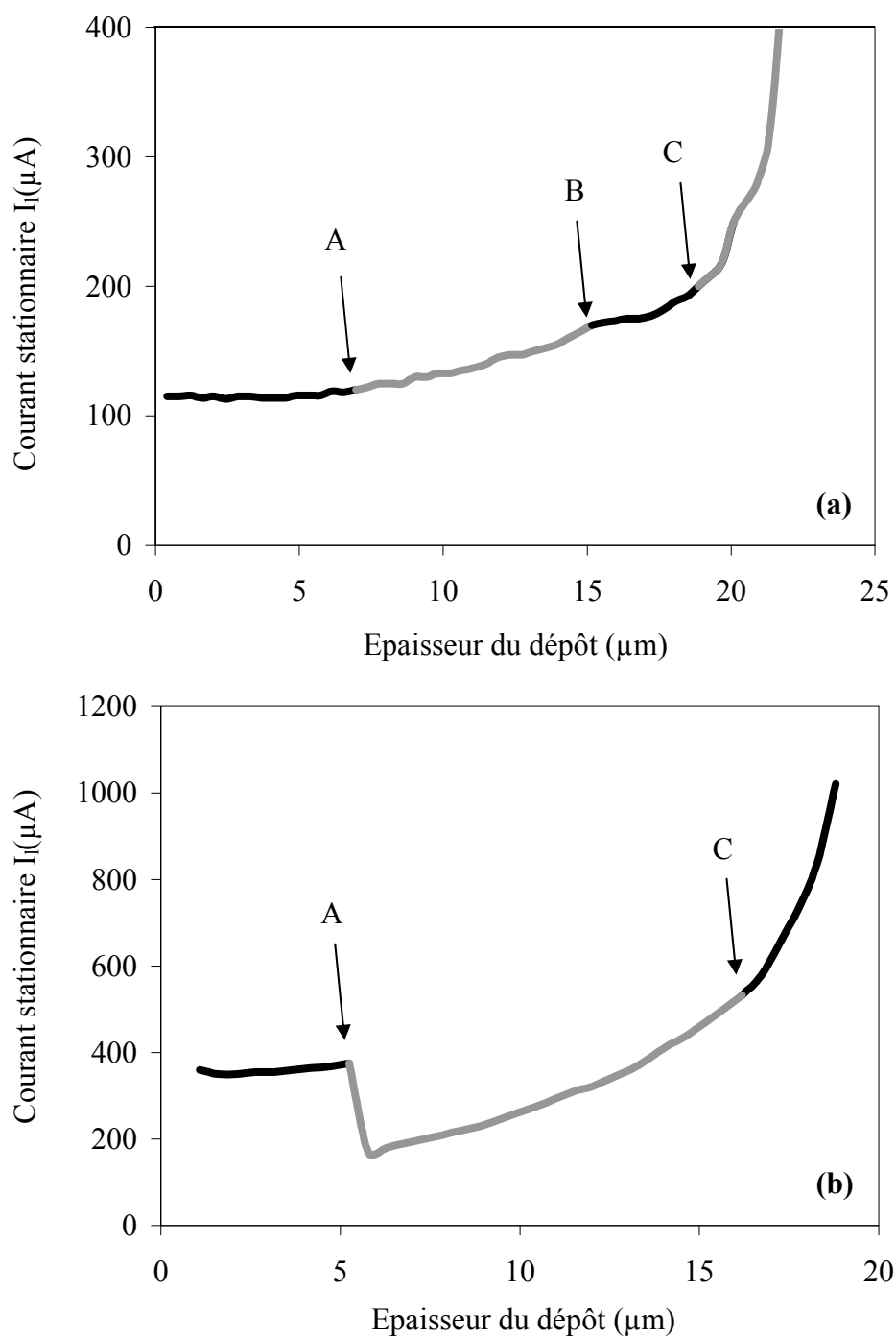


Figure IV-14. Evolution du courant stationnaire en fonction de l'épaisseur du dépôt :
M 400 (a) et M 30 (b).

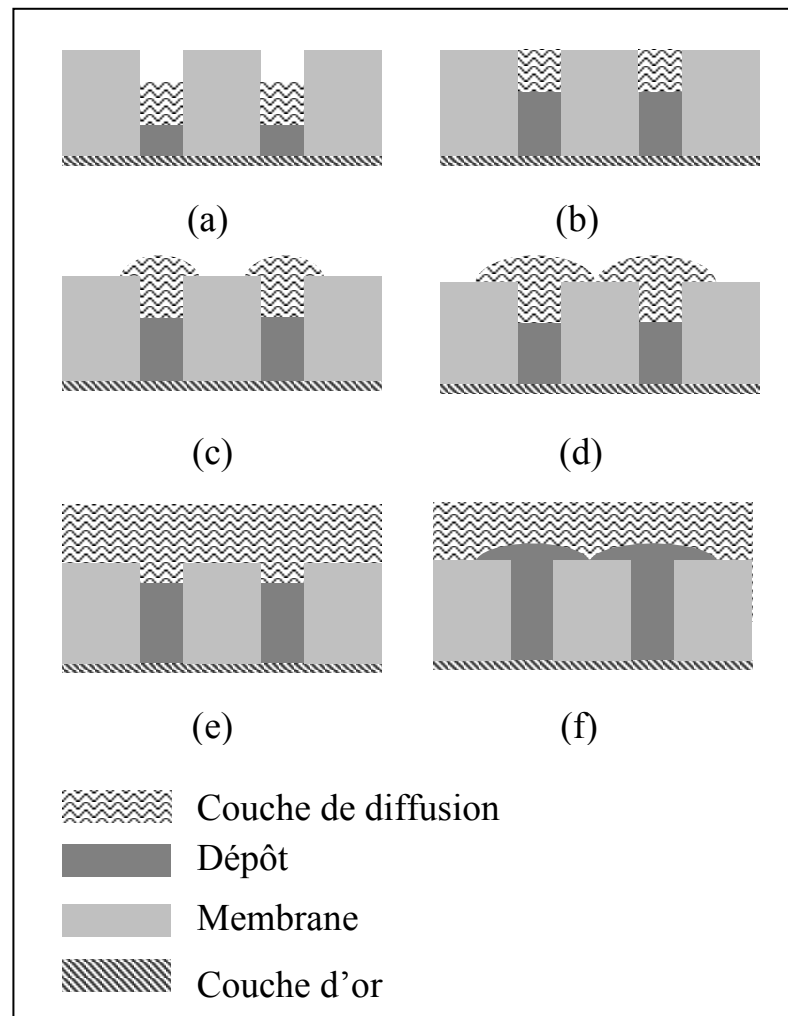


Figure IV-15. Représentation schématique des formes de couches de diffusion "envisageables" lors d'une synthèse de nanofils.

Situation a : la diffusion de l'espèce électroactive est linéaire. La couche de diffusion est circonscrite à l'intérieur du pore, sa limite supérieure n'atteignant pas le bord de la membrane,

Situation b : le régime de diffusion reste linéaire. La couche de diffusion est circonscrite à l'intérieur des pores mais atteint la surface de la membrane,

Situation c : une partie de la couche de diffusion est contenue à l'intérieur des pores (régime linéaire) et l'autre partie s'étend à l'extérieur des pores (régime radial),

Situation d : le développement des couches de diffusion extérieures se chevauchent,

Situation e : le recouvrement engendre une reconstruction d'une couche de diffusion globale.

Les parties internes et externes sont toutes deux sièges de diffusion linéaire,

Situation f : le dépôt émerge de la membrane. Il y a une diffusion linéaire unique.

La détermination d'épaisseur de couche de diffusion et leur comparaison avec la longueur du pore vierge de déposition permettent de comprendre le premier point critique A observé. En régime de diffusion linéaire, l'extension de la couche de diffusion est déterminée par l'équation suivante²⁹ :

$$\delta = - \frac{nFADC}{I_l} \quad (IV-7)$$

où I_l correspond au courant stationnaire et δ est l'épaisseur de la couche de diffusion. F , C et n désignent respectivement la constante de Faraday, la concentration de l'espèce électroactive et le nombre d'électrons échangés. En tenant compte du taux de remplissage K , la surface A pour laquelle s'effectue la synthèse correspond au produit $K \cdot S_{active}$. $A = 8,36 \cdot 10^{-4}$ et $2,46 \cdot 10^{-3}$ cm² pour les membranes M 400 et M 30, respectivement. Pour le coefficient de diffusion D , nous retenons la valeur déterminée lors des synthèses de couches minces, soit $D = 5,9 \cdot 10^{-6}$ cm²·s⁻¹.

Pour les membranes M 400, l'équation IV-7 et la valeur de I_l constante jusqu'au point critique A donnent une valeur de couche de diffusion de 12,5 µm, alors que pour les membranes M 30, la valeur équivalente est de 11,2 µm. Ces valeurs de courants stationnaires demeurent constantes jusqu'au moment où les longueurs des fils atteignent respectivement 7,0 µm pour les membranes M 400 et 5,1 µm pour les membranes de type M 30.

Ainsi, à ce premier point critique A, la somme de l'épaisseur du dépôt et de la couche de diffusion est égale à l'épaisseur de la membrane (19,3 µm pour M 400 et 16,5 µm pour M 30. cf. tableau IV-3) : $L_{fil} + L_{couche} = L_{membrane}$ (figure IV-15, situation b). Cela signifie que pour les premiers pulses, l'excitation génère une couche de diffusion totalement circonscrite à l'intérieur des pores (figure IV-15, situation a).

Le point A atteint, la couche de diffusion se développe à l'extérieur des pores. L'équation IV-7 n'est donc plus valable car la diffusion externe est de type radial. Examinons alors l'équation IV-8 proposée par Van der Putten *et al.*³⁰ qui décrit l'évolution du courant dans le cas où la diffusion se déroule selon deux régimes distincts – le premier correspond à une diffusion linéaire à l'intérieur d'un pore de longueur L , et le second à une diffusion hémisphérique de rayon R . Ces deux régimes sont décrits par l'équation suivante :

$$I_l = - \frac{4nFADC}{4L + \pi R} \quad (IV-8)$$

Cette équation de Van der Putten permet la détermination d'une valeur de rayon limite R_{limit} , (comme montré par l'équation IV-9) qui correspond aux prémices du recouvrement des contributions radiales. R_{limit} est aussi grandeur représentative de la demi-distance entre pores adjacents (figure IV-15, situation d).

$$R_{\text{lim}} = - \frac{4nFADC}{I_1 \pi} - \frac{4L}{\pi} \quad (\text{IV-9})$$

Par la suite, la chronologie des événements liée au développement de la partie radiale de la diffusion nous conduit à la situation de reconstruction globale (figure IV-15, situation e), situation dans laquelle l'équation IV-8 n'est plus adéquate.

IV.5.2.3 Cas de membranes de type M 30

Pour les membranes M 30, la valeur R_{limit} calculée au point A est de 13,3 μm . Elle apparaît beaucoup plus grande que la valeur équivalente à la demi-distance entre deux pores adjacents (0,12 μm , cf. tableau IV-3). Cela signifie que l'équation IV-9 n'est pas valable car nous sommes dans la situation où le recouvrement des gradients de diffusion génère une reconstruction globale (figure IV, situation e). Après le point A, le courant stationnaire de chaque pulse augmente lentement. Nous pensons que cette augmentation est relative au fait que le développement de la partie externe de la couche de diffusion est moins important que la "compression" de la partie interne due au remplissage des pores. Il en résulte une augmentation du gradient de concentration qui se concrétise par l'accroissement de l'intensité du courant mesuré au delà du point A.

Au point critique C, correspondant à la situation f de la figure IV-15, l'épaisseur du dépôt, est identique à celle de la membrane. L'augmentation drastique du courant correspond alors à une augmentation conséquente de la surface cathodique.

En résumé, pour les membranes M 30, on passe rapidement d'un régime de diffusion linéaire circonscrite à l'intérieur des pores à une diffusion linéaire comportant des contributions interne et externe.

IV.5.2.4 Cas de membranes de type M 400

Pour les membranes M 400, le R_{limit} calculé au point A vaut $0,2 \mu\text{m}$. Cette valeur étant moindre que la demi-distance entre pores adjacents ($3,5 \mu\text{m}$ – cf. tableau IV-3), il n'y a donc à cet instant aucun phénomène de recouvrement (figure IV-15, situation c).

Du point A jusqu'au point B, l'intensité de courant augmente constamment. La valeur R_{limit} déterminée pour le point B est égale à $3,7 \mu\text{m}$, valeur cohérente avec celle correspondant à la demi-distance entre pores adjacents de ce type de membrane. Ici, les parties radiales de la contribution diffusionnelle de chaque pore interagissent, le recouvrement devient effectif (figure IV-15, situation d). Il s'effectue alors une reconstruction globale de la diffusion. Le régime de diffusion est maintenant totalement linéaire, chaque pore conservant une contribution linéaire à l'intérieur de la membrane alors que la diffusion linéaire externe est commune à l'ensemble du réseau (figure IV-15, situation e). Suite à cette reconstruction, le courant croît lentement, comme pour les membranes de type M 30.

L'ultime point critique C correspond, quant à lui, à l'émergence du dépôt (figure IV-15, situation f).

IV.5.2.5 Discussion et conclusion

Il est intéressant de remarquer que les épaisseurs de couches de diffusion circonscrites à l'intérieur des pores (respectivement $12,5$ et $11,5 \mu\text{m}$ pour les membranes M 400 et M 30) sont d'un ordre de grandeur plus petit que celles calculées lors de synthèses planaires classiques (100 à $200 \mu\text{m}$). Cette réduction notable est liée au fait que la portion majoritaire de l'électrolyte située à l'extérieur de la membrane agit de manière analogue à un immense réservoir compensant aisément la consommation d'espèces électroactives à l'intérieur des pores. L'intensité de courant étant inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche de diffusion, cela explique donc pourquoi les densités de courant rencontrées lors de l'élaboration de nanofils sont plus importantes que celles déterminées pour des synthèses planaires.

L'analyse effectuée des différents régimes diffusionnels est transposable à l'électrodéposition d'autres matériaux. Toutefois, les différentes évolutions des intensités de courant observées dans ce travail nécessitent que les membranes exploitées et les distances inter-pores (c'est-à-dire la densité de pores) soient adéquates au regard de la taille de la

couche de diffusion. Remarquons également que la valeur du coefficient de diffusion retenue pour effectuer nos calculs correspond à celle déterminée dans le cadre d'une géométrie plane. Cette hypothèse demande d'être vérifiée dans des travaux futurs.

L'analyse des comportements électrochimiques présentée dans ce chapitre montre que le confinement linéaire des couches de diffusion à l'intérieur des pores et ses différents développements ultérieurs engendrent des modifications de densités de courant. Ces résultats devraient permettre une meilleure compréhension des mécanismes de synthèse électrochimique de nanofils.

IV.6 Bibliographie

- [1] G.E. Possin, *Rev. Sci. Instrum.*, **41** (1970) p772.
- [2] W.D. Williams, N. Giordano, *Rev. Sci. Instrum.*, **55** (1984) p410.
- [3] K. Liu, C.L. Chien, P.C. Searson, K. Yu-Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) p1436.
- [4] K. Ounadjela, R. Ferré, L. Louail, J.M. George, J.L. Maurice, L. Piraux, S. Dubois, J. *Appl. Phys.*, **81** (1997) p5455.
- [5] T.M. Whitney, J.S. Jiang, P.C. Searson, C.L. Chien, *Science*, **261** (1993) p1316.
- [6] J. Meier, B. Doudin, J.-Ph. Ansermet, *J. Appl. Phys.*, **79** (1996) p6010.
- [7] D. Almawiani, N. Coombs, M. Moskovit, *J. Appl. Phys.*, **70** (1991) p4421.
- [8] L. Piraux, J.M. George, J.F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela, A. Fert, *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1994) p1.
- [9] L. Wang, P. Fricoteaux, K. Yu-Zhang, M. Troyon, P. Bonhomme, J. Douglade, A. Métrot, *Thin Solid films*, **288** (1996) p86.
- [10] A. Blondel, J.P. Meier, B. Doudin, J.-Ph. Ansermet, *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1994) p3019.
- [11] K. Attenborough, R. Hart, W. Schwarcher, J.-Ph. Ansermet, A. Blondel, B. Doudin, J.P. Meier, *Magnetic Ultrathin films, Multilayers and Surfaces Symposium*, (1995) p3.
- [12] Fiche millipore
- [13] E. Ferain, R. Legras, *Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research B.*, **82** (1993) p539.
- [14] E. Ferain, R. Legras, *Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research B.*, **84** (1994) p331.
- [15] I. Chlebny, B. Doudin, J.-Ph. Ansermet, *Nanostructured Materials*, **2** (1993) p637.
- [16] L. Wang, thèse de doctorat de l'Université de Reims Champagne Ardenne (1996).
- [17] F. Besse, thèse de doctorat de l'Université de Metz (1999).
- [18] C. Amatore, J.M. Savéant, D. Tessier, *J. Electroanal. Chem.*, **147**. (1983) p39.
- [19] L. Sun, C.L. Chien, P.C. Searson, *J. Mater. Sci.*, **35** (2000) p1097.
- [20] C. Schönenberger, B.M.I. Van Der Zande, L.G.J. Fokking, M. Henny, C. Schmid, M. Krüger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, U. Staufer, *J. Phys. Chem. B.*, **101** (1997) p5497.
- [21] G. Tourillon, L. Pontonnier, J.P. Levy, V. Langlais, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **3** (2000) p20.
- [22] H. Schwanbeck, U. Schmidt, *Electrochem. Acta*, **45** (2000) p4389.
- [23] I. Rubinstein "Physical electrochemistry, principles, methods and applications", Marcel Dekker, Inc. New-York, Base, Hong-Kong, (1995) Chapter 4.
- [24] E. Sabatini, I. Rubinstein, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) p6663.

-
- [25] T. Gueshi, K. Tokuda, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, **101**. (1979) p29.
- [26] C. Amatore, J.M. Savéant, D. Tessier, *J. Electroanal. Chem.*, **146** (1983) p37.
- [27] J.C. Hulteen, V. P. Menon, C. R. Martin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92** (1996) p4029.
- [28] I. C. Cheng, L.D. Whiteley, C. R. Martin, *Analytical Chemistry*, **61** (1989) p762.
- [29] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "*Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications*", Masson, Paris (1983) Chapitre 1.
- [30] A.M.T. Van Der Putten, J.W.G. De Bakker, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) p2221.

CHAPITRE V

Caractérisation de nanofils d'antimoine par microscopie électronique

V.1 Introduction	94
V.2 Etude des membranes	94
V.3 Etude de la morphologie de croissance	96
V.4 Etude de la monocristallinité et défauts cristallins présents dans des nanofils	105
V.5 Détermination de la composition chimique par EDXS et EELS	112
V.6 Corrélation entre le comportement électrochimique du dépôt et les caractéristiques des nanofils.....	117
V.7 Conclusion	118
V.8 Bibliographie	119

V.1 Introduction

Nos objectifs concernant les caractérisations de nanofils d'antimoine correspondent aux quatre points suivants :

1. étude des caractéristiques (densité de pores, taille de pores et épaisseurs) de membranes par MEB,
2. étude de la morphologie de croissance des nanofils (direction de croissance, variation du diamètre, rugosité, défauts cristallins,...),
3. détermination de la composition chimique de chaque fil par EDXS (analyse locale) et EELS (analyse en profil à travers un nanofil),
4. corrélation entre le comportement électrochimique et les caractéristiques des nanofils.

Etant donné que le diamètre nominal des pores des membranes utilisées varie de 400 à 10 nm, deux microscopes à balayage (Philips 505 au D.T.I. et Amary FEG-1910 à Pékin) ont été utilisés suivant les facilités d'accès et en fonction de leur résolution limite. En revanche, l'ensemble des caractérisations structurale et morphologique des nanofils fut effectué via un seul type de microscope électronique en transmission à haute résolution (Topcon 002B à 200 kV, $C_s = 1$ mm). L'analyse chimique des échantillons a été effectuée à la fois sur le Topcon (EDXS-TEM, Si/Li Noran) et sur le VG HB501 (EELS-STEM à 100 kV, équipé d'un canon à effet de champ (FEG) et du détecteur d'EELS en parallèle - Gatan 666). Les travaux TEM/STEM ont été réalisés au sein du Laboratoire de Physique des Solides (LPS-Orsay) en étroite collaboration avec Madame Danièle Bouchet pour la partie EELS.

V.2 Etude des membranes

Le diamètre et la densité des nanopores d'une membrane sont des paramètres cruciaux pour définir les conditions d'électrodéposition de nanofils. Les travaux de Schonenberger *et al.*¹ ont montré, par des observations MEB en corrélation avec une étude qualitative des courbes électrochimiques $I(t)$, que la forme générale des nanofils électrodéposés dans des membranes provenant de la société américaine Poretics ressemble plutôt à un "cigare" dont le

diamètre médian est de 2 ~ 6 fois plus accru que les extrémités. N'ayant pas trouvé de moyens sophistiqués pour observer les caractéristiques de membranes en coupe longitudinale (à cause de l'effet de charges électriques des membranes polymères au microscope électronique), nous nous sommes contentés de vérifier la densité des nanopores pour chaque type de membrane et de déterminer le diamètre moyen des pores pour les membranes M 400 par MEB. Avant chaque observation, la surface de la membrane étudiée a été recouverte d'une couche fine d'or (environ 10 nm) rendant ainsi l'échantillon conducteur. La figure V-1 montre la première série d'observations de nanopores de la membrane du type M 400. Les 4 images de la figure V-1 ont été prises à des agrandissements croissants. La figure V-1d nous montre ainsi la limite de résolution d'un MEB conventionnel pour l'observation de nanomatériaux.

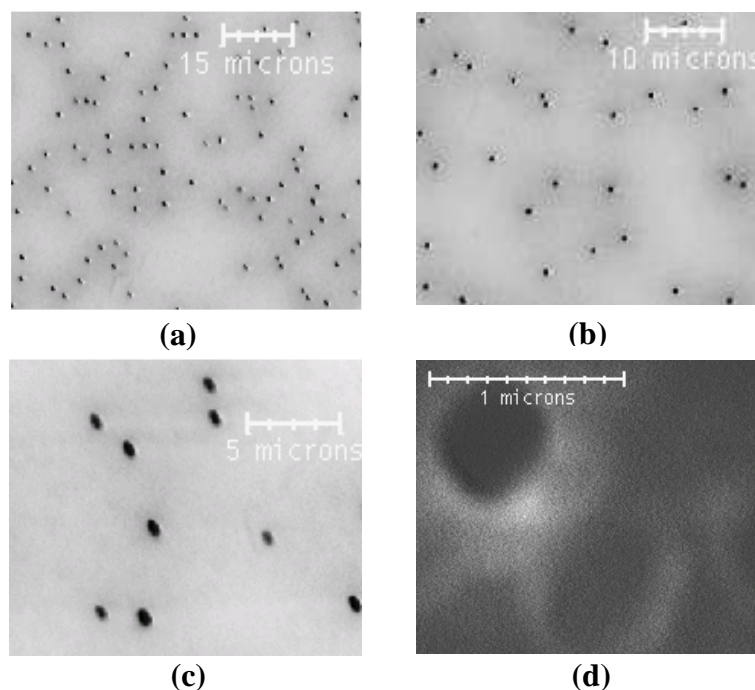


Figure V-1. Observations au MEB (505-Philips) de la densité des pores d'une membrane de type M400.

La figure V-2 présente la caractérisation par MEB d'autres types de membranes utilisées pour nos études de nanofils d'antimoine : (a) membrane M 90 ; (b) membrane M 30. Compte tenu de la taille décroissante des nanopores de ces membranes, les observations ont été effectuées en utilisant un microscope à balayage à haute résolution Amary FEG-1910 (canon à émission de champ) situé au laboratoire de Nano-électronique à l'Université de Pékin (Chine).

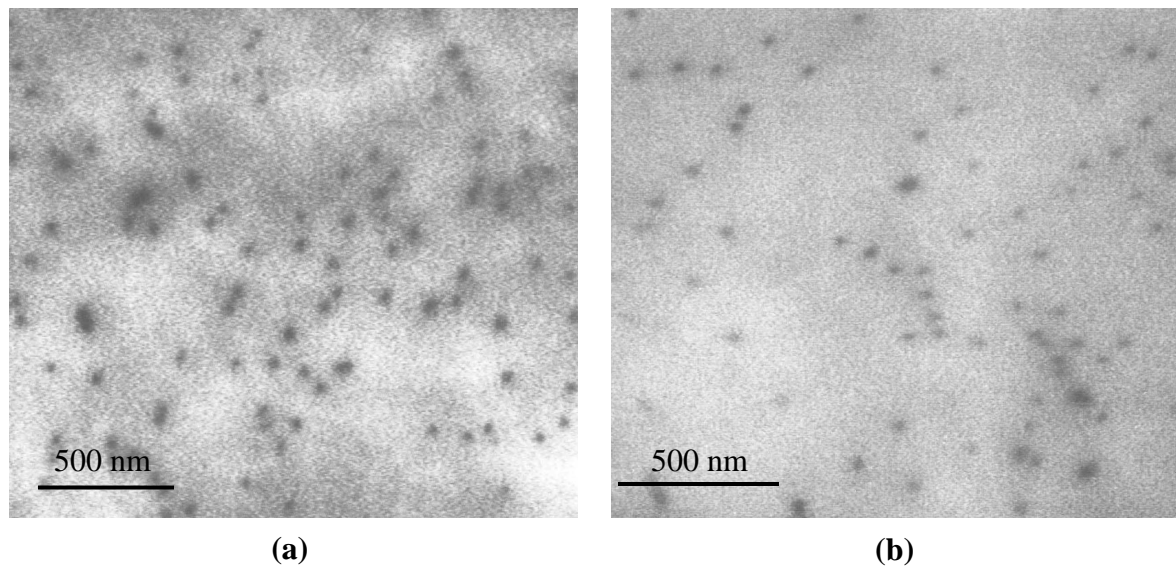


Figure V-2. Observations au MEB à haute résolution (Amary FEG - 1910) des membranes types M 90 (a), M 30 (b).

Il est à signaler que certaines des caractéristiques générales des membranes présentées dans le tableau IV-3 sont basées sur ces observations MEB. Or, pour l'étude de nos nanofils élaborés, nous avons préféré utiliser la microscopie électronique en transmission comme technique de caractérisation de diamètres de pores des membranes, cette dernière se révélant plus complète et performante.

V.3 Etude de la morphologie de croissance

Pour tout type de nanofils électrodéposés présentés dans le chapitre précédent, nous avons fait une série d'observations systématiques par microscopie électronique en transmission en champ clair. Les figures V-3, V-4, V-5, V-6 et V-7 présentent ainsi les aspects généraux de morphologie de croissance des nanofils de type M 400, M 90, M 60, M 30, M 10, respectivement.

- **M 400**

La figure V-3a montre la présence de trois nanofils d'antimoine d'environ 470 nm de diamètre dont les longueurs sont comprises entre 6 et 13 μm . Ces nanofils ont des diamètres

uniformes malgré la présence d'aspérités (figure V-3b). Cette dernière est due à la dissolution incomplète de la membrane. Il a été mentionné dans le chapitre II (cf. page 30) qu'afin de réaliser les observations microscopiques, nous dissolvions la membrane avec du chloroforme et récupérons les fils sur une grille de nickel recouverte d'un film de carbone (Agar-Scientific 200 mesh). Par conséquent, les bords de grille sont visibles à très faible agrandissement, comme indiqué par les flèches en figure V-3a.

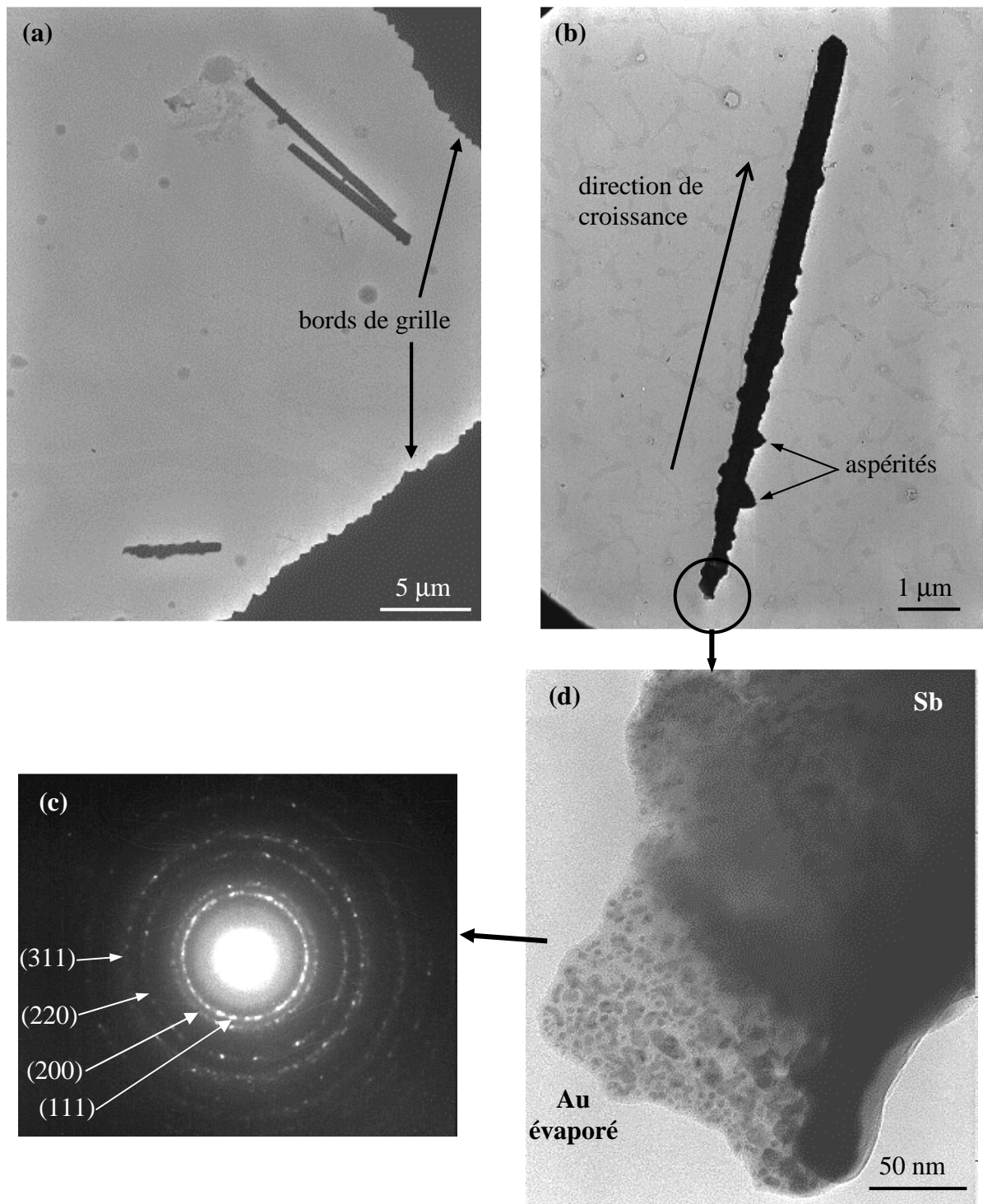


Figure V-3. Caractérisations morphologique et structurale de nanofils de type M 400.

La figure V-3c présente le seul type de diagramme de diffraction électronique que nous puissions obtenir de l'extrémité d'un nanofil de 400 nm (la partie restante étant trop épaisse pour la transmission des électrons). Or, l'indexation du diagramme relie ces anneaux à l'or évaporé en dessous de la membrane (figure V-3d). La caractéristique de l'or évaporé nous a ainsi servi à identifier la morphologie du début de croissance du nanofil (*cf.* figure V-3b, partie encerclée).

- **M 90**

La figure V-4a présente l'aspect général de nanofils de type M 90. On y retrouve des fils de diamètre uniforme, pourtant la taille des diamètres varie quelque peu d'un fil à l'autre. La figure V-4b montre un diagramme de diffraction électronique relatif à un nanofil. L'indexation du réseau correspond à la structure rhomboédrique de l'antimoine, un axe zone $[2\bar{2}1]$ a été déterminé.

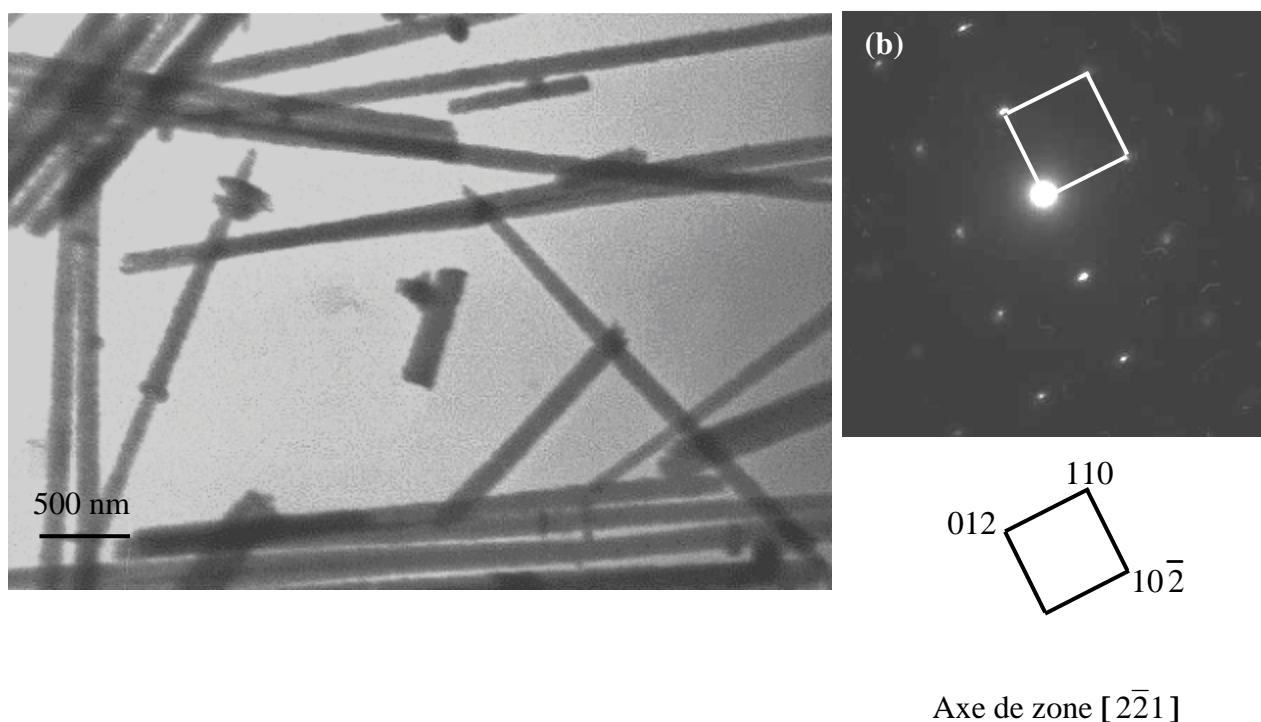


Figure V-4. Caractérisations morphologique et structurale de nanofils de type M 90.

- **M 60**

Les figures V-5a et 5b sont deux images TEM effectuées à des agrandissements différents. Elles montrent à la fois l'homogénéité du diamètre le long de l'axe de chaque fil et la variation du diamètre d'un fil à l'autre pour ce type de nanofils. Une analyse statistique de la distribution des diamètres des nanofils sera présentée ultérieurement.

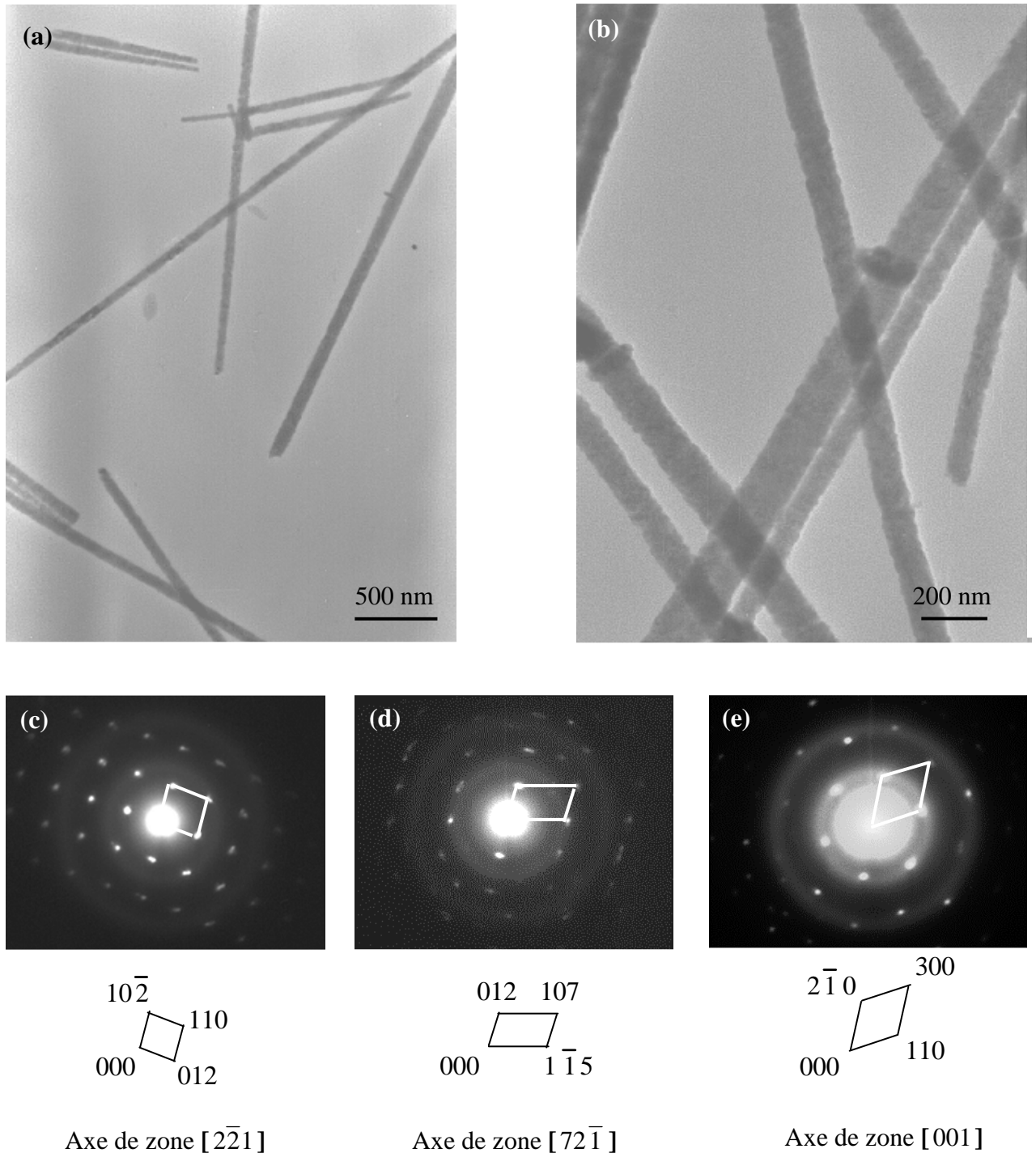


Figure V-5. Caractérisations morphologique et structurale de nanofils de type M 60.

Les figures V-5c, 5d et 5e sont des diagrammes de diffraction électronique pris sur trois nanofils individuels. La monocristallinité de chaque fil est mise en évidence par la présence d'un réseau ponctuel de taches de diffraction. Toutefois, les nanofils ne semblent pas avoir une direction de croissance privilégiée, car les trois diagrammes de diffraction montrent trois directions de plans distincts parallèle à l'axe de fil. Cette absence de direction de croissance privilégiée sera confirmée par une étude plus détaillée relative aux nanofils de type M 30.

- **M 30**

Les figures V-6a et 6b montrent deux champs de vue différents illustrant l'aspect général des nanofils de type M 30. Les figures V-6c, 6d et 6e montrent les diagrammes de diffraction électronique pris sur certains nanofils du même type. On y retrouve les remarques similaires faites pour les nanofils de type M 60. Pourtant, certaines particularités ont été observées pour ce type de nanofils (figures V-6f, 6g et 6i). La figure V-6f montre deux types de brisures des nanofils d'antimoine : les uns sont cassés en plusieurs morceaux tout en demeurant alignés tandis que certains sont pliés sans rupture totale. Les figures V-6h et 6i illustrent, de plus, la ductilité des nanofils par la présence de larges distorsions des fils. Afin de vérifier la non-existence de directions de croissance privilégiées pour les nanofils d'antimoine, nous avons procédé à une analyse fine des diagrammes de diffraction en tenant compte de l'angle de rotation entre un diagramme de diffraction et son image correspondante en champ clair. Par exemple, l'angle de rotation de "l'image par rapport au diagramme de diffraction" est égale à 152° (sens contre trigonométrique) pour l'image présentée en figure V-5bis(a) (grandissement de x 390 K) et le diagramme de diffraction (figure V-5bis(b)) réalisée pour une longueur de caméra de 56 cm (TEM-Topcon 002B, tension d'accélération 200 kV, mode UHR-Ultra High Resolution). Ainsi, si nous appliquons cette rotation à l'image, nous déterminons que l'axe de croissance du fil forme un angle de 8° par rapport à la direction $[0\bar{1}1]_{Sb}$ (figure V-5bis(c)).

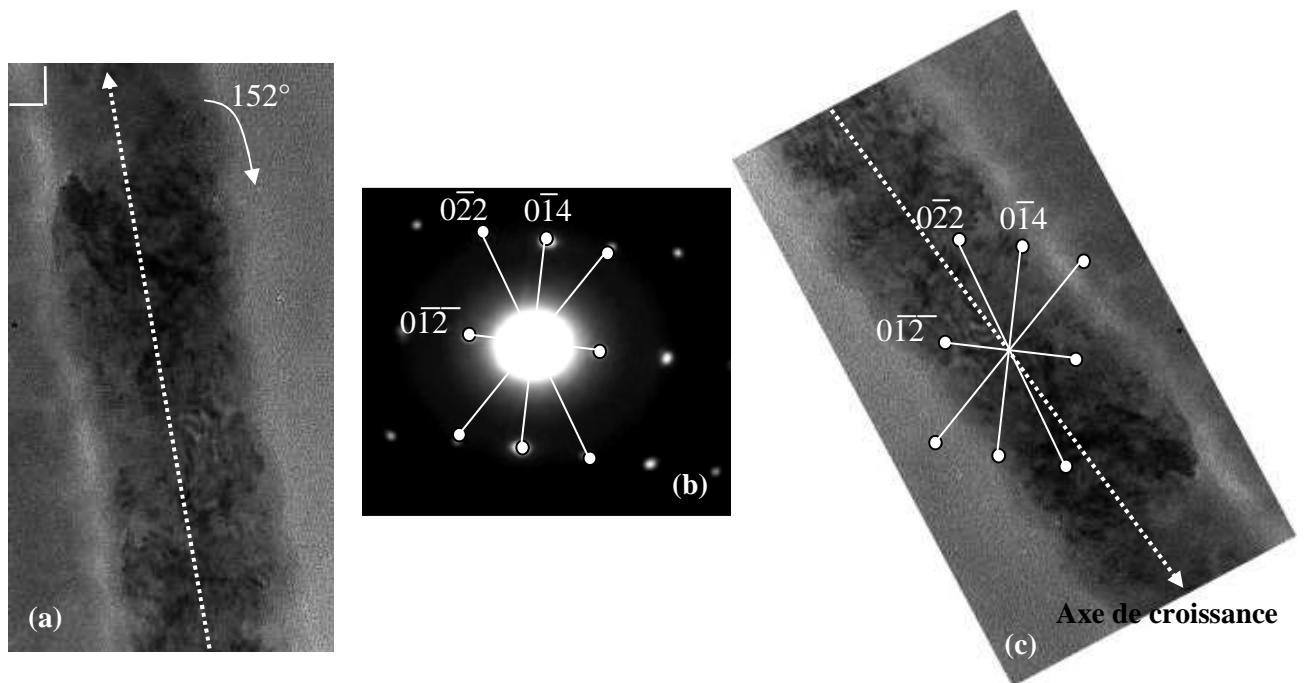
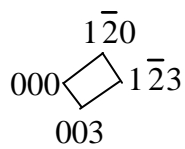
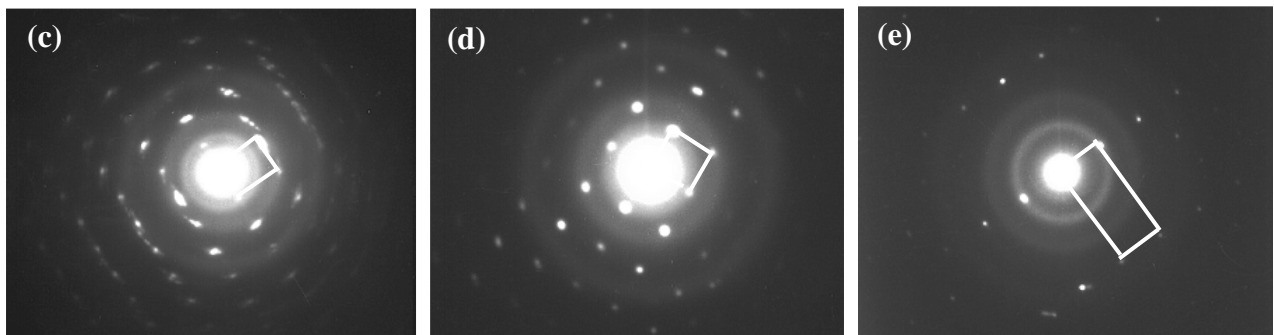
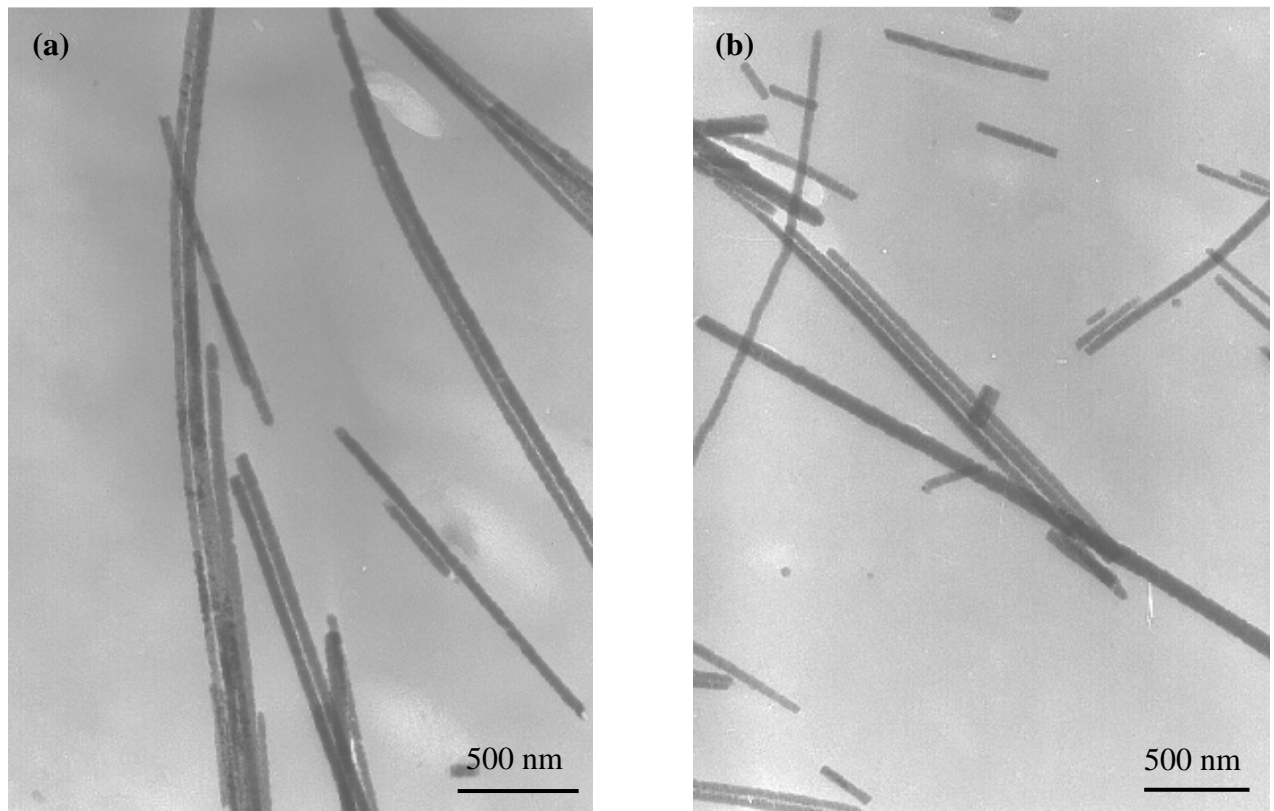
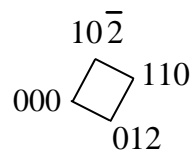


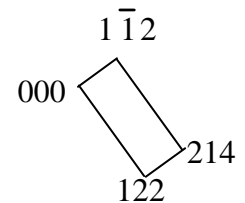
Figure V-5bis. Angle de rotation d'une image par rapport à un diagramme de diffraction.



Axe de zone $[210]$



Axe de zone $[\bar{2}\bar{2}1]$



Axe de zone $[20\bar{1}]$

Figure V-6 (a-e). Caractérisations morphologique et structurale de nanofils de type M 30.

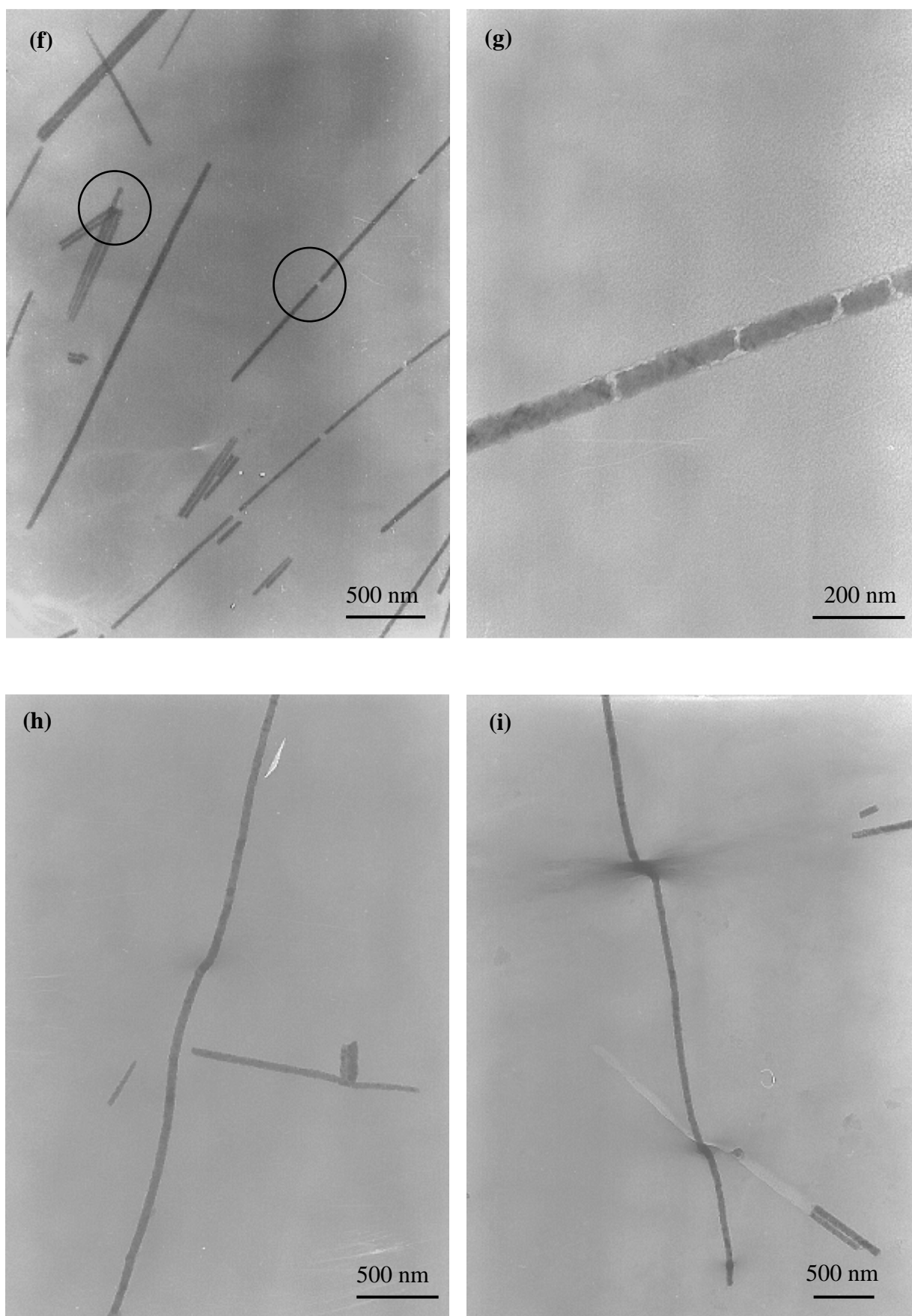


Figure V-6 (f-i). Particularités observées pour des nanofils de type M 30.

- **M 10**

La figure V-7 présente l'aspect général de nanofils de type M 10 qui est similaire aux autres types de nanofils analysés précédemment bien que ce type de membranes hôtes provient d'une société différente. Néanmoins, nous avons remarqué que la taille moyenne des diamètres des fils observés est largement supérieure à la valeur nominale (*cf.* tableau V-1).

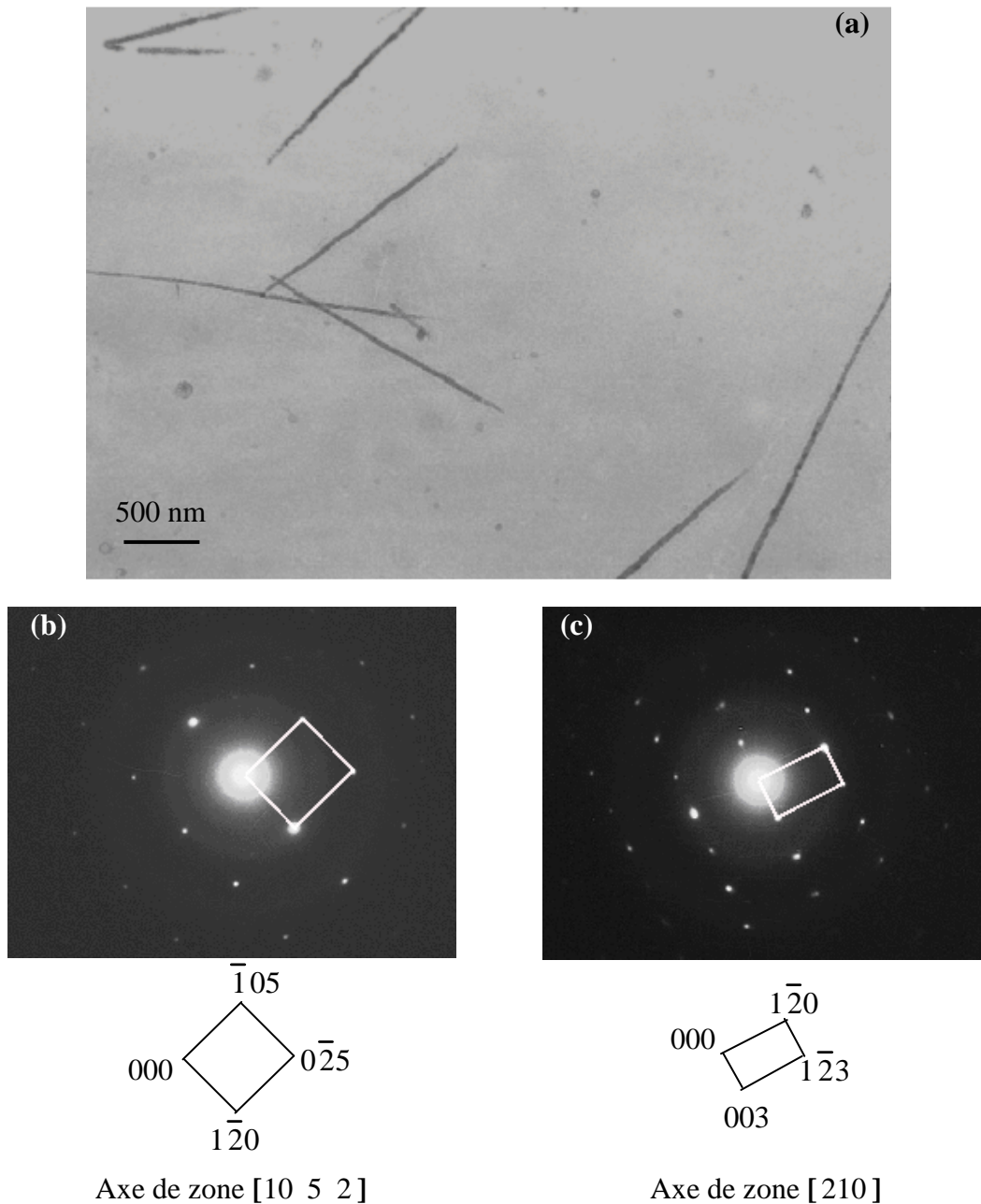


Figure V-7. Caractérisations morphologique et structurale de nanofils de type M 10.

Pour chaque type de membrane, quelques dizaines de mesures de diamètres sur différents champs d'observations ont été effectuées. La figure V-8 montre la distribution statistique des diamètres de nanofils de types M 90, M 60, M 30, M 10.

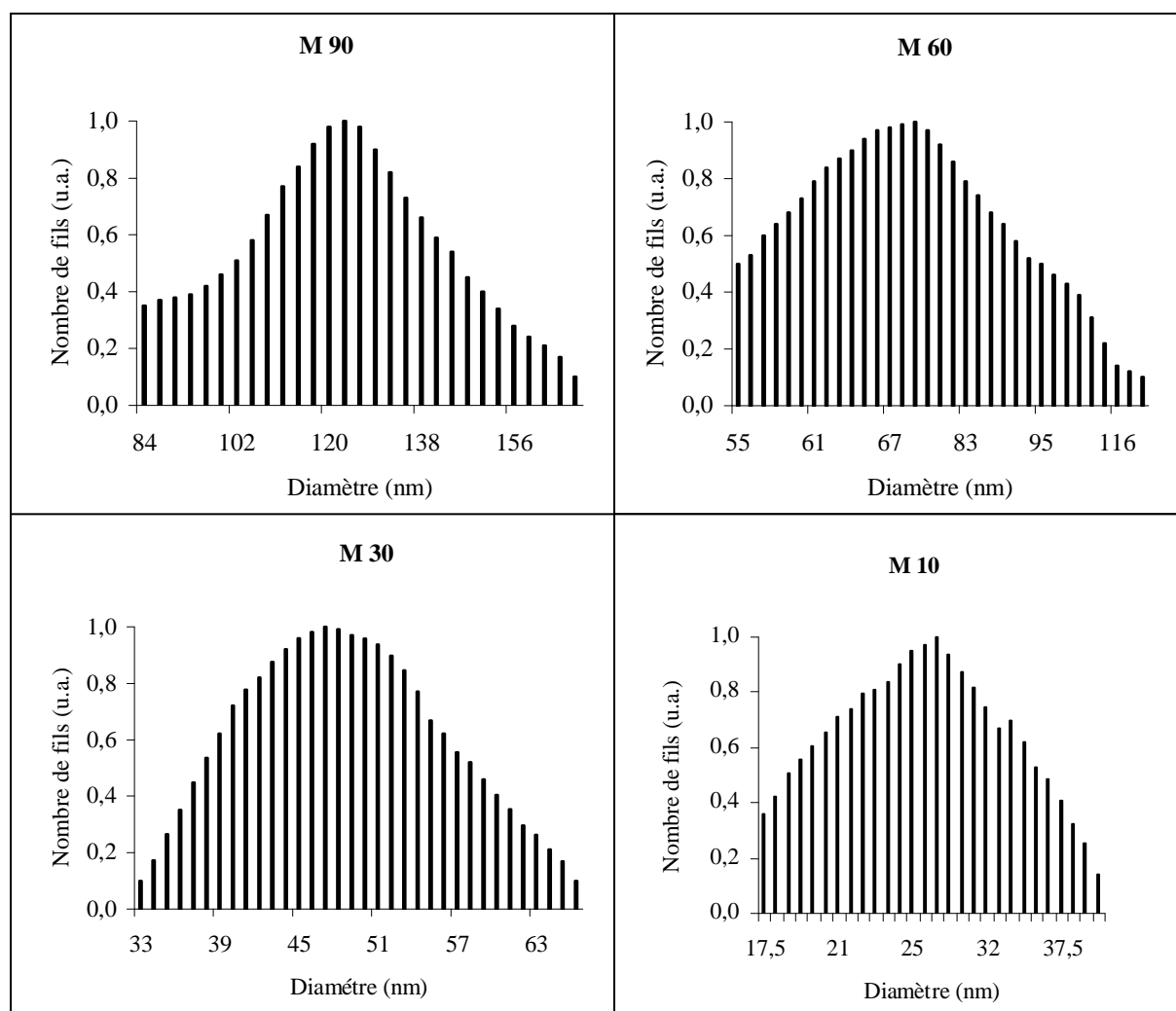


Figure V-8. Distribution des diamètres de nanofils de type M 90, M 60, M 30 et M 10.

Le tableau V-1 suivant présente les résultats relatifs à la détermination du diamètre moyen de chaque type de nanofils électrodéposés. On remarque de conséquents écarts $\Delta\Phi/\Phi_{\text{nominale}}$ (avec $\Delta\Phi = \Phi_{\text{exp}} - \Phi_{\text{nom}}$), notamment pour les nanopores de très faibles dimensions (M 30 et M 10). Nous présumons que les techniques de détermination de taille des pores qu'ont utilisées les fabricants sont entachées d'incertitude dès le départ et qu'elles atteignent sans doute leurs limites de précision en deçà d'une valeur critique telle que 30 nm. Par ailleurs, pour les différentes statistiques de distribution, nous avons remarqué un élargissement de la largeur à mi-hauteur du fit gaussien des histogrammes avec la taille moyenne des fils – phénomène déjà observé par Ferain².

Type de membrane	$\Phi_{\text{expérimental}}$ (nm)	Largeur à mi-hauteur (nm)	$\Delta\Phi/\Phi$ (%)
M 400	468	52	17
M 90	122	42	35
M 60	74	34	23
M 30	48	18	60
M 10	27	14	170

Tableau V-1. Caractéristiques des diamètres des nanofils électrodéposés.

V.4 Etude de la monocristallinité et défauts cristallins présents dans des nanofils

Il a été montré, dans le paragraphe précédent, que les nanofils électrodéposés possèdent une structure cristalline classique de l'antimoine et qu'ils sont monocristallins pour des diamètres inférieurs à 100 nm. Ces conclusions sont basées sur l'analyse des diagrammes de diffraction électronique de nanofils individuels dans la limite des épaisseurs "transparentes" aux électrons. Elles ne sont, bien entendu, pas valables pour les nanofils de 400 nm. Il serait donc intéressant d'étudier la qualité du dépôt de ce type de fils par diffraction des rayons X.

Revenons au caractère monocristallin de nos nanofils. Bien que ceci ait été démontré par la diffraction électronique, des contrastes hétérogènes ont été observés au sein de chaque fil individuel. Afin de clarifier la situation, nous avons utilisé la technique d'imagerie de haute résolution pour analyser à la fois l'origine des contrastes et les défauts cristallins éventuels à l'échelle atomique. La figure V-9a montre une image de haute résolution (HRTEM) d'un nanofil de 30 nm de diamètre et son diagramme de diffraction électronique correspondant. Le plan le plus diffractant de la structure rhomboédrique de l'antimoine, (012), a été trouvé parallèle à l'axe du fil. Autrement dit, la direction de croissance de ce nanofil est parallèle au plan (012). Globalement, le fil est de très bonne qualité monocristalline même à travers les différentes zones contrastées. On pourrait alors attribuer l'origine principale de ces contrastes à une différence d'épaisseur en divers endroits du fil. On remarque, d'ailleurs, que le périmètre du fil est relativement rugueux comme indiqué sur la figure. Cette rugosité est

probablement liée à la qualité initiale de la paroi des nanopores, car les nanofils de multicouches Cu/Ni obtenus par Wang *et al.*³ ainsi que les nanofils d'or (*cf.* pages 133 et 135) électrodéposés avec le même type de membrane ont montré une caractéristique similaire. Une oxydation éventuelle à la surface du fil d'antimoine (*cf.* paragraphe suivant) contribuerait également à une image contrastée.

Discutons maintenant les défauts cristallins tels que les dislocations et défauts d'empilements présents dans les nanofils monocristallins. Leurs contributions aux contrastes d'images TEM sont en effet bien connues. La figure V-9b montre les résultats de l'analyse par la transformée de Fourier (TF) effectuée sur une partie de l'image V-9a. Les quatre zones (a), (b), (c), (d) entourées de cadres blancs sont sans défaut et amènent à considérer un même diagramme de "diffraction" avec \vec{g}_{012} (inséré en haut à gauche de la figure). Les quatre autres zones (e), (f), (g) et (h) entourées de cercles noirs, indiquent l'existence de dislocations mises en évidence par la transformée de Fourier inverse (TF⁻¹).

Les figures V-10a et 10b donnent un second exemple d'analyse par imagerie de haute résolution et TF. La figure V-10a est une image en haute résolution d'un fil de 40 nm de diamètre dont la direction de croissance est déviée de 59° par rapport à la normale au plan (012), comme indiqué aussi par le diagramme de "diffraction" inséré en haut à droite (résultat de la TF). La figure V-10b présente une mise en évidence des dislocations par TF⁻¹. Des figures V-9b et V-10b nous évaluons une densité de dislocations d'environ 1,85 %.

Enfin, nous présentons une troisième image similaire aux figures V-9 et V-10 mais avec plus de détails du réseau atomique (figure V-11). Pour les quatre zones analysées, un seul diagramme de "diffraction" (obtenu par TF) identique a été repéré. Notons que la direction \vec{g}_{012} est conservée pour chacun des diagrammes. On remarque, cette fois-ci, un angle de déviation de 45° entre la normale au plan (012) et la direction de croissance du fil étudié.

Compte tenu des trois angles de déviation identifiés pour trois nanofils étudiés (90°, 59°, 45°), nous confirmons l'absence de direction de croissance privilégiée déduite de l'analyse des images de nanofils associées à leurs diagrammes de diffraction électronique (*cf.* page 100).

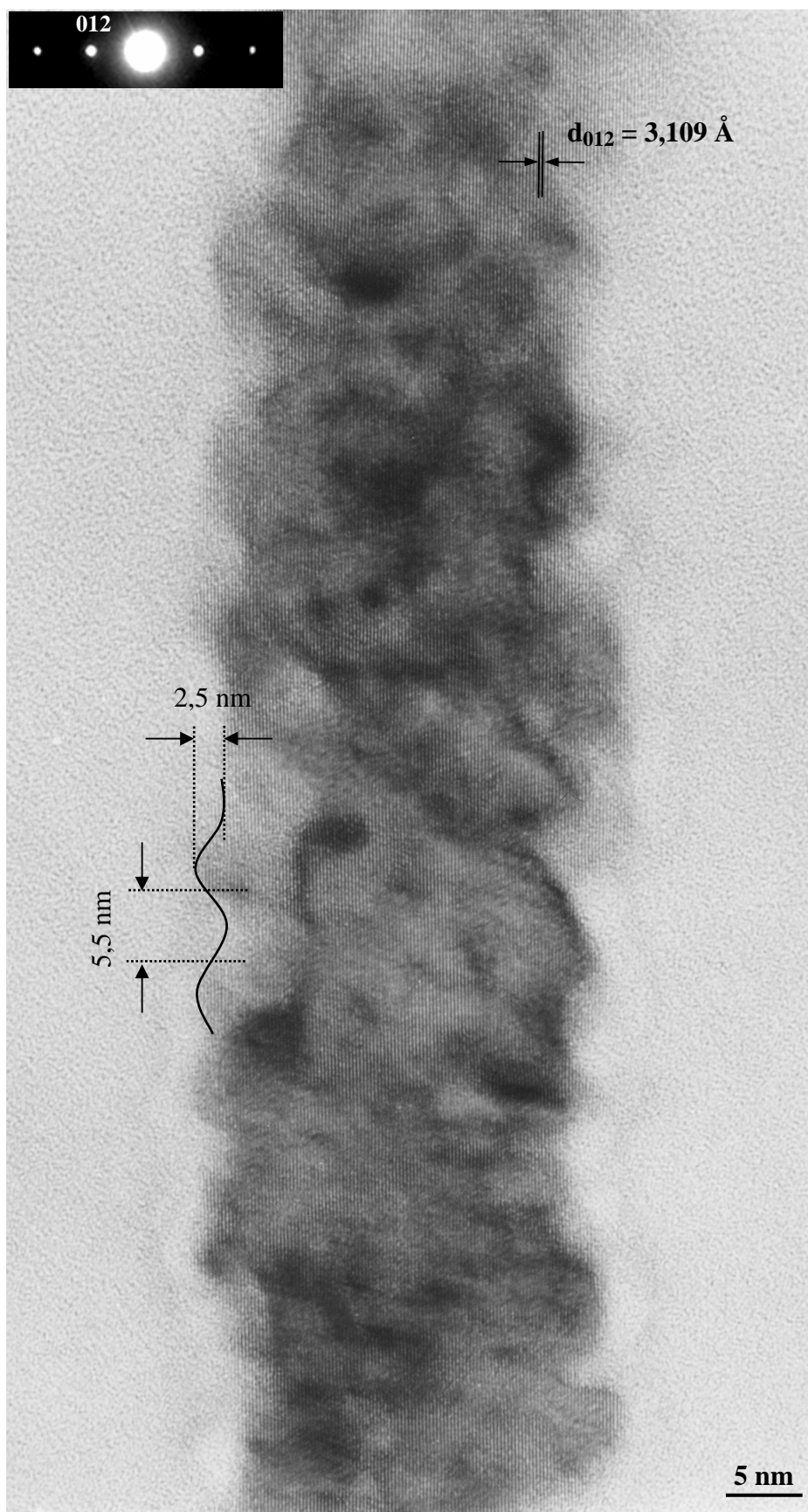


Figure V-9a. Image en haute résolution d'un nanofil de 30 nm de diamètre.

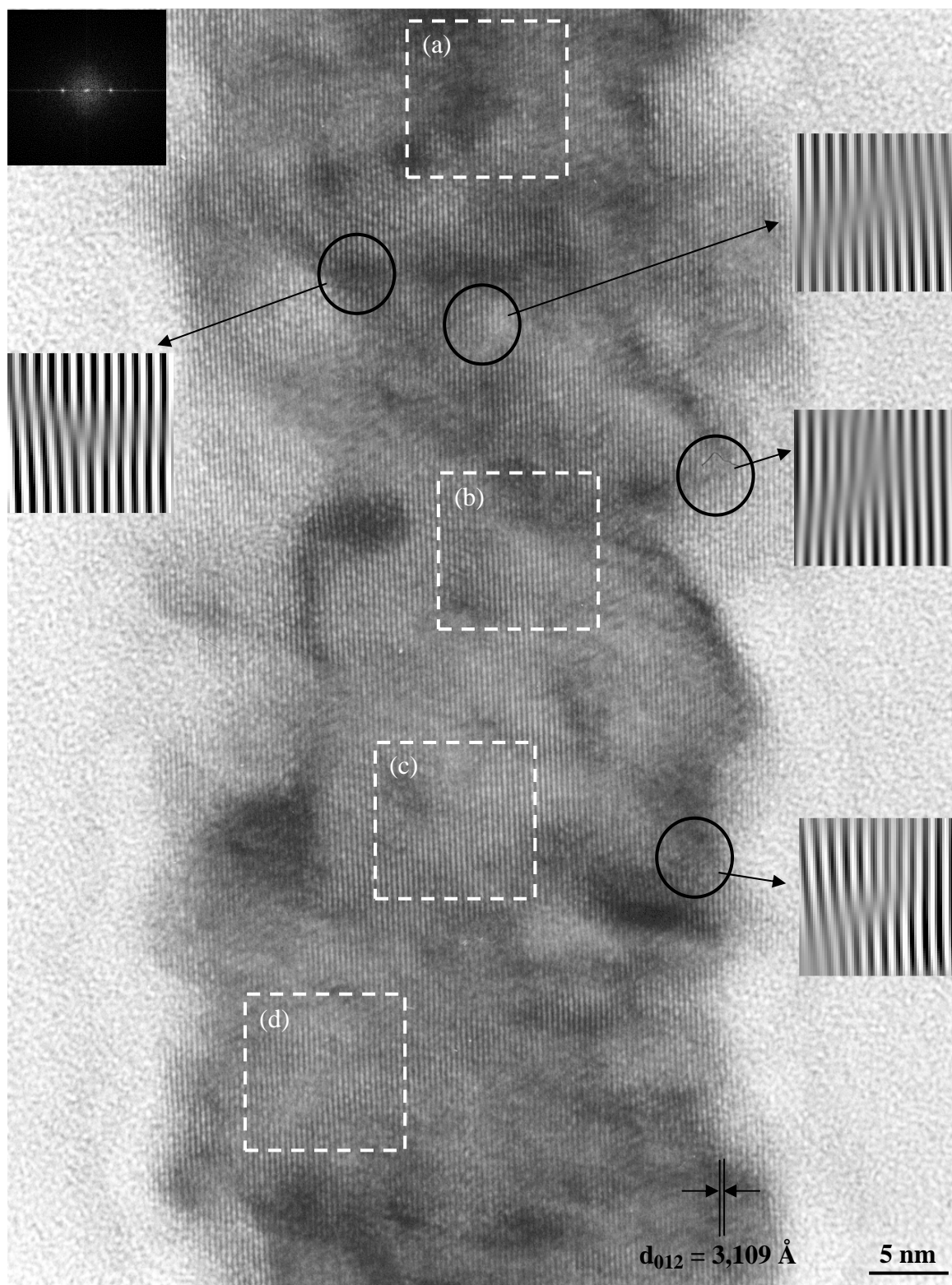


Figure V-9b. Analyse par transformée de Fourier relative à l'image figure V-9a et mise en évidence de défauts cristallins.

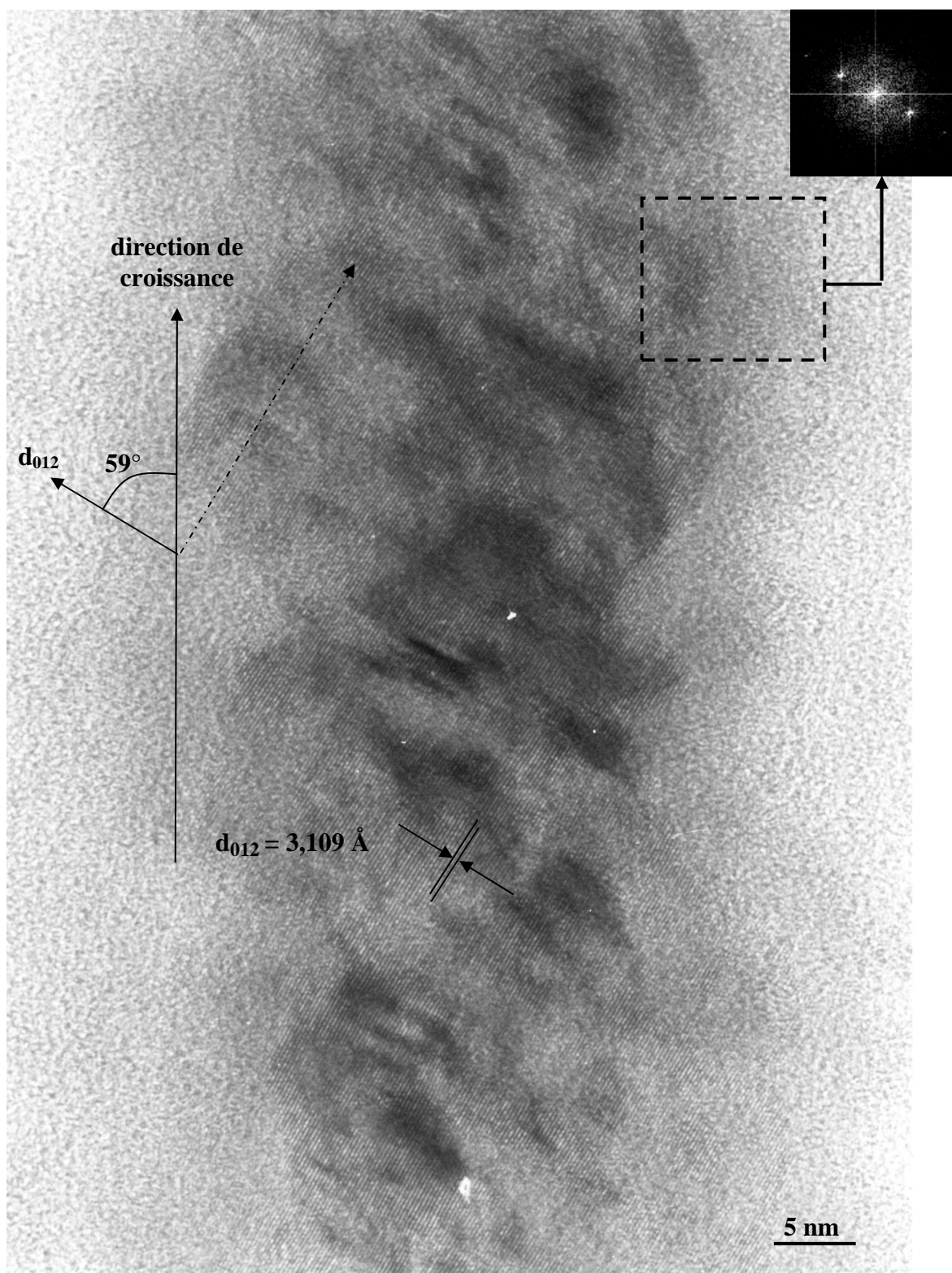


Figure V-10a. Image en haute résolution d'un nanofil de 40 nm de diamètre.

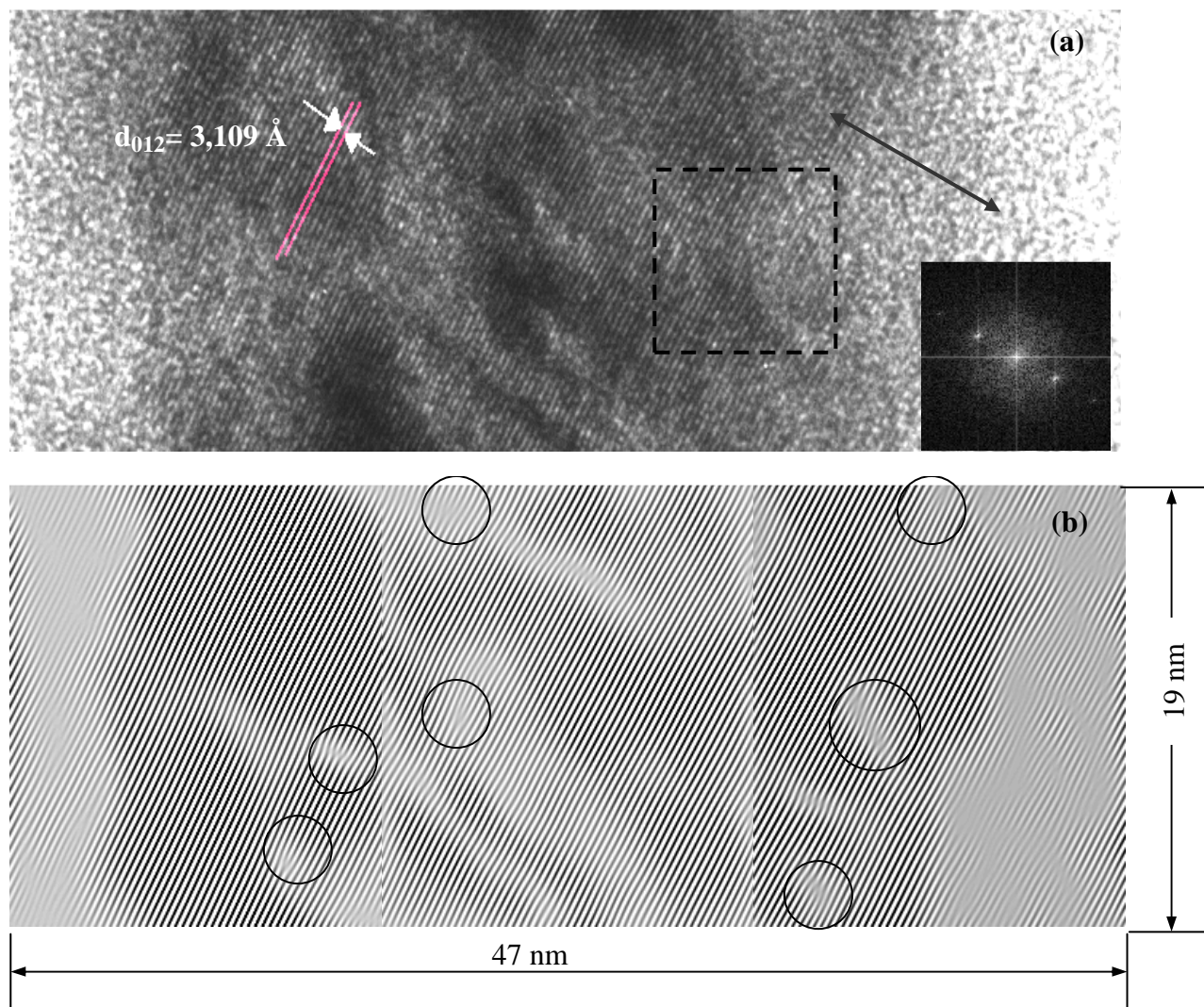


Figure V-10b. Analyse par transformée de Fourier de l'image figure V-10a et mise en évidence de défauts cristallins.

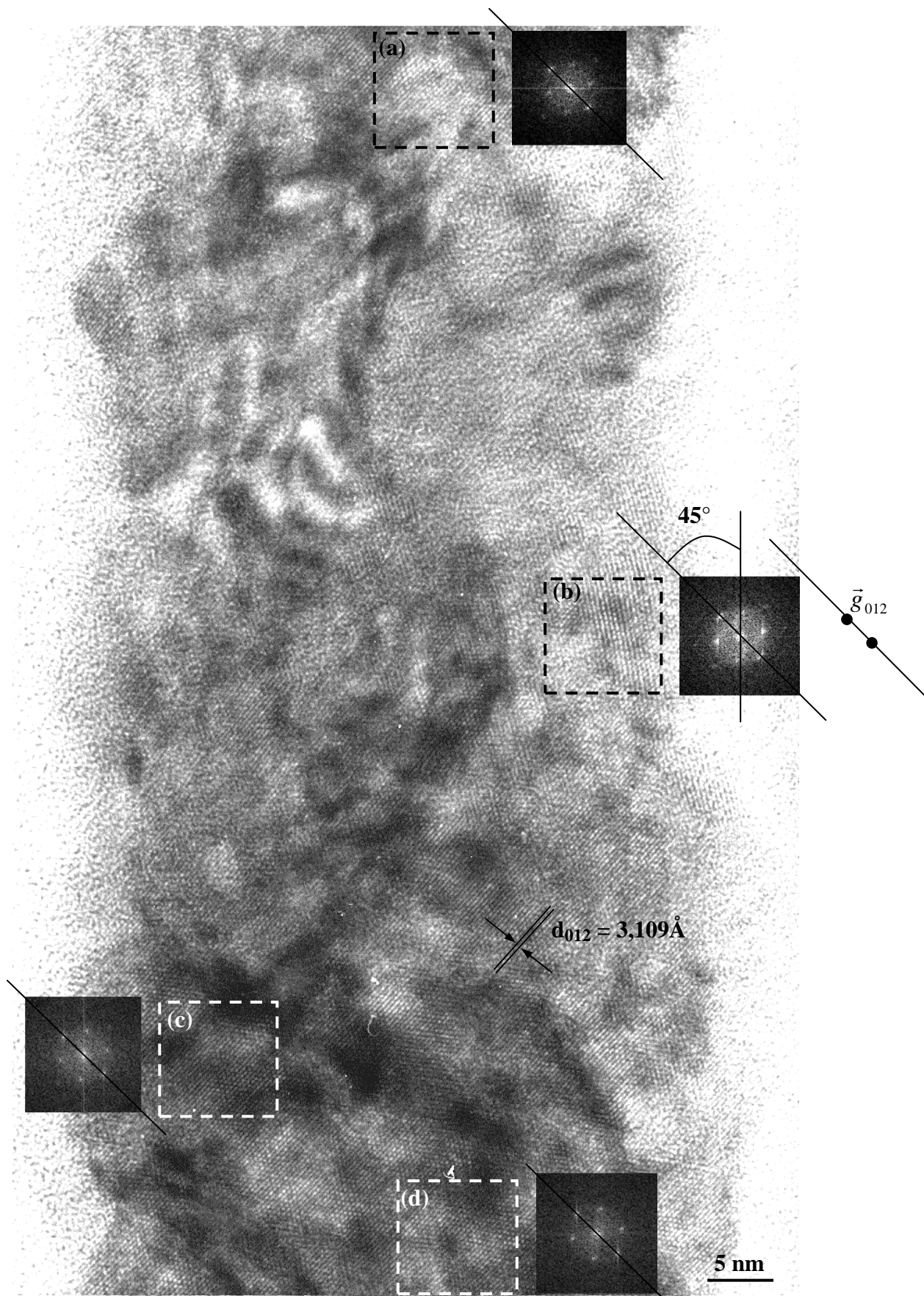


Figure V-11. Image en haute résolution d'un nanofil de 44 nm et analyse par transformée de Fourier.

V.5 Détermination de la composition chimique par EDXS et EELS

Comme dans tout type d'étude de matériaux, la procédure d'élaboration doit être suivie par un contrôle de la composition chimique. Ceci est particulièrement important lorsqu'il s'agit d'un procédé de fabrication par voie chimique où la complexité des réactions peut aboutir à des produits de synthèse complexes et non purs. Pour la détermination de la composition chimique de nos nanofils électrodéposés, nous avons combiné deux méthodes d'analyse sophistiquées : la spectroscopie par énergies dispersives des rayons X (EDXS) et la spectroscopie par perte d'énergies électroniques (EELS).

La technique EDXS est utilisée pour détecter tout types d'éléments potentiellement présents lors des synthèses de nanofils. Dans notre cas, les analyses ont été effectuées point par point en différentes zones d'intérêts avec une taille de sonde variant de 200 μm à 4,2 nm.

Les conditions générales d'expériences EDXS ont été les suivantes :

- tension d'accélération du TEM : 200 kV,
- courant : 0,50 nA,
- temps d'acquisition : 200 s,
- eV/channel : 5,00,
- résolution du détecteur Si/Li : 145,00 eV,
- angle "Take off" : 40,00°.

La figure V-12 montre un spectre EDX typique d'un nanofil d'antimoine enregistré au microscope électronique en transmission. Sur le spectre, les signaux d'antimoine ont été clairement marqués par ses seuils $L_{\alpha,\beta,\gamma}$ d'énergies 3,604, 3,844 et 4,438 keV, respectivement. On trouve également les signaux du nickel à 7,461 et 8,424 keV, du carbone à 0,277 keV (provenant de la grille et du film de support d'échantillon TEM), du cuivre à 8,027 et 8,905 keV (issus du porte-échantillon du microscope) et de l'oxygène à 0,525 keV. Le signal d'oxygène est faible et son origine sera discutée ultérieurement.

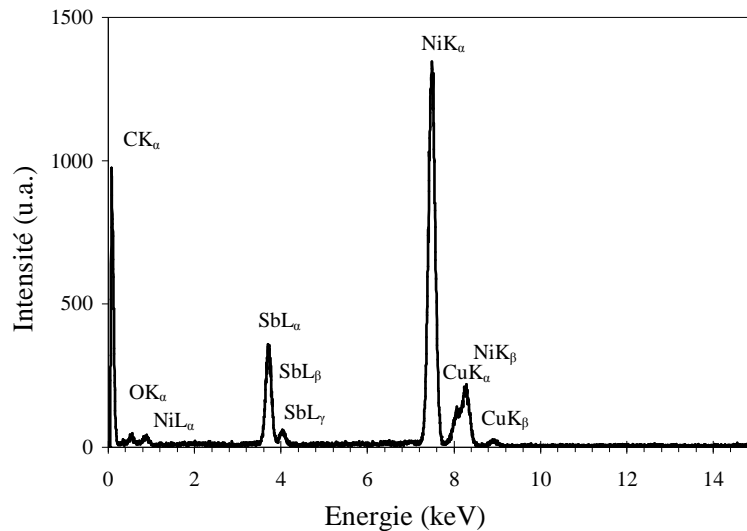


Figure V-12. Spectre EDX typique d'un nanofil d'antimoine.

(Type de nanofil : M 400 ; taille de sonde : 200 μm)

La figure V-13 présente une série de spectres EDX associée à différentes zones d'intérêts autour d'un nanofil de 30 nm. Le spectre "Zone 1", similaire au spectre typique de la figure V-12, a été effectué sur le centre du fil. Le spectre "Zone 2" indique les signaux apparus en bord de fil. Etant donné qu'une très petite sonde (4,2 nm) a été employée pour augmenter la sensibilité d'analyse de cette zone, le bruit de fond de ce spectre est important. On peut alors simplement extrapoler la présence du pic d'oxygène à 0,525 keV. Le spectre "Zone 3" est un spectre de référence, montrant les signaux provenant du film de carbone.

L'objectif principal de cette série d'expériences a été de comparer l'évolution du signal d'oxygène du bord au centre d'un nanofil. Or, au regard de la médiocre qualité du spectre 2 et de la présence d'oxygène sur le spectre 3, la conclusion est peu évidente. La limite de détection de l'oxygène par cette technique de spectroscopie des rayons X rend délicate l'étude de cet élément autour d'un fil.

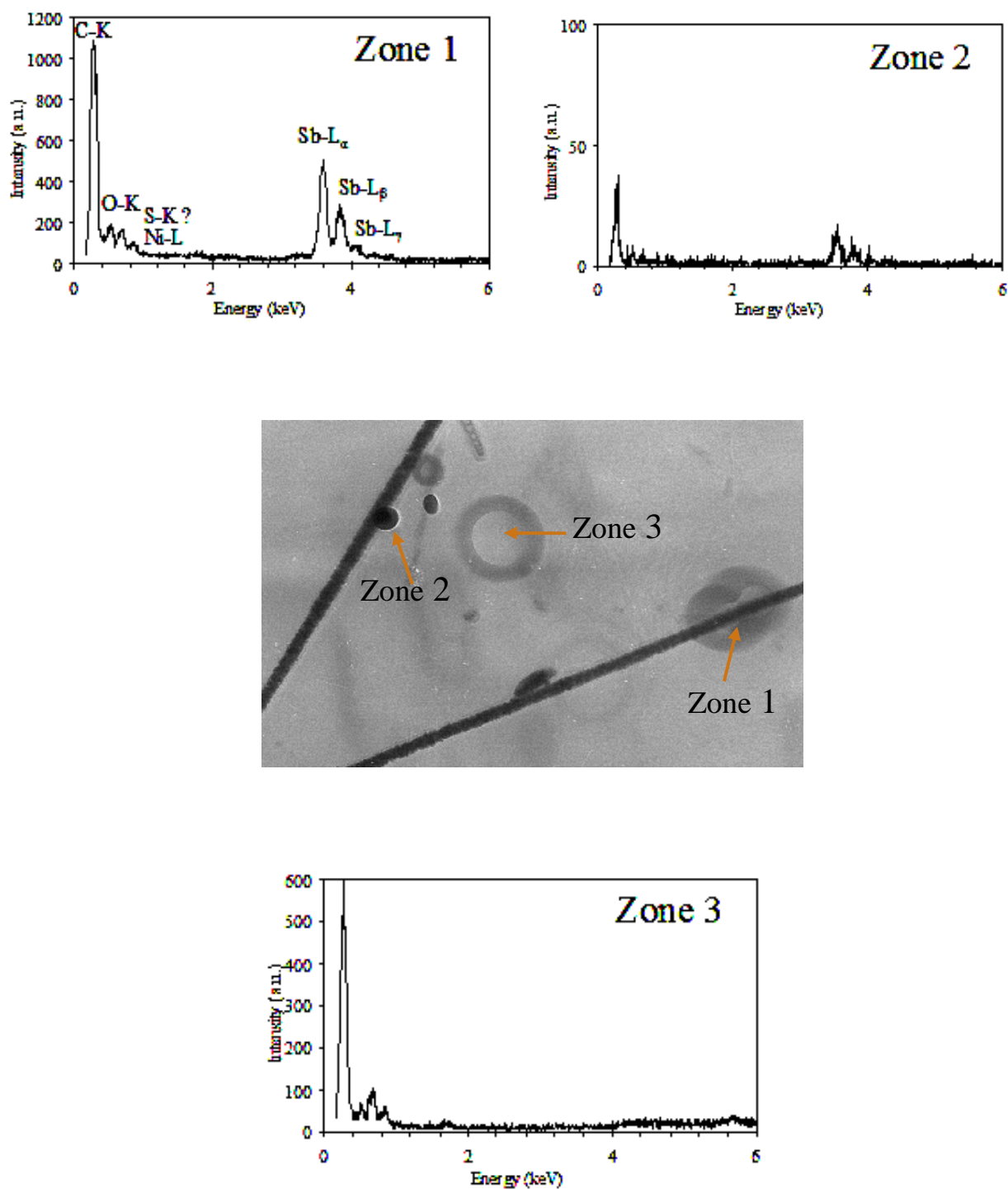


Figure V-13. Spectres EDX associés à l'image d'un nanofil d'antimoine.

(Type de nanofil : M 30 ; tailles de sonde : 44 nm-Zone 1, 8,8 nm-Zone 2 et 44 nm-Zone 3)

Des analyses sur le profil des compositions autour de nanofils individuels ont été réalisées par la technique performante d'EELS en mode méthode "spectre-line". Utilisant une taille de sonde de 1,3 nm, des séquences de 64 spectres comprenant les seuils Sb-M, O-K et C-K ont été enregistrées avec un détecteur CCD.

La figure V-14 montre un exemple d'analyse EELS : l'image V-14a est une image STEM-HAADF (scanning transmission électron microscopy-high angle annular dark field) révélant le contraste entre le centre et le bord d'un nanofil de 45 nm ; l'image V-14b est son histogramme correspondant. Les figures V-14c, 14d et 14e illustrent respectivement les profils des intensités de seuil du carbone, de l'antimoine et de l'oxygène au travers d'un nanofil. Il a été constaté que le nanofil d'antimoine est d'abord enveloppé par une fine couche d'oxyde inférieure à 2 nm, elle même entourée par du carbone amorphe probablement lié à la dissolution incomplète de la membrane lors de la préparation des échantillons TEM. Au regard des spectres V-14c, 14d et 14e, nous pensons que la couche d'oxyde reste superficielle et que l'ensemble du fil est constitué d'antimoine pur.

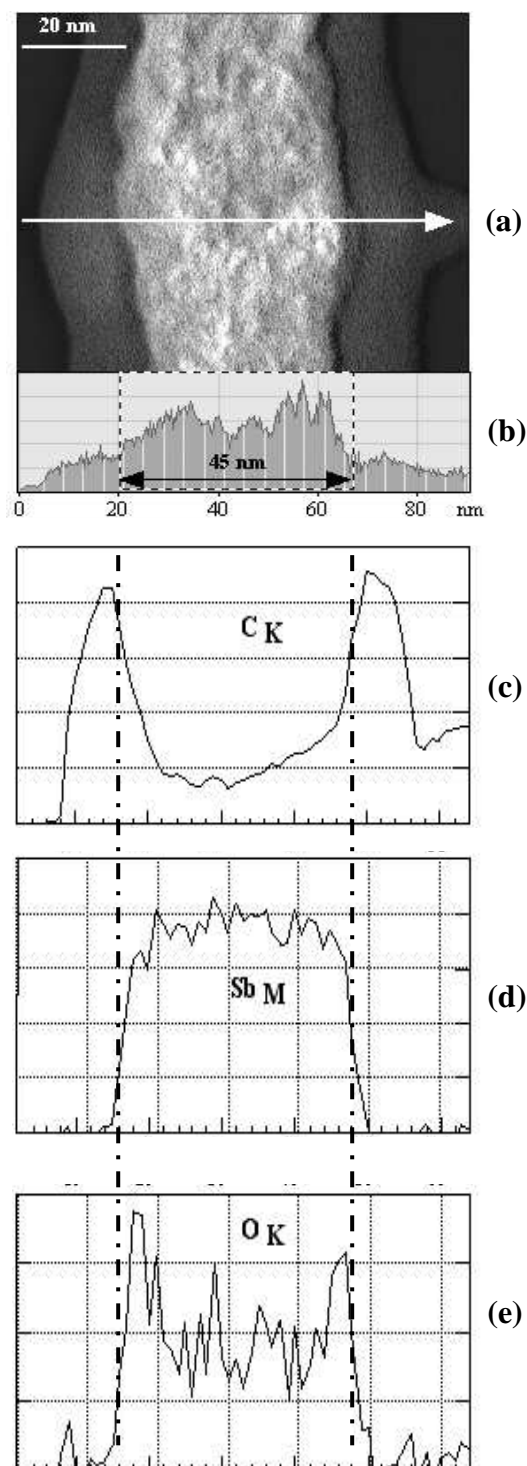


Figure V-14. Analyses EELS d'un nanofil d'antimoine.

- (a) : Image HAADF (la flèche indique la direction d'analyse par "spectre-line")
- (b) : Histogramme correspondant à l'image (a)
- (c) : Profil de l'intensité au seuil K du carbone
- (d) : Profil de l'intensité au seuil M de l'antimoine
- (e) : Profil de l'intensité au seuil K de l'oxygène

De plus, l'étude fine par ELNES (electron loss near-edge spectrum) du seuil K de l'oxygène (figure V-15) montre un pic bien distinct à ~ 534 eV traduisant une liaison chimique entre l'oxygène et l'antimoine.

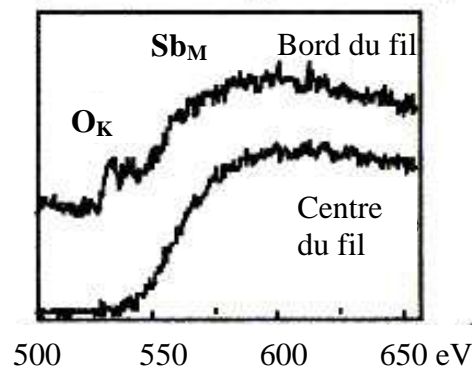


Figure V-15. Analyses ELNES au seuil K de l'oxygène, au centre et au bord du fil Sb.

Il est à noter que ces observations au TEM révèlent une caractéristique particulière de nanofils d'antimoine, à savoir qu'ils ne "se collent" pas (figure V-16) - contrairement aux autres types de nanofils tels que l'or (*cf.* figure VI-9) et le plomb⁴. Ceci est cohérent avec la présence d'oxygène détectée par EELS en périphérie de nanofils.

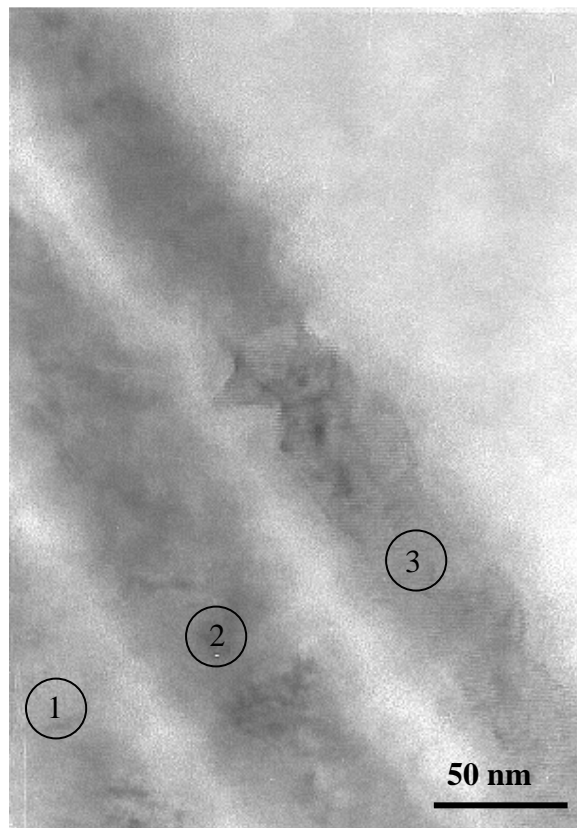


Figure V-16. Image TEM de trois nanofils d'antimoine bien séparés.

V.6 Corrélation entre le comportement électrochimique du dépôt et les caractéristiques des nanofils

La première étape de nos études des nanofils d'antimoine concerne l'élaboration par électrolyse, qui est suivie par des caractérisations morphologique, structurale et chimique. Or, les résultats de caractérisations nous ont permis, en retour, de déterminer des paramètres prépondérants pour optimiser les conditions d'électrodéposition. En effet, les calculs du taux de remplissage des membranes, des densités de courant ne peuvent être définis avec précision qu'à partir d'une bonne connaissance des caractéristiques des membranes et des nanofils électrodéposés. Nous soulignons ainsi l'importance de la partie "caractérisations" pour nos études de nanofils. Le chapitre suivant et les propriétés physiques mesurées des nanofils d'or continueront de renforcer la corrélation entre l'élaboration et la caractérisation.

Il est aussi à rappeler que, les courbes $I(t)$ obtenues pour les membranes M 30 et M 10 (lors de l'imposition d'une polarisation continue) sont marquées par un palier de courant constant (*cf.* figure IV-8), tandis que celles obtenues pour les membranes M 90 et M 60 sont caractérisées par un décrochage de la valeur du courant au cours d'électrolyse (*cf.* figure IV-10). Si nous pouvons facilement relier la valeur constante du courant de palier à une section uniforme des nanofils d'antimoine M 30 et M 10, le décrochage détecté lors de l'électrodéposition des nanofils M 90 et M 60 ne peut être expliqué par une modification de la section du fil car les observations par microscopie électronique montrent des fils uniformes et ceci quelque soient leurs tailles. C'est entre autres pour cette raison que nous avons préféré donner une explication des évolutions d'intensité de courant en termes de modifications de couches de diffusion (*cf.* chapitre IV, IV-5).

V.7 Conclusion

Par la microscopie électronique à balayage, nous avons déterminé les caractéristiques de membranes M 400 et montré que celles-ci ne concordent pas exactement avec celles fournies par les fabricants. Par conséquent nous avons privilégié les données expérimentales par nos calculs électrochimiques.

Par la microscopie électronique en transmission et pour toutes les membranes retenues, nous avons montré que les fils électrodéposés à $-1700 \text{ mV/Hg}_2\text{SO}_4$ sont rectilignes et de forme cylindrique. Les images des nanofils réalisées en champ clair révèlent l'existence d'une distribution des diamètres des fils. Une taille moyenne des fils pour chaque type de dépôts a été déterminé par une étude statistique. Il a été montré que les écarts entre les caractéristiques nominales et mesurées sont d'autant plus conséquents que les dimensions de pores sont réduits. La détermination de ces caractéristiques des nanofils permettent alors d'évaluer les vitesses et densités de courant de déposition ainsi que le taux de remplissage et la longueur des nanofils.

Pour les nanofils d'antimoine électrodéposés dont le diamètre est inférieur à 100 nm, l'analyse par diffraction électronique amène à considérer qu'ils sont de nature monocristalline. Néanmoins, il n'existe pas de direction préférentielle de croissance lors de l'élaboration.

L'analyse par images de haute résolution a confirmé la monocristallinité des nanofils. Elle nous a permis également d'évaluer une densité de dislocations de 1,85 %. Les contrastes présents sur ces images de haute résolution sont reliés à des contrastes d'épaisseurs et probablement aussi à une oxydation superficielle des fils.

Par la spectroscopie EDX, nous avons confirmé la composition quasi pure de nos nanofils d'antimoine. Or, l'analyse fine par EELS a décelé une couche d'oxyde entourant chaque fil d'antimoine. Cette oxydation superficielle (2 nm par rapport à un diamètre de 45 nm) peut avoir lieu après la dissolution de la membrane lors de la préparation d'échantillons TEM, ou bien encore au moment de l'électrodéposition ; la surface des fils en contact avec la paroi de la membrane engendrant alors une telle oxydation.

V.8 Bibliographie

- [1] C. Schönenberger, B.M.I. Van Der Zande, L.G.J. Fokking, M. Henny, C. Schmid, M. Krüger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, U. Staufer, *J. Phys. Chem. B.*, **101** (1997) p5497.
- [2] E. Ferain, R. Legras, *Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research B.*, **131** (1997) p97.
- [3] L. Wang, K. Yu-Zhang, A. Métrot, P. Bonhomme, M. Troyon, *Thin Solid Films*, **288** (1996) p86.
- [4] J. Mallet, mémoire du DEA de l'Université de Reims Champagne Ardenne (2001).

CHAPITRE VI

Etude des propriétés d'émission de champ de nanofils d'or électrodéposés

VI.1 Dispositifs à écran plat - Généralités	121
VI.2 Emission par effet de champ - Théorie de Fowler-Nordheim	124
VI.3 Etat de l'art.....	127
VI.4 Construction de réseaux de nanofils d'or par voie électrochimique.....	130
VI.4.1 Electrodeposition de nanofils d'or	130
VI.4.2 Caractérisation structurale par microscope électronique en transmission.....	131
VI.4.3 Mise en œuvre d'un réseau de nanopointes	136
VI.5 Etude des propriétés d'émission de champ	139
VI.5.1 Caractérisations par microscope à force atomique	139
VI.5.2 Caractéristiques émissives	143
VI.6 Conclusion.....	146
VI.7 Bibliographie.....	147

VI.1 Dispositifs à écran plat - Généralités

Dans le domaine de dispositifs à écran, que ce soit pour l'instrumentation ou la télévision, les CRT (Cathode-Ray Tube)¹ restent les références en matière de qualité (pureté des couleurs, intensité et contraste lumineux). Néanmoins, l'ère du tube cathodique pourrait toucher à sa fin. En effet, plus la surface de l'écran est grande, plus la profondeur des CRT est importante. Ainsi pour les téléviseurs de très grande taille où la diagonale de l'écran est supérieure à un mètre, on atteint les limites des CRT à cause de leur poids et volume excessifs. Les nouveaux dispositifs à écran plat à plasma PDP (Plasma Discharge Panel) dépassent le mètre carré et sont déjà commercialisés. De même, des écrans à cristaux liquides LCD (Liquid Cristal Display) de 50 cm de diagonale sont utilisés. Mais leur avenir est compromis par des problèmes de temps de réponses qui occasionnent des traînées dans les images vidéo. Ils possèdent de plus un angle de vision trop faible. Cette contrainte réduit considérablement son adaptation au marché de la télévision. On trouve aussi quelques écrans électroluminescents pour les appareillages d'instrumentation tel que la bureautique. Leur robustesse (fonctionnement entre - 55 et + 125 °C) et leur simplicité de conception font de l'écran électroluminescent un candidat potentiel pour la télévision grande surface si toutefois les problèmes de pureté des couleurs et de vieillissement sont résolus.

Une nouvelle technique consiste à reprendre le concept des CRT et donc ses avantages (brillance, contraste, angle de vue...). Il s'agit des écrans FED (Field Emission Displays)². Un FED est, pour le décrire simplement, un CRT ultra fin dans lequel on remplace l'unique canon à électrons volumineux (en fait un canon pour chaque couleur) par plusieurs milliers de micro- ou nano-canons pour chaque point-image (pixel) de l'écran (figure VI-1). Le point-image est obtenu à la suite de l'excitation du luminophore (bleu, rouge ou vert) par le faisceau électronique généré par un grand nombre de pointes. L'image finale résulte d'un adressage matriciel ligne-colonne de chaque point-image. Le choix d'un FED est donc principalement lié à la qualité de l'image et de sa lisibilité, ceci quels que soient l'angle de vue et l'éclairage. De plus, la technologie des micro-pointes permet d'obtenir une grande luminosité, une moins grande sensibilité à la température et un angle de vue plus large que celui des LCD. Les écrans à micropointes allient ainsi une forte robustesse, un angle de vision étendu, une qualité d'image prometteuse, une faible consommation d'énergie, une très faible épaisseur et sans doute un coût de fabrication moins élevé que les LCD et PDP dont les structures complexes rendent les coûts de fabrication élevés. Cependant, les quelques prototypes développés jusqu'à maintenant ne dépassent pas les 10

pouces et il n'y a aujourd'hui aucune production de masse réelle. L'un des gros problèmes de cette technologie est sa faible durée de vie d'environ 10000 heures, ce qui est inférieur aux technologies concurrentes.

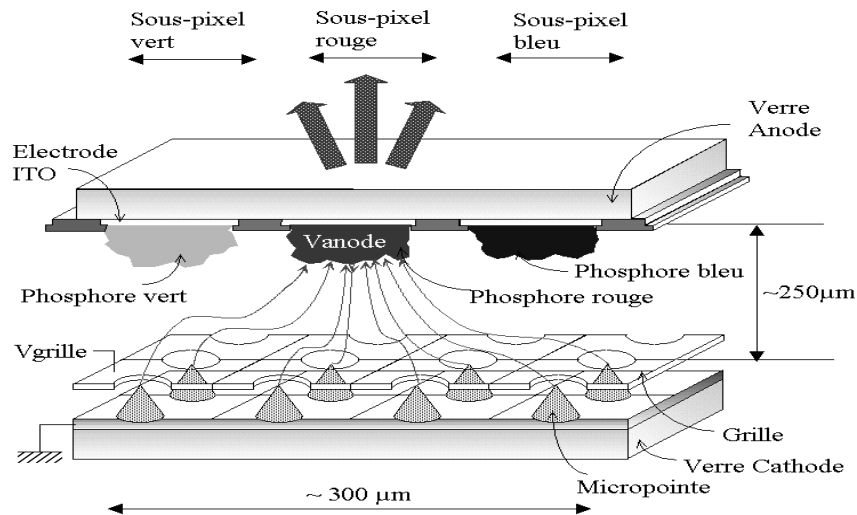


Figure VI-1. Représentation schématique de la structure d'un FED³.

A Grenoble, le Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Instrumentation (LETI) du CEA a conçu un écran de 2,5 mm d'épaisseur pour une diagonale de 15 cm. Les micropointes sont en molybdène (2000 par pixel). Ce produit est développé à Montpellier, par la société Pixtech. Malgré la faible taille des écrans FED actuels, tous les espoirs sont permis si l'on en croit les dires de la société Pixtech qui pense pouvoir fabriquer des écrans de 40 cm.

Il existe différentes voies d'émission d'électrons. Tout d'abord l'effet photoélectrique et l'effet thermique permettent un type d'émission dit : émission chaude. Existe aussi le phénomène d'émission par effet de champ ou émission froide. Wood⁴ en 1897 fut le premier à décrire ce phénomène d'émission de champ. Dans le cas de l'émission chaude, les électrons acquièrent, par agitation thermique, une énergie suffisante pour parvenir au-dessus de la barrière de potentiel (dénommée travail de sortie) qui les retient aux noyaux. S'ils se dirigent vers la surface et s'il existe un champ électrique qui les attire, ils peuvent alors être extraits du matériau. A température ordinaire l'énergie d'agitation thermique est insuffisante pour que les électrons sortent du matériau. Ce principe est appliqué aux filaments de tungstène chauffés par effet Joule qui peuvent émettre plusieurs milliampères de courant. Cette source d'électrons efficace et facile à réaliser possède néanmoins l'inconvénient d'induire une forte consommation d'énergie.

C'est pourquoi l'émission d'électrons par effet de champ constitue une alternative très intéressante. En effet, les défauts associés à l'élévation de température sont éliminés. L'émission par effet de champ n'apparaît pour les métaux que lorsque le champ électrique atteint des ordres de grandeur de 10^9 V/m. Un champ électrique aussi intense, conduit à de multiples difficultés techniques nécessitant l'obtention d'un vide poussé et l'application de tensions relativement élevées même pour des électrodes très rapprochées.

Dans la première partie de ce chapitre, nous exposerons les concepts théoriques nécessaires à la compréhension de l'émission d'électrons par effet de champ. Nous rappellerons alors le modèle d'émission de Fowler-Nordheim développé pour des surfaces planes et l'extension de celui-ci pour des pointes. Nous exposerons ensuite certaines propriétés émissives de nano-objets et plus particulièrement celles concernant la mise en œuvre de réseaux de nanotubes de carbone. Une troisième partie sera consacrée à l'élaboration électrochimique de réseaux de nanopointes d'or et à la caractérisation par MEB et TEM des nanofils d'or composant le réseau. Enfin, nous présenterons les résultats de caractérisations électriques effectuées par microscope à force atomique ainsi que les propriétés émissives des nanopointes d'or obtenues.

Par l'expérience acquise lors de la mise en œuvre de synthèses électrochimiques de nanofils d'antimoine et en fonction des moyens dont nous disposons, nous avons mis en place une certaine démarche et des moyens de caractérisations pour parvenir à la réalisation de réseaux de nanopointes d'or fixées verticalement sur un substrat. La figure VI-2 présente l'organigramme du travail suivi.

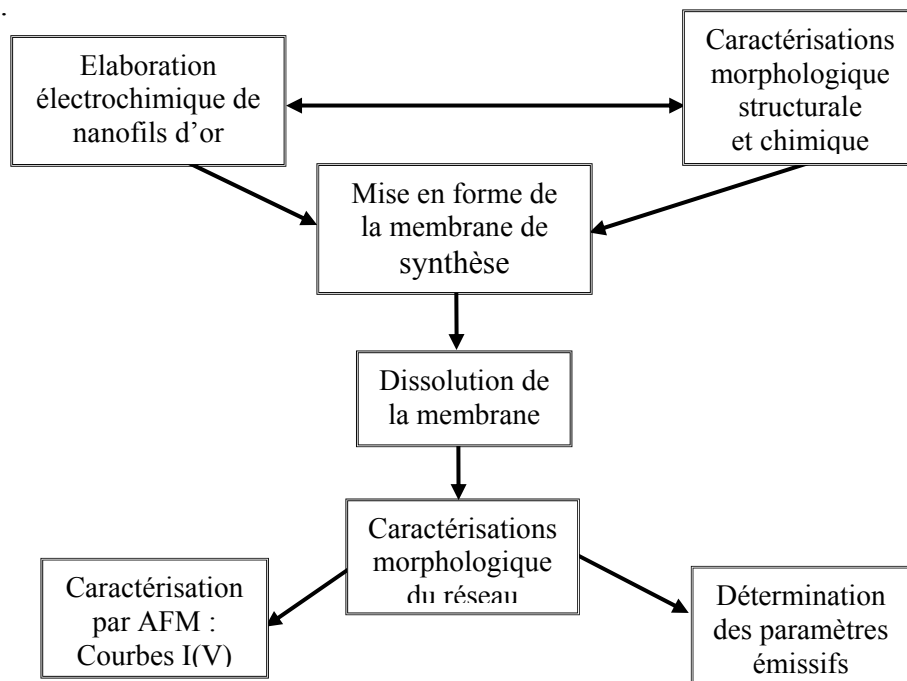


Figure VI-2. Organigramme de notre problématique.

VI.2 Emission par effet de champ - Théorie de Fowler-Nordheim

Le modèle des électrons libres proposé par Sommerfeld en 1928 repose sur l'idée que les électrons de la bande de conduction se comportent comme des particules libres (gaz d'électrons). Aucune force n'agit sur eux à l'intérieur du métal, mais il y a des forces à la surface qui les empêchent de sortir. Ces forces sont issues d'une brusque variation du potentiel. En l'absence de champ électrique extérieur, l'énergie potentielle d'un électron peut être représentée par une cuvette rectangulaire (figure VI-3a). La barrière de potentiel constituée par les flancs de la cuvette peut être modifiée sous l'effet d'un champ électrique extérieur (figure VI-3b).

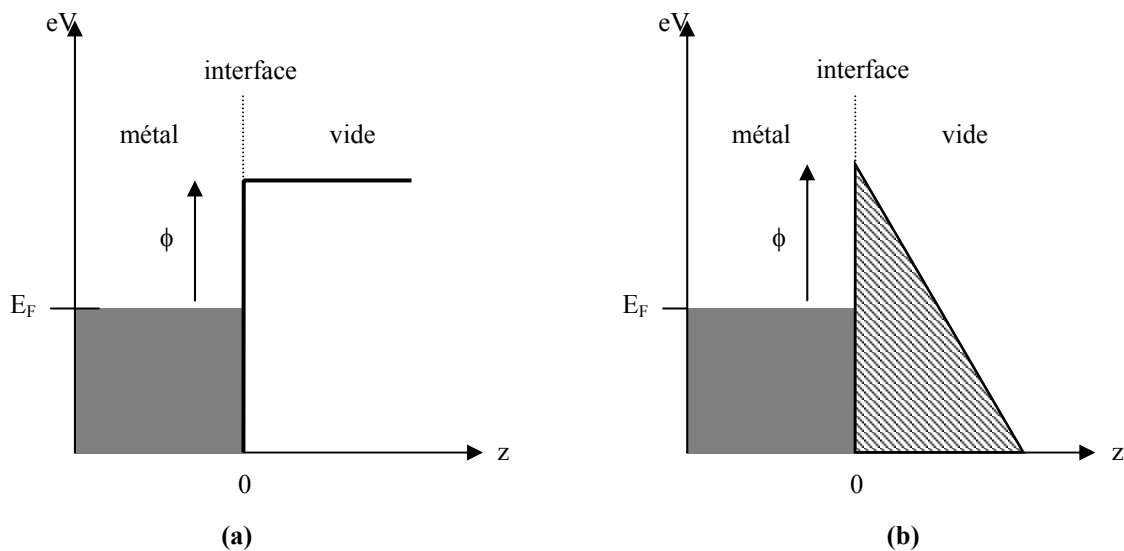


Figure VI-3. (a) barrière de potentiel vue par un électron sans champ ; (b) barrière triangulaire à l'interface métal-vide lors de l'application d'un champ dirigé perpendiculairement à la surface.

La hauteur de la barrière est égale à l'énergie (ou travail de sortie ϕ) qu'il faut fournir aux électrons pour qu'ils parviennent du niveau de Fermi E_F au vide et qu'ils soient ainsi extraits du métal. Toutefois, cette vision classique est insuffisante. D'un point de vue quantique, un électron peut avoir dans certaines régions de l'espace, une énergie totale inférieure à son énergie potentielle. Cela se traduit par une probabilité de présence dans des régions classiquement interdites. En l'absence de champ, la barrière que doivent franchir les électrons est de largeur infinie, et selon la théorie quantique, la probabilité de leur présence de l'autre côté est nulle. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, la barrière vue par les électrons se déforme et devient

triangulaire (figure VI-3b). La vision quantique autorise alors le franchissement de cette barrière, ce qui provoque l'arrachement des électrons du métal sans apport d'énergie supplémentaire. Si donc, on applique un champ électrique E dirigé vers le métal (figure VI-3b), l'énergie potentielle $V(z)$ d'un électron est :

$$\begin{aligned} V(z) &= E_F + \phi - eEz && \text{pour } z > 0 \\ V(z) &= 0 && \text{pour } z < 0 \end{aligned} \quad (VI-1)$$

avec e , la charge de l'électron, E_F le niveau de Fermi du métal et ϕ le travail de sortie.

Pour cette expression, nous devons considérer un autre facteur. En effet, à l'intérieur du métal, les électrons ont un potentiel constant puisqu'ils ne sont soumis à aucune force. Par contre à l'extérieur du métal, un électron est soumis à une force d'attraction (eE), liée au champ électrostatique et à une force de rétention due au trou qu'il laisse en s'arrachant au métal. Le potentiel correspondant à cette force est appelé potentiel image. L'énergie potentielle de l'électron dans le vide est donnée par :

$$\begin{aligned} V(z) &= E_F + \phi - eEz - e^2/(4\pi\epsilon_0 \cdot 4z) && \text{pour } z > 0 \\ V(z) &= 0 && \text{pour } z < 0 \end{aligned} \quad (VI-2)$$

La figure VI-4 illustre la barrière de potentiel vue par un électron à l'interface métal-vide, avec $\Delta\phi$ comme abaissement de la barrière dû à la force image.

Le modèle de Fowler et Nordheim inspiré des travaux de Sommerfeld, permet de calculer le flux $N(W)$ d'électrons dans la direction z ayant une énergie comprise entre W et $W + dW$. En s'appuyant sur la théorie quantique, ils ont déterminé une probabilité $D(W)$ de passage par effet tunnel d'un électron d'énergie W à travers la barrière. Le calcul de cette probabilité peut se faire de manière simplifiée par la méthode de résolution selon l'approximation WKB (Wentzel, Kramers et Brillouin)⁵. L'approximation WKB consiste à étudier les états stationnaires d'un potentiel vis à vis de niveaux énergétiques élevés. De sorte que la longueur d'onde associée à cet état est faible au regard de la distance caractéristique sur laquelle le potentiel varie de manière significative.

Le produit $N(W) \cdot D(W)$ donne le nombre d'électrons qui traversent la barrière de potentiel par unité de surface et de temps. La densité de courant s'écrit alors :

$$j = e \int_0^{\infty} N(W) \cdot D(W) dW \quad (VI-3)$$

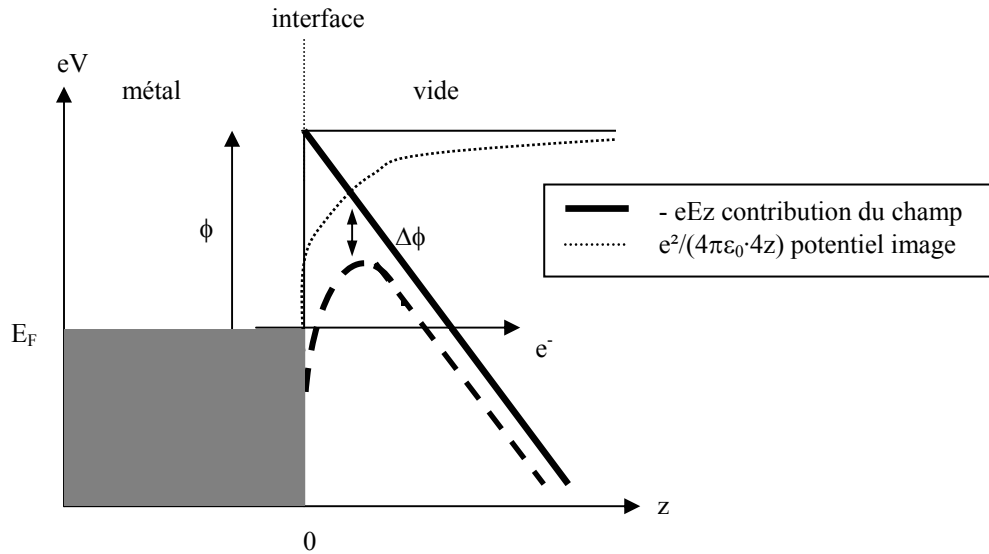


Figure VI-4. Barrière $V(z)$ pour un électron à l'interface métal-vide.

Les calculs menés par Fowler et Nordheim amènent à écrire l'expression de la densité de courant émit de manière suivante :

$$j = \frac{1,54 \cdot 10^{-6} E^2}{\phi} \exp\left(-\frac{6,83 \cdot 10^9 \phi^{3/2}}{E}\right) \quad (VI-4)$$

Cette théorie est basée sur un modèle d'émetteur plan. Cependant les nouveaux dispositifs d'écran plat à émission de champ utilisent des objets émissifs en forme de pointes, ce qui augmente considérablement l'émission électronique grâce à un phénomène d'amplification locale du champ électrique au voisinage de la pointe. Les champs seuils nécessaires à l'extraction électronique dans le cas de pointes, sont plusieurs centaines de fois inférieurs à ceux relevant de surfaces planes. L'équation précédente doit donc être modifiée pour tenir compte de cette géométrie particulière. Pour cela on substitue βE au champ E , la loi de courant s'écrit alors :

$$I = AS \beta^2 \frac{E^2}{\phi} \exp\left(-\frac{B \phi^{3/2}}{\beta E}\right) \quad (VI-5)$$

avec : $A = 1,54 \cdot 10^{-6}$ et $B = 6,83 \cdot 10^9$, deux constantes,

I : courant émis (A),

S : surface émissive (m^2),

E : champ électrique entre l'anode et la cathode ($V \cdot m^{-1}$),

ϕ : travail de sortie des électrons (eV),

β : facteur géométrique (sans dimension).

Limitations du modèle modifié :

- Pour des pointes dont les rayons de courbure sont inférieurs à 10 nm, l'émission ne peut être décrite par cette loi,
- Pour de fortes densités de courant extraites, il apparaît une limitation du champ appliqué due à un écrantage par les charges émises⁶,
- Des espèces adsorbées (métaux, gaz..) peuvent influencer l'émission en modifiant le travail de sortie électronique (par exemple, le césium⁷). Ces adsorbats peuvent induire des changements dans la barrière de potentiel, la sortie des électrons est alors exaltée ou réduite suivant les positions des niveaux énergétiques créées⁸. Les spectres d'énergie des électrons émis se trouvent alors modifiés.

VI.3 Etat de l'art

Dès 1968, Spindt⁹ eut l'idée de fabriquer des sources à effet de champ avec des micropointes de molybdène. Il a obtenu par une structure triode (comportant une grille d'extraction avant l'anode) un courant de l'ordre du microampère par pointe pour une tension de polarisation (de la grille par rapport aux pointes) inférieure à 100 volts. En 1992, Thien Binh *et al*¹⁰ furent les premiers à étudier les propriétés émissives de pointes nanométriques de tungstène et d'or. Les différents groupes travaillant sur des dispositifs de micro- et nano-pointes pour écrans plats à émission de champ définissent un champ E_{to} (turn-on field) d'allumage et un champ seuil E_{thr} (threshold field). Ces champs correspondent respectivement à des densités de courant anodique de 0,01 et 10 mA/cm². Ces paramètres sont déterminants pour la mise en oeuvre d'écrans plats.

Les nanotubes de carbone mono- et multi-parois (SWNT et MWNT, single-wall nanotube et multi-wall nanotube) sont actuellement majoritairement retenus pour la réalisation et l'étude de dispositifs pour écran plat à émission de champ. Le tableau VI-1 présente un résumé des propriétés émissives de films constitués de ces nanotubes. Ces réseaux possèdent des champs d'allumage E_{to} compris entre 0,75 et 7,5 V/μm et des champs seuil variant de 1,5 à 22 V/μm. Les nanotubes de carbone constituant ces différentes cathodes sont souvent très denses et/ou peu ordonnés (figure VI-5a et 5b). Signalons également les travaux des laboratoires de Samsung¹¹ (Corée du Sud), qui réalisent déjà des afficheurs basés sur une technologie d'émission de champ via des nanotubes de carbone (figure VI-6).

Types émetteurs	Distance anode-cathode (μm)	E_{t0} (V/ μm)	E_{thr} (V/ μm)	Références
SWNT	125	1,5	3,9	12
#	10 - 300	n p	4 - 7	13
#	150	2,1*	n p	14
MWNT	10 - 40	n p	25*	15
#	15	n p	15*	16
#	20	n p	20*	17
#	125	2,6	4,6	18
#	125	1,1	2,2	19
#	20 - 100	7,5*	10*	20
#	80	0,9*	4*	21
#	200	n p	1,5	22
#	n p	1,7*	n p	23
#	70	n p	4,8 - 6,1	24
#	150	n p	2,1*	25
#	n p	4,8	6,5	26
#	600	n p	≥ 5	27
#	150	3	6,6*	28
#	500	1,6	5*	29
#	50	3	5,6*	29
#	10-300	0,75	1,6	30

Tableau VI-1. Caractéristiques émissives de films de nanotubes de carbone.

(* il s'agit de valeurs estimées ou extrapolées à partir des courbes d'émission I-V).

D'autres systèmes ont été plus rarement étudiés. Citons tout d'abord, Au *et al.*³¹ pour la réalisation de films de nanofils de silicium dont le champ caractéristique E_{t0} correspond à 4,5, 13 et 23 V/ μm pour des diamètres de fils de 10, 20 et 30 nm, respectivement. Signalons aussi les travaux de Davydov *et al.*³² concernant la synthèse électrochimique de nanofils de cuivre dans des membranes d'alumine extrêmement poreuses. Pour ce système métallique, les mesures d'émission de champ ont été réalisées en conservant les fils à l'intérieur de la membrane. Les résultats obtenus pour cette géométrie sont alors peu satisfaisants : $E_{t0} = 44$ V/ μm et $\beta = 400$ pour des nanofils de 80 nm de diamètre.

L'origine de nos travaux concernant les mesures des propriétés d'émission de champ provient des idées de Z.Q. Xue, professeur d'électronique à l'Université de Pékin. En effet, lors d'une visite de notre laboratoire rémois en novembre 2000, il a été intéressé par la qualité monocristalline de nos nanofils de plomb et d'antimoine. Il nous a alors avisés à orienter nos études vers des applications concrètes, notamment dans le domaine de dispositifs à écrans plats.

Les résultats expérimentaux que nous allons présenter dans la suite de ce chapitre sont les

fruits d'une collaboration entre le laboratoire de Nano-électronique de l'Université de Pékin et le D.T.I..

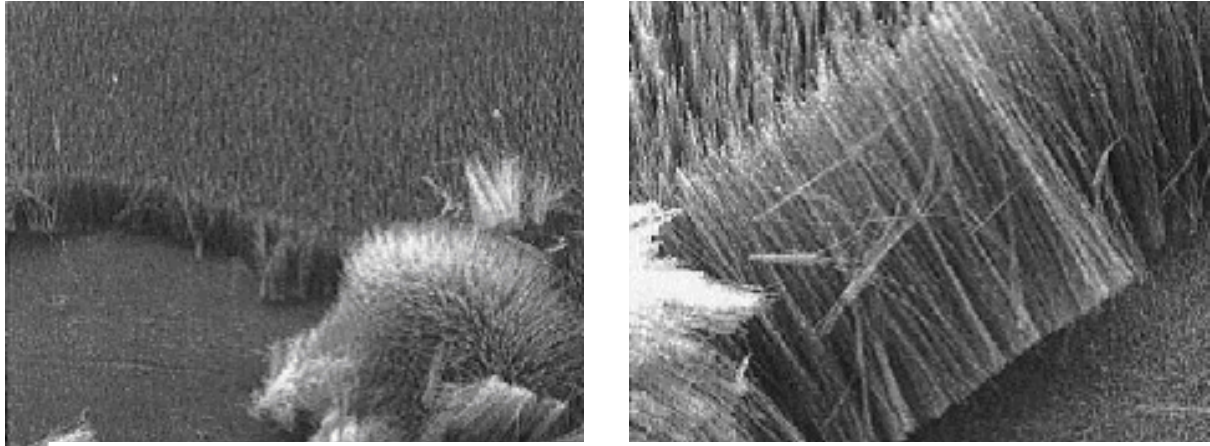


Figure VI-5a. Haute densité de nanotubes de carbone³³.

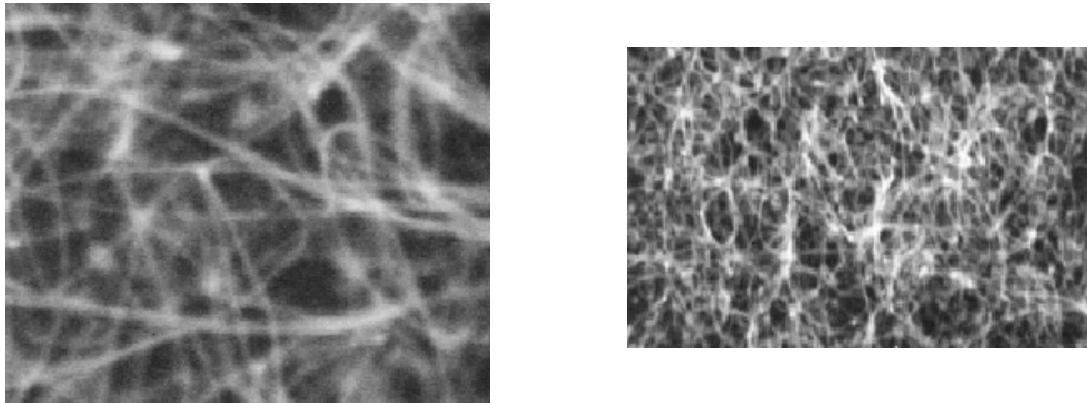


Figure VI-5b. Réseau désordonné de nanotubes de carbone³⁴.

Figure VI-6. Ecran plat composé de nanotubes de carbone (Samsung)¹¹.



VI.4 Construction de réseaux de nanofils d'or par voie électrochimique

VI.4.1 Electrodeposition de nanofils d'or

L'électrolyte utilisé pour mettre en œuvre cette synthèse de nanofils d'or est un bain commercial d'aurocyanure de potassium (Degussa). Pour le montage du bain, nous disposons d'un concentré de préparation Aurana 558 (sans or) et d'une solution d'aurocyanure de potassium contenant 12 g d'or par litre. Nous avons dilué 500 ml de la préparation dans 300 ml d'eau déminéralisée et ajouté ensuite 5 g d'or sous forme d'aurocyanure dissout préalablement dans de l'eau déminéralisée chaude (100 ml environ, $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$). Le volume quasi complété, nous avons ajusté le pH à 6 avec une solution d'acide phosphorique sous une forte agitation. L'électrodeposition des nanofils d'or a été réalisée à l'aide du montage classique à trois électrodes (*cf.* figure II-2), connectées aux bornes d'un potentiostat-galvanostat. La température de travail a été maintenue à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ et un barbotage d'azote de 15 minutes a été mis en place avant chaque synthèse.

Deux types de membranes de polycarbonate ont été utilisés (M 30 et M 90) pour l'électrodeposition de nanofils d'or effectuée par l'intermédiaire d'un mode de polarisation potentiostatique. Un potentiel unique de $-1,35\text{ V/S.C.E.}$ a été appliqué à l'électrode de travail pour toutes les expériences. Ce potentiel correspond au palier de diffusion de l'espèce électroactive (figure VI-7). Pareillement aux synthèses relatives à l'antimoine, l'ensemble du dispositif d'élaboration a été immergé dans l'électrolyte durant 4 minutes afin d'assurer un mouillage optimal de la membrane.

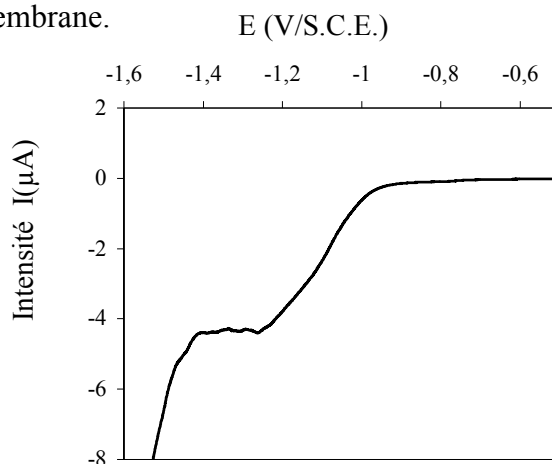


Figure VI-7. Courbe $I = f(E)$ obtenue en voltampérométrie linéaire avec une vitesse de balayage de $4\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Le rendement faradique de la réduction d'or a été déterminé par l'utilisation de la microbalance à quartz. La figure VI-8 présente les masses réelles et théoriques (calculées pour un rendement de 100 %) en fonction de la polarisation de l'électrode de travail. Le rendement associé au potentiel de $-1,35$ V/S.C.E. vaut 84 %.

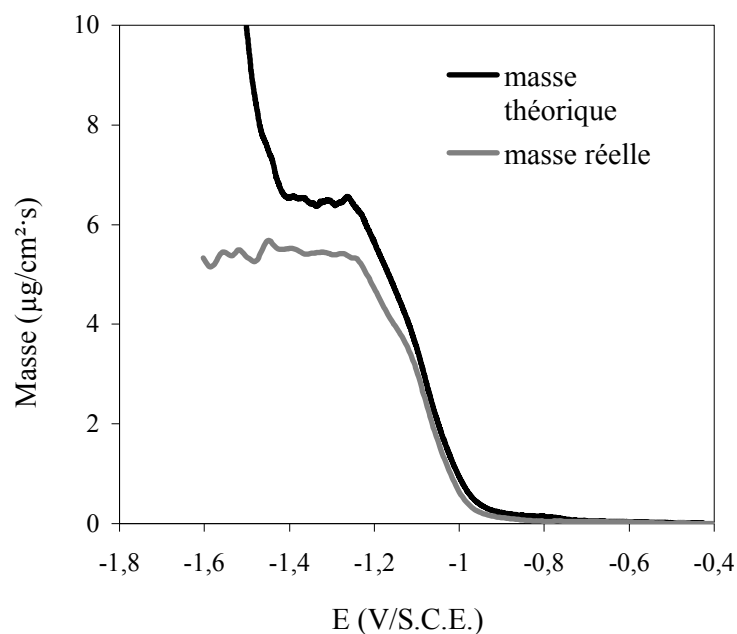


Figure VI-8. Mesure de la masse déposée par microbalance en fonction du potentiel.

Les réponses $I(t)$ mesurées durant la synthèse des fils d'or présentent des comportements identiques à celles rencontrées et étudiées lors de la synthèse de nanofils d'antimoine. Nous ne les abordons donc pas ici.

VI.4.2 Caractérisation structurale par microscope électronique en transmission

La morphologie et la qualité cristalline des nanofils d'or électrodéposés dans les membranes ont été étudiées par microscopie électronique en transmission. Leur présence dans les membranes se manifeste par une coloration rosée de celles-ci visible à l'œil nu. Masuda *et al.*³⁵ ont observé pareil phénomène. Pour ces auteurs, il s'agit d'une absorption optique spécifique due à la présence du réseau des nanofils d'or dans la membrane.

Comme pour l'observation des nanofils d'antimoine, les fils ont été extraits de la membrane à l'aide de chloroforme puis récupérés sur une grille d'échantillon TEM selon le protocole défini précédemment (*cf.* page 30). L'observation des fils électrodéposés sous un potentiel de -1,35 V/S.C.E. issus des membranes M 30 et M 90 ont montré une morphologie cylindrique ressemblant à celle observée pour les fils d'antimoine, ils sont toutefois mieux cristallisés.

Les images TEM en champ clair (figures VI-9a, 9b et 9c) montrent que les nanofils d'or possèdent une périphérie plus lisse et plus régulière que celle des nanofils d'antimoine (absence de protubérances et d'étranglements). Les tailles de fils mesurées sur les clichés du microscope révèlent un diamètre moyen beaucoup plus important que la valeur nominale annoncée. Pour le type de membranes M 30, nous mesurons une taille moyenne des fils d'or de 53 nm. Rappelons que celle des nanofils d'antimoine est égale à 48 nm d'après l'étude statistique effectuée pour le même type de membranes. Les contraintes subies par les parois de la membrane semblent donc plus conséquentes lors de l'électrodéposition des nanofils d'or que celles engendrées pour la synthèse d'antimoine. Il est également à noter que la vitesse de déposition de nanofils d'or est beaucoup plus faible (environ $1 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ pour les nanofils M 30) a contrario de celle relevée pour les dépôts de nanofils d'antimoine ($7 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$). Cette vitesse relativement lente, principalement due à une faible concentration d'or dans l'électrolyte favoriserait ainsi une meilleure cristallisation du matériau élaboré.

La figure VI-9a est une image TEM de moyen grandissement. Elle montre l'aspect homogène des diamètres des nanofils d'or ; la figure VI-9b de grandissement également moyen indique l'existence de fils d'or ultrafins de 7 nm de diamètre, qui pourront être utilisés pour des études d'effets de taille ; enfin, la figure VI-9c présente un phénomène particulier mais souvent observé lors d'études de nanofils (*cf.* nanofils multicouches de Cu/Ni³⁶ et nanofils de plomb³⁷), à savoir le regroupement de certains nanofils selon la même orientation de croissance.

Curieusement, ce phénomène n'a pas été détecté dans le cas des nanofils d'antimoine pour lesquels l'analyse en EELS a mis en évidence la présence d'une couche d'oxyde en périphérie du fil. Une étude supplémentaire pourrait faire la lumière sur ce point particulier.

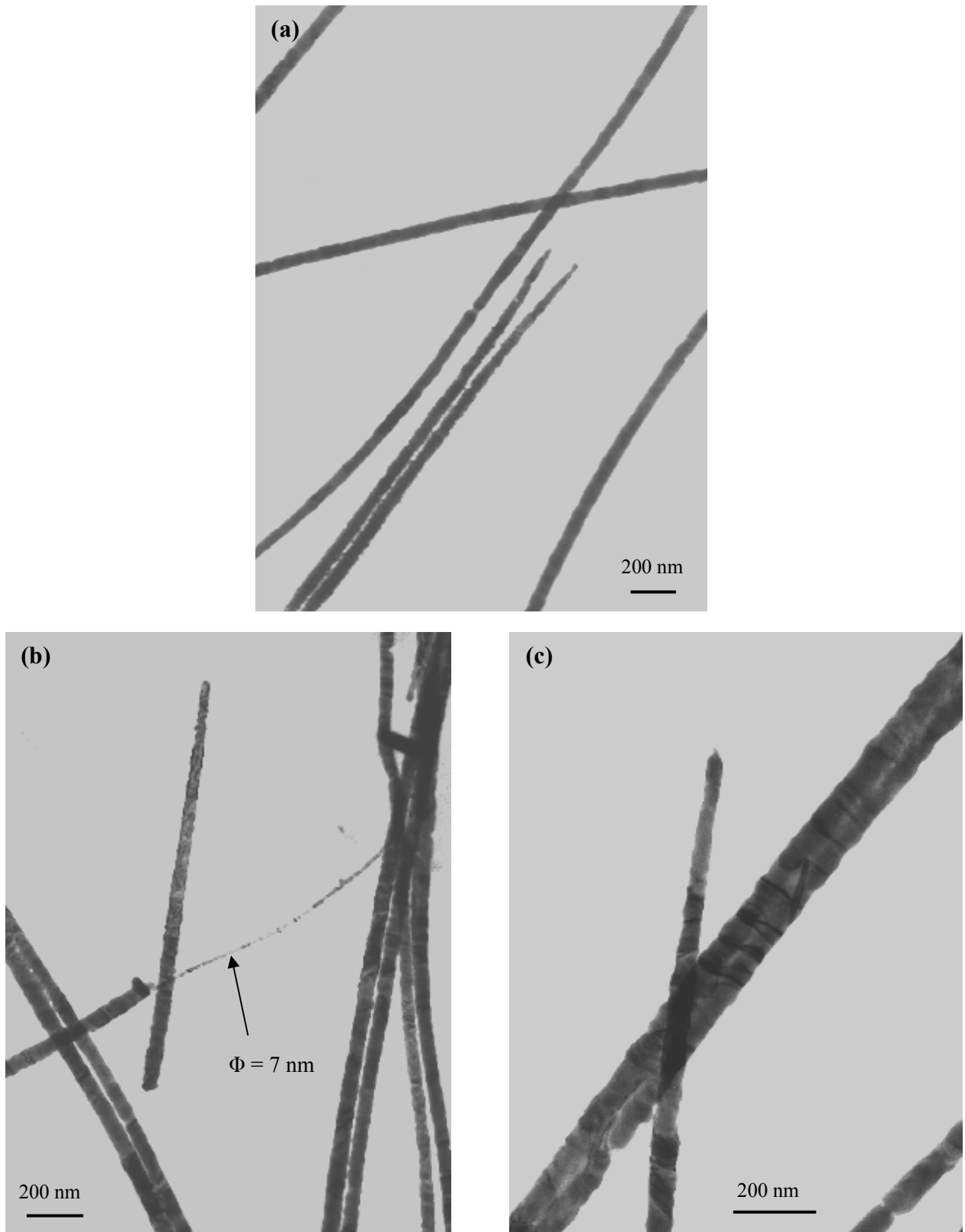


Figure VI-9. Images en champ clair de nanofils d'or synthétisés sous un potentiel de -1,35 V/S.C.E. dans une membrane de type M 30 :
(a) aspect homogène du diamètre des fils d'or ; (b) existence de nanofils ultrafins de 7 nm ;
(c) réunification de 2 fils d'or ayant la même orientation de croissance.

Des analyses chimiques par EDXS ont été également réalisées pour différents nanofils d'or. La figure VI-10 montre un spectre type issu de ces analyses. A part les signaux $AuL_{\alpha,\beta,\gamma}$ et AuM_{α} relatifs au nanofil d'or, nous observons aussi les contributions de l'environnement de l'échantillon étudié. Pareillement aux analyses effectuées pour l'antimoine, nous retrouvons ici les signaux du nickel et du carbone provenant de la grille et du film du support d'échantillon TEM, ainsi que ceux du cuivre liés au porte-échantillon du microscope. Un signal d'oxygène dont l'origine demeure inconnue jusqu'à présent a été également détecté à 0,525 keV.

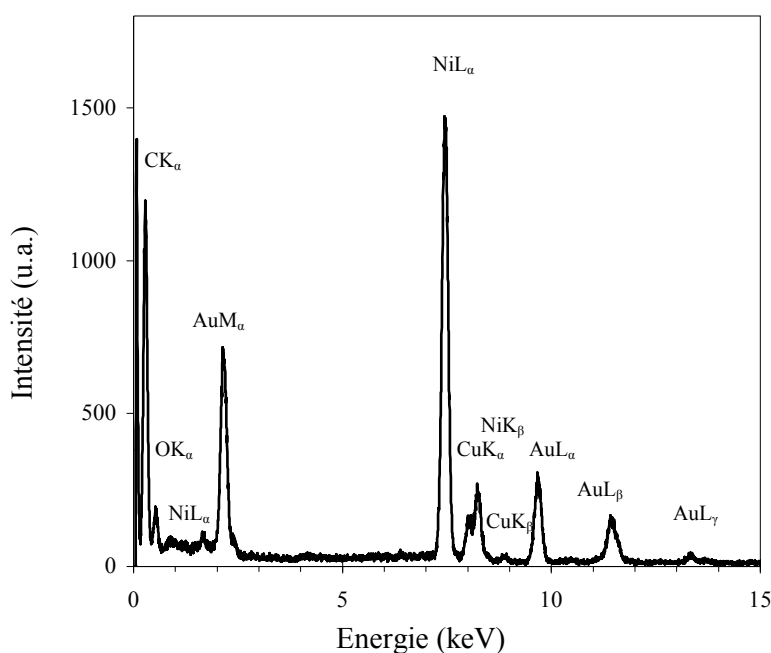


Figure VI-10. Spectre EDX d'un nanofil d'or M 30 synthétisé sous un potentiel de -1,35 V.

La figure VI-11 présente une caractérisation structurale plus détaillée réalisée sur un seul nanofil d'or. La figure VI-11a est une image TEM d'un nanofil prise à un grossissement moyen, la figure VI-11b montre quant à elle le diagramme de diffraction électronique correspondant. La figure VI-11c montre une image haute résolution prise sur une partie du même fil. On y remarque clairement le caractère monocristallin du fil. De plus, la normale des plans (111) est parallèle à la direction de croissance pour ce fil. Cependant, il n'existe pas de direction de croissance préférentielle pour l'ensemble des nanofils d'or.

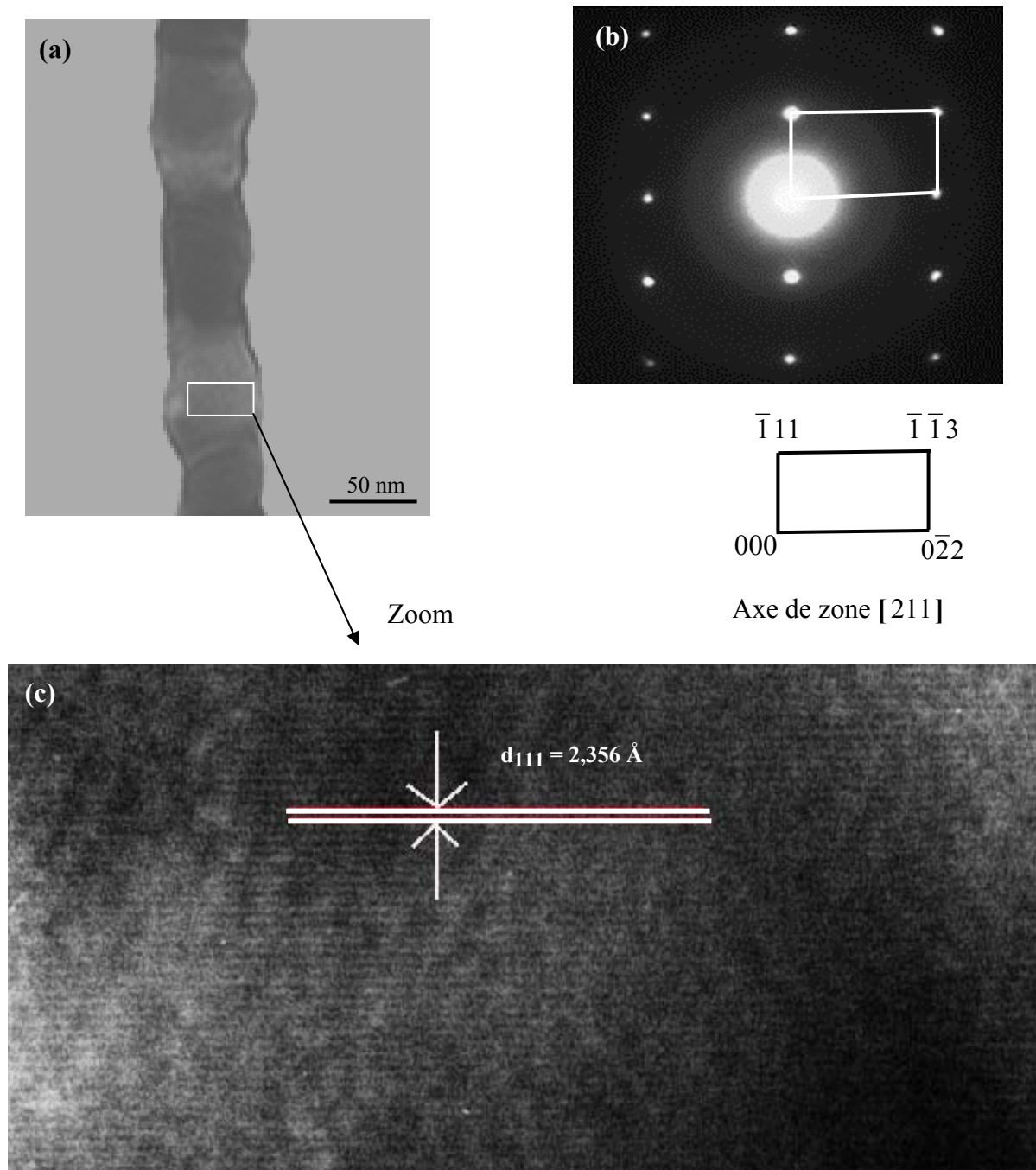


Figure VI-11. Caractérisation structurale par TEM/HRTEM d'un nanofil d'or synthétisé sous un potentiel de -1,35V dans une membrane de type M 30 : (a) image en champ clair de moyen grandissement ; (b) diagramme de diffraction correspondant ; (c) Image HRTEM.

VI.4.3 Mise en œuvre d'un réseau de nanopointes

Après ce travail initial précisant les conditions expérimentales pour la réalisation de nanofils d'or monocristallins, nous avons procédé à l'établissement d'un protocole de synthèse particulier conduisant à la réalisation d'un réseau de nanofils d'or fixés verticalement sur un substrat conducteur. Ceci a pour objectif de mesurer les propriétés d'émission de champ des nanofils pour des conditions optimales.

Pour cette synthèse spécifique, la mise en forme de la membrane de polycarbonate diffère quelque peu du dispositif de métallisation usité jusqu'ici. En effet, au regard de la dissolution de la membrane via le chloroforme, nous remarquons que la fine couche d'or assurant le contact électrique est détruite lors de l'utilisation de cet agent dissolvant. Ainsi avons nous déposé par évaporation sous vide, sur cette première couche de 40 nm d'or, une seconde couche épaisse d'un micromètre de cuivre (figure VI-12). Le dépôt épais de cuivre consolide l'échantillon lors de la dissolution.

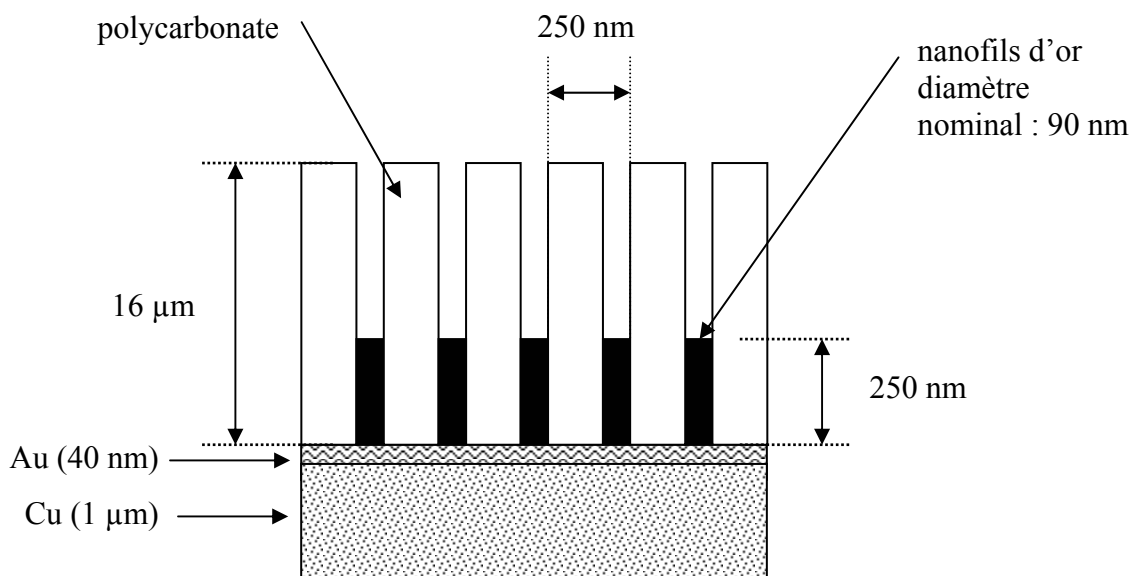


Figure VI-12. Procédure de la mise en forme d'une membrane de type M 90 en vue de la réalisation d'un réseau de nanopointes d'or.

En corrélant les caractéristiques de membranes de type M 90, les données électrochimiques déterminées auparavant et l'intégration du courant lors de l'électrolyse, nous avons choisi d'électrodéposer des nanofils dont la hauteur attendue est de 250 nm. Une polarisation de - 1,35 V/S.C.E. a donc été appliquée durant 20 secondes.

Afin d'obtenir à proprement parlé un réseau de nano-pointes, il est nécessaire de procéder à la dissolution du polycarbonate qui enrobe les fils. Ainsi l'échantillon a été immergé dans une solution de chloroforme durant plusieurs heures. Le schéma suivant présente une illustration des trois étapes de la procédure (figure IV-13). Un support de nickel a été utilisé pour maintenir l'ensemble lors des mesures d'émission de champ du réseau.

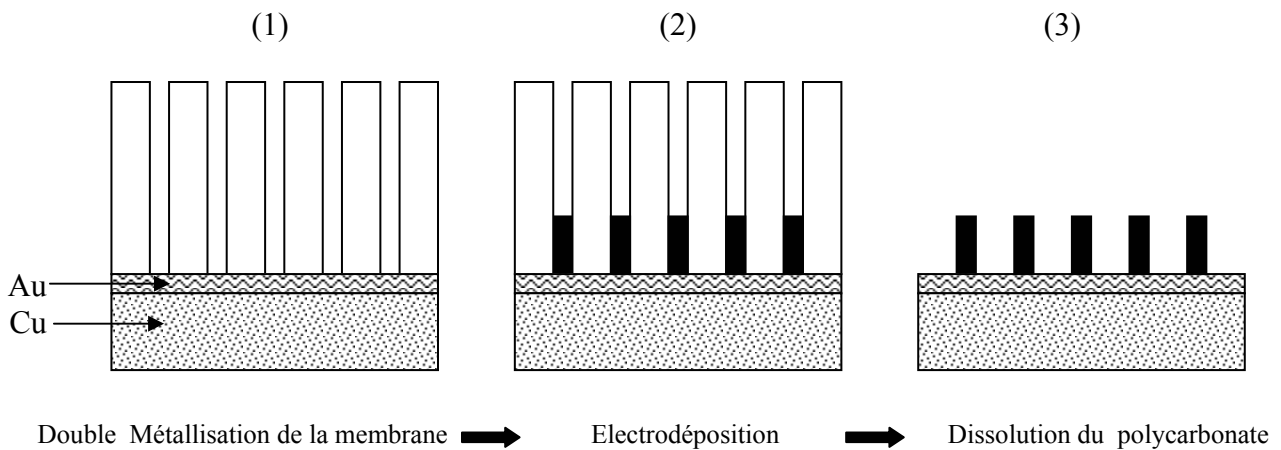


Figure VI-13. Procédure de fabrication d'un réseau de nanofils.

Les images VI-14a et 14b réalisées au MEB de haute résolution (Amary FEG-1910) montrent le résultat de la procédure suivie et permettent d'observer le réseau désiré. Les nanofils sont majoritairement solidaires de la couche d'or et perpendiculaires à celle-ci. Nous remarquons de même que nos calculs concernant la longueur des fils sont satisfaisants, néanmoins une distribution des longueurs est notable. De plus, des résidus de membranes sont toujours présents à la surface de l'échantillon, il est donc significatif que sa dissolution n'est pas optimale.

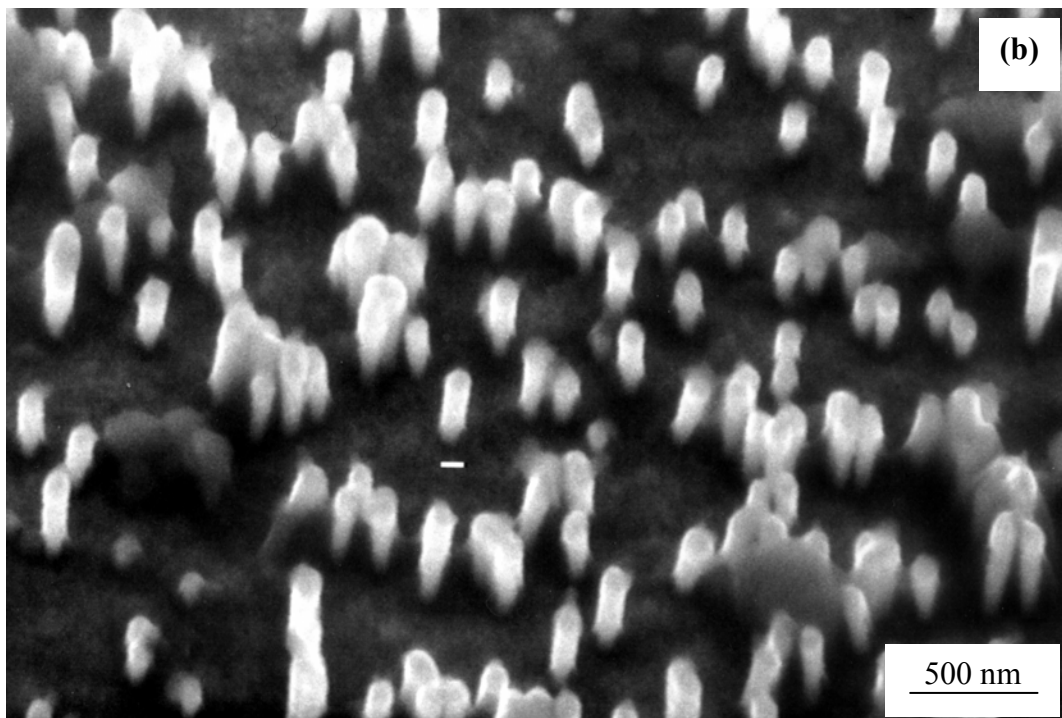
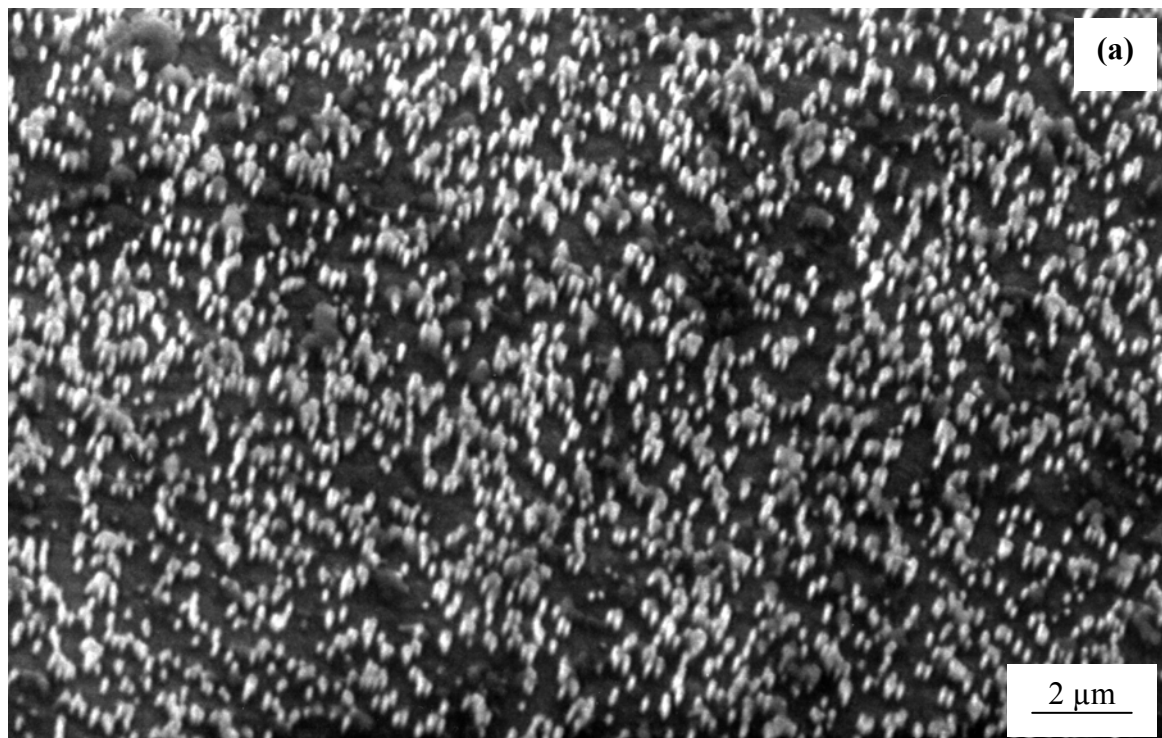


Figure VI-14. Images MEB-HR de nanofils d'or de 90 nm fixés verticalement sur un substrat constitué en bicouche-Cu(1 μm)/Au(40 nm), (Expériences effectuées en Chine lors de mon séjour de recherche).

VI.5 Etude des propriétés d'émission de champ

VI.5.1 Caractérisations par microscope à force atomique

L'ensemble des résultats AFM présentés dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de Nano-électronique du Professeur Xue à l'Université de Pékin. L'instrument utilisé, Solver P47 de chez NT-MDT (Molecular devices and Tools for Nanotechnology – Russie) fonctionne selon deux modes : "mode contact" et "mode tapping".

Pour les mesures de topographie de nos réseaux de nano-pointes, nous avons utilisé le mode tapping du microscope à force atomique plus adéquat pour limiter les effets indésirables de convolution par les flancs représentés ci-dessous (figure VI-15).

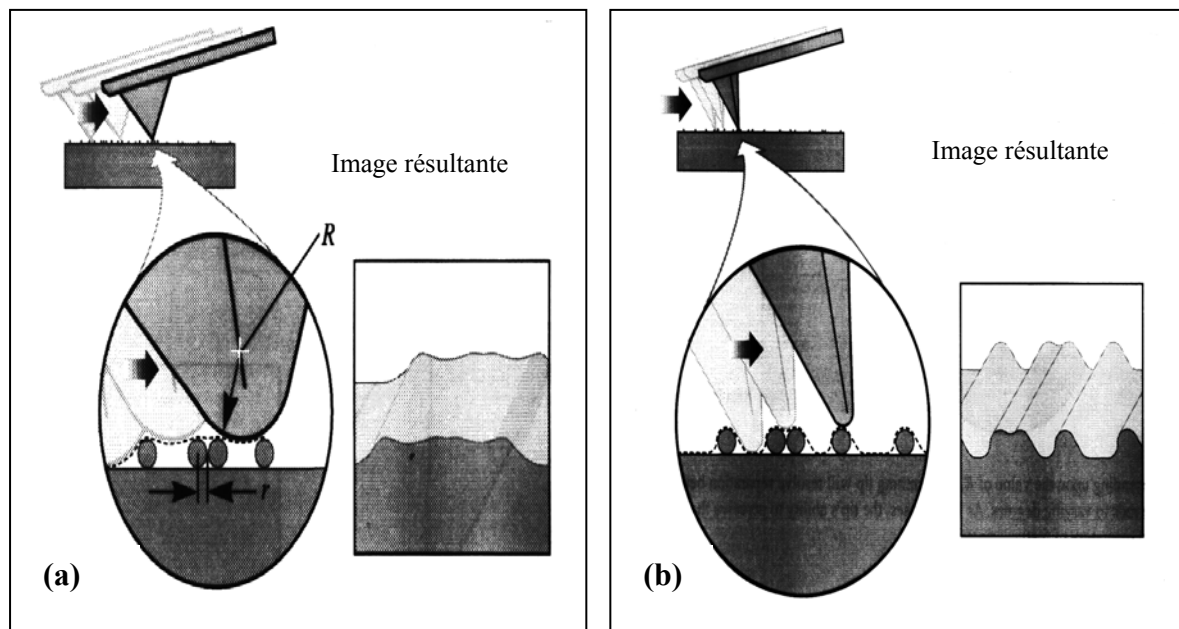


Figure VI-15. Convolution de l'échantillon et de la pointe AFM

(a) mode contact, (b) mode tapping.

Ce mode tapping est tout à fait adapté pour l'observation précise de nos cathodes. La figure VI-16 présente des images topographiques obtenues selon les modes tapping (a) et contact (b) sur un échantillon de test constitué de marches parfaitement définies. La résolution supérieure du mode tapping est alors nettement observable au regard des profils déterminés pour cet échantillon.

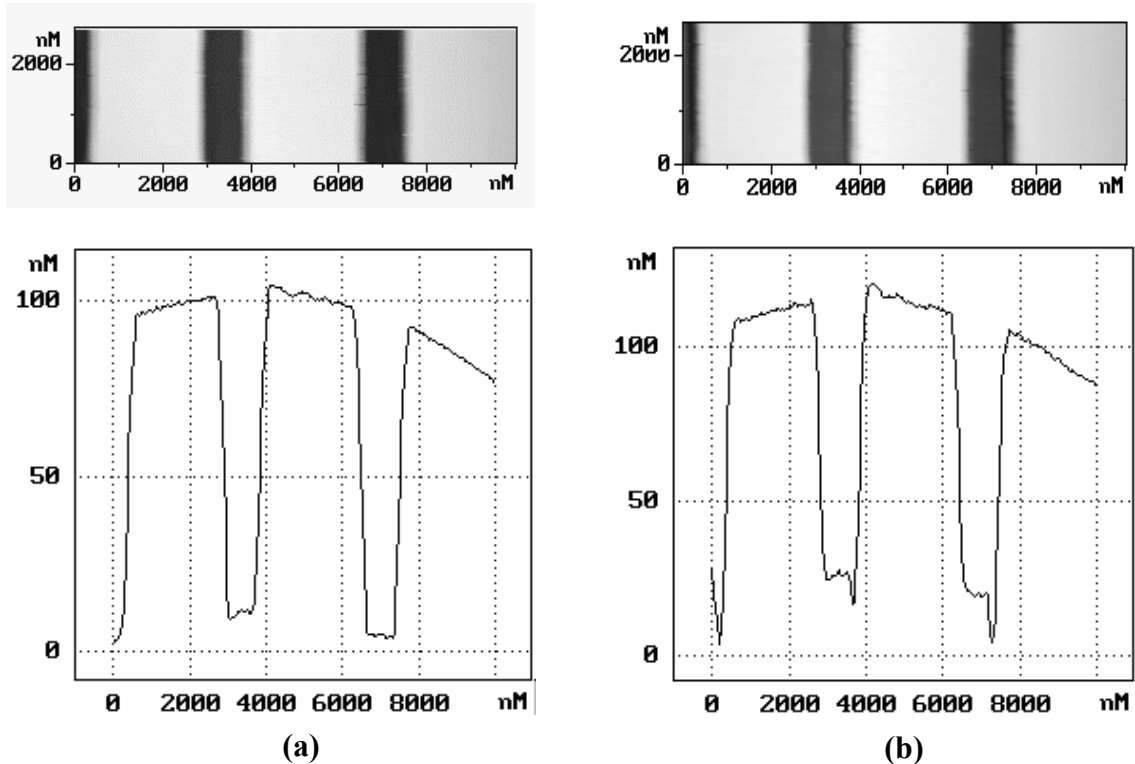


Figure VI-16. Images et profils obtenus d'un échantillon de test par :

(a) mode tapping, (b) mode contact.

Les figures V-17a et 17b montrent les images AFM en mode tapping du réseau préalablement observé au MEB. Notons qu'avec la technique MEB, la possibilité d'obtenir des informations relatives à la hauteur de fils était réduite, car la profondeur de champ y est limitée. Par AFM, en mode tapping, on accède alors plus aisément à cette caractéristique géométrique. Néanmoins, nous remarquons que la convolution entre la pointe et l'échantillon est très importante.

Les figures V-17c et 17d présentent respectivement les profils associés aux images V-17a et 17b selon les directions indiquées par les flèches. Les profils de ces images servent à mesurer certains paramètres. On peut ainsi déterminer une valeur moyenne de "Vallée – pic" de ~ 265 nm, valeur concordante à celle attendue (~ 250 nm) selon la synthèse électrochimique. Par contre, à cause du problème de convolution, nous n'avons pu estimer le diamètre des pointes à partir de ces profils. Ici, les tailles des pointes apparentes sont beaucoup plus importantes que celles obtenues par MEB. Les distributions des paramètres géométriques (hauteur et diamètre) des fils sous-entendent une modification des propriétés émissives d'une pointe à l'autre. Ainsi, pour chaque pointe, l'émission de champ décrite par la loi de Fowler-Nordheim nécessite une

détermination particulière des facteurs S (surface émettrice), β (paramètre géométrique de champ) et ϕ (travail de sortie) puisque ce dernier est fonction des orientations cristallines.

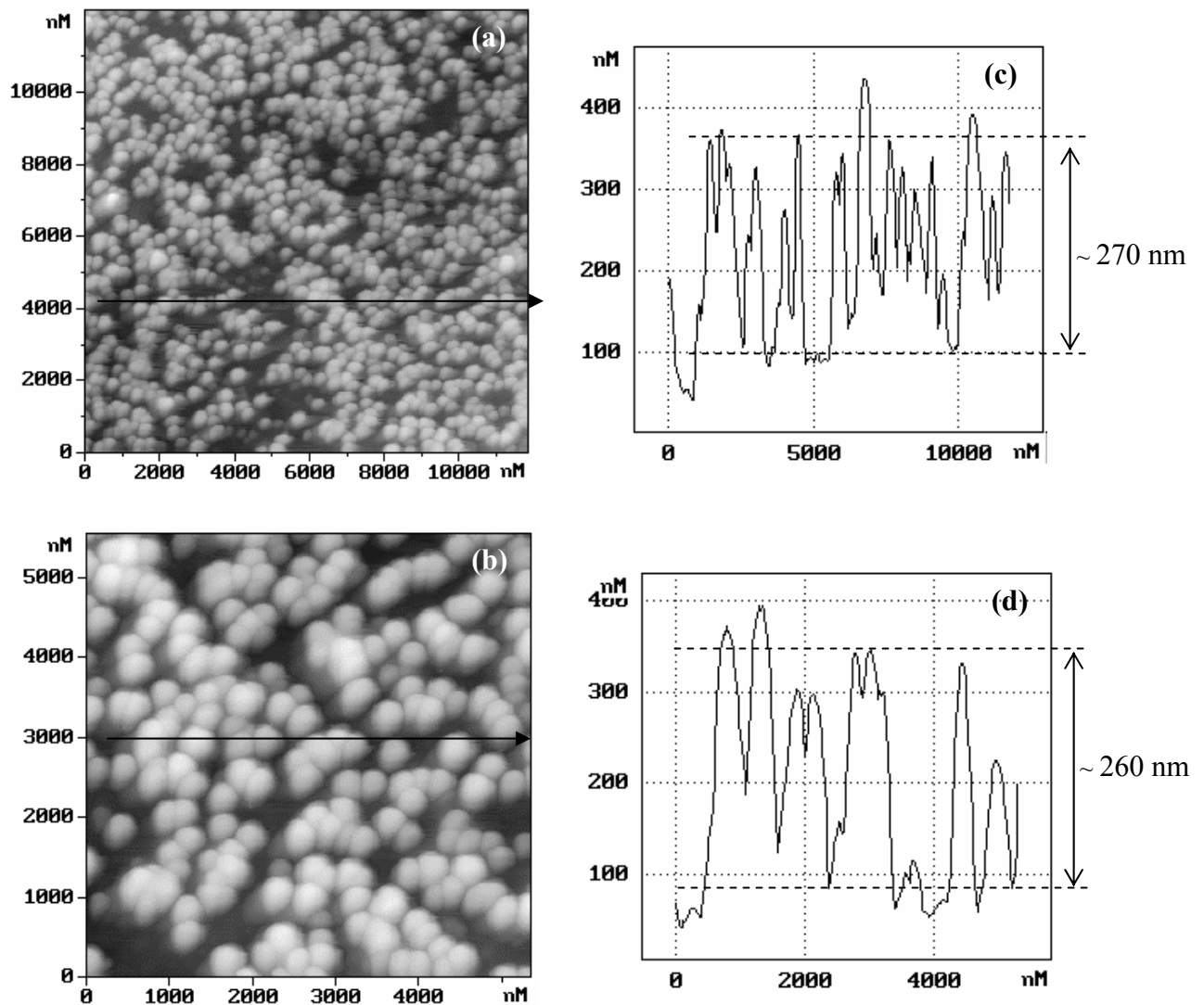


Figure VI-17. Images et profils AFM de nanopointes mesurées en mode tapping.

En combinant le mode contact et l'utilisation d'une pointe conductrice (figure VI-18a), nous avons mesuré des courbes I-V (figures VI-18b et 18c). La figure VI-18b montre une courbe I-V enregistrée pour une configuration où la pointe conductrice est en contact avec un nanofil d'or. Vu l'allure de la courbe, la nature métallique des nanopoints a été confirmée. Ces mesures nous rassurent en fait plus particulièrement quant à la continuité du contact métallique entre la couche d'or et les pointes après la dissolution de la membrane. La courbe VI-18c, réalisée sur une zone de substrat recouverte de polycarbonate démontre à nouveau que la dissolution de la membrane n'est pas exhaustive.

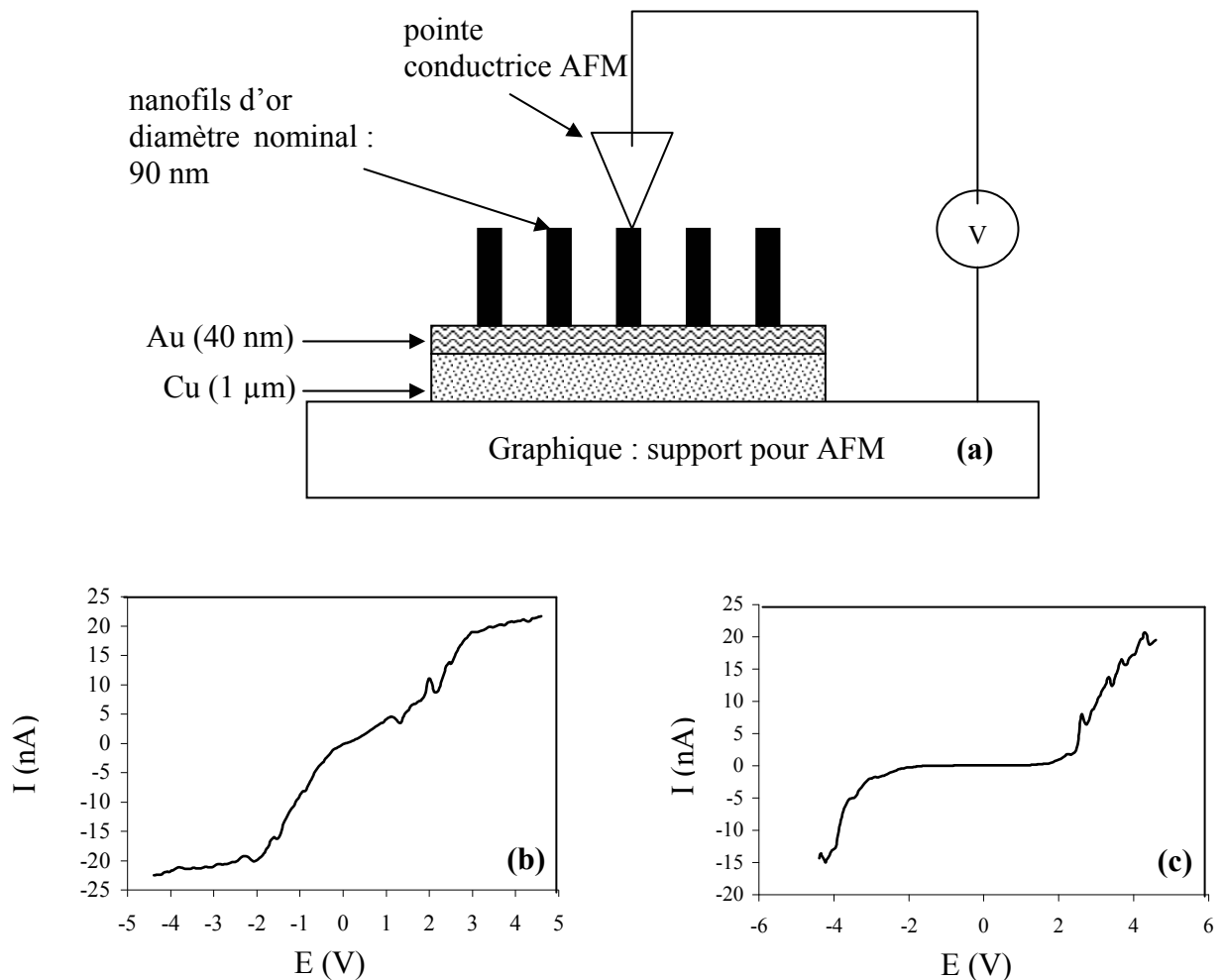


Figure VI-18. Mesures de courbes I-V par AFM : (a) schéma du dispositif de mesure, (b) pointe au contact d'un fil, (c) pointe au contact contre le polycarbonate.

VI.5.2 Caractéristiques émissives

Les mesures d'émission de champ ont été effectuées dans un tube sous ultra-vide (10^{-8} Pa) à température ambiante. Le système Cu(1 μ m)/Au(40 nm)/Nanofils-Au(250 nm), fixé avec de la laque d'argent sur un substrat de nickel constitue la cathode. Parallèlement à celle-ci et à une distance d'un millimètre, nous disposons d'une anode de nickel (figure VI-19). La tension est appliquée par un générateur de haute tension et le courant traversant l'anode est mesuré.

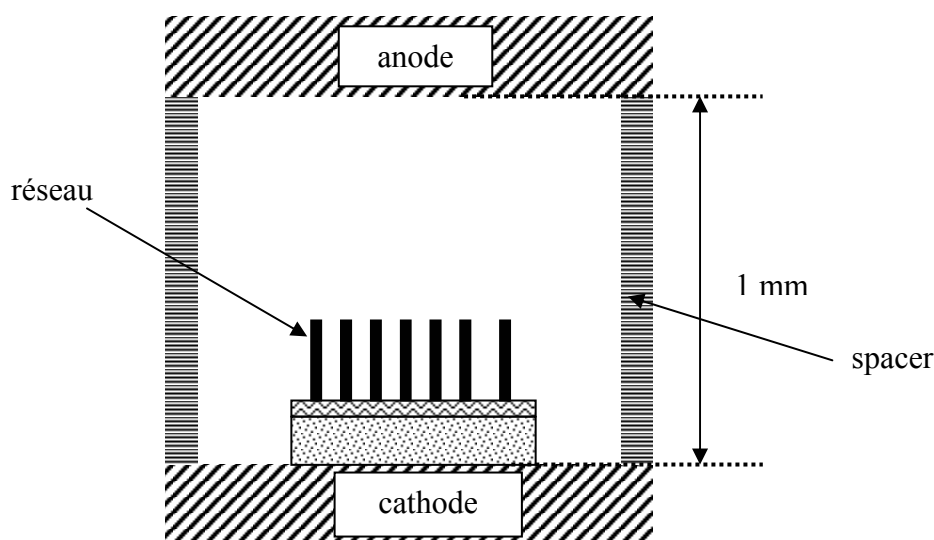


Figure VI-19. Dispositif expérimental pour des mesures d'émission de champ.

L'expérience montre qu'au delà de 2,3 kV, plus aucun courant n'est mesuré. Nous supposons alors que le réseau de nanopointes, siège de fortes densités de courant, est endommagé par le bombardement d'ions provenant de la désorption de molécules gazeuses présentes à la surface de l'anode. Le comportement (I-V) typique d'émission de champ mesuré pour le réseau de nanofils d'or est représenté par les points (▲ ▲ ▲) en figure VI-20. Pour effectuer l'interprétation de ces résultats expérimentaux, nous faisons l'hypothèse d'un travail de sortie constant pour toutes les nanopointes et une évaluation des propriétés émissives par la loi de Fowler-Nordheim corrigée de β . Cette loi de courant contient donc deux constantes inconnues : S la surface émettrice et β le paramètre géométrique. A l'aide d'un logiciel de traitement numérique (Sigma Plot), la détermination de S et de β est possible à partir des valeurs expérimentales. Par ajustement des paramètres d'une fonction de forme

identique à l'équation Fowler-Nordheim corrigée, nous approchons au mieux le tracé des données mesurées en optimisant les valeurs des constantes (β et S) par la méthode des moindres carrés. On admettra une valeur $\phi = 5,2$ eV pour ces pointes d'or³⁸.

Le "fit" appliqué aboutit aux valeurs suivantes :

$$S = 2,14 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \quad \text{et} \quad \beta = 5500$$

Ainsi, les points expérimentaux peuvent être ajustés par la courbe correspondant à une fonction de la forme $I(V) = 1,9 \cdot 10^{-8} \cdot V^2 \exp(-14770/V)$.

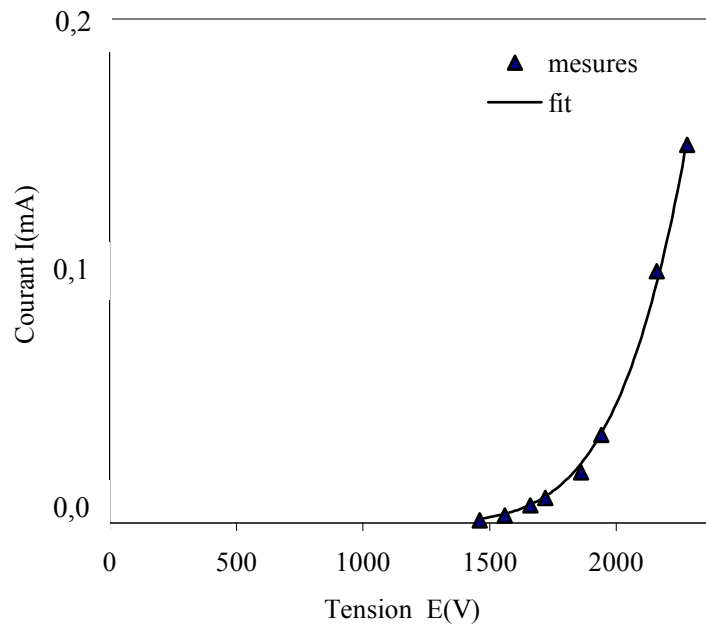


Figure VI-20. Emission de champ à température ambiante du réseau de nanofils d'or.

Il est à noter que la valeur S de la surface effective d'émission est particulièrement faible au regard de la surface résultante de l'ensemble des sections des nanofils ($2,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$). En considérant ces deux surfaces et en supposant que toute la section d'un fil contribue à l'émission électronique nous estimons un équivalent de 900 pointes par cm^2 comme site actif d'émission. Toutefois, il est certain qu'une fraction très réduite (quelques sites atomiques) d'un plus grand nombre de pointes soit réellement source effective d'émission, ainsi la densité de pointes contribuant à l'émission est beaucoup plus conséquente que celle déterminée. Zhu *et al.*³⁹ rendent compte d'observations similaires pour des films denses de nanotubes de carbone.

La connaissance de β et la relation $E_{\text{local}} = \beta V/d$ décrivant le phénomène de renforcement du champ électrique au voisinage d'une pointe, permettent de déterminer la présence de champs de quelques volts par nanomètres à l'extrémité des nanofils, valeurs

classiques pour les nanopointes métalliques. Le faible rayon de courbure des pointes est essentiellement responsable de l'amplitude de cette valeur β . Toutefois, la densité des pointes est aussi un critère important. Plusieurs travaux ont en effet révélé qu'une trop conséquente densité de pointes diminue significativement l'amplitude de ce terme de renforcement β . Bonard *et al.*¹⁸ ont montré que pour un nanotube de carbone et un film constitué des mêmes tubes, le facteur β correspond respectivement à 40000 et 1600. De même, pour un réseau hautement ordonné de nanotubes de carbone synthétisé dans les pores d'alumine ($4 \cdot 10^{+12}$ pores/cm²), Davydov *et al.*⁴⁰ ont déterminé un facteur de renforcement de 300 pour ces nanotubes dont les diamètres sont pourtant 10 fois inférieurs à ceux de nos nanofils d'or. Ainsi, le rayon de courbure des pointes n'est pas l'unique critère déterminant le facteur géométrique. Nilsson *et al.*⁴¹ précisent par simulations numériques des équipotentielles au voisinage de nanopointes qu'une distance inter-pointes de 2 μm serait optimale.

Les dimensions de notre dispositif de mesure ($d = 1\text{mm}$, surface anodique = 0,196 cm²) combinées à la courbe I-V permettent alors de préciser la valeur du champ caractéristique E_{to} et d'extrapoler celle du champ E_{thr} :

$$E_{to} = 1,5 \text{ V}/\mu\text{m}, \quad E_{thr} = 3,2 \text{ V}/\mu\text{m}$$

Ces champs caractéristiques et la valeur satisfaisante du facteur de renforcement local montrent que nos réseaux de pointes métalliques sont des systèmes intéressants dans la perspective de mise en œuvre de dispositifs d'émetteurs pour écrans plats. De même, le faible coût lié à cet environnement de synthèse (absence de techniques de vide et de haute température) est un avantage prépondérant au regard d'impératifs industriels.

Par ailleurs, les caractéristiques émissives de nos réseaux sont sensiblement identiques aux meilleurs résultats atteints par les nanotubes de carbone (tableau VI-I). Ces résultats, en première approche surprenants (du fait des diamètres des nanotubes de carbone 2 - 10 nm), proviennent essentiellement de la mise en forme des échantillons. En effet, les importantes densités de nanotubes de carbone réduisent la pénétration des équipotentielles au voisinage des pointes. Ainsi le gain au niveau du facteur β lié aux diamètres des nanotubes est-il réduit par le fait de leur intense confinement.

Nous pensons donc que les bonnes propriétés émissives observées pour nos réseaux de nanopointes d'or proviennent principalement de la présence de trois facteurs conjugués :

- Verticalité des pointes vis à vis du substrat et faible rayon de courbure,
- Nature monocristalline des nanofils,
- Densité raisonnable de fils limitant l'écrantage du facteur de renforcement β .

VI.6 Conclusion

Par une méthode électrochimique, nous avons déterminé un mode opératoire permettant la réalisation d'un réseau de nanopointes d'or fixées perpendiculairement à la surface d'un substrat métallique. Les analyses effectuées par microscopie électronique en transmission montrent que les nanofils d'or sont monocristallins. Toutefois il n'existe pas de direction de croissance privilégiée pour l'ensemble du dépôt.

Les caractéristiques d'émission de champ issues des premières mesures sont encourageantes. En effet les champs caractéristiques E_{to} et E_{thr} correspondant respectivement à 1,5 et 3,2 V/ μm , sont des valeurs proches des meilleurs résultats obtenus par le biais de dispositifs constitués de nanotubes de carbone. Les faibles coûts de mise en oeuvre des synthèses électrochimiques, associés aux caractéristiques émissives déterminées permettent d'envisager que ces réseaux puissent fournir une alternative aux écrans plats à émission de champ de demain.

VI.7 Bibliographie

- [1] F. Braun, *Annalen der Physik und Chemie*, **3** (1897) p552.
- [2] R. Baptist, "Ecrans Fluorescent à Micropointes", *L'onde Electrique*, **71** (1991) p36.
- [3] C. Constancias, thèse de Doctorat de l'Université J. Fourier – Grenoble I (1998).
- [4] R.H. Wood, *Phys. Rev.*, **5** (1897) p1.
- [5] L.D. Landau, E. M. Lifshitz, "*Quantum Mechanics*", Pergamon Press, London (1958).
- [6] W.P. Dyke, J.K. Trolan, *Phys. Rev.*, **89** (1953) p799.
- [7] L. W. Swanson, L.C. Crouser, *Phys. Rev.*, **163** (1967) p622
- [8] C. B. Duke, M.E. Alferieff, *J. Chem. Phys.*, **46** (1967) p923.
- [9] A. Spindt, *J. appl. Phys.*, **39** (1968) p3504.
- [10] V. Thien Binh, N. Garcia, *Ultramicrosc.*, **44-48** (1992) p80.
- [11] J.M. Kim, W.B. Bong Choi, N. S. Lee, J.E. Jung, *Diamond and related materials*, **9** (2000) p1184.
- [12] J.M. Bonard, J.P. Salvetat, T. Stöckli, W.A. De Heer, L. Forro, A. Châtelain, *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) p918.
- [13] W. Zhu, C. Bower, O. Zhou, G. Kochanski, S. Jin, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) p873.
- [14] E.D. Obraztsova, J.-M. Bonard, V.L. Kuznetsov, V.I. Zaikovskii, S.M. Pimenov, A.S. Pozarov, S.V. Terekhov, V.I. Konov, A.N. Obraztsov, A.S. Volkov, *Nanostructured Mater.*, **12** (1999) p567.
- [15] L.A. Chernozatonskii, Y.V. Gulyaev, Z.Y. Kosakovskaya, N.I. Sinitsyn, G.V. Torgashov, Y.F. Zakharchenko, E.A. Fedorov, V.P. Val'chuk, *Chem. Phys. Lett.*, **233** (1995) p63.
- [16] N.I. Sinitsyn, Y.V. Gulyaev, G.V. Torgashov, L.A. Chernozatonskii, Z.Y. Kosakovskaya, Y.F. Zakharchenko, N.A. Kiselev, A.L. Musatov, A.I. Zhbanov, S.T. Mevlyut, O.E. Glukhova, *Appl. Surf. Sci.*, **111** (1997) p145.
- [17] W.A. De Heer, A. Châtelain, D. Ugarte, *Science*, **269** (1995) p1550.
- [18] J.-M. Bonard, F. Maier, T. Stöckli, A. Châtelain, W.A. De Heer, J.P. Salvetat, L. Forro, *Ultramicrosc.*, **73** (1998) p7.
- [19] P.J. De Pablo, S. Howell, S. Crittenden, B. Walsh, E. Graugnard, R. Reifenberger, *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993) p657.
- [20] P.G. Collins, A. Zettl, *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) p1969.
- [21] Q.H. Wang, T.D. Corrigan, J.Y. Day, R.P.H. Chang, A.R. Krauss, *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) p3308.

- [22] Y. Saito, S. Uemura, *Carbon*, **38** (2000) p169.
- [23] O.M. Küttel, O. Gröning, C. Emmenegger, L. Schlapbach, *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) p2113.
- [24] S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassel, H. Dai, *Science*, **283** (1999) p512.
- [25] A.N. Obratsov, A.P. Volkov, I.Y. Pavlovskii, A.L. Chuvilin, N.A. Rudina, V.L. Kuznetsov, *JETP Lett.*, **69** (1999) p411.
- [26] X. Xu, G.R. Brandes, *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) p2549.
- [27] D. Xu, G. Guo, L. Gui, Y. Tang, Z. Shi, Z. Jin, Z. Gu, W. Liu, X. Li, G. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) p481.
- [28] A.N. Obratsov, I. Pavlovsky, A.P. Volkov, E.D. Obratsova, A.L. Chuvilin, V.L. Kuznetsov, *J. Vac. Sci. Technol. B.*, **18** (2000) p1059.
- [29] H. Murakami, M. Hirakawa, C. Tanaka, H. Yamakawa, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) p1776.
- [30] A.M. Rao, D. Jacques, R.C. Haddon, W. Zhu, C. Bower, S. Jin, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) p3813.
- [31] F.C.K. Au, K.W. Wong, Y.H. Tang, Y.F. Zhang, I. Bello, S.T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) p1700.
- [32] D.N. Davydov, P.A. Sattari, D. Almawlawi, A. Osika, T.L. Haslett, *J. Appl. Phys.*, **86** (1999) p3983.
- [33] Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal, P.N. Provencio, *Science*, **282** (1998) p1105.
- [34] W.B. Choi, D.S. Chung, J.H. Kang, H.Y. Kim, Y.W. Jin, I.T. Han, Y.H. Lee, J.E. Jung, N.S. Lee, G.S. Park, J.M. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) p3129.
- [35] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, **268** (1995) p1466.
- [36] L. Wang, thèse de doctorat de l'Université de Reims Champagne Ardenne (1996).
- [37] J. Mallet, mémoire du DEA de l'Université de Reims Champagne Ardenne (2001).
- [38] "*Handbook of Chemistry and Physics*", 69th edition, CRC Press (1988).
- [39] W. Zhu, C. Bower, O. Zhou, G. Kochanski, S. Jin, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) p873.
- [40] D.N. Davydov, P.A. Sattari, D. Almawlawi, A. Osika, T.L. Haslett, *J. Appl. Phys.*, **86** (1999) p3983.
- [41] L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J.M. Bonard, K. Kern, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) p2071.

Résumé

L'étude et la réalisation de nanomatériaux font à l'heure actuelle l'objet d'une attention scientifique très soutenue. Atteindre la taille nanométrique ouvre en effet de nouvelles perspectives tant fondamentales que technologiques. L'objectif de cette thèse est de corréler les conditions d'élaboration et les propriétés structurales et électriques de matériaux à travers l'étude des nanofils d'antimoine (Sb) et d'or (Au).

Par électrochimie, méthode peu onéreuse, nous avons élaboré des nanofils dans les pores de membranes. La détermination des conditions de synthèse nous a permis l'obtention de nanofils de qualité. L'analyse des processus d'électrodéposition nous a également conduit à la compréhension de certains mécanismes de la synthèse spécifique de nanomatériaux. Nous avons montré que pour des synthèses inscrites dans les cavités nanométriques d'une membrane d'épaisseur micrométrique l'extension de la couche de diffusion pouvait être réduite à l'épaisseur de la membrane.

La seconde partie de ce mémoire concerne la caractérisation structurale et la détermination de la composition chimique des nanofils électrodéposés. Compte tenu de la taille nanométrique de nos objets, ce genre d'investigations requièrent des techniques de caractérisation bien spécifiques, notamment de haute résolution. Les études menées par la microscopie électronique en transmission (TEM) combinée avec la spectroscopie d'énergie dispersive des rayons-X (EDXS), ainsi que par la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS), ont révélé entre-autres le caractère monocristallin de nos nanofils d'antimoine et d'or.

Enfin, nous avons également exploité les propriétés électriques des nanofils d'or, en vue de nouveaux dispositifs pour écrans plats. Pour optimiser les conditions de mesure d'émission de champs, une méthode originale de fabriquer des réseaux de nanofils fixés verticalement sur un substrat a été mise au point. Les résultats préliminaires révèlent déjà un champ seuil d'émission (E_{thr}) égal à 3,2 V/ μm , valeur prometteuse et comparable à celles obtenues à partir de nanotubes de carbone.

Summary

One-dimensional nanostructures attract a great deal of research interest because they allow both fundamental studies and potential applications. The aim of this work is to investigate the electrodeposited nanowires such as antimony (Sb) and gold (Au). By correlation of the synthesis conditions, growth morphology and crystal quality, we have successfully elaborated *single crystalline* nanowires using *template* method, *i.e.* both Sb and Au nanowires were deposited in the pores of a polycarbonate membrane with a diameter variation from 400 to 20 nm.

Analysis of the electrochemical behaviors during deposition processing results in a preliminary comprehension of the electrodeposition mechanism for *template* nanowire preparation, which is related to a special diffusion layer thickness in the case of nano-deposition.

Characterization of nano-scaled structures requires specific techniques, particularly in high resolution. Therefore, SEM-FEG, HRTEM, EXDS-TEM, EELS-STEM-FEG as well as AFM have been used in this work for both the growth morphology investigation and the chemical composition determination of the electrodeposited Sb and Au nanowires.

Finally, field emission properties of the free-standing Au nanowires have been measured in order to fabricated field emission displays (FEDs). A threshold field (E_{thr}) equal to 3,2 V/ μm (for an emission current density of 10 mA/cm²) was deduced. This value is comparable to that obtained with carbon nanotubes.