



**HAL**  
open science

# Étude des propriétés physiques de nanofils individuels de carbure de silicium par émission de champ

May Choueib

► **To cite this version:**

May Choueib. Étude des propriétés physiques de nanofils individuels de carbure de silicium par émission de champ. Autre [cond-mat.other]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2009. Français. NNT : 2009LYO10119 . tel-00656991

**HAL Id: tel-00656991**

**<https://theses.hal.science/tel-00656991>**

Submitted on 13 Jan 2012

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

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

# THÈSE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

UFR de Physique

pour l'obtention

du DIPLOME de DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue le 24 Juillet 2009

par

May CHOUEIB

## Etude des propriétés physiques de nanofils individuels de Carbure de Silicium par émission de champ

### COMPOSITION DU JURY :

- Dr. D. PRIBAT	Rapporteur
- Dr. J. DIJON	Rapporteur
- Pr. P. MIELE	Président du jury
- Dr. P. LEGAGNEUX	Examineur
- Dr. A. AYARI	Examineur
- Pr. D. CORNU	Co-encadrant
- Dr. S.T. PURCELL	Directeur de thèse



# Remerciement

*Au moment où j'arrête ce travail, je tiens à adresser mes sincères remerciements à tous ceux qui ont participé à sa construction.*

*Ma gratitude va particulièrement au **Conseil National de la Recherche Scientifique** au Liban CNRS pour la bourse qu'il m'a attribuée et qui m'a permis de poursuivre mes études à Lyon ; celles-ci ont été cofinancées par l'équipe **Physique des Nanostructures et Émission de Champ PNEC** à qui j'exprime aussi ma reconnaissance.*

*Mes remerciements s'adressent aux directeurs successifs du **Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et de Nanostructures LPMCN**, Messieurs A. Perez et J. L. Barrat. Je les remercie de m'avoir donnée l'opportunité d'effectuer mes recherches dans ce laboratoire.*

*Je remercie vivement les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail de recherche doctorale. Merci à Monsieur Philippe Miele, directeur du **Laboratoire de Multimatériaux et Interfaces LMI** à Lyon, d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse. J'adresse mes profonds remerciements à Messieurs Jean Dijon et Didier Pribat pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit de thèse. Je remercie également Monsieur Pierre Legagneux pour sa participation au jury.*

*Ce travail de thèse s'est effectué au sein de l'équipe **PNEC**. Je tiens à remercier vivement tous ses membres pour la convivialité et la sympathie que chacun d'entre eux m'a témoignée.*

*Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Stephen Purcell, mon directeur de thèse qui m'a accueillie au sein de son équipe, et mis sa confiance en mes compétences en acceptant de diriger ce travail de recherche et en me permettant de travailler en toute autonomie. Ta simplicité et ton rapport à l'autre m'ont profondément marquée pendant ces quelques années de travail collectif. Steve tu étais un vrai père pour moi ! Merci. . .*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur Anthony Ayari, chargé de recherches au CNRS. Merci Anthony pour ton suivi durant les deux premières années de thèse bien que tu n'étais pas officiellement attaché à la direction de cette recherche. Tu as su répondre à mes questions avec patience et pédagogie. Tes grandes compétences en physique des semiconducteurs m'ont beaucoup aidé à approfondir mon travail. Je te remercie également pour la correction du manuscrit et pour tes remarques toujours pertinentes. Merci pour ton soutien et ta disponibilité, et merci pour tes attentions raffinées et tes hautes qualités humaines. Je n'oublierais certainement pas de remercier ton épouse Hélène pour son hospitalité et le temps qu'elle a accordé à la relecture du manuscrit.*

*Mes remerciements s'adressent également aux Messieurs Sorin Perisanu et Pascal Vincent pour leur gentillesse et leur aide dans la partie mécanique réalisée dans ce travail ainsi que pour la correction de cette partie. Je remercie particulièrement Pascal pour son soutien et son encouragement, si rares mais attentionnés, dans les moments difficiles vécus pendant la guerre contre le Liban en Juillet 2006 et pendant la semaine qui a précédé la soutenance.*

*Que Madame Catherine Journet, Maître de Conférences au LPMCN, soit ici vivement remerciée pour sa gentillesse, son dévouement et sa sympathie «méditerranéenne» ! Merci pour les*

*moments agréables que nous avons passés ensemble. Je te remercie pour les nombreuses séances de caractérisations en Microscopie Électronique à Transmission. Tes analyses m'ont permis de mieux comprendre les défauts dans les nanofils. Je te remercie également pour m'avoir initiée à la synthèse des nanotubes de carbone.*

*J'adresse également ma reconnaissance au Professeur Philippe Poncharal pour sa contribution à ce travail dès son arrivée dans l'équipe. Son enthousiasme, sa rigueur scientifique ainsi que sa bonne humeur me furent un réel plaisir les derniers mois passés à travailler ensemble.*

*Je remercie les autres membres de l'équipe : Dominique Gillot qui était toujours prêt à me procurer une aide efficace avec un «large» sourire, Jean-Michel Benoît de m'avoir accueilli les deux premières années dans son bureau qu'il partageait avec Anthony. Jean-Michel, tes longues discussions «bien articulées» m'ont rapidement aidée à progresser en français.*

*J'aimerais également remercier tous les stagiaires, les doctorants et les post-doctorants : Laetitia, Alexandre, Jun Ming . . . mes compagnons de bureau Mickaël, Vincent, Nicholas. Une pensée particulière est destinée à Vincent Gouttenoire et à Nicholas Blanchard pour leur bonne humeur et leur amitié.*

*Je porte une attention particulière et je tiens à exprimer ma gratitude à l'ensemble de techniciens et ingénieurs du laboratoire et particulièrement à Ruben Mascart du service informatique. Un grand merci à Geneviève Carasco et Christelle Macheboeuf qui assurent le secrétariat du laboratoire. Christelle, tu fais bien un intermédiaire administratif efficace, rigoureux et surtout sympathique ! J'espère que tu garderas toujours ta gaieté.*

*Je remercie mon co-encadrant de thèse Monsieur David Cornu, ancien Maître de conférences au LMI et actuellement Professeur à l'**Institut Européen des Membranes** à Montpellier, de m'avoir accueilli deux semaines dans son laboratoire et de m'avoir permis d'effectuer la synthèse des nanofils SiC. Je remercie également Mikhael Bechelany de m'avoir montré la procédure de synthèse ainsi que pour les échantillons qu'il nous a transférés.*

*Monsieur M. Molinari du **Laboratoire de Microscopies et d'Étude de Nanostructures** à l'Université de Reims a effectué la mesure de cathodoluminescence et Monsieur E. Cadel du **Groupe de Physique des Matériaux** à l'Université de Rouen a effectué la mesure de sonde atomique tomographique. Je leur exprime ma reconnaissance pour le temps qu'ils ont consacré à ces mesures.*

*Enfin, je remercie tous mes amis au Liban et en France qui m'ont toujours encouragée. Je vous remercie de tout cœur.*

*Mes pensées vont finalement à mes chers parents, à mes frères Hussein et Hassan et à ma chère sœur Maryam. Quelques modestes mots ne suffiront jamais de vous remercier. Vous êtes la joie qui me donne toujours l'instimable. A vous tous, je dédie ce modeste travail.*

**Max**

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>1 Généralités sur le carbure de silicium</b>	<b>11</b>
1.1 Introduction . . . . .	11
1.2 Polytypisme . . . . .	11
1.3 Propriétés physiques du carbure du silicium massif . . . . .	14
1.3.1 Propriétés physiques générales . . . . .	14
1.3.2 Propriétés mécaniques . . . . .	14
1.3.3 Propriétés thermiques . . . . .	16
1.3.4 Propriétés optiques . . . . .	16
1.3.5 Propriétés électriques . . . . .	18
1.4 Applications . . . . .	18
1.5 Du carbure du silicium massif au nanofil . . . . .	20
Références du Chapitre 1 . . . . .	23
<b>2 Emission de champ</b>	<b>24</b>
2.1 Introduction . . . . .	24
2.2 Emission de champ dans un métal . . . . .	24
2.2.1 La densité du courant "tunnel" émis . . . . .	25
2.2.2 Distribution en énergie des électrons émis . . . . .	32
2.2.3 Emission de champ d'une pointe . . . . .	34
2.3 Généralités sur les semiconducteurs . . . . .	35
2.3.1 Equilibre thermodynamique . . . . .	36
2.3.2 Semiconducteur hors-équilibre . . . . .	42
2.3.3 Jonction p-n . . . . .	43
2.3.4 La barrière Schottky . . . . .	44
2.4 Emission de champ dans un semiconducteur . . . . .	45
2.4.1 Théorie de Stratton . . . . .	46

2.4.2	<i>Caractéristique courant-tension</i>	50
2.4.3	<i>Théorie de la pénétration de champ</i>	52
2.5	<i>Conclusion</i>	58
	<i>Références du Chapitre 2</i>	60
<b>3</b>	<b>Préparation et caractérisation des échantillons</b>	<b>61</b>
3.1	<i>Introduction</i>	61
3.2	<i>Synthèse et caractérisation des nanofils SiC</i>	61
3.2.1	<i>Procédé expérimental de synthèse</i>	62
3.2.2	<i>Caractérisation par microscopie électronique</i>	64
3.3	<i>Collage et caractérisation des nanofils collés</i>	67
3.3.1	<i>Technique de collage</i>	67
3.3.2	<i>Caractérisation par microscopie électronique</i>	72
3.4	<i>Techniques de caractérisation dans le vide</i>	76
3.4.1	<i>La désorption et l'évaporation de champ</i>	76
3.4.2	<i>La microscopie ionique «FIM» (Field Ion Microscopy)</i>	79
3.4.3	<i>Sonde atomique tomographique «TAP» (Tomographic Atome Probe)</i>	81
3.4.4	<i>Cathodoluminescence</i>	83
3.5	<i>Système d'émission de champ</i>	87
3.5.1	<i>Présentation générale de l'installation</i>	87
3.5.2	<i>Installation de vide</i>	92
3.5.3	<i>Appareils de mesure</i>	93
3.6	<i>Conclusion</i>	93
	<i>Références du Chapitre 3</i>	95
<b>4</b>	<b>Emission de champ des nanofils SiC</b>	<b>96</b>
4.1	<i>Introduction</i>	96
4.2	<i>Etat de l'art de l'émission de champ des semiconducteurs</i>	97
4.3	<i>Problèmes rencontrés</i>	100
4.4	<i>Recuit des échantillons</i>	101
4.5	<i>Patterns d'émission FEM</i>	101
4.6	<i>Emission de champ état semiconducteur</i>	103
4.6.1	<i>Stabilité du courant émis</i>	103
4.6.2	<i>Caractéristique I-V-T</i>	103
4.6.3	<i>Distribution en énergie</i>	111
4.6.4	<i>Discussion</i>	115
4.7	<i>Evolution des échantillons : état moins résistif</i>	131
4.7.1	<i>Evolution sous l'effet de température</i>	134

4.7.2	<i>Effet de laser</i> . . . . .	138
4.7.3	<i>Effet de l'oxygène</i> . . . . .	139
4.8	<i>Conclusion</i> . . . . .	141
	<i>Références du Chapitre 4</i> . . . . .	144
<b>5</b>	<b><i>Propriétés mécaniques des nanofils SiC</i></b>	<b>145</b>
5.1	<i>Introduction</i> . . . . .	145
5.2	<i>Etude des modes propres et des propriétés mécaniques intrinsèques</i> . . . . .	145
5.2.1	<i>Evolution de la fréquence de résonance en fonction de la tension d'extraction <math>f(V)</math></i> . . . . .	149
5.2.2	<i>Mesure de la fréquence de résonance : détection par la méthode d'analyse d'image</i> . . . . .	155
5.2.3	<i>Module de Young</i> . . . . .	158
5.2.4	<i>Facteur de qualité</i> . . . . .	161
5.3	<i>Auto-oscillation</i> . . . . .	164
5.4	<i>Conclusion</i> . . . . .	168
	<i>Références du Chapitre 5</i> . . . . .	169
<b>6</b>	<b><i>Vers la réalisation des nano-photocathodes de SiC</i></b>	<b>170</b>
6.1	<i>Introduction</i> . . . . .	170
6.2	<i>Rappel du mécanisme de photoémission de champ</i> . . . . .	171
6.3	<i>Description des expériences</i> . . . . .	171
6.3.1	<i>Focalisation du laser</i> . . . . .	171
6.3.2	<i>Etalonnage de la puissance du laser focalisé</i> . . . . .	172
6.4	<i>Résultats</i> . . . . .	174
6.4.1	<i>Caractéristique courant-tension-laser</i> . . . . .	174
6.4.2	<i>Distribution en énergie</i> . . . . .	175
6.5	<i>Discussion</i> . . . . .	175
6.6	<i>Perspectives</i> . . . . .	179
6.7	<i>Conclusion</i> . . . . .	181
	<i>Références du Chapitre 6</i> . . . . .	182
	<b>Conclusion</b>	<b>183</b>
	<b>Annexes</b>	<b>I</b>





# *Introduction*

Les nanofils semiconducteurs sont en plein essor depuis le début des années 2000. Avec des diamètres compris entre un et quelques centaines de nanomètres et des longueurs allant jusqu'à des centaines de micromètres, ces nanostructures sont très prometteuses pour remplacer leurs homologues en structure massive ou en couche mince dans les dispositifs électroniques et opto-électroniques à l'échelle nanométrique.

A la différence des nanotubes de carbone dont les propriétés électroniques dépendent de la chiralité<sup>1</sup> [1], impossible encore à complètement maîtriser, les propriétés électroniques des nanofils semiconducteurs peuvent être contrôlées par la nature du semiconducteur choisi [2], son dopage [3], et la valeur de son diamètre [4] (les effets quantiques dominant par exemple quand celle-ci est de quelques nanomètres). Les recherches lancées au cours de ces dernières années, notamment par le groupe de C. Lieber aux Etats-Unis, ont montré des potentialités spectaculaires de ces nanofils semiconducteurs pour une grande diversité d'applications. Leur utilisation éventuelle dans les composants électroniques s'étend des nano-transistors [5] aux dispositifs à un seul électron (SET) [6], ainsi qu'à la superconductivité [7] et aux mémoires non-volatiles [8]. Les nanodispositifs optoélectroniques à base des nanofils semiconducteurs incluent les photo-détecteurs [9], les diodes électroluminescentes (LEDs) [10], les cellules solaires [11], les nanolasers [12], [13] etc. On trouve aussi d'autres applications comme les nanorésonateurs [14], [15], les nanogénérateurs [16] etc. Une excellente revue de C. Lieber qui résume toutes les applications déjà réalisées avec des nanofils semiconducteurs est donnée dans la référence [17].

Cependant, tous ces travaux sont encore très prospectifs et on est encore très loin de la réalisation des dispositifs intégrant la physique des nanostructures dans des composants conventionnels. Des défis importants sont encore à surmonter comme la synthèse de grandes quantités de nanofils ainsi que le contrôle de leur diamètre, leur dopage, leur état de surface et leur manipulation.

Les procédés de synthèse requièrent donc une optimisation pour répondre à ce défi scientifique et technologique. De nos jours, les techniques de croissance ne cessent de se développer afin

---

<sup>1</sup>L'angle de chiralité détermine l'orientation du feuillet de graphène qui constitue le nanotube par rapport à son axe.

d'aboutir à une technique simple et reproductible permettant de produire une grande quantité de nanofils purs et compatibles avec les applications industrielles. Cependant, la concrétisation des applications des nanofils dépend également de la compréhension et du contrôle de leur structure et des propriétés intrinsèques pour chaque application spécifique, comme la résistivité électrique  $\rho$ , la conductivité thermique  $\kappa$ , l'émissivité, la rigidité, etc. Une avancée significative serait de mesurer ces différentes propriétés sur le même nanofil, dans une même installation permettant de surcroît le contrôle de la température  $T$ , de l'état de surface, etc.

C'est dans ce contexte que se situe le travail de cette thèse où nous avons cherché à utiliser l'émission de champ pour sonder les propriétés physiques de nanofils individuels de carbure de silicium synthétisés en quantité importante. La technique développée au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces permettant de fabriquer des nanofils de carbure de silicium de bonne qualité par une technique relativement simple d'une part, et l'expertise de notre équipe dans l'émission de champ d'autre part, ont constitué les deux motivations principales de cette étude. En effet, le carbure de silicium massif est un semiconducteur à large bande interdite qui a attiré beaucoup d'attention comme une excellente alternative du silicium dans le domaine de microélectronique de puissance. Sa forme nanostructurée est très prometteuse pour la fabrication de nanocomposants stables et efficaces. Afin de réaliser leur potentiel, une bonne caractérisation est requise avant toute application. De fait, deux objectifs principaux ont été fixés au début de ce travail :

- Dans un premier temps, l'étude des propriétés d'émission d'électrons sous un champ électrique intense, permettant d'étudier les potentialités de ces nanofils comme sources d'électrons. Leurs rapports d'aspect élevés dus à des longueurs micrométriques et des rayons nanométriques peuvent en faire des sources d'électrons très intéressantes pour les applications dans des écrans plats par exemple, à l'instar des nanotubes de carbone. Cependant, les nanofils de carbure de silicium, comme tout autre nanofil semiconducteur, possèdent la particularité d'avoir une bande interdite qui les rend sous certaines conditions très sensibles à la température et à la lumière. Ce point est intéressant pour la réalisation de photocathodes ou bien pour le pilotage de l'émission de champ par la température ou la lumière. Par contre, les semiconducteurs présentent l'inconvénient d'avoir un mécanisme d'émission très complexe et les travaux de recherche effectués dans ce domaine ne sont pas encore suffisants pour permettre une compréhension claire.

- Dans un deuxième temps, utiliser les avantages de l'émission de champ qui s'étendent pour nous permettre d'étudier les propriétés de transport, optiques et mécaniques, comme il avait précédemment été démontré par notre équipe dans le cas de nanotubes de carbone [18], avec l'avantage supplémentaire de pouvoir effectuer des traitements *in situ* sur l'émetteur.

Ce manuscrit est divisé en 6 chapitres :

Le premier chapitre «Généralités sur le carbure de silicium» donne un aperçu général des principales propriétés du carbure de silicium.

Dans le deuxième chapitre «Emission de champ», nous présenterons la théorie de l'émission

de champ à partir d'un métal puis d'un semiconducteur qui s'avère beaucoup plus compliqué. Un rappel sommaire des propriétés générales des semiconducteurs est aussi introduit.

Le troisième chapitre «Préparation et caractérisation des échantillons» détaille la méthodologie de préparation des échantillons et leur caractérisation, de la synthèse jusqu'au système d'émission de champ. Une présentation rapide du procédé de synthèse est suivie de la description de notre technique de localisation d'un nanofil individuel à l'extrémité d'une pointe métallique. Nous décrivons aussi les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons. La dernière partie sera dédiée à la présentation de notre système d'émission de champ qui présente plusieurs avantages et nous a permis de réaliser cette étude.

Dans le quatrième chapitre «Emission de champ des nanofils SiC», nous explorerons les principaux résultats obtenus en émission de champ sur des nanofils individuels de carbure de silicium où nous distinguerons entre deux types principaux d'émission. Le premier, particulièrement intéressant et prédit par la théorie d'émission de champ des semiconducteurs, a été obtenu après un bombardement ionique à basse énergie et présente un important phénomène de saturation très sensible à la température et à la lumière. Le deuxième, qui n'est pas à proprement parler caractéristique du semiconducteur, résulte de l'évolution des échantillons sous traitements *in situ*. Les deux mécanismes prouvent le rôle primordial de la surface dans ce type de nanostructures.

La caractérisation mécanique est très intéressante pour le carbure de silicium qui est également utilisé comme renfort mécanique. Le cinquième chapitre «Propriétés mécaniques des nanofils SiC par émission de champ» sera consacré aux propriétés mécaniques des nanofils. Nous exposerons notre technique de détermination du module de Young et du facteur de qualité en émission de champ et les résultats obtenus. Dans la deuxième partie, nous présenterons le phénomène d'auto-oscillation mécanique (ou la mise en oscillation spontanée sans aucune excitation) qui s'est révélé pendant l'émission de champ des nanofils.

Dans le sixième et dernier chapitre nous aborderons les premiers résultats obtenus en optique.

Enfin nous concluons ce manuscrit par une synthèse des principaux résultats et des perspectives envisagées.

## Références de l'introduction

- [1] D. Appell, Nanotechnology Wired for success, *Nature* **419**, 553-555, (2002).
- [2] X. Duan and C. M. Lieber, *Adv. Mater.* **12**, 298-302, (2000).
- [3] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, and C. M. Lieber, *Nature* **409**, 66-69, (2001).
- [4] M. S. Gudiksen, J. Wang, and C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B* **106**, 4036-4039, (2002).
- [5] F. Patolsky, B. P. Timko, G. Yu, Y. Fang, A. B. Greytak, G. Zheng, and C. M. Lieber, *Science* **313**, 1100-1104, (2006).
- [6] S. D. Franceschi, J. A. v. Dam, E. P. A. M. Bakkers, L. F. Feiner, L. Gurevich, and L. P. Kouwenhoven, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 344-347 (2003).
- [7] J. A. v. Dam, Y. V. Nazarov, E. P. A. M. Bakkers, S. D. Franceschi, and L. P. Kouwenhoven, *Nature* **442**, 667-670, (2006).
- [8] X. Duan, Y. Huang, and C. M. Lieber, *Nanoletters* **2**, 487-490 (2002).
- [9] J. Wang, M. S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui, and C. M. Lieber, *Science* **293**, 1455-1457, (2001).
- [10] M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, and C. M. Lieber, *Nature* **415**, 617-620, (2002).
- [11] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, and P. Yang, *Nature materials* **452**, 455-459, (2005).
- [12] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang, *Science* **292**, 1897-1899, (2001).
- [13] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, and C. M. Lieber, *Nature* **421**, 241-245, (2003).
- [14] X.D. Bai, P.X. Gao, Z.L. Wang, and E.G. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4806, (2003).
- [15] B.A. Buchine, W.L. Hughes, F.L. Degertekin, and Z.L. Wang, *Nano Lett.* **6**, 1155, (2006).
- [16] Z.L. Wang and J.H. Song, *Science* **312**, 242, (2006).
- [17] C. Lieber, *MRS bulletin* **32**, 99-108, (2007).
- [18] S.T. Purcell, P. Vincent, M. Rodriguez et al., *Chem. Vap. Deposition* **12**, 331-344 (2006).

# *Généralités sur le carbure de silicium*

## **1.1** *Introduction*

Le Carbure de Silicium (SiC) est un matériau artificiel qui n'a quasiment pas d'existence naturelle sur terre. On le trouve en très faible quantité dans des sites géologiques très particuliers tels que les cheminées diamantifères, les cratères volcaniques kimberlitiques<sup>1</sup> et même dans certaines météorites. Essentiellement synthétisé pour des besoins technologiques, il a été découvert accidentellement en 1824 par le suédois Brezelius alors même qu'il essayait de synthétiser du diamant. Plus tard en 1905, le SiC a été découvert à l'état naturel dans les fragments d'une météorite aux Etats-Unis par H. Moissan [1], d'où le nom donné par la suite «moissanite».

Le SiC est un cristal semiconducteur à large bande interdite dont les propriétés physiques et électriques sont très intéressantes pour de nombreuses applications. Notamment, il est destiné à des applications électroniques dans les milieux «hostiles» à haute température et à forte puissance. Son développement est lié aux progrès réalisés dans le domaine de la croissance de substrats et il est actuellement le semiconducteur à large bande interdite dont on maîtrise le mieux la cristallogénèse et la technologie de la réalisation des dispositifs électroniques.

Ce chapitre est un aperçu général des principales caractéristiques du SiC massif et de ses applications. Nous aborderons aussi les premières caractérisations effectuées sur des nanofils de SiC.

## **1.2** *Polytypisme*

Le carbure de silicium n'a pas une structure cristalline parfaitement identifiée comme pour le silicium par exemple, puisqu'il peut cristalliser sous une multitude de formes. Ces différentes formes cristallines sont appelées polytypes ou variétés allotropiques. Quelle que soit la variété

---

<sup>1</sup>Les kimberlites sont des roches volcaniques ultrabasiques potassiques qui constituent souvent des gisements de diamant.

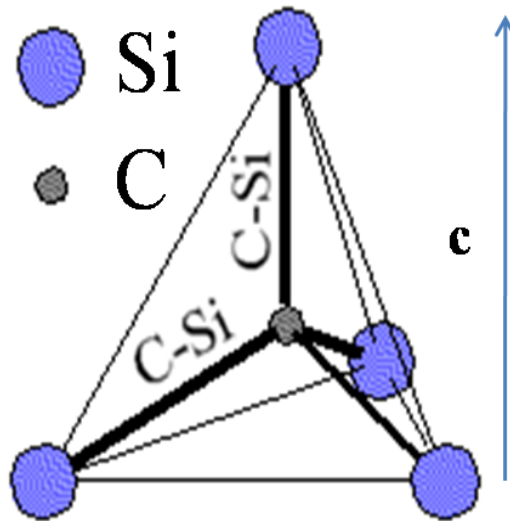


FIG. 1.1: Liaisons  $sp^3$  entre les atomes de silicium et de carbone dans le carbure de silicium. Les atomes sont arrangés en tétraèdres au centre desquels un atome de carbone est entouré de 4 atomes de silicium (4 voisins proches).

allotropique, chaque atome de silicium se lie à 4 atomes de carbone selon des liaisons  $sp^3$  pour former des tétraèdres au centre desquels un atome de carbone est entouré de 4 atomes de silicium (figure 1.1). Ces tétraèdres sont arrangés de telle sorte que tous les atomes sont dans des plans parallèles contenant des nœuds d'hexagones réguliers (figure 1.2). Les polytypes se différencient alors par le nombre d'atomes de Si et de C dans la cellule unitaire et l'arrangement successif dans cette dernière de N bi-couches (Si-C) le long de l'axe c.

Selon les séquences d'empilement différentes possibles, il a été recensé plus de 200 polytypes de SiC [2]. La symétrie globale du cristal est déterminée par la périodicité des séquences, ainsi les polytypes de SiC sont classés suivant trois catégories cristallographiques élémentaires : le système cubique (C), le système hexagonal (H) et le système rhomboédrique (R). Afin de distinguer les différents polytypes de SiC, il existe plusieurs notations et parmi elles la notation de Ramsdell est la plus utilisée. Selon cette notation, le polytype est nommé NX-SiC où N désigne le nombre de bi-couches constituant la maille élémentaire et X indique la forme cristalline. L'unique forme cubique, aussi appelée  $\beta$ , est à faces centrées. Les formes rhomboédriques et hexagonales, sont regroupées sous le nom générique  $\alpha$ . Il y a plusieurs séquences d'empilement possibles : les bicouches Si-C peuvent alterner en formant des empilements AB, AC, ... comme présentés sur les figures 1.2 et 1.3. Ainsi, NX résume (ABC) pour 3C-SiC, (ABCB) pour 4H-SiC, et ABCACB pour 6H-SiC (figure 1.3).

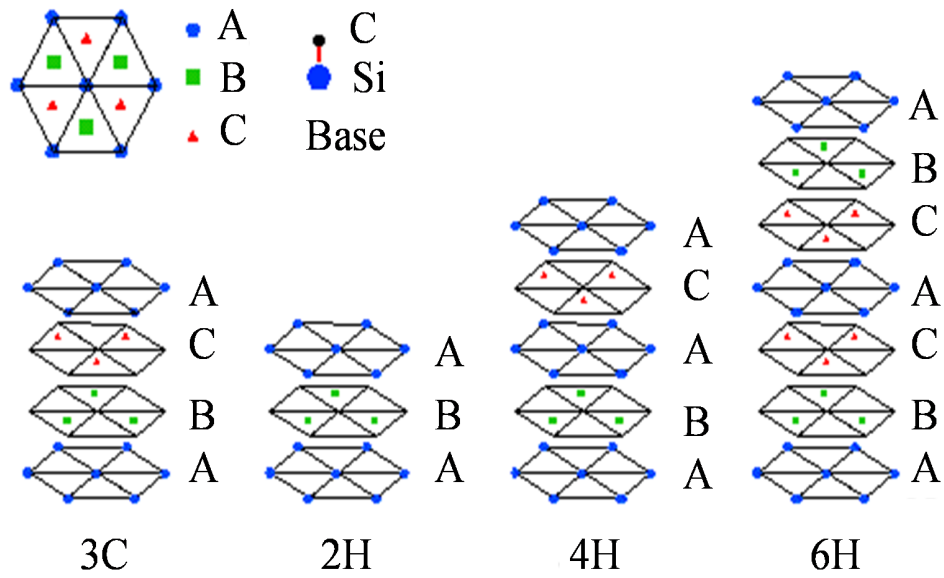


FIG. 1.2: Empilement cristallin des alternances possibles des bicouches Si-C des 4 polytypes de SiC les plus connus. Les notations A, B, C représentent les différents sites pouvant être occupés par une bicouche Si-C.

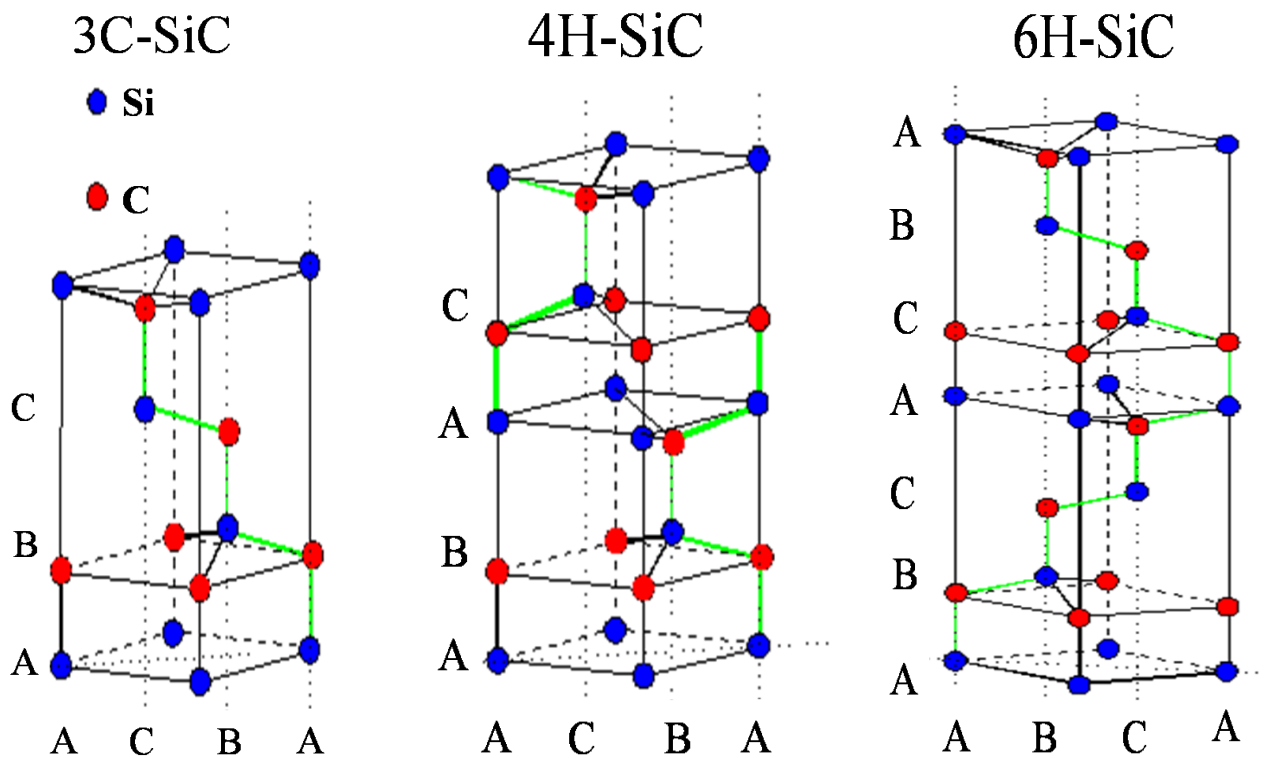


FIG. 1.3: Alternances de bicouches Si-C en 3 dimensions pour les trois polytypes 3C (ABC), 4H (ABAC) et 6H (ABCACB).



## 1.3 Propriétés physiques du carbure du silicium massif

### 1.3.1 Propriétés physiques générales

Le carbure de silicium a **une liaison covalente** d'énergie **5eV**, avec une contribution ionique de 12 % environ [3]. C'est la faible valeur des longueurs de liaison dans SiC (0.194nm dans le polytype cubique) qui explique les excellentes propriétés physico-chimiques du matériau.

- **Sa large bande interdite** qui est comprise entre **2.3 et 3.3 eV** selon le polytype (voir tableau 1.1 à la fin de cette section), lui permet de fonctionner à haute température.

- Le SiC a une **affinité électronique** (énergie qui sépare le minimum de la bande de conduction du niveau du vide) de **4.2 eV** et un **travail de sortie** (énergie qui sépare le niveau de Fermi du niveau du vide) d'environ **4.8 eV** ([3] pour un dopage de type n de  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ ).

- **Sa masse volumique** est peu fonction du polytype, elle est d'environ **3200 kg/m<sup>3</sup>**.

- Il est caractérisé par une grande résistance chimique, ce qui en fait un candidat intéressant pour les applications de type capteurs.

- Le SiC est le seul semiconducteur, autre que le silicium, sur lequel une oxydation stable peut être réalisée. Cependant, son oxydation est très lente si on la compare à celle du silicium. A 1160°C par exemple, il faut 2 heures pour avoir 50 nm sur une couche de type 6H.

- Les principales impuretés utilisées comme dopants dans le SiC sont l'aluminium, l'azote et le bore. Ces impuretés sont des contaminants que l'on trouve fréquemment dans les principaux polytypes. **L'aluminium et le bore** jouent le rôle d'accepteurs (**type p**) dans le SiC et ils se trouvent à des niveaux d'énergie de **250meV et 750meV** respectivement dans le polytype cubique qui nous intéresse (polytype de nos nanofils SiC). **L'azote** joue le rôle d'un donneur (**type n**) dans le SiC et il se trouve au niveau **50meV** dans 3C-SiC. Les niveaux profonds, comme le vanadium et le titane par exemple, peuvent agir comme des pièges à électrons ou à trous, ou comme des centres de recombinaison qui contrôlent la durée de vie des porteurs. La figure 1.4 représente les diagrammes énergétiques des principales impuretés détecter dans les trois polytypes de SiC les plus connus : 3C, 4H et 6H [4].

### 1.3.2 Propriétés mécaniques

Le SiC est un matériau très dur qui est très souvent utilisé comme abrasif, il est connu dans ce domaine sous le nom de carborundum.

- **Sa dureté** est estimée à **9.3Mohs** [5] (diamant 10Mohs).

- **Son module de Young** qui est une caractéristique importante mesurant l'élasticité, est entre **392 et 748 GPa** environ [5].

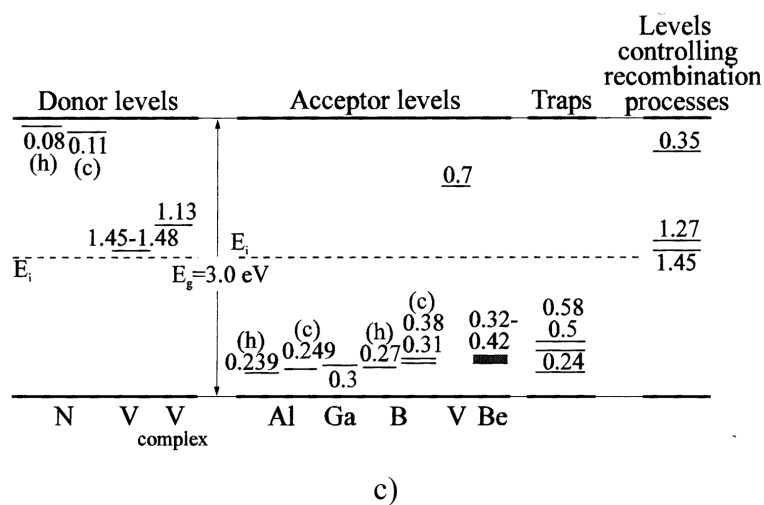
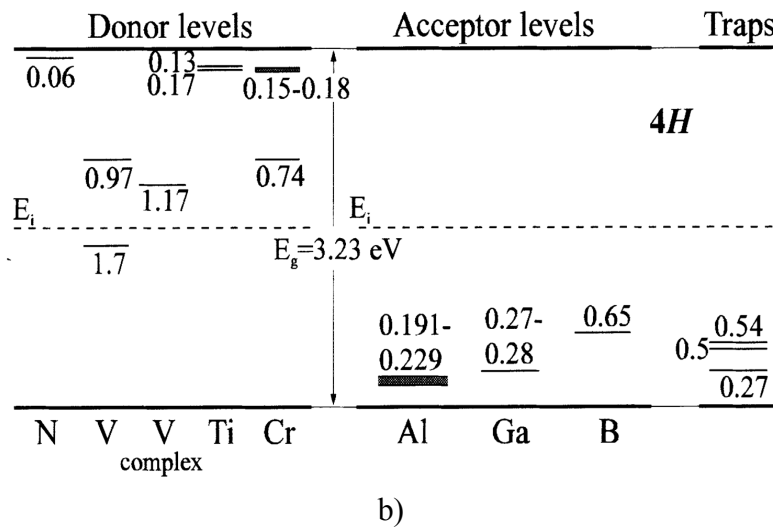
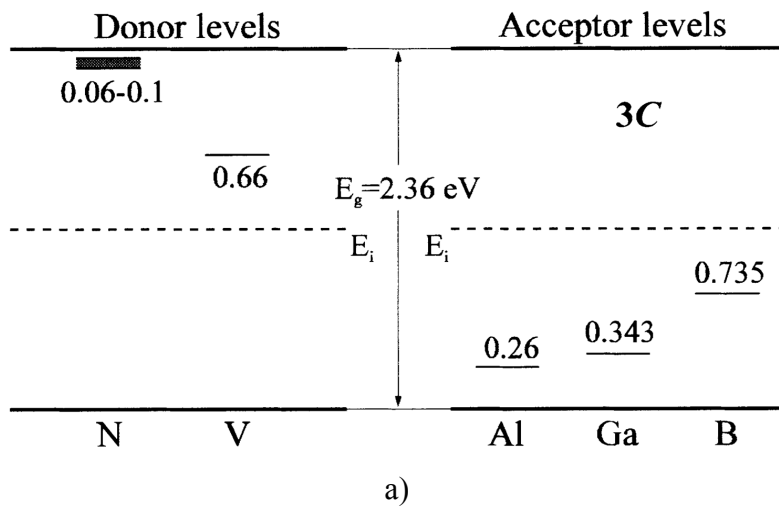


FIG. 1.4: Diagrammes énergétiques des principales impuretés dans les trois polytypes de SiC les plus connus : a) 3C, b) 4H et c) 6H [4].

### 1.3.3 Propriétés thermiques

La stabilité thermique du SiC est importante, il ne fond pas en dessous de 35 atmosphères à une température de 3000K environ [3]. A pression atmosphérique, il se sublime aux environs de 2830°C et se dissocie en une vapeur riche en silicium et carbone. Un enrichissement de la surface en carbone dû à la sublimitation de silicium a été observé dès 800°C par Bozack et al. [6].

- **Son émissivité** mesurée dans la gamme de 2 à 18  $\mu\text{m}$  de longueur d'onde à la température ambiante, est de l'ordre de **0.85** [3].

- **Sa chaleur spécifique** est environ **0.69 J/g.K** utilisée pour les trois polytypes [4].

- **Sa conductivité thermique** est élevée (voir tableau 1.1) et lui permet d'évacuer la chaleur. En conjuguant une grande résistance mécanique et une grande conductivité thermique, on obtient un matériau exceptionnel capable de résister à de très fortes températures.

### 1.3.4 Propriétés optiques

- Tous les polytypes de SiC sont des matériaux à bande interdite indirecte, c'est-à-dire que les transitions des électrons de la bande de valence à la bande de conduction sont accompagnées d'un changement de vecteur d'onde et donc de pertes énergétiques par phonons, ce qui n'en fait pas un candidat intéressant pour les applications optroniques.

- **La permittivité diélectrique** du SiC est plus faible que celle du silicium. On trouve les valeurs relatives de **6.52** à haute fréquence et **9.66-10** à basse fréquence selon le polytype (tableau 1.1) [5].

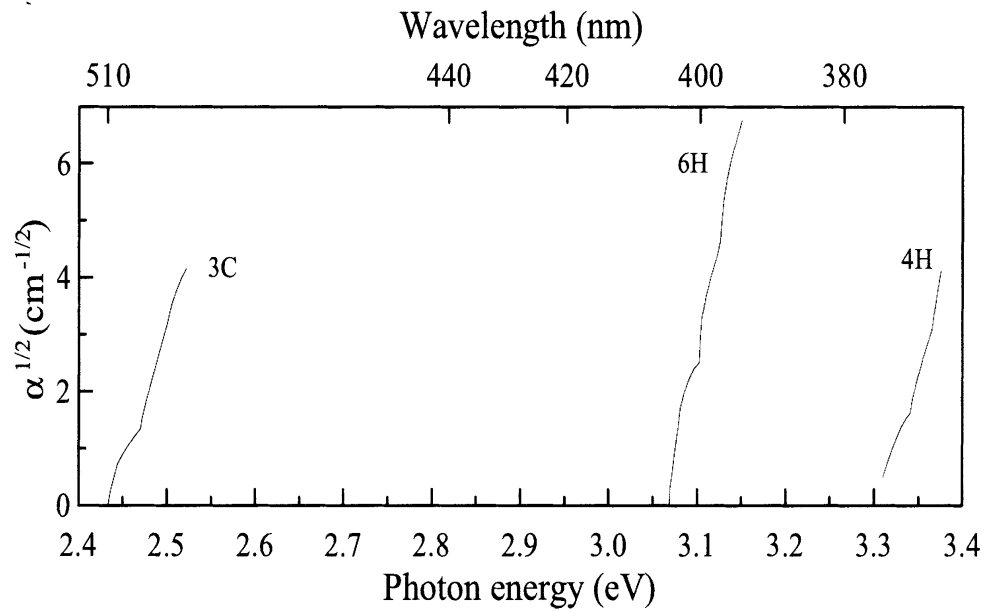
- Le SiC chimiquement pur est incolore. Des traces d'azote donnent la couleur verte alors que la présence de l'aluminium change la couleur vers le gris ou bleu noir.

- **Son indice de réfraction** est de **2.71-2.62** (pour des longueurs d'onde 467-691nm). Il est 10 % plus brillant que le diamant (indice de réfraction 2.4). L'indice de réfraction varie en fonction de la longueur d'onde de la manière suivante, pour le polytype 3C-SiC [5] :

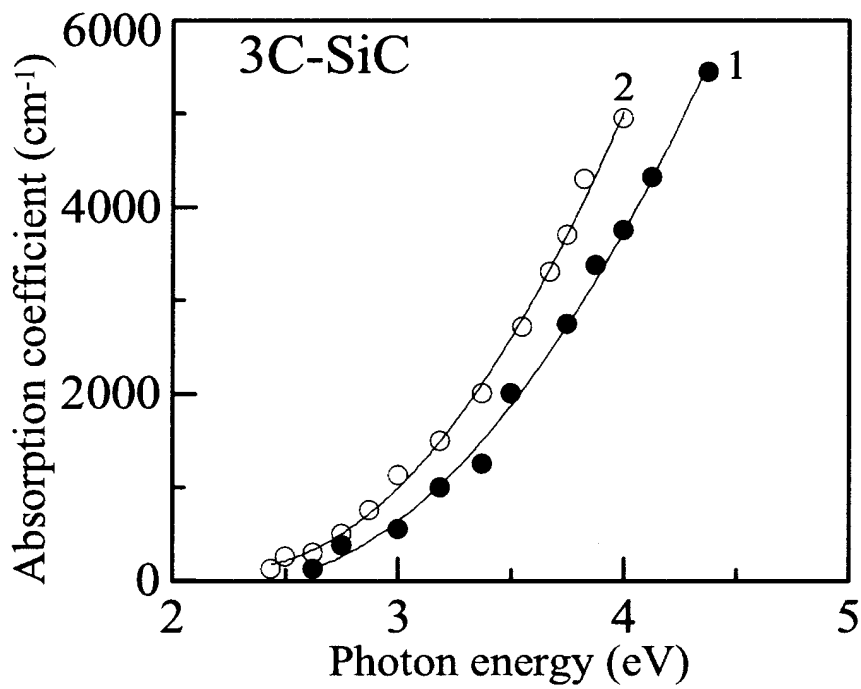
$$n(\lambda) = 2.5 + 3.41 \times 10^4 \lambda^{-2} \quad (1.1)$$

et elle ne varie pas beaucoup avec le polytype.

- Enfin, la figure 1.5-a) représente les différentes courbes de l'évolution du coefficient d'absorption ( $\alpha^{1/2}$ ) [ $\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^2$  pour une transition indirecte] avec la longueur d'onde pour les trois polytypes 3C-SiC, 4H-SiC et 6H-SiC. La figure 1.5-b) est un zoom sur le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) de SiC cubique en fonction du longueur d'onde pour deux valeurs de dopage n (5 et  $7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ) [4].



a)



b)

FIG. 1.5: a) Coefficient d'absorption  $\sqrt{\alpha}$  en fonction de la longueur d'onde pour les trois polytypes 3C-SiC, 4H-SiC et 6H-SiC. b) Un zoom sur le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) de SiC cubique en fonction de la longueur d'onde pour deux valeurs de dopage  $n$  ( $5$  et  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) [4].

### 1.3.5 Propriétés électriques

Les propriétés électriques sont fortement liées au polytype et spécialement à la structure de bande :

- Le **champ de claquage** dans le SiC est très important, ce qui lui permet de supporter des hautes tensions. Il est estimé à  $1.2 - 2.4 \times 10^6$  V/cm selon le polytype (tableau 1.1), soit environ huit fois plus élevé que le silicium.

- La **vitesse de saturation** est de l'ordre de  $2 \times 10^7$  cm/s.

- La **mobilité** est relativement faible dans le SiC malgré une forte valeur de la vitesse de saturation et ceci est dû à la masse effective élevée, surtout dans le polytype 6H. Pour une densité de dopant n de  $10^{16}/\text{cm}^3$ , elle varie entre **400 et 1000**  $\text{cm}^2/\text{V.s}$  selon le polytype (tableau 1.1).

- Les **coefficients de diffusion** de la plupart des impuretés dans le SiC sont en général faibles. Les dopants classiques comme l'aluminium et l'azote diffusent très peu dans le SiC, ils ont respectivement des coefficients de diffusion de **0.2**  $\text{cm}^2/\text{s}$  (mesuré entre 1800 et 2250°C) et  $5 \times 10^{-4}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  (mesuré entre 2000 et 2550°C). Le bore qui semble diffuser par les lacunes de carbone, a un coefficient de diffusion de **160**  $\text{cm}^2/\text{s}$  mesuré entre 1800 et 2250°C [4].

	$E_g(\text{eV})$ (300K)	Mobilité électronique $\mu_n$ ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	Champ de claquage ( $10^6\text{V/cm}$ )	Vitesse de saturation ( $10^7\text{cm/s}$ )	Conductivité thermique $\kappa$ ( $\text{W/cm.K}$ )	Constante diélectrique
						<i>statique</i>   <i>HF</i> *
<b>3C-SiC</b>	2.3	1000	1.2	2	3.2	9.6   6.52
<b>6H-SiC</b>	2.9	400	2.4	2	4.9	9.7   6.52
<b>4H-SiC</b>	3.29	800	2.4	2	3.7	10   6.52
<b>Si</b>	1.12	1200	0.3	0.8	1.5	11.9

TAB. 1.1: Tableau récapitulatif des propriétés physiques des principaux polytypes du carbure de silicium ainsi que du silicium pour la comparaison. \* (HF=haute fréquence)

## 1.4 Applications

Comme nous avons pu le constater, les propriétés physiques et électriques de SiC sont très intéressantes pour diverses applications à haute température, à forte puissance, à fréquence élevée et dans des milieux hostiles et corrosifs. Dans la suite, nous présentons brièvement un résumé des applications réalisées avec ce matériau.

L'émission de lumière à partir du SiC remonte à 1907 [8] où un ingénieur anglais H. Round, constate que lorsqu'un courant circule dans un morceau de SiC, celui-ci émet de la lumière. Ainsi la première diode électroluminescente en SiC émettant dans le bleu a été réalisée, soixante dix ans après sa découverte. Cependant, le SiC est un matériau à gap indirect, donc il est peu luminescent.



FIG. 1.6: *Bijoux de moissanite fabriqués chez Charles & Colvard aux Etats Unis.*

Pour cette raison, il n'est plus utilisé comme matériau actif dans ce domaine surtout avec le développement de GaN, matériau semiconducteur à gap direct dans le même domaine énergétique (3.2 eV).

En dispositifs électroniques, pour les applications de puissance, le paramètre le plus important est le champ de claquage qui favorise le SiC. D'autre part, les limitations de puissance sont imposées par la valeur de la bande interdite et la conductivité thermique, qui donnent au SiC tout son intérêt. Pratiquement, tous les types de composants ont été réalisés à partir de SiC. On trouve aujourd'hui des composants allant des composants bipolaires aux transistors à effet de champ, par exemple : des transistors MOSFET (Metal Oxide Semiconductors Field Effect Transistor) [9], MESFET (Metal Schottky Field Effect Transistor) micro-ondes de puissance [10], des diodes Schottky hautes tensions [11] des montages amplificateurs [12] etc. Depuis 2001, les composants à base de SiC ont commencé à être commercialisés. Cependant, ces composants commercialisés restent des composants à très haute tension et à très haute puissance tels que les diodes Schottky et les transistors. Il existe également d'autres types d'applications pour SiC, plus directement liés à la technologie hyperfréquence utilisée dans la téléphonie mobile, les satellites, etc. . . Ayant une vitesse de saturation des porteurs élevée et une constante diélectrique importante, le SiC s'avère intéressant pour les dispositifs hyperfréquences. Toutefois, la réalisation de composants hyperfréquences de puissance par la filière SiC n'est pas encore suffisamment mature pour être développée industriellement.

Bien que la principale application du SiC soit l'électronique, ses applications s'étendent de plus en plus dans plusieurs domaines. De nos jours, elles se diversifient comme par exemple vers les matériaux composites, les disques de freinage, les moteurs fonctionnant à haute température. Récemment, il a été introduit comme matériau de structure dans la fabrication des Filtres à Particules (FAP) dans les réactions de combustion des suies issues des moteurs Diesel [13] ainsi que dans les réactions de dépollution catalytique des gaz d'échappement d'automobile [14] et diverses pièces de chauffage.

Ses propriétés optiques très proches de celles du diamant ont permis au SiC d'être utilisé, depuis peu, en bijouterie [15], sous le nom de moissanite. La moissanite commence petit à petit à prendre la place de l'oxyde de zirconium, l'imitation du diamant la plus utilisée. Avec 10 % de plus de brillance que le diamant et une dureté très proche, la moissanite ressemble d'une manière troublante au diamant (figure 1.6) et elle ne peut en être distinguée que par un professionnel.

## 1.5 Du carbure du silicium massif au nanofil

Les nanofils SiC sont très prometteurs, en se référant aux propriétés de leur structure massive, pour la nanotechnologie qui regroupe l'ensemble de savoir-faire des nanosciences en vue d'applications. Cependant, les travaux de recherche lancés sur les nanofils de SiC ne sont qu'à leurs débuts. Un progrès remarquable a été réalisé sur leur synthèse par les différentes techniques de croissance mais il reste beaucoup de travaux à mener sur leur caractérisation afin de réaliser pleinement leur potentiel. D'autre part, la compréhension des nouveaux phénomènes liés à l'échelle nanométrique requiert des recherches théoriques intensives où les effets de confinement quantique peuvent jouer un rôle important à cette échelle et les propriétés d'un matériau peuvent être modifiées.

Dans la suite nous présentons quelques propriétés des nanofils SiC qui ne constituent que des premiers pas dans la caractérisation motivée par nombreuses applications.

### - Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques ont été parmi les premières étudiées pour la potentialité des nanofils SiC comme renfort mécanique dans les composites. En particulier le module de Young  $E$  qui possède des valeurs importantes dans le SiC massif, a été mesuré par plusieurs méthodes.

Le module de Young est une caractéristique importante qui mesure l'élasticité d'un matériau. Il exprime le rapport entre la contrainte exercée pour modifier la longueur et la déformation effective produite par cette force :

$$E(Pa) = \text{contrainte/déformation relative}$$

Wang et al. [16] ont utilisé la technique de vibration dans un microscope électronique (figure 1.7-a) pour déterminer le module de Young qui peut être obtenu à partir de la fréquence fondamentale de résonance  $f_0$  :

$$\begin{aligned} f_0 &= \frac{\beta_1^2}{2\pi} \frac{1}{L^2} \sqrt{\frac{EI}{\mu}}, \quad \beta_1 = 1.875 \\ &= \frac{\beta_1^2}{8\pi} \frac{d}{L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \end{aligned} \quad (1.2)$$

où  $L$  est la longueur du nanofil,  $\mu$  est la masse linéique,  $I$  est le moment d'inertie géométrique,  $d$  est le diamètre du nanofil et  $\rho$  est sa masse volumique. Nous revenons en détail sur cette technique de mesure dans le chapitre 5 consacré aux propriétés mécaniques de nos nanofils SiC.

Pour des nanofils de SiC de différents diamètres de 51-190nm, ils ont obtenu un module de Young de 46-81Gpa.

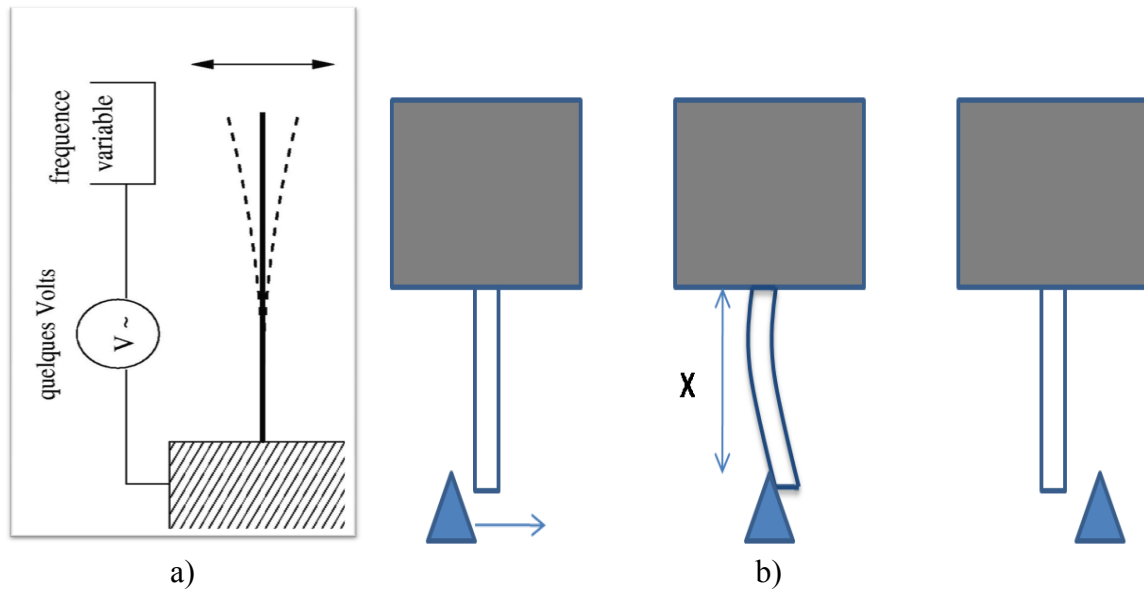


FIG. 1.7: Schémas du principe des techniques de mesure du module de Young a) en microscope électronique et b) par pointe AFM.

Wong et al. [17] ont utilisé le microscope à force atomique (AFM) pour mesurer les propriétés mécaniques des nanofils SiC (et des nanotubes de carbone) encastrés-libres. Le principe de leur méthode est simple et il est schématisé sur la figure 1.7-b). Il consiste à plier l'extrémité libre du nanofil avec la pointe AFM en différentes positions  $x$  par rapport à l'extrémité encastrée. Le rapport entre la déflexion  $y$  et la force  $F$  exercée est liée à la rigidité donc au module de Young  $E$  par la relation suivante :

$$E = \frac{4x^3}{3\pi r^4} \frac{F}{y}, \text{ r est le rayon du nanofil}$$

Pour un nanofil de diamètre 21.5nm, ils ont trouvé un module de Young de 660Gpa, une valeur en accord avec celle du SiC massif.



**- Propriétés électriques**

Des transistors à effet de champ ont été fabriqués avec des nanofils SiC qui ont permis leur caractérisation électrique. Seong et al [18] ont mesuré une faible résistivité de leurs nanofils de  $2.2 \times 10^{-2} \Omega.cm$  et une mobilité de  $15 \text{ cm}^2/V.s$  et un comportement de type n. De leur côté, Zhou et al [19] ont mesuré une mobilité de  $15.9 \text{ cm}^2/V.s$ . Ces très faibles valeurs de mobilité par comparaison avec celles du SiC massif ( $1000 \text{ cm}^2/V.s$ ) ont été attribuées aux défauts ainsi qu'au confinement.

**- Propriétés optiques**

Les nanostructures de SiC ont attiré une attention considérable ces derniers temps à cause de leurs applications potentielles dans l'optique. En effet, selon la théorie de confinement quantique, la réduction des dimensions du SiC peut conduire à une forte luminescence (dans le bleu ou l'ultraviolet) de celui-ci au-dessus du gap du SiC massif. Cela a été observé dans les mesures de photoluminescence réalisées sur des films des nanofils SiC et qui ont montré un décalage des pics d'énergie vers le bleu [18] par rapport à ceux dans le SiC massif. Ce décalage qui augmente quand le diamètre des nanofils diminue, a été attribué au confinement quantique.

**- Propriétés d'émission d'électrons (émission de champ)**

Une série d'expérience a été réalisée dans le domaine d'émission de champ des nanofils SiC et qui constitue l'essentiel des résultats de cette thèse. Nous exposerons les résultats de ces travaux dans le chapitre 4 consacré à l'émission de champ de nos nanofils.

# Références du chapitre 1

- [1] H. Moissan, compte-rendu des sciences de l'Académie des Sciences, Paris **140**, 405-406, (1905).
- [2] W. R. L. Lambrecht, S. Limpijumnong, S. N. Rashkeev, B. Segall, Phys. Status Solidi B **202**, 5-33, (1997).
- [3] Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Silicon Carbide, Supplement Volume B2, Part 1.
- [4] IOFFE INSTITUTE, disponible sur [www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/index.html](http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/index.html)
- [5] G.L. Harris, Properties of Silicon Carbide, INSPEC, London, UK (1995).
- [6] M.J. Bozack, Phys. Stat. Sol. B **202**, 549 (1997).
- [7] N.T. Son, O. Kordina et al., Appl. Phys. Lett. **65**, 3209–3211, (1994).
- [8] H.J. Round, A note on Carborundum, electrical World **879**, (1907).
- [9] B.J. Baliga, prospects for development of SiC power devices Inst. Phys. Conf. Ser N 142, paper presented at silicon carbide and related materials, Kyoto, Japan, (1995).
- [10] C. Brylinski, Diamond and related Materials **6**, 1405, (1997).
- [11] A. ITOH et al., Inst Phys. Conf. Ser. N 142, paper presented at silicon carbide and related materials, 1995, Kyoto, Japan, 1995.
- [12] D.M. Brown, E. Downey et al. Phys. Stat. Sol. A **162**, 459, (1997).
- [13] M. Quigley, T. Seguelong, SAE World Congress and exhibition, 2002-01-0436, (2002).
- [14] C.Pham-Huu, S. Marin, M.J. Ledoux, M. Weibel et al., Applied Catalysis B **4**, 45-63, (1994).
- [15] Société Charles & Colvard aux Etats Unis.
- [16] Z.L. Wang, Z.R. Dai, R.P.Gao, Z.G. Bai, J.L. Gole, Appl. Phys. Lett. **77**, 3349-3351 (2000).
- [17] E. Wong, P. Sheehan, C. Lieber Science **277**, 1971-1975, (1997).
- [18] H.K Seong, H.J Choi, S.K Lee, D.J. Choi, Appl. Phys. Lett. **85**, 1256-1258, (2004).
- [19] W.Zhou, X. Liu, Y. Zang, Appl. Phys. Lett. **89**, 223124, (2006).

## *Emission de champ*

### **2.1 Introduction**

L'émission de champ est définie par l'émission des électrons confinés à l'intérieur d'une phase condensée (solide ou liquide) dans le vide sous l'effet d'un champ électrique très intense (de l'ordre de  $10^7$  V/cm). Ce champ électrique peut réduire suffisamment la largeur de la barrière de potentiel à l'interface matériau-vide, permettant ainsi un transfert des électrons par effet "tunnel" dans le vide à travers la barrière. Donc l'émission de champ est un processus purement quantique qui résulte de la nature ondulatoire de l'électron. Il ne requiert aucune énergie supplémentaire contrairement aux autres processus d'émission électronique connus où les électrons passent au dessus de la barrière de potentiel en leur fournissant une énergie apportée sous la forme de chaleur (thermo-émission) ou sous la forme de photons (photo-émission). Le fait qu'il n'y ait aucune dépense d'énergie et de par la densité de courant extrêmement élevée (des millions de fois plus que les autres processus) qu'on peut obtenir en émission de champ, celle-ci offre une large étendue pour les applications technologiques : comme par exemple, les écrans plats [1], la microélectronique sous vide [2], les dispositifs électroniques micro-ondes sous vide [3], etc.

Dans ce chapitre, nous introduisons les caractéristiques principales de l'émission de champ à partir d'un métal qui sont des concepts basiques importants pour la compréhension de ce processus et aussi utiles pour l'étude de l'émission de champ dans un semiconducteur. Un rappel sommaire des propriétés générales des semiconducteurs fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. Finalement, nous présentons la théorie de l'émission de champ dans un semiconducteur qui constitue le coeur de cette thèse.

### **2.2 Emission de champ dans un métal**

L'émission de champ a été découverte par Wood en 1897 [4] en étudiant "l'arc" entre deux électrodes en platine dans le vide. La théorie primitive de ce phénomène, élaborée par Fowler et

Nordheim en 1928 [5] et qui porte d'ailleurs leurs noms, n'a cessé depuis d'évoluer et d'apporter des perfectionnements ayant pour but d'étendre son domaine de validité au delà de zéro absolu. Mais ce n'est qu'en 1956 et grâce aux travaux de Good et Murphy [6] qu'on a commencé à distinguer les différents types d'émission, qui avaient déjà été élaborés, suivant les valeurs de la température et du champ électrique appliqué. Dans tout les cas, le calcul était basé sur le modèle des électrons libres proposé par Sommerfield et la statistique de Fermi-Dirac. Dans ce modèle, le potentiel est constant à l'intérieur du métal et pris par convention égal à zéro au bas de la bande de conduction. Le métal est considéré comme une surface plane semi-infinie occupant le demi-espace de  $x = -\infty$  à  $x = 0$  et le problème est résolu à une dimension (1D). Dans la suite, nous présentons les principales étapes du calcul qui permettent d'obtenir les équations basiques de l'émission de champ dans les métaux.

### 2.2.1 La densité du courant "tunnel" émis

L'émission d'électrons par effet de champ est décrite en termes de densité de courant  $J$  émis, qui résulte du transfert "tunnel" des électrons à travers la barrière à l'interface métal-vide en présence du champ électrique  $F$  appliqué. Cette densité peut être calculée à partir de la relation :

$$dJ = edn(k_x)v_x D(E_x, F) \quad (2.1)$$

où  $D$  est la probabilité de transmission d'un électron à travers la barrière de potentiel. Dans le cas d'une surface supposée plane infinie, le potentiel donc  $D$  ne dépend que de l'énergie normale à la surface (suivant l'axe  $x$ ),  $E_x$ , de l'électron. Pour un électron libre à l'intérieur du métal, l'énergie totale et l'énergie normale sont données respectivement par :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m} \quad (2.2)$$

$$E_x = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} \quad (2.3)$$

$v_x$  est la vitesse des électrons considérés suivant l'axe  $x$  :

$$v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_x}{\partial k_x} = \frac{\hbar k_x}{m} \quad (2.4)$$

$dn$  est la densité d'électrons donnée par :

$$dn(k_x) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_k f(E, T) d^3k \quad (2.5)$$

où  $f(E) = \left[ 1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \right]^{-1}$  est la distribution de Fermi-Dirac,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température.

Donc  $J$  peut être obtenue par l'intégration de l'expression suivante :

$$J = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int_k f(E, T) v_x D(E_x, F) d^3k \quad (2.6)$$

### Barrière de potentiel de surface

En adoptant le modèle des électrons libres, le potentiel est donné par l'expression :

$$\begin{aligned} V(x) &= E_F + \phi - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{4x} - eFx && \text{pour } x > x_c \text{ (dans le vide)} \\ &= 0 && \text{pour } x < x_c \text{ (dans le métal)} \end{aligned} \quad (2.7)$$

où  $E_F$  est le niveau de Fermi du métal,  $\phi$  est le travail de sortie qui correspond à l'énergie minimale qu'il faut fournir à un électron pour l'extraire du métal à zéro Kelvin et  $x_c$  est déterminé par  $V(x_c) = 0$ . D'autre part, d'un point de vue classique, on sait qu'un électron placé à une distance finie de la surface plate d'un conducteur parfait est attiré par celui-ci. Ce terme connu comme la force image est égal à  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{4x}$ . Différentes études ont montré que malgré l'approche classique utilisée, cette approximation du potentiel est valable pour des distances  $x > 3\text{\AA}$ .

Le sommet de la barrière (figure 2.1) est selon l'équation 2.7 positionné en :

$$\begin{aligned} x_{max} &= (e/16\pi\epsilon_0 F)^{1/2} \\ &= 1.9/F^{1/2} \text{ \AA} \quad (\text{avec } F \text{ en } V/\text{\AA}) \end{aligned} \quad (2.8)$$

et sa valeur est :

$$\begin{aligned} V_{max} &= E_F + \phi - (e^3 F/4\pi\epsilon_0)^{1/2} \\ &= E_F + \phi - 3.79 F^{1/2} eV \quad (\text{avec } F \text{ en } V/\text{\AA}) \end{aligned} \quad (2.9)$$

### Probabilité de transmission

En utilisant l'approche WKB (Wentzel-Kramer-Brillouin), on obtient que la probabilité  $D(E_x)$  pour qu'un électron d'énergie normale  $E_x$  passe au travers de la barrière métal-vide est donnée par la relation [7] :

$$\begin{aligned} D(E_x) &= \frac{1}{1 + \exp[Q(E_x)]} \text{ pour } E_x < V_{max} \\ &= 1 \text{ pour } E_x > V_{max} \text{ (au dessus de la barrière)} \end{aligned} \quad (2.10)$$

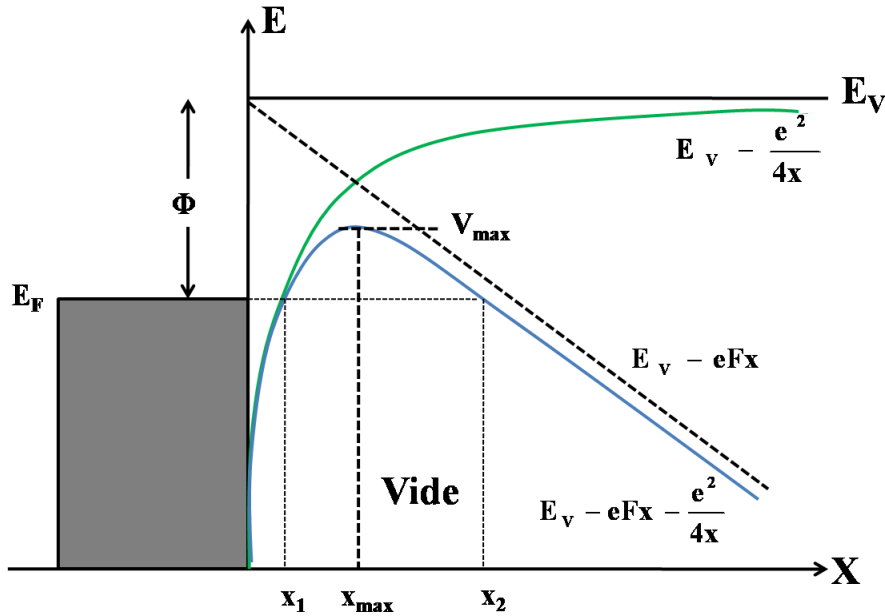


FIG. 2.1: Barrière de potentiel vue par un électron : lors d'une expérience d'émission de champ (trait continu noir). Les contributions du potentiel image et du champ appliqué sont représentées respectivement en gris et en pointillés.

et (Annexe A) :

$$Q(E_x) = -2 \int_{x_1}^{x_2} \left[ \frac{2m}{\hbar^2} [E_x - V(x)] \right]^{1/2} dx \quad (2.11)$$

$x_1$  et  $x_2$  sont les deux racines de l'équation  $E_x - V(x) = 0$  où  $V(x)$  est le potentiel dans le vide donné par l'équation 2.7. Donc  $x_1$  et  $x_2$  sont les intersections de la droite d'ordonnée  $E_x$  et de la courbe  $V(x)$  (figure 2.1)

### Fonction d'apport

Dans le modèle de l'électron libre, le nombre d'électrons qui traversent par unité de temps une surface unitaire perpendiculaire à l'axe  $x$ , possédant une énergie comprise entre  $E$  et  $E + dE$ , et une énergie normale comprise entre  $E_x$  et  $E_x + dE_x$ , que nous noterons  $N(E, E_x)dEdE_x$ , est donné par [7] :

$$N(E, E_x)dEdE_x = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \int \int_{(E, E_x)} f(E) v_x d^3k \quad (2.12)$$

Sous ces hypothèses, le calcul de l'intégrale donne (Annexe B) :

$$N(E, E_x)dEdE_x = \frac{m}{2\pi^2 \hbar^3} f(E) dEdE_x \quad (2.13)$$

Si l'on suppose que le nombre d'électrons d'énergie normale comprise entre  $E_x$  et  $E_x + dE_x$  venant frapper la barrière n'est pas modifié lorsqu'un champ est appliqué, on peut le calculer par

unité de surface et par unité de temps tel que :

$$\begin{aligned} N(E_x, T)dE_x &= \frac{m dE_x}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{E_x}^{\infty} f(E) dE \\ &= \frac{m k_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \ln \left[ 1 + \exp \left( -\frac{E_x - E_F}{k_B T} \right) \right] dE_x \end{aligned} \quad (2.14)$$

Ainsi en remplaçant chaque terme par son expression dans l'équation 2.6, la densité de courant émis est égale à :

$$\begin{aligned} J(F, T) &= \frac{em k_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \left\{ \int_0^{V_{\max}} \frac{\ln [1 + \exp(-(E_x - E_F)/k_B T)] dE_x}{1 + \exp[Q(E_x)]} + \right. \\ &\quad \left. \int_{V_{\max}}^{\infty} \ln \left[ 1 + \exp \left( -\frac{E_x - E_F}{k_B T} \right) \right] dE_x \right\} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Murphy et Good ont prouvé que si l'on suppose que l'expression de la barrière de potentiel donnée par 2.7 est valable et si l'on utilise 2.10 pour le calcul de la probabilité de transmission pour cette barrière, on obtient, à partir de l'équation 2.15, une expression pour  $J$  valable pour toutes les valeurs de  $F$  et  $T$ .

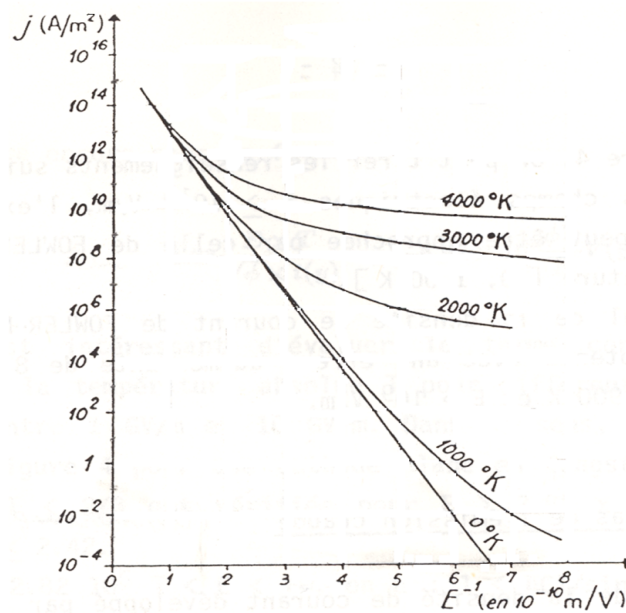


FIG. 2.2: Densité de courant obtenue par intégration numérique de l'équation générale 2.15 en fonction du champ électrique et de la température pour une pointe de tungstène [9].

Cette expression compliquée est développée par Christov plus tard [8]. Elle n'a pas une solution analytique et exige un programme informatique pour le calcul de la densité de courant. La figure 2.2 montre les résultats obtenus par intégration numérique de l'équation générale (2.15) [9].

Cependant, l'équation 2.15 mène alternativement aux formules explicites, relativement simples

pour  $J$  pour certaines régions de  $F$  et de  $T$ . On trouve ainsi la fameuse formule de l'émission de champ de Fowler-Nordheim (FN), c'est à dire l'émission à basse température avec un champ appliqué fort, et la formule de Richardson-Schottky pour l'émission thermoïonique, c'est à dire l'émission à haute température avec un champ appliqué faible voire nul.

### Cas de l'émission froide (FN)

L'expression de la densité de courant émis en régime de l'émission de champ pure, c'est à dire à basse température est déduite de l'équation générale (2.15) dans le cas où le coefficient de transmission est approché par son développement limité au voisinage du niveau de Fermi car, dans de telles conditions, seuls les électrons proches du niveau de Fermi peuvent quitter le métal. A basse température, la fonction  $N$  (2.14) diminue rapidement pour  $E_x > E_F$ , donc la seconde intégrale dans l'équation (2.15) peut être négligée. Pour les hypothèses considérées ( $\phi > 3$  eV,  $F < 0.6$  V/Å), on peut écrire le terme  $\exp[Q(E_x)] \gg 1$ , on obtient alors :

$$J(F, T) = \frac{emk_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-Q(E_x)] \ln \left[ 1 + \exp \left( -\frac{E_x - E_F}{k_B T} \right) \right] dE_x \quad (2.16)$$

Nous n'entrons pas ici dans le détail du calcul de  $Q(E_x)$  (voir référence [7]). La résolution du calcul donne :

$$J(F, T) = \frac{e^3 F^2}{16\pi^2 \hbar \phi t^2(y_0)} \frac{\pi c_0 k_B T}{\sin(\pi c_0 k_B T)} \exp \left[ -\frac{4}{3e} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} v(y_0) \frac{\phi^{3/2}}{F} \right] \quad (2.17)$$

où  $y_0 = \frac{1}{\phi} \sqrt{\frac{e^3 F}{4\pi \epsilon_0}} = \frac{3.79 F^{1/2}}{\phi}$  est une fonction introduite par Nordheim pour tenir compte de l'effet de la charge image induite dans le métal. Les fonctions  $t$  et  $v$  sont des fonctions tabulées (voir figure 2.3).

A très basse température, c'est à dire quand  $\pi c_0 k_B T \ll 1$ , on retrouve l'équation FN donnée par :

$$J(F) = A' F^2 \exp[-B' \phi^{3/2}/F] \quad (2.18)$$

où :

$$A' = e^3 / [16\pi^2 \hbar \phi t^2(y_0)] \quad (2.19)$$

et :

$$B' = \frac{4}{3e} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} v(y_0) \quad (2.20)$$

Si l'on substitue les valeurs numériques adéquates on obtient :



$$J(F) = \frac{1.537 \times 10^{10} F^2}{\phi t^2(y_0)} \exp \left[ -\frac{0.683 \phi^{3/2}}{F} v(y_0) \right] A/cm^2 \quad (2.21)$$

où  $\phi$  est exprimé en  $eV$  et  $F$  en  $V/\text{\AA}$ . Cette équation est très importante en émission de champ. En particulier, il en découle la courbe dite de FN où l'on représente  $\ln(J/F^2)$  en fonction de  $1/F$ . Pour un processus d'émission de champ typique, cette courbe doit être approximativement une droite. En effet la pente de la courbe est donnée par :

$$p_{FN} = \frac{d(\ln[J/F^2])}{d(1/F)} = -0.683s(y_0)\phi^{3/2} \quad (2.22)$$

où  $s$  est une fonction lentement décroissante. Les valeurs tabulées des fonctions  $s$ ,  $v$  et  $t$  sont données dans le tableau de la figure 2.3.

La formule théorique de FN est valable pour des densités de courant inférieures à une valeur critique  $J_c$  (de l'ordre de  $10^{10} A/m^2$  pour le tungstène). Au delà de cette valeur, l'effet de la charge d'espace (dû à l'accumulation des charges électriques dans les environs de l'émetteur) qui a pour conséquence de réduire le courant d'émission et que FN ont ignoré, ne peut pas être négligé.

y	v(y)	t(y)	s(y)
0.00	1.0000	1.0000	1.0000
0.05	0.9948	1.0011	0.9995
0.10	0.9817	1.0036	0.9981
0.15	0.9622	1.0070	0.9958
0.20	0.9370	1.0111	0.9926
0.25	0.9068	1.0157	0.9885
0.30	0.8718	1.0207	0.9835
0.35	0.8323	1.0262	0.9777
0.40	0.7888	1.0319	0.9711
0.45	0.7413	1.0378	0.9637
0.50	0.6900	1.0439	0.9554
0.55	0.6351	1.0502	0.9464
0.60	0.5768	1.0565	0.9366
0.65	0.5152	1.0631	0.9261
0.70	0.4504	1.0697	0.9149
0.75	0.3825	1.0765	0.9030
0.80	0.3317	1.0832	0.8903
0.85	0.2379	0.0900	0.8770
0.90	0.1613	1.0969	0.8630
0.95	0.0820	1.1037	0.8483
1.00	0.0000	1.1107	0.8330

FIG. 2.3: Valeurs tabulées des fonctions  $s(y)$ ,  $v(y)$  et  $t(y)$

Pour une température pas trop élevée ( $\leq 1000K$ ) et selon l'équation 2.17, la densité de courant est donnée par l'expression suivante :

$$J(F, T) = J(F, 0) \frac{\pi\omega}{\sin(\pi\omega)} \approx J(F, 0) \left[ 1 + \frac{1}{6}(\pi\omega)^2 \right] \quad (2.23)$$

où  $J(F, 0)$  est donné par l'équation 2.18 et  $\omega$  par :

$$\omega = c_0 k_B T = \frac{2\sqrt{2m}k_B\sqrt{\phi t}(y_0) T}{\hbar e} \frac{T}{F} \simeq 8.83 \times 10^{-5} \sqrt{\phi} \frac{T}{F} \quad (F \text{ en } V/\text{\AA}) \quad (2.24)$$

Cette équation est valable dans les conditions où  $\omega < 0.7$  [8].

### Cas de l'émission chaude : émission thermoïonique

Le calcul de la densité de courant développé par Good-Murphy pour des températures supérieures à 1000K conduit au résultat suivant :

$$J(F, T) = AT^2 \frac{\pi h_0}{\sin \pi h_0} \exp \left[ -\frac{\phi - \sqrt{\frac{e^3 F}{4\pi\epsilon_0}}}{k_B T} \right] A/cm^2 \quad (2.25)$$

où  $A \equiv \frac{emk_B^2}{2\pi^2\hbar^3} = 120 Acm^{-2} \text{ deg}^{-2}$  et  $h_0 \equiv \left( \frac{4\pi\epsilon_0 e}{m^2} \right)^{1/4} \frac{\hbar F^{3/4}}{\pi k_B T}$

Dans ce type d'émission, les électrons du matériau émetteur sont suffisamment énergétiques pour qu'ils surmontent la barrière de potentiel. Notons que par sa présence à la surface d'un métal, le champ électrique abaisse la hauteur de la barrière de potentiel à la surface de la quantité :

$$\Delta\phi = \left( \frac{e^3 F}{4\pi\epsilon_0} \right)^{1/2} = 3.79 F^{1/2} eV \quad (F \text{ en } V/\text{\AA})$$

L'émission aura donc lieu avec une barrière de potentiel modifiée et un travail de sortie diminué de  $\Delta\phi$ . Par exemple, pour un champ électrique de  $0.2V/\text{\AA}$ , la barrière de potentiel s'abaisse de  $1.7eV$ . Pour l'émission thermoïonique typique,  $\Delta\phi \leq 0.1eV$ .

Pour un champ électrique faible ( $\pi h_0 \ll 1$ ), la formule 2.25 tend vers celle de Richardson-Schottky qui s'écrit :

$$J_{RS}(F, T) = AT^2 \exp \left[ -\frac{\phi - \sqrt{\frac{e^3 F}{4\pi\epsilon_0}}}{k_B T} \right] = J_{RD} \exp(0.44 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{F}}{T}) \quad (2.26)$$

$J_{RD} = AT^2 \exp(-\frac{\phi}{k_B T})$  est la densité de courant de l'émission thermoélectronique pure de Richardson-Dushman valable pour  $F = 0$  et  $T > 1000K$ .

Il faut noter, cependant, que l'ordre de grandeur de la densité de courant émis obtenue sur la base de la théorie d'électrons libres peut être très différente de la densité de courant réelle même si la forme de la courbe du courant en fonction du champ électrique est donnée correctement

par cette théorie, et, en conséquence, les valeurs expérimentales des paramètres qui figurent dans les formules présentées dans cette partie ne peuvent pas être obtenues de la densité de courant mesurée [7]. A titre d'exemple, Ehlrich et Plummer [10] ont pu mesurer la valeur "absolue" de la densité de courant "tunnel" émis du tungstène (110). Ils ont constaté que pour un champ appliqué donné, cette valeur est approximativement cinq fois moindre que la valeur correspondante obtenue à partir de l'équation FN.

### 2.2.2 Distribution en énergie des électrons émis

Soit  $j(E)dE$  le nombre d'électrons émis par unité de temps et unité de surface possédant une énergie totale comprise entre  $E$  et  $E + dE$ .  $j(E)$  représente la distribution en énergie totale des électrons émis, et est traditionnellement notée TED (pour Total Energy Distribution). Appelons  $j_0(E)$  la TED théorique obtenue en utilisant le modèle de l'électron libre. On a alors :

$$j_0(E) = e \int_0^E N(E, E_x) D(E_x, E) dE_x \quad (2.27)$$

où  $N(E, E_x)$  est la fonction d'apport donnée par l'équation 2.14 et  $D(E_x, F)$  est le coefficient de transmission au niveau de la barrière. Avec les mêmes approximations que précédemment on obtient :

$$j_0(E) = \frac{em}{2\pi^2\hbar^3} f(E) \int_0^E e^{-Q(E_x)} dE_x \quad (2.28)$$

En faisant un développement limité de  $Q(E_x)$  au voisinage de  $E$  on trouve :

$$j_0(E) = \frac{md_E}{2\pi^2\hbar^3} f(E) \exp \left[ -\frac{4}{3} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{(\phi + E_F - E)^{3/2}}{eF} v(y_E) \right] \quad (2.29)$$

avec :

$$y_E = (e^3 F / 4\pi\epsilon_0)^{1/2} / (\phi + E_F - E) \quad (2.30)$$

$$\frac{1}{d_E} = 2 \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{(\phi + E_F - E)^{1/2}}{eF} t(y_E) \quad (2.31)$$

Cette équation est proche de celle obtenue par Young en 1959 qui utilisait un développement limité de  $Q(E_x)$  au voisinage de  $E_F$ . L'équation qu'il a déterminée était :

$$j'_0(E) = \frac{J_0}{ed_0} \frac{\exp(\epsilon/d_0)}{1 + \exp(\epsilon/pd_0)} \quad (2.32)$$

où :

$$\epsilon = E - E_F \quad (2.33)$$

$$p = k_B T / d_0 \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned} 1/d_0 &= 2 \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{\phi^{1/2}}{eF} t(y_0) \\ &\sim 1.025 \frac{\phi^{1/2}}{F} \end{aligned} \quad (2.35)$$

et  $J_0$  est la densité du courant émis à zéro Kelvin donnée par l'équation 2.18. Cette dernière équation n'est cependant valable qu'à proximité du niveau de Fermi (plus ou moins 0.5 eV), région d'où provient l'essentiel des électrons. On remarque alors que l'expression de la densité de courant  $J(F)$  donnée par l'équation 2.18 est égale à :

$$J(F) = e \int_{-\infty}^{\infty} j'_0(\epsilon) d\epsilon \quad (2.36)$$

Si l'on revient à l'expression de la distribution en énergie donnée par l'équation 2.29, on voit qu'elle dépend de la valeur du champ (dans le terme exponentiel) et de la température (au travers la distribution de Fermi-Dirac). Si l'on suit l'évolution de la TED en fonction de l'augmentation du champ à température constante (figure 2.4-gauche), on observe que le pic s'élargit du côté des basses énergies. A l'inverse, si l'on augmente la température à tension constante (figure 2.4-droite), l'évolution du pic se caractérise surtout par un élargissement du côté des hautes énergies. En résumé, on peut dire que, pour un émetteur métallique, l'évolution du pic de la TED du côté des basses énergies caractérise une augmentation du champ électrique, et que l'évolution du côté des hautes énergies caractérise un changement de température. L'équation 2.29 permet également d'ajuster les TED obtenues et de remonter à la température de la zone d'émission.

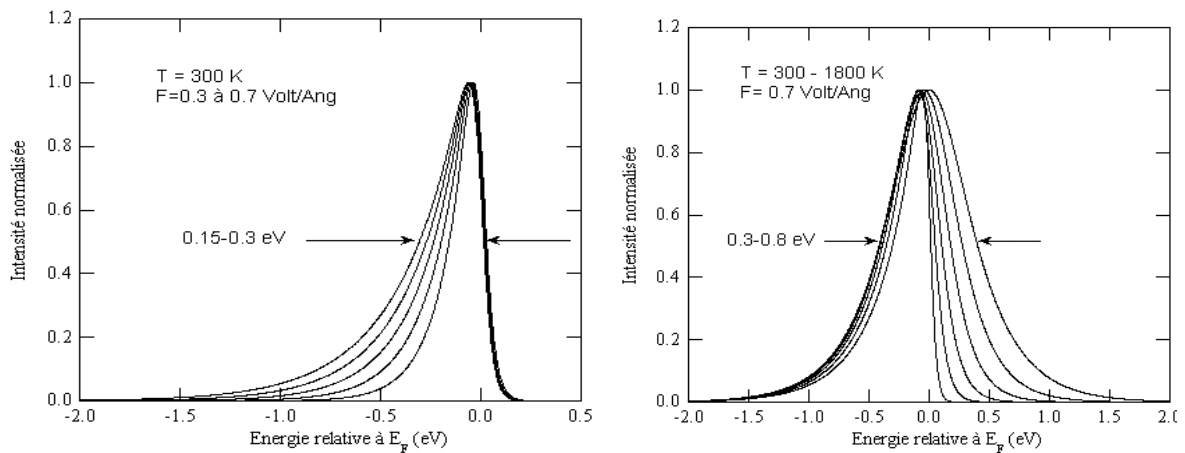


FIG. 2.4: Evolution de la distribution en énergie lorsqu'on augmente le champ appliqué (à gauche) et lorsqu'on augmente la température (à droite). On note un élargissement du côté des basses énergies dans le premier cas et du côté des hautes énergies dans le second.

Si on suit le déplacement du pic par rapport au niveau de Fermi en fonction du courant émis, on peut déterminer la résistance de l'émetteur. Comme on a déjà expliqué, l'élargissement du pic du côté des hautes énergies indique une augmentation de la température qui est parfois locale et due au passage des courants élevés [11]. Donc avec cette méthode originale, on peut déterminer la résistance de l'émetteur et sa variation avec la température [11].

### 2.2.3 Emission de champ d'une pointe

Le passage d'un système planaire à un système en pointe ne change pas fondamentalement les phénomènes physiques en jeu dans le mécanisme d'émission de champ dans un métal et, par conséquent, les lois physiques qui les décrivent. En particulier, l'évolution du courant est toujours décrite par l'équation de FN et la distribution en énergie des électrons émis est identique, si le rayon de courbure est très supérieur à la largeur de la barrière tunnel. Certains aspects sont par contre tout à fait nouveaux et doivent être spécifiquement définis. Nous présentons dans la suite quelques uns de ces aspects. En particulier, nous allons décrire le facteur d'amplification.

#### Facteur d'amplification

Lorsque l'on passe d'une surface plane à une surface conique, un des effets les plus remarquables est l'augmentation importante du champ au bout du cône. Pour un système quelconque à deux potentiels d'électrodes donné, on peut définir un facteur d'amplification direct :

$$\vec{F}(x, y, z) = \beta_{\text{système}}(x, y, z)V \quad (2.37)$$

où  $F$  est le champ régnant à l'extrémité de l'émetteur et  $V$  est la différence entre les deux potentiels. Ainsi, pour une valeur de champ déterminée, plus le terme  $\beta_{\text{système}}$  sera important, plus la différence de potentiel qu'il faudra appliquer sera faible.

Si le système est planaire, c'est à dire si l'émetteur est fixé sur un plan en face d'une électrode plane positionnée à la distance  $d$  de la première, on utilise généralement :

$$F = \beta_{\text{plan}} \frac{V_{\text{app}}}{d}, \quad V_{\text{app}} \text{ est la tension appliquée} \quad (2.38)$$

Cette notation est particulièrement pratique pour les systèmes qui ont poussé perpendiculairement à la surface d'un plan. Dans ce cas,  $\beta_{\text{plan}}$  est alors approximativement proportionnel à  $L/r$  où  $L$  est la longueur de l'émetteur (supposée très inférieure à la distance des deux plaques), et  $r$  est son rayon.

Pour les émetteurs qui ont une forme cylindrique qui termine avec une demi-sphère comme par exemple les nanotubes ou les nanofils, on trouve dans la littérature plusieurs expressions du facteur d'amplification en fonction du rapport entre la longueur  $L$  et le rayon  $r$ , dit rapport d'aspect. Par exemple, pour des rapports d'aspect compris entre 4 et 3000, Edgcombe et Valdrè [12] ont trouvé l'expression suivante pour le facteur d'amplification :

$$\beta = 1.125 \times \left(\frac{L}{r} + 2\right)^{0.91}$$

Entre 50 et 500, Minoux et al. [13] ont trouvé un facteur d'amplification de  $0.67 \frac{L}{r}$ .

Une autre manière de décrire cet effet de pointe est de le comparer au champ existant à la surface d'une sphère. Le champ  $F$  à la surface d'une sphère de rayon  $r$  et soumis à une différence de potentiel  $V$  est :

$$F = V/r \quad (2.39)$$

A la surface d'une pointe, le champ est inférieur du fait du blindage de la partie cylindrique située en arrière. On peut cependant écrire pour le champ maximal à l'apex de la pointe :

$$F = V/kr \quad (2.40)$$

Une relation empirique trouvée par Charbonnier donne dans le cas d'un cône terminé avec une demi-sphère :

$$k = 0.59\epsilon^{1/3}(x/r)^{0.13} \quad (2.41)$$

où  $r$  (cm) est le rayon de la pointe,  $x$  (cm) est la distance pointe-écran et  $\epsilon$  est le demi-angle du cône. Cette formule donne des valeurs de  $k \sim 5$  pour les pointes coniques avec de faible angle.

## 2.3 Généralités sur les semiconducteurs

Avant d'entrer dans les détails du processus compliqué d'émission de champ dans un semiconducteur, nous présentons dans cette partie les concepts basiques ciblés d'un semiconducteur. Après un rappel des propriétés essentielles des semiconducteurs, nous introduisons les états de surface et la courbure des bandes ainsi que la jonction p-n qui seront utilisés dans les interprétations des phénomènes produits en émission de champ. Ce rappel est inspiré essentiellement de la référence [14].

Dans une structure cristalline, les niveaux d'énergie des atomes se chevauchent et donnent naissance à des bandes d'énergie appelées bandes d'énergie permise. Entre ces bandes d'énergie permise existent des bandes d'énergie, que nous appelons bandes d'énergie interdite. Par définition, la bande d'énergie totalement remplie la plus élevée s'appelle la bande de valence avec comme niveau le plus élevé  $E_v$ . La bande d'énergie totalement vide ou partiellement remplie la plus basse s'appelle la bande de conduction avec comme niveau le moins élevé  $E_c$ . La différence d'énergie entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction est notée  $E_g$  (énergie de « gap »). Cette différence d'énergie qui joue un rôle fondamental, permet de distinguer les matériaux isolants, semiconducteurs et métaux. La conductivité des matériaux se-

micronducteurs est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants. Ceci est dû au fait que dans les isolants, pour  $T = 0$  K, la bande de valence est pleine et la bande de conduction est vide, il n'y a donc pas de porteurs libres. Tandis que la bande de conduction d'un métal dispose toujours des états vacants permettant aux électrons de se déplacer librement en assurant une bonne conduction. La différence entre un semiconducteur et un isolant est principalement la largeur de la bande interdite qui est relativement faible pour les semiconducteurs, autorisant l'excitation thermique d'électrons à travers celle-ci, alors que la bande interdite d'un isolant, de plus grande largeur ( $> 5\text{eV}$ ), est telle qu'elle ne permet pas cette excitation. Les électrons de la bande de valence peuvent être excités pour peupler la bande de conduction en lui fournissant suffisamment d'énergie ( $> E_g$ ) qui peut être apportée sous forme de chaleur ou de lumière. Un électron qui atteint cette bande libère alors, dans la bande de valence, un état électronique appelé un trou qui possède toutes les propriétés d'un électron, à l'exception de sa charge positive.

### 2.3.1 Equilibre thermodynamique

#### *Semiconducteur intrinsèque*

Un semiconducteur est dit intrinsèque quand il ne contient pas d'impuretés susceptibles de modifier sa conduction. Dans un semiconducteur intrinsèque, à basse température et en l'absence de défauts cristallins, l'énergie de Fermi  $E_F$  est située au milieu de la bande interdite (figure 2.5-a). Les concentrations par unité de volume,  $n$  en électrons libres dans la bande de conduction et  $p$  en trous dans la bande de valence sont égales à la concentration  $n_i$  dite intrinsèque. Dans l'approximation de Boltzmann ( $f(E) \approx \exp[(E_F - E)/k_B T]$ ), elles sont données par :

$$\begin{cases} n = N_c \exp[(E_F - E_c)/k_B T] \\ p = N_v \exp[(E_v - E_F)/k_B T] \end{cases} \quad (2.42)$$

$N_c$  et  $N_v$  sont respectivement la densité effective d'états des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence. Ces coefficients évoluent avec la température selon une loi  $T^{3/2}$  :

$$N_{c,v} = 2 \left( \frac{2\pi m_{n,p} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad m_n \text{ et } m_p \text{ sont les masses effectives des électrons et des trous.}$$

La condition de neutralité implique :

$$n = p = n_i = AT^{3/2} \exp(-E_g/2k_B T), \text{ où } A = 2 \left( k_B/2\pi\hbar^2 \right)^{3/2} (m_n/m_p)^{3/4} \quad (2.43)$$

#### *Dopage*

Les propriétés électroniques des semiconducteurs sont considérablement modifiées par le dopage du matériau par des impuretés dont les niveaux d'énergie électronique sont situés dans la

bande interdite. Suivant la nature de l'impureté, il y a deux types de conductivité, appelés n (dopage par donneur) et p (dopage par accepteur).

Dans chaque type de semiconducteur, le niveau de Fermi se rapproche d'autant plus de la bande de porteurs majoritaires que le dopage est important (expressions établies dans le cadre de l'approximation de Boltzmann). Pour un type n, l'atome donneur s'ionise et fournit un électron à la bande de conduction. Si  $N_d$  est la concentration des atomes donneurs considérés totalement ionisés, ceux-ci vont libérer  $n$  électrons libres telle que  $n = N_d$ . La population des électrons libres  $n$  dans la bande de conduction est beaucoup plus importante que celle des trous libres dans la bande de valence qui est égale à  $n_i^2/N_d$  dans ce cas. En conséquence, le niveau de Fermi se déplace du milieu de la bande interdite vers la bande de conduction comme illustré (figure 2.5-b) :

$$E_{Fn} - E_{Fi} = k_B T \ln(N_d/n_i), E_{Fi} \text{ est le niveau de Fermi intrinsèque.}$$

Pour un type p, l'atome accepteur capture un électron de la bande de valence en devenant un ion négatif fixe. L'électron capturé laisse un trou dans la bande de valence. Si  $N_a$  est la concentration des atomes accepteurs considérés totalement ionisés, ceux-ci vont libérer une population de  $p$  trous libres telle que  $n = N_a$ . Dans ce cas, la conduction est assurée par les trous qui sont les porteurs majoritaires dans la bande de valence et le niveau de Fermi se déplace du milieu de la bande interdite vers la bande de valence comme illustré (figure 2.5-c) :

$$E_{Fi} - E_{Fp} = k_B T \ln(N_a/n_i)$$

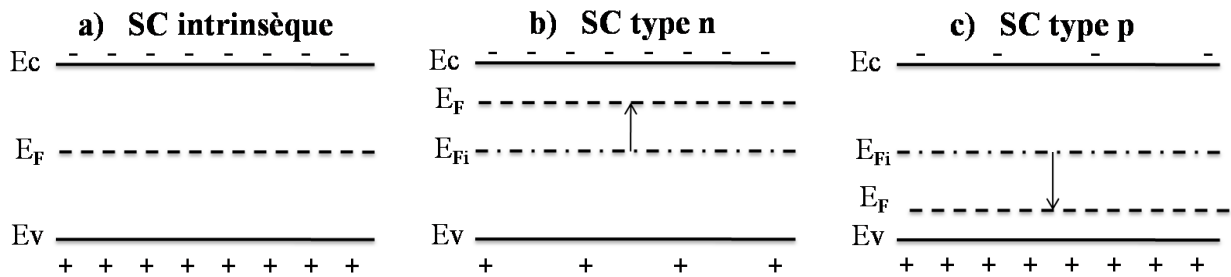


FIG. 2.5: Position du niveau de Fermi dans les différents types de semiconducteur.

Si le semiconducteur subi des dopages successifs et si le type de dopage n'est pas connu, le niveau de Fermi est déterminé à travers l'équation de neutralité  $n + N_a = p + N_d$  (ionisation complète des dopants).

Dans ces conditions, on obtient les expressions des concentrations en porteurs libres :

$$n = \frac{(N_d - N_a) + \sqrt{(N_d - N_a)^2 + 4n_i^2}}{2}$$

$$p = \frac{(N_a - N_d) + \sqrt{(N_d - N_a)^2 + 4n_i^2}}{2}$$

Dans les cas particuliers :

$-N_a = N_d$ , le semiconducteur est intrinsèque on retrouve  $n = p = n_i$



$$\begin{aligned}
 -N_d > N_a \text{ (type n)} & \left\{ \begin{array}{l} n \simeq N_d - N_a \\ p \simeq n_i^2 / (N_d - N_a) \end{array} \right. \\
 -N_a > N_d \text{ (type p)} & \left\{ \begin{array}{l} n \simeq n_i^2 / (N_a - N_d) \\ p \simeq N_a - N_d \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

### Evolution avec la température

La densité des dopants ionisés dépend de la température. L'ionisation complète se réalise aux températures élevées surtout si les niveaux des dopants sont profonds. Quand la température du semiconducteur est abaissée, la densité des dopants ionisés diminue progressivement de même que les densités des porteurs libres. Les densités des donneurs et des accepteurs ionisés sont données respectivement par :

$$\begin{aligned}
 N_d^+ &= \frac{N_d}{1 + 2 \exp\left(\frac{(E_F - E_c) - E_d}{kT}\right)} \quad (2.44) \\
 N_a^- &= \frac{N_a}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_a - (E_F - E_v)}{kT}\right)} \quad (\text{pas de dégénérescence du sommet de la bande de valence})
 \end{aligned}$$

La densité des porteurs libres et le niveau de Fermi sont déterminés à partir de l'équation de neutralité électrique :

$$n + N_a^- = p + N_d^+ \quad (2.45)$$

Dans le cas d'un type n où  $N_d > N_a$ , on obtient pour la densité des électrons [15] :

$$n = \begin{cases} \frac{N_c(N_d - N_a)}{N_a} \exp\left(\frac{E_d - E_c}{k_B T}\right) & \text{à basse température} \\ \sqrt{\frac{N_c(N_d - N_a)}{2}} \exp\left(\frac{E_d - E_c}{2k_B T}\right) & T < T_0 \\ N_d & T > T_0 \end{cases} \quad (2.46)$$

$$\text{où } T_0 = 750 \left(\frac{m_e}{m_n}\right) \left(\frac{N_d}{10^{18}}\right)^{2/3}$$

La figure 2.6 représente la variation de la densité des électrons en fonction de la température où on peut distinguer 3 régimes avec 4 pentes différentes.

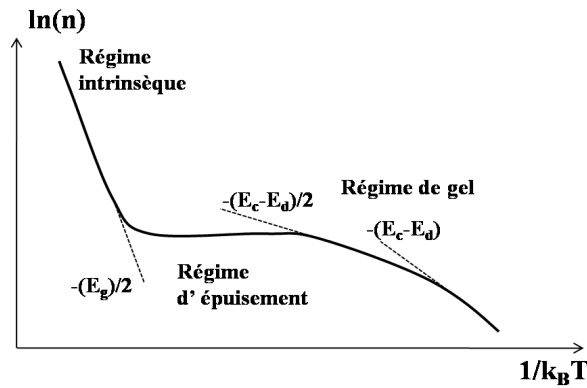


FIG. 2.6: Variation de la densité de porteurs libres avec la température où on peut distinguer 3 régimes avec 4 pentes différentes.

### Dégénérescence

Le semiconducteur est dit dégénéré lorsque son niveau de Fermi est situé dans une bande permise [14]. Dans le régime de dégénérescence, les expressions établies dans l'approximation de Boltzmann ne sont plus valables. Il faut donc déterminer la concentration de porteurs libres à partir de la définition générale suivante :

$$\begin{cases} n = N_c \mathcal{F}_{1/2}(\eta) \\ p = N_v \mathcal{F}_{1/2}(-\eta - E_g) \end{cases} \quad (2.47)$$

avec  $\mathcal{F}_{1/2}$  est l'intégrale de Fermi d'ordre 1/2 donné par :  $\mathcal{F}_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{1 + \exp(\epsilon - \eta)} d\epsilon$   
 $\eta = (E_F - E_c)/k_B T$  et  $\epsilon = (E - E_c)/k_B T$ .

### Les états de surface

Une surface est caractérisée par la rupture de la périodicité du réseau cristallin. Cette rupture crée des liaisons "pendantes" et un réarrangement structural généralement différent de celui du volume. Ces liaisons pendantes correspondant à des atomes non saturés avec des électrons de valence. Comme Tamm l'a montré [16], ces électrons superficiels peuvent disposer de niveaux d'énergie situés dans la bande interdite. Ces états d'énergie qui peuvent se comporter comme des niveaux donneurs ou accepteurs, sont appelés les états de surface. A ce phénomène intrinsèque, il faut ajouter des phénomènes extrinsèques résultant de l'adsorption des atomes étrangers à la surface (le plus courant est l'oxygène). Ce qui entraîne la création des niveaux d'énergie "extrinsèques" spécifiques de l'adsorbat et inexistantes dans le volume cristallin.

L'état électronique de la surface dépend de la densité d'états de surface, de leur type et de leur position (énergétique) dans la bande interdite. Leur densité dépend beaucoup de l'état cristallo-

graphique de la surface et du traitement qu'on fait subir à cette surface.

En principe, ces états jouent un rôle important, mais dans ce mémoire nous négligerons leur contribution dans l'émission de champ.

### *Courbure des bandes*

La structure et le type de liaisons des atomes de surface du cristal affectent le diagramme d'énergie à la surface. En effet, en absence d'états de surface, les bandes d'énergie sont rectilignes et continuent à l'être tant qu'aucun champ électrique n'est appliqué à la surface du semiconducteur.

Les états de surface présents dans le gap peuvent piéger des porteurs libres et par conséquent, ils modifient les populations dans les bandes permises. Il en résulte qu'au voisinage de la surface, la distance du niveau de Fermi aux bandes permises est modifiée. Les bandes se courbent vers le bas ou vers le haut suivant que la population électronique augmente ou diminue.

Si on considère, par exemple, les états de surface du type accepteur, certains électrons de la bande de conduction sont attirés vers les états de surface de sorte que leur nombre dans la bande de conduction diminue. La surface devient, par la suite, chargée négativement, pendant qu'une couche de charges positives (dite charge d'espace) s'installe en dessous de la surface pour assurer la neutralité électrique globale du semiconducteur. Une zone de déplétion s'établit alors sous la surface et une différence de potentiel existe entre la surface du semiconducteur et son volume. Cette différence de potentiel constitue la barrière que doit franchir un électron de volume du semiconducteur pour atteindre la surface. Elle s'appelle potentiel de surface et se traduit par une courbure vers le haut des bandes d'énergie à la surface. Si on considère à titre d'exemple un semiconducteur de type n, la concentration des électrons (majoritaires) juste sous la surface,  $n_s$ , est donc inférieure à la concentration d'équilibre  $n_0$  et celle des trous minoritaires  $p_s$ , est supérieure à  $p_0$ . Sous la surface, le type n du cristal est par conséquent moins marqué que dans le volume. Si la densité de surface est importante, il peut même arriver que  $n_s < p_s$ , auquel cas il existe, sous la surface, une mince couche de type p (couche d'inversion), due aux états de surface (figure 2.7-b).

Si les états de surface sont du type donneur, la surface est chargée positivement (charge superficielle  $Q_{ss}$ ) tandis que par raison de neutralité électrique globale, une charge négative (dite charge de surface  $Q_{sc}$ ) égale à  $Q_{ss}$  se développe sous la surface du cristal. On peut dire que la charge superficielle  $Q_{ss}$  positive attire, sous la surface, des électrons du volume du cristal et repousse les trous. Donc on obtient  $p_s < p_0$  et  $n_s > n_0$ , ce qui se manifeste, dans le diagramme énergétique par une courbure vers le bas des niveaux  $E_v$  et  $E_c$ . Si le semiconducteur est du type p et si la densité de surface est importante, il en résulte qu'au voisinage de la surface le semiconducteur devient de type n. Il existe alors une couche d'inversion à la surface du semiconducteur (figure 2.7-a).

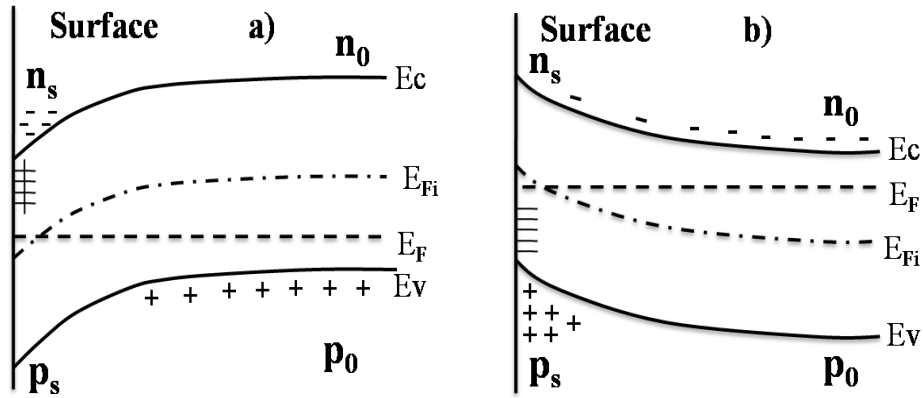


FIG. 2.7: Diagramme d'énergie d'un semiconducteur de type p (a) et de type n (b) en présence d'une densité importante des états de surface

Plus la densité des états de surface est grande plus la courbure des bandes d'énergie à la surface est importante.

Nous avons présenté la courbure des bandes due à la présence d'états de surface. En présence d'un champ électrique, les bandes se courbent aussi. Quand on applique un champ électrique négatif  $F$  par exemple, comme dans le cas de l'émission de champ, le semiconducteur est hors-équilibre. Les électrons migrent vers la surface et les trous se retirent vers l'intérieur. Donc on aura dans la bande de conduction une concentration d'électrons près de la surface plus importante que dans le volume, la bande de conduction s'approche du niveau de Fermi et donc sa courbure est dirigée vers le bas. Cela se traduit par une pénétration de champ dans le semiconducteur. Il apparaît dans le semiconducteur un champ électrique qui favorise le déplacement des trous dans le sens du champ électrique et le déplacement des électrons mobiles dans le sens opposé.

En d'autres termes, les énergies des bandes de conduction et de valence sont données respectivement par ( $V$  est la perturbation introduite à une dimension) :

$$E_c(x) = E_{c0} + \frac{\hbar k_c^2}{2m_c} - eV$$

$$E_v(x) = E_{v0} - \frac{\hbar k_v^2}{2m_v} - eV$$

Donc, la courbure est vers le bas si  $V$  est positive et vers le haut si  $V$  est négative.

La courbure de bande et la distribution du champ électrique se calculent à partir de l'équation de Poisson :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{dF}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (2.48)$$

$\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide,  $\epsilon_r$  est la constante diélectrique relative du semiconducteur et  $\rho(x)$  est la densité de charge d'espace donnée par :

$$\rho(x) = e(n - p - N_d^+ + N_a^-) \quad (2.49)$$

$N_d^+$  et  $N_a^-$ ,  $n$  et  $p$  sont respectivement donnés par 2.44 et 2.47.

### 2.3.2 Semiconducteur hors-équilibre

Dans un semiconducteur à température ambiante, il n'y a qu'un seul niveau de Fermi. En revanche, hors-équilibre (en présence d'un courant électrique par exemple), on peut considérer qu'il apparaît un quasi-niveau de Fermi dans chaque bande. Dans ce cas, le quasi-niveau de Fermi  $\zeta$  est donné par :

$$\begin{aligned} n &= N_c \exp [(\zeta_n - E_c) / k_B T] \\ p &= N_v \exp [(\zeta_p - E_v) / k_B T] \end{aligned}$$

Les courants dans le semiconducteur résultent du déplacement des électrons et des trous sous l'action d'un champ électrique ou d'un gradient de concentration. Dans le premier cas, le courant est dit de conduction, dans le second il est dit de diffusion.

A l'échelle macroscopique, les trous et les électrons prennent des vitesses proportionnelles au champ électrique :

$\vec{v}_p = \mu_p \vec{F}$  et  $\vec{v}_n = -\mu_n \vec{F}$ ,  $\mu_p$  et  $\mu_n$  sont respectivement les mobilités des électrons et des trous. Elles dépendent de la température, du champ électrique et du dopage (elles diminuent avec l'augmentation de la température qui favorise les chocs).

Le courant de conduction total est donné par :

$$J_{cond} = -q(n\mu_n + p\mu_p)F = -\sigma F$$

Le courant de diffusion est donné par :

$$J_{diff} = -qD_n dn(x)/dx + qD_p dp(x)/dx \text{ avec } D_{n,p} = \mu_{n,p} k_B T / q \text{ est la constante de diffusion}$$

Ainsi, le courant total dû aux électrons peut s'écrire :

$J_n = -(nq\mu_n F + qD_n dn/dx)$  que l'on peut exprimer en fonction du quasi-niveau de Fermi en suivant les étapes suivantes :

$$J_n = - \left( n\mu_n \frac{dE_c(x)}{dx} qD_n \frac{dn(x)}{dx} \right) \quad (2.50)$$

$n(x)$  est donné par 2.42, donc :

$$\frac{dn(x)}{dx} = \frac{dn(x)}{dE_c(x)} \frac{dE_c(x)}{dx} + \frac{dn(x)}{d\zeta_n(x)} \frac{d\zeta_n(x)}{dx} = \frac{dn(x)}{dE_c(x)} \frac{dE_c(x)}{dx} - \frac{dn(x)}{dE_c(x)} \frac{d\zeta_n(x)}{dx} \quad (2.51)$$

Ce qui donne pour l'équation 2.50 :

$$J_n = -n\mu_n \frac{dE_c(x)}{dx} - qD_n \frac{dn(x)}{dE_c(x)} \frac{dE_c(x)}{dx} + qD_n \frac{dn(x)}{dE_c(x)} \frac{d\zeta_n(x)}{dx} \quad (2.52)$$

Or à l'équilibre, le courant total  $J_n = 0$  et  $\frac{d\zeta_n(x)}{dx} = 0$  ce qui implique :

$$qD_n \frac{dn(x)}{dE_c(x)} = -n\mu_n$$

En le remplaçant, dans l'équation 2.52, on obtient :

$J_n = -n\mu_n d\zeta_n/dx$  et on obtient une expression similaire pour le courant de trous  $J_p$ .

Si l'on considère que les électrons et les trous ont le même quasi-niveau de Fermi  $\zeta$ , l'expression de la densité de courant total s'écrit alors :

$$J = -(n\mu_n + p\mu_p) \frac{d\zeta(x)}{dx} \quad (2.53)$$

### 2.3.3 Jonction p-n

Dans un matériau semiconducteur, on réalise une jonction p-n lorsqu'on crée côte à côte une région dopée p et une région dopée n. Dans la zone de contact, les électrons libres de la région n pénètrent dans la région p et se recombinent avec les trous. De même, les trous de la région p pénètrent dans la région n et se recombinent avec les électrons. Il en résulte, l'apparition d'une zone exempte de charges mobiles, où seuls demeurent les atomes fixes, que l'on appelle zone de charges d'espace ou zone de déplétion. Les charges constituées par les ions fixes sont à l'origine d'un champ électrique  $\vec{E}$  dans la zone de transition, et donc d'une différence de potentiel aux bornes de cette zone. Le champ électrique tend à maintenir les porteurs majoritaires dans leurs régions respectives et s'oppose ainsi à la cause qui lui donne naissance, ce qui conduit à un état d'équilibre.

Si la jonction est polarisée en inverse c'est à dire en reliant la zone p à la borne négative et la zone n à la borne positive, seuls les porteurs minoritaires des zones n et p contribuent à la conduction. Dans le cas simple où le mécanisme de recombinaison-génération est négligé dans la zone de charges d'espace, la jonction est traversée par un courant très faible, appelé courant de saturation, donné par (figure 2.8-b) :

$$J_s = \frac{en_i^2 D_p}{N_d L_p} + \frac{en_i^2 D_n}{N_a L_n} \quad (2.54)$$

où  $L_n$  et  $L_p$  sont respectivement la longueur de diffusion de porteurs n et celle de porteurs p.

Quand la tension inverse est très élevée, le courant augmente brutalement. Ceci est dû à deux processus qui sont l'avalanche par multiplication et le claquage par effet Zener. Sous l'effet d'un champ très intense, les porteurs libres sont tellement rapides (porteurs chauds) qu'ils peuvent se comporter comme des particules ionisantes et créer des paires électron-trou. Les porteurs créés peuvent eux aussi acquérir de l'énergie et par "chocs ionisants" sur les atomes engendrer d'autres paires électron-trou. Dans ce cas, on est en présence de la multiplication des porteurs libres par le phénomène d'avalanche. Le champ électrique intense peut aussi ioniser les atomes en arrachant ainsi des électrons et créer alors des paires électrons-trous qui augmentent aussi le courant inverse. L'électron est directement émis par effet tunnel à travers la zone de charge d'espace de la bande de valence de la région de type p vers la bande de conduction de la région de type n. C'est l'effet Zener. La figure 2.8 illustre les 2 processus "Zener" et "d'avalanche" dans une jonction p-n polarisée

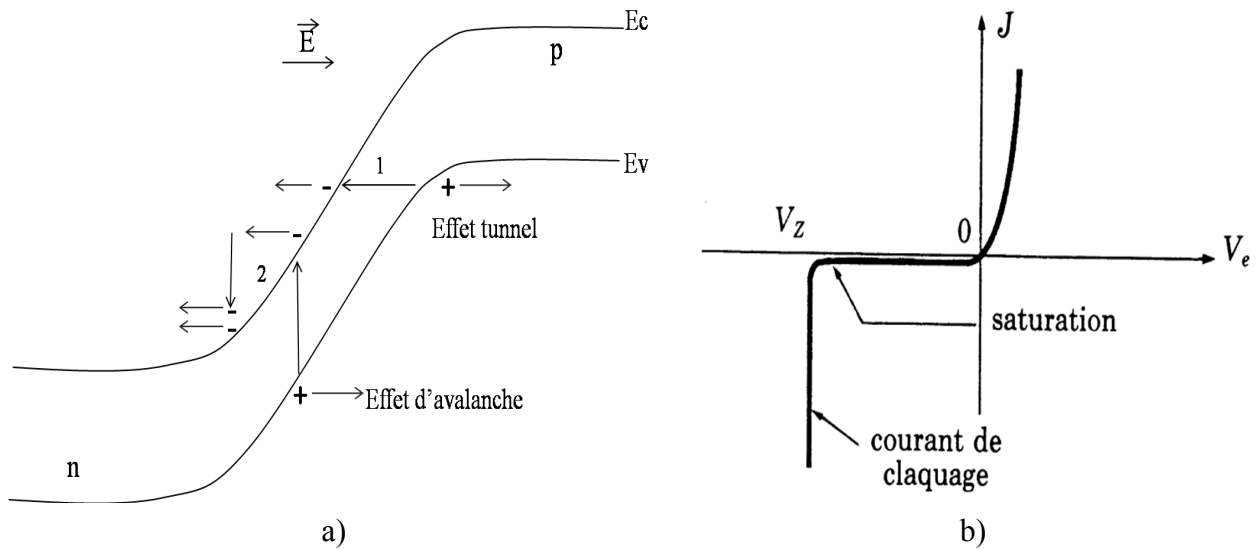


FIG. 2.8: a) Schéma du diagramme énergétique d'une jonction p-n polarisée en inverse avec une tension très élevée provoquant l'effet Zener illustré par l'effet tunnel (1) et l'effet d'avalanche (2). b) Caractéristique courant-tension d'une jonction p-n montrant le claquage pour une tension élevée en polarisation inverse.

en inverse. On verra que l'émission de champ dans un semiconducteur de type p est assimilée à ce type de jonction en polarisation inverse [17] où le courant émis sature puis augmente rapidement.

### 2.3.4 La barrière Schottky

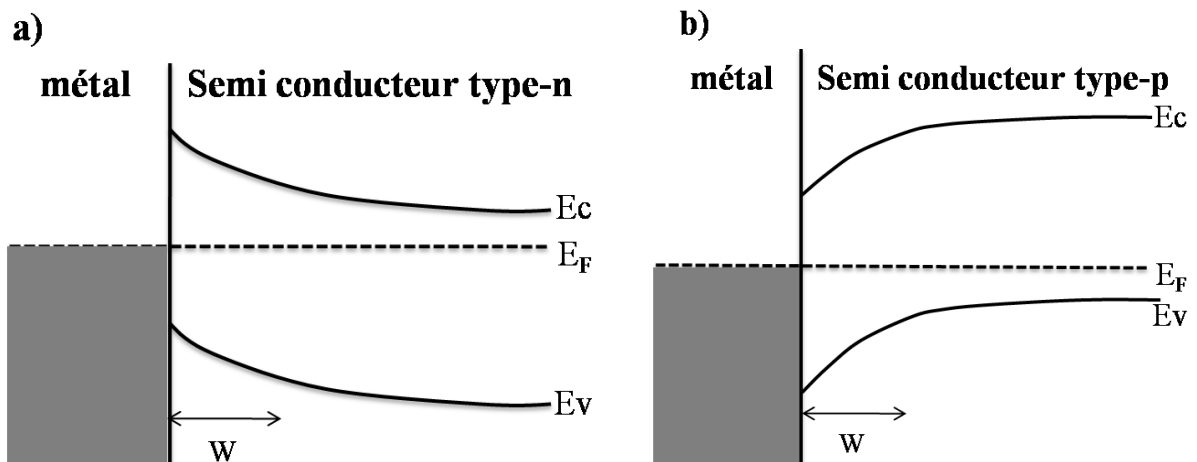


FIG. 2.9: Barrière Schottky formée entre un métal mis en contact avec un semiconducteur de type n (a) et un semiconducteur de type p (b). Cette barrière forme une zone de déplétion de largeur  $W$  du côté semiconducteur.

Lorsqu'un métal et un semiconducteur sont mis en contact, un champ électrique va s'établir à la jonction pour satisfaire la condition selon laquelle les potentiels chimiques des deux matériaux sont égaux au travers de la jonction. La hauteur de la barrière entre les deux matériaux est la différence entre le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du semiconducteur. De la même manière que pour la jonction p-n, une zone de déplétion apparaît à la jonction des deux matériaux (figure 2.9) où des électrons vont s'écouler du semiconducteur vers le métal.

## 2.4 *Emission de champ dans un semiconducteur*

L'émission de champ dans un semiconducteur est un processus plus compliqué que dans un métal. Les électrons peuvent être émis de la bande de conduction, de la bande de valence et de la bande d'états de surface (figure 2.10-a). D'autre part, l'émission de champ dépend de plusieurs paramètres physiques tels que la courbure des bandes, la pénétration du champ électrique appliqué pour extraire les électrons dans le semiconducteur, l'énergie de Fermi à la surface, etc.

Jusqu'à maintenant, on ne trouve pas de théorie satisfaisante qui décrive l'émission de champ des semiconducteurs. Malgré les données expérimentales et le nombre considérable de modèles proposés, une théorie quantitative du processus n'a pas encore été développée. Différentes interprétations ont été proposées au sujet de différents faits ou effets, tels que l'aspect de différentes pentes dans des caractéristiques courant-tension, l'effet de l'émission sur le chauffage des électrons "hot electrons", le rôle d'une quantification possible des états d'énergie d'électron près de la surface de l'émetteur, et ainsi de suite. Les deux cas spécifiques d'un semiconducteur dopé p ou très faiblement dopé n ont attiré l'attention à cause de la non-linéarité des courbes FN où on peut distinguer trois régions d'émission différentes (figure 2.10-b) : I-la première est un FN standard comme pour un métal, (II) la deuxième correspond à une saturation où le courant est sensible à la température et à la lumière et (III) la troisième région correspond à une augmentation très rapide du courant émis (parfois plus rapide que dans la région I). Le but principal des recherches théoriques sur ce problème est d'indiquer le mécanisme menant à la région de saturation (II) et à la région de la croissance rapide du courant (III), pour identifier le rôle des défauts dans le "bulk" ainsi que les états de surface et pour trouver les états d'énergie des électrons émis. Stratton [18] a étudié l'émission de champ d'un semiconducteur et a développé le calcul du courant émis de la bande de conduction et de la bande de valence. Il a aussi étudié l'effet de la charge des états de surface qui peut "écranter" le champ appliqué. Son modèle n'a pas abouti à une explication pour le courant de saturation comme on le verra. Plusieurs mécanismes ont été suggérés qui, comme sera montré plus tard, n'ont aucun effet sur le processus ou sont des effets secondaires. Des avancées notables pour la compréhension de ce phénomène ont été illustrées par Arthur en 1965 [17] et par Baskin et Fursey en 1971 [19]. Leur théorie qui sera détaillée, tient compte de la création d'une région de charges d'espace.



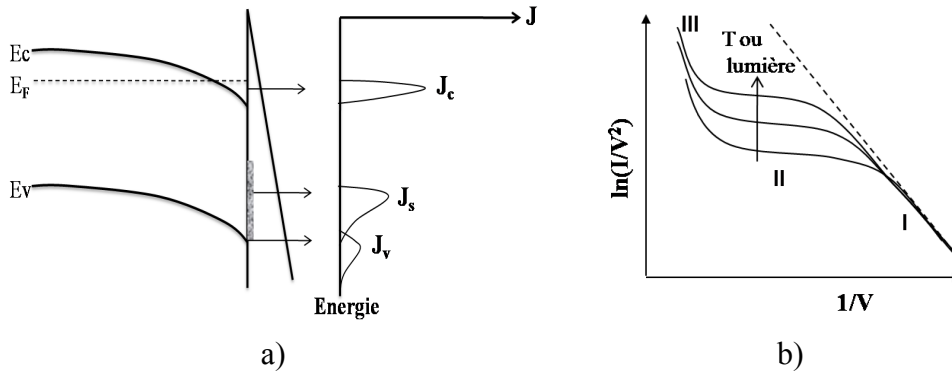


FIG. 2.10: a) Schéma descriptif de la contribution des courants de la bande de conduction, de valence et des états de surface dans l'émission de champ d'un semiconducteur de type n dégénéré à la surface. b) Une représentation Fowler-Nordheim non-linéaire d'un semiconducteur où on distingue trois régions dont l'une correspond à la saturation du courant et qui est sensible à la température et à la lumière.

### 2.4.1 Théorie de Stratton

Stratton fut le premier à développer l'émission de champ d'un semiconducteur en utilisant le modèle de surface c'est à dire que l'émission de champ a pour origine la surface et non pas le volume, en tenant compte de la constante diélectrique et des charges électriques superficielles. Il a calculé la densité de courant émis à partir des bandes de conduction et de valence d'un semiconducteur de type n. Son calcul a été effectué en suivant la méthode de FN et en considérant que les électrons migrant vers la surface sont en équilibre thermodynamique avec le "bulk". En présence d'un champ électrique, le potentiel à l'extérieur est déformé selon la relation (2.55) sans être influencé ni par sa forme ni par sa position à l'intérieur.

$$V(x) = E_c + \chi - eF_s x - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 1} \quad (2.55)$$

où  $\chi$  est l'affinité électronique et  $F_s$  est le champ électrique appliqué.

Selon Stratton [18], le courant d'émission de champ total à partir d'un semiconducteur peut provenir de la bande de conduction, de la bande de valence et de la bande des états de surface. Sa théorie suppose, qu'en raison de la pénétration partielle du champ électrique dans la région proche de la surface de l'émetteur, la concentration d'électrons libres dans cette région monte considérablement et le gaz d'électrons est dégénéré. La dégénérescence est caractérisée par un paramètre  $\theta$ , fonction caractérisant la position du bas de la bande de conduction par rapport au niveau de Fermi. Cette approximation ne peut être acceptée que pour des valeurs très faibles du courant émis. Par conséquent, le processus d'émission peut être traité avec une approximation d'un courant nul «zero current approximation» et le niveau de Fermi est considéré le même dans tout l'échantillon.

Les courbes FN, dans tous les cas considérés (dégénérescence ou non, bande de conduction, ...), sont des droites. Leurs pentes dépendent de  $\chi$ , de la largeur de la bande interdite  $\epsilon_g$  (pour l'émission de la bande de valence) et du paramètre de dégénérescence  $\theta$  qui est égal  $\theta_s$  à la surface.

La densité du courant émis  $J_{e,c}$  à partir de la bande de conduction est donnée à basse température par :

$$J_{e,c} = \begin{cases} \frac{e^3 F_s^2}{8\pi h \phi} \exp \left[ -\frac{4}{3} \frac{\gamma}{F_s} \phi^{\frac{3}{2}} v(y) \right] \left[ 1 - \exp \left( -\frac{2\gamma}{F_s} \phi^{\frac{1}{2}} \theta_s \right) - \frac{2\gamma}{F_s} \phi^{\frac{1}{2}} \theta_s \exp \left( -\frac{2\gamma}{F_s} \phi^{\frac{1}{2}} \theta_s \right) \right] & \theta_s > 0 \\ \frac{4\pi m e (kT)^2}{h^3} \exp \left[ -\frac{4}{3} \frac{\gamma}{F_s} \chi^{\frac{3}{2}} v(y) \right] \exp \left( \frac{\theta_s}{kT} \right) & \theta_s < 0 \end{cases} \quad (2.56)$$

où  $\phi = \chi - \theta_s$  est le travail de sortie,  $\gamma = \frac{\sqrt{2m}}{e\hbar}$  et  $v$  et  $t$  sont les fonctions de Nordheim où leur argument est  $y = \frac{(e^3 F_s / 4\pi \epsilon_0)^{1/2}}{\phi} \left( \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 1} \right)^{1/2}$ .

La densité du courant émis à partir de la bande de valence  $J_{e,v}$  [20] ressemble à celle de FN pour un métal. Stratton a développé son calcul en prenant pour hypothèse une bande de valence pleine avec des électrons émis provenant des niveaux d'énergie proches du haut de la bande de valence :

$$J_{e,v} = \frac{1.537 \times 10^{10} F_s^2}{(\chi + \epsilon_g) t^2(y)} \left[ \left( \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 1} \right)^2 \left( \frac{m_e}{m_p} - 1 \right) \right] \exp \left[ -0.683 \frac{(\chi + \epsilon_g)^{\frac{3}{2}}}{F_s} v(y) \right] \quad (2.57)$$

Stratton a montré théoriquement que la présence d'une concentration considérable des charges superficielles, provoque une non-linéarité dans la caractéristique courant-tension avec différentes pentes (figure 2.11-a). Leur origine est expliquée de la manière suivante : quand le champ appliqué est faible de façon qu'il soit inférieur au champ  $E_q$  créé par les charges des états de surface, une courbure des bandes vers le haut a lieu comme dans le cas de la figure 2.7-b. Dans ce cas, Stratton a proposé que l'émission commence de la bande de valence. Au fur et à mesure que le champ appliqué augmente et compense le champ  $E_q$ , la courbure des bandes change vers le bas, la concentration d'électrons dans la bande de conduction augmente. L'émission à partir de cette bande devient dominante. Dans la caractéristique courant-tension la transition de l'émission de la bande de valence vers la bande de conduction se traduit par une augmentation dramatique du courant. Sur la figure 2.11-a), cela correspond à la transition de la droite 1-2 vers 2-3. La droite 6-7 correspond à l'émission avec une pénétration de champ en absence des états de surface. Cependant, cette prédiction n'a pas été observée expérimentalement. Les mesures principales des caractéristiques courant-tension qui ont été effectuées sur des semiconducteurs de type p et de type n fortement résistif ont montré la présence d'une région de saturation pour des champs forts appliqués (figure 2.11-b), ce qui est en désaccord avec la théorie de Stratton. Ainsi, il s'avère que

la non-linéarité dans ces courbes expérimentales n'est pas liée à l'effet de la charge surfacique.

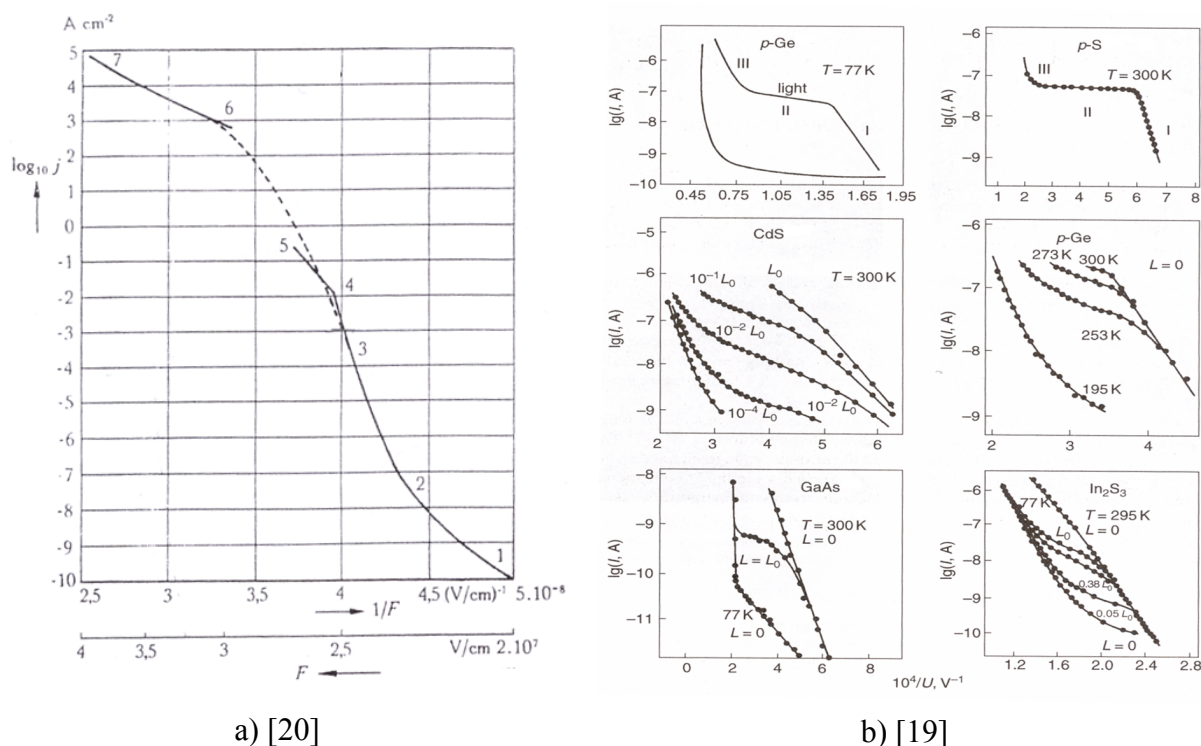


FIG. 2.11: a) Courbe théorique de l'émission de champ du SiC d'après Stratton : 1-2 le champ est faible et les électrons émis ont pour origine la bande de valence, 2-3 dégénérescence et émission à partir de la bande de conduction et 6-7 émission avec pénétration de champ. b) Courbes Fowler-Nordheim expérimentales non-linéaires pour différents semiconducteurs.

Bien que la théorie de Stratton ne puisse pas être appliquée à l'émission de champ des semiconducteurs de haute résistance, elle donne une description des résultats expérimentaux dans la gamme des courants relativement bas (région I).

### Distribution en énergie des électrons

La distribution en énergie des semiconducteurs a été développée par Stratton [21]. Les relations qu'il a trouvées pour les électrons émis de la bande de conduction et ceux émis de la bande de valence sont les suivantes :

Pour les électrons émis de la bande de conduction :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dJ_c}{dE} = \frac{A \exp c_1(E - \theta)}{1 + \exp(E - \theta)/k_B T} \left[ 1 - \exp \frac{m_n}{m} c_1 E \right] \quad \theta > 0 \\ \frac{dJ_c}{dE} = \frac{A' \exp c_0 E}{1 + \exp(E - \theta)/k_B T} \left[ 1 - \exp \frac{m_n}{m} c_0 E \right] \quad \theta < 0 \end{array} \right. \quad (2.58)$$

où  $A$ ,  $A'$ ,  $c_0$  et  $c_1$  sont des constantes pour une valeur du champ électrique donnée et  $\theta$  est la fonction déjà introduite. Quand  $\theta$  devient large l'équation 2.58 tend vers celle trouvée par Young pour un métal.

Pour les électrons émis de la bande de valence :

$$\frac{dJ_v}{dE} = B \exp(c_v E_v) [1 - \exp(-\frac{m_p}{m} c_v E_v)] \quad (2.59)$$

Stratton a calculé aussi la largeur des pics d'énergie à mi-hauteur. Cette largeur varie selon lui entre 2 et 7KT pour la bande de conduction et entre 3 et 12KT pour la bande de valence.

La contribution principale au courant a été souvent attribuée à la bande de conduction où un seul pic a été observé expérimentalement. Cependant, les distributions en énergie mesurées (par exemple [22]) sont larges surtout du côté des hautes énergies. Certains travaux [23] ont attribué cette largeur à l'émission des électrons chauds (figure 2.12). Arthur [22] a rejeté cette hypothèse qui ne peut pas expliquer, selon lui, la largeur des distributions en énergie observées pour des champs électriques faibles. Arthur a considéré que la largeur des pics est due à la présence d'un deuxième pic provenant de la surface et qui peut être réduit par lavage de l'émetteur.

Dans des cas particuliers, l'émission de la bande de valence a été considérée plus probable que celle de la bande de conduction [7]. Cette émission est attribuée à une structure spécifique de la bande de conduction, comme par exemple pour le Ge (100), où la composante de l'énergie normale pour un électron du bas de la bande de conduction est plus petite que celle d'un électron en haut de la bande de valence avec un  $k_{\parallel} \sim 0$ . Même dans le cas d'une bande de conduction dégénérée, l'émission aura lieu de la bande de valence où la probabilité de l'émission de la bande de conduction est assez faible dans le plan (100) [7]. Peria et al. [24] ont mesuré deux pics provenant de la bande des états de surface et celle de la bande de valence du Ge (100). Kalganov et al. [25] ont mesuré un seul pic pour une pointe de GaAs dont le bord a été calé à 1.4 eV (l'énergie de gap de GaAs) par rapport au niveau de Fermi même après plusieurs heures de désorption de champ et pour plusieurs directions de l'émetteur. Ils ont attribué ce pic à la bande de valence. Le pic de la bande de conduction n'a pas pu être mesuré selon eux à cause de la faible concentration des porteurs ( $n_c = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  contre  $n_v = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ). Dans un autre travail [26], la structure fine de distribution en énergie qu'ils ont réussie à mesurer pour le Ge a été liée à la bande des états de surface.

Notons que d'autres travaux [27] et récemment [28] ont mesuré deux pics qu'ils ont attribués aux deux bandes de conduction et de valence puisqu'ils étaient séparés d'une valeur équivalente à celle du gap de leurs émetteurs (Si [27] et ZnO [28]) mais sans aucune preuve ou explication supplémentaires. En résumé, la détermination de l'origine des électrons émis dans un semiconducteur est compliquée et porte plusieurs spéculations sans aucune certitude.

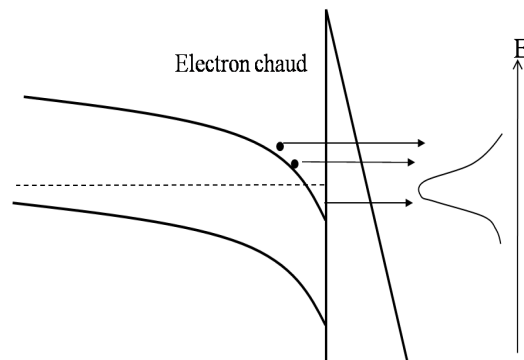


FIG. 2.12: Schéma représentant l'émission des électrons chauds qui contribuent à l'élargissement du pic d'énergie.

### 2.4.2 Caractéristique courant-tension

Comme présenté sur la figure 2.11, les caractéristiques courant-tension sont non-linéaires pour une large gamme des semiconducteurs. En général, ce sont les semiconducteurs de type p ou de type n de haute résistance c'est à dire les semiconducteurs avec une faible concentration d'électrons dans la bande de conduction qui ont cette caractéristique. Dans la région de saturation, le courant émis est sensible à la température et à la lumière. Un changement de la taille du pattern d'émission et une augmentation de la chute de tension à travers l'émetteur ont été observés. Un certain nombre de mécanismes pouvant produire la non-linéarité de ces courbes a été suggéré et que nous pouvons résumer en quatre points :

1) La chute de tension : pour expliquer la saturation dans la région II, Apker [29] ainsi que d'autres [30] ont reporté au chute de tension à travers l'émetteur. Cependant la mesure de la chute de tension à partir des TEDs [31] a montré que la forme des courbes ne change que très peu avec cette chute comme on peut le constater sur la figure 2.13 (courbe 2).

2) Le changement du facteur d'amplification : dans certains cas, la transition de la région I vers II a été accompagnée d'une diminution de la taille du pattern d'émission [17]-[32]. Ce changement peut être attribué au changement du facteur d'amplification  $\beta$  avec la tension et à la chute à travers l'émetteur. La courbe 3 de la figure 2.13 montre que ce facteur implique une déviation négligeable à partir de la courbe FN linéaire (courbe 4) [31].

3) Les électrons chauds : Elinson et al [33] ont attribué la saturation du courant aux "électrons chauds". Selon eux, l'énergie des électrons peut augmenter à cause du champ interne, jusqu'à dépasser l'affinité électronique. Les électrons peuvent alors passer au-dessus de la barrière. Cependant, la saturation de courant dans les semiconducteurs avec une large affinité électronique 3-4 eV et qui ont une faible énergie de gap  $E_g$ , ne peut pas être expliquée par les électrons chauds ou l'émission au-dessus de la barrière, puisque l'énergie des électrons est limitée par  $E_g$ .

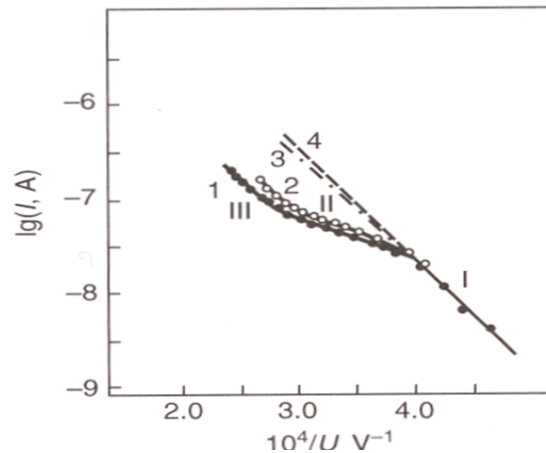


FIG. 2.13: Caractéristique courant-tension du Ge à 253 K [31] : (1) courbe expérimentale (2) avec la correction de la chute de tension (3) avec la correction de variation de  $\beta(V)$  (4) un FN typique.

4) La faible concentration d'électrons : l'analyse des résultats expérimentaux pour un semiconducteur de type p a indiqué que la saturation du courant est le résultat d'un certain nombre de processus interdépendants, qui réduit la concentration d'électrons dans la région proche de la surface du semiconducteur, augmente la pénétration de champ et la chute de tension à travers l'émetteur et peut changer la distribution de champ près de l'émetteur. Arthur [17] a dirigé son attention vers la formation d'une couche d'inversion (n) à la surface d'un émetteur de type p. Selon Arthur, le courant dans la région de saturation est essentiellement déterminé par une zone tout près de la surface épuisée des porteurs libres "zone de déplétion". Il a assimilé la couche d'inversion suivie d'une zone de charge d'espace d'un type p dégénéré à une jonction p-n en polarisation inverse (les électrons diffusent de p vers n). Dans les deux cas le courant de saturation est dû à la génération thermique des électrons, pratiquement indépendant de la tension mais qui dépend fortement de la température et de la lumière. L'augmentation soudaine du courant pour des champs électriques élevés est due à la multiplication des porteurs produits par l'avalanche dans la zone de déplétion. Cependant, la comparaison du courant de saturation et de la tension de claquage en émission de champ et dans une jonction p-n donne des résultats aberrants puisque la forme du potentiel et la distribution des charges sont différentes dans les deux cas. Le courant de saturation calculé par Arthur est de 2 à 3 ordres de grandeurs plus grand que celle d'une jonction p-n. Il a attribué cela à un courant de fuite tout au long de la surface qui peut contribuer partiellement à cette différence. Un modèle plus détaillé a été construit par Yatsenko [34] pour expliquer l'origine de saturation du courant. Il a assimilé le système de cathode-vide-anode d'un semiconducteur de type p à une structure semiconducteur-diélectrique-métal, dont le courant de fuite est essentiellement le courant d'émission. Le courant de saturation numériquement calculé dans cette structure est, à nouveau, de quelques ordres de grandeur plus bas que celui observé expérimentalement. Plus tard [35], le même auteur a expliqué cette différence par le taux élevé de génération à la

surface de l'émetteur. Les valeurs obtenues sont conformes aux valeurs expérimentales à un ordre de grandeur près.

Cette approche basée sur la faible concentration d'électrons qui entraîne la pénétration de champ et la formation d'une zone de déplétion dans un semiconducteur de type p, a été développée, puis prolongée pour inclure le cas du type n, par Baskin et al. [19]. Dans le cas des semiconducteurs de type n de haute résistance, le régime de saturation est similaire. Cependant, le rôle joué par l'énergie de gap pour un type p, est assuré par l'énergie d'ionisation des dopants c'est à dire que les électrons sont générés dans la bande de conduction à partir des niveaux d'énergie des dopants ionisés par l'effet de la température ou de la lumière. Avec leur théorie approximative, Baskin et al. ont expliqué les effets de saturation en émission de champ pour les deux types n et p, en se basant sur l'approche ci-dessus et dont les détails font l'objet de la section suivante.

### 2.4.3 Théorie de la pénétration de champ

Considérons une surface plane d'un semiconducteur extrinsèque, entre  $x = -\infty$  et  $x = 0$  avec une concentration arbitraire des accepteurs et des donneurs. Le contact du semiconducteur avec le substrat est supposé situé à une telle distance que son influence sur les processus dans la région d'émission à l'extrémité peut être négligée. On suppose aussi que la concentration de porteurs en un point quelconque dans le semiconducteur est déterminée par le quasi-niveau de Fermi supposé le même pour les électrons et les trous. Le problème est résolu dans une approximation unidimensionnelle (1D).

Les diagrammes d'énergie d'un semiconducteur de type p et n en émission de champ sont présentés sur la figure (2.14).  $E_c(x)$  et  $\zeta(x)$  sont respectivement l'énergie du bas de la bande de conduction et du quasi-niveau de Fermi. Le courant émis provient essentiellement de la bande de conduction où les états de surface ont été négligés. Dans ce cas, la densité de courant est donnée par l'équation de Stratton 2.56 dans lequel,  $\theta = (E_c - \zeta)$  n'est pas simplement une fonction de la pénétration de champ dans le semiconducteur dans le cas où le courant est faible comme dans la théorie de Stratton, mais elle est calculée en résolvant simultanément l'équation de Poisson (2.60) et celle de la densité de courant (2.61) :

$$\frac{d^2 E_c}{dx^2} = -\frac{4\pi e^2}{\varepsilon} (n - p + N^- - N^+) \quad (2.60)$$

$n$ ,  $p$  et  $N^-$ ,  $N^+$  sont donnés respectivement par les équations 2.44 et 2.47 en remplaçant  $\eta$  par  $\theta$ .

L'équation de la densité de courant  $J$  traversant l'échantillon qui doit être égale à la densité de courant émis  $J_{e,c}$  est d'après l'équation 2.53 :

$$J = -(\mu_n n + \mu_p p) \frac{d\zeta}{dx} \quad (2.61)$$

les équations 2.60 et 2.61 se résolvent en tenant compte des conditions aux bords suivantes :

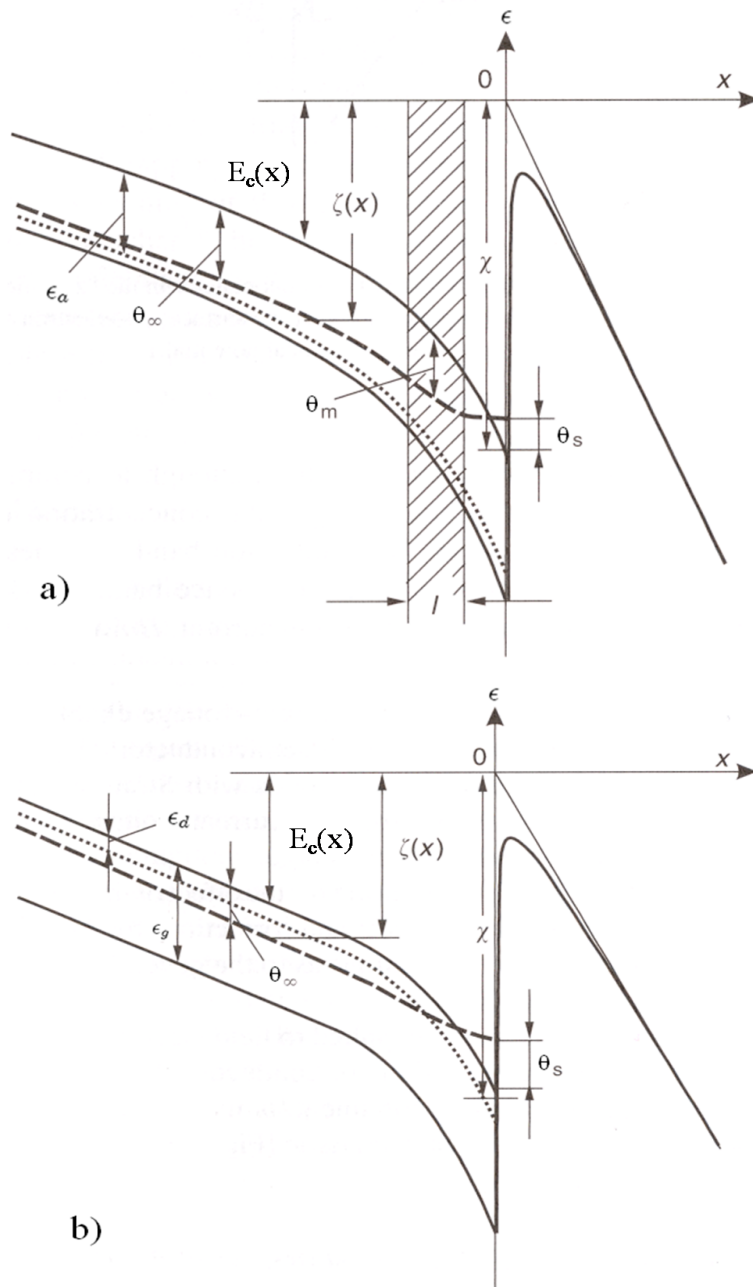


FIG. 2.14: Diagramme d'énergie dans un semiconducteur soumis à un champ électrique intense : a) type p où la zone hachurée correspond à la zone de déplétion entre la couche d'inversion n à la surface et le type p dans le volume, b) type n où la zone de déplétion se forme par la dégradation du nombre de porteurs entre le volume et la surface [19].



$$\begin{aligned} \left. \frac{dE_c}{dx} \right|_{x \rightarrow -0} &= eF(x)|_{x \rightarrow -0} = -\frac{eF_s}{\varepsilon} \\ \left. \frac{dE_c}{dx} \right|_{x \rightarrow -\infty} &= \left. \frac{d\zeta}{dx} \right|_{x \rightarrow -\infty} = -\frac{J}{\mu_n n_\infty + \mu_p p_\infty} \end{aligned} \quad (2.62)$$

Le calcul est simplifié en introduisant un paramètre d'énergie sans dimension tel que :

$$y(x) \equiv \frac{\theta(x)}{kT}$$

La densité des charges d'espace s'écrit alors :  $\rho(y) = e(n - p - N_d^+ + N_a^-)$

et la densité effective  $b(y) = n + \frac{\mu_p}{\mu_n} p$

A partir les conditions aux bords 2.62, on obtient pour  $F(y)$ , le champ à l'intérieur du semi-conducteur

$$e^2 F^2(y) - \frac{J^2}{\mu_n^2 b^2(y_\infty)} = \frac{8\pi e k_B T}{\varepsilon} [H(y) + G(y)] \quad (2.63)$$

avec :

$$H(y) = \int_{y_\infty}^y \rho(y) dy \quad (2.64)$$

$$G(y) = J \int_{y_\infty}^y \rho(y) \frac{dy}{e\mu_n b(y)F(y) - J} \quad (2.65)$$

où  $y_\infty \equiv y(x)|_{x \rightarrow -\infty}$  et  $y_s \equiv y(x)|_{x \rightarrow -0} = \frac{\theta}{kT}$

Pour  $x=0$ , l'équation 2.63 devient en utilisant 2.62 :

$$\frac{e^2 F_s^2}{\varepsilon^2} - \frac{J^2}{\mu_n^2 b^2(y_\infty)} = \frac{8\pi e k T}{\varepsilon} [H(y_s) + G(y_s)] \quad (2.66)$$

A partir des équations 2.63 et 2.66, on peut trouver la dépendance du courant émis en fonction du champ électrique, de la température et des niveaux des dopants pour les deux types d'un semiconducteur.

Pour déterminer la distribution de charges d'espace, du champ électrique ainsi que la position du quasi-niveau de Fermi dans le semiconducteur, il faut trouver la relation entre  $x$  et  $y$  à partir l'équation 2.61 qui est :

$$x = kT \int_y^{y_s} \frac{e\mu_n b(y)}{e\mu_n b(y)F(y) - J} dy \quad (2.67)$$

### Courant faible "Zero current approximation"

Quand le champ électrique est faible, on peut négliger le courant  $J$  à travers l'échantillon.

Dans ce cas, on peut écrire l'équation 2.63 :

$$\frac{e^2 F_s^2}{\varepsilon^2} = \frac{8\pi e k T}{\varepsilon} [H(y_s)]$$

On obtient, en calculant et en remplaçant  $H(y_s)$  par sa valeur :

$$F_s^2 = 8\pi\epsilon AkT \frac{2}{3} \mathcal{F}_{3/2}(y_s) \quad (2.68)$$

La dégénérescence aura lieu pour  $\theta_s = 0$  c'est à dire pour  $y_s$  (pratiquement pour  $\theta_s \sim -2kT$ ), on obtient :

$$F \geq F^d \equiv 1.44 \times 10^6 \epsilon^{1/2} \left( \frac{m_n}{m_e} \right)^{3/2} \left( \frac{T}{300} \right)^{5/4} \text{ V/cm} \quad (2.69)$$

Le calcul montre que le champ  $F^d$  pour lequel on a dégénérescence, est inférieur à celui nécessaire pour l'émission de champ (de l'ordre de  $10^6 \text{ V/cm}$ ) donc on peut considérer que l'émission de champ provient de la bande de conduction déjà dégénérée. Notons que l'équation 2.69 montre que le critère de la dégénérescence ne dépend pas du type de conduction ni des niveaux des dopants puisque dans ce cas la concentration des électrons près de la surface est indépendante de celle dans le volume "bulk".

L'expression 2.68 peut être simplifiée pour  $y \geq 6$  et on obtient pour  $\theta_s$  :

$$\theta_s = \left[ \frac{15h^3}{128\pi^2\epsilon(2m_n)^{3/2}} \right]^{2/5} F_s^{4/5} \quad (2.70)$$

En traçant les courbes FN à partir des équations 2.56 et 2.68, on obtient des droites. Dans ce cas, la distribution du champ électrique et la concentration des électrons dans l'échantillon peuvent être obtenues à partir des relations 2.67 et 2.44.

### Courant pris en considération

- **Type p** : dans un semiconducteur de type p, le courant à travers l'émetteur  $J$  et celui émis  $J_e$  sont limités par les charges d'espace dans la zone de déplétion. Dans cette zone où la conduction est minimale, le niveau de Fermi est situé à peu près au milieu de la bande interdite donc on obtient :

$$y(x) \equiv y_{m(\text{milieu})} = -\frac{\epsilon_g}{2k_B T} + \ln \sqrt{a} \text{ avec } a = \left( \frac{\mu_p}{\mu_n} \right) \left( \frac{m_p}{m_n} \right)^{3/2}$$

et la concentration effective des porteurs libres :

$$b_m \equiv b(y_m) = A\sqrt{\pi a} \exp\left(-\frac{\epsilon_g}{2k_B T}\right), \text{ A est la constante définie précédemment (2.43).}$$

La position du niveau de Fermi et  $b(y)$  sont reliés par la formule  $J \propto b(y) \frac{d\zeta}{dx}$ ,  $b(y)$  est appelée la densité effective des charges libres. Or  $d\zeta/dx$  est maximum pour  $y = y_m$  et donc il est maximum dans la zone de déplétion. Par contre, à la surface ( $y = y_s$ ) et dans le "bulk" ( $y = y_\infty$ ), la valeur de  $b(y)$  qui illustre la concentration des porteurs libres est importante, et par conséquent,  $d\zeta/dx$  varie très peu dans ces régions. La position du quasi-niveau de Fermi est schématisée sur la figure 2.14-a) pour le diagramme énergétique de semiconducteur du type p en présence d'un courant émis.

La valeur limite du courant peut être donnée par  $J < e\mu_n b(y) F(y)$ , or  $F(y) < F_s/\epsilon$  donc la densité du courant peut s'écrire :

$$J < e\mu_n b(y_m) \frac{F_s}{\varepsilon} = 2e\mu_n N_c \sqrt{a} \exp\left(-\frac{\epsilon_g}{2k_B T}\right) \frac{F_s}{\varepsilon} = J^{\text{lim}} \quad (2.71)$$

Quand le champ électrique interne augmente, la mobilité des porteurs libres est réduite. Cette réduction peut être estimée par  $\mu(F) = \mu_0(F_0/F)$  dans la transition vers la zone de saturation ( $F_0 \sim 10^3 - 10^4 \text{V/cm}$ ).

Dans ce cas, la densité du courant de saturation est indépendante du champ électrique et donnée par :

$$J^{\text{lim}} = 2eN_c \sqrt{a} [\mu_0 F_0] \exp\left(-\frac{\epsilon_g}{2k_B T}\right) \quad (2.72)$$

De la relation 2.71, on peut tirer une relation importante entre la densité de courant saturée  $J^{\text{lim}}$  et la température :

$$\frac{d(\ln J^{\text{lim}})}{d(1/kT)} \approx -\frac{\epsilon_g}{2} \quad (2.73)$$

Ce résultat montre le rôle important de la génération des porteurs dans la zone de déplétion et ainsi la haute sensibilité à la température et à la lumière.

Plus tard, les mêmes auteurs ont introduit l'effet de la présence des niveaux piégés "traps"  $\epsilon_t$  dans la zone de déplétion qui peut changer la forme géométrique de cette zone et ainsi le courant de saturation. Ils ont obtenu [36] les relations suivantes :

$$\frac{d(\ln J^{\text{lim}})}{d(1/kT)} \approx \begin{cases} -\frac{\epsilon_g}{4} - \frac{\epsilon_t}{2} & \text{pour un émetteur cylindrique} \\ -\frac{\epsilon_g}{8} - \frac{3\epsilon_t}{4} & \text{pour un émetteur conique} \end{cases} \quad (2.74)$$

### - Type n

Un semiconducteur de type n dans un champ électrique élevé a une structure différente de celle d'un type p dans la région de charges d'espace. Dans un semiconducteur de type n la concentration des porteurs libres diminue graduellement à partir la surface, alors que dans un type p une zone de déplétion est formée directement après la couche d'inversion près de la surface. Contrairement au type p, le courant de saturation dépend énormément de la concentration des impuretés.

Dans un type n, la densité du courant de diffusion tout au long de l'émetteur est importante par comparaison avec la densité totale. Dans ce cas, la fonction  $H(y)$  est négligeable et c'est la fonction  $G(y)$  qui domine l'équation 2.66. La condition de validité de l'approximation d'un courant négligeable est donné par :

$$\frac{e^2 F_s^2}{\varepsilon^2} \gg \frac{J^2}{\mu_n^2 n_\infty^2}$$

Donc la densité de courant de saturation est :

$$J^{\text{lim}} = \frac{eF_s}{\varepsilon} \mu_n n_\infty \quad (2.75)$$

Cette relation montre que la densité du courant de saturation est proportionnelle à la concentration des porteurs libres  $n_\infty$  dans le "bulk" qui est donnée par la relation 2.46 et dont on peut trouver :

$$\frac{d(\ln J^{\text{lim}})}{d(1/kT)} \approx -\frac{|\epsilon_d|}{2} \quad (2.76)$$

Comme  $|\epsilon_d| \ll \epsilon_g$ , la dépendance de la densité du courant en fonction de la température pour un type n est beaucoup plus faible que celle pour un type p.

### Résultats des simulations

La figure 2.15 montre les résultats que Baskin a obtenus pour le Ge de type p (a) et le silicium de type n (b). Ce sont les résultats d'une intégration numérique de l'équation différentielle 2.77 qu'on peut obtenir à partir des équations 2.60 et 2.61 :

$$\frac{dE}{dy} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} \frac{k_B T \rho(y)}{F(y) - J/\mu_n b(y)} \quad (2.77)$$

Dans la figure 2.15-a), Baskin a considéré deux cas pour illustrer l'effet de la variation de  $\mu$  avec le champ électrique interne, sur le courant de saturation tel que :

$$\mu_{n(1)} = \begin{cases} \mu_n(0) & F < 10^2 \text{V/cm} \\ \mu_n(0) \left(\frac{10^2}{F}\right)^{1/2} & 10^2 < F < 10^4 \text{V/cm} \\ \frac{\mu_n(0)}{10} \left(\frac{10^4}{F}\right)^{1/2} & F \geq 10^4 \text{V/cm} \end{cases} \quad \mu_{n(2)} = \begin{cases} \mu_n(0) & F < 10^2 \text{V/cm} \\ \mu_n(0) \left(\frac{10^2}{F}\right)^{1/2} & F < 10^2 \text{V/cm} \end{cases}$$

La transition vers la zone de saturation commence à une tension plus élevée dans le deuxième cas et le courant de saturation est plus grand d'un ordre de grandeur. Cependant, les valeurs du courant de saturation calculées sont plus faibles que celles mesurées de 2-3 ordres de grandeurs.

Dans le cas du type n, la figure 2.15-b) montre la forte dépendance du courant de saturation en fonction de la concentration des dopants où la courbe (1) correspond à  $N_d = 2 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$  et (2) correspond à  $N_d = 8.5 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ .

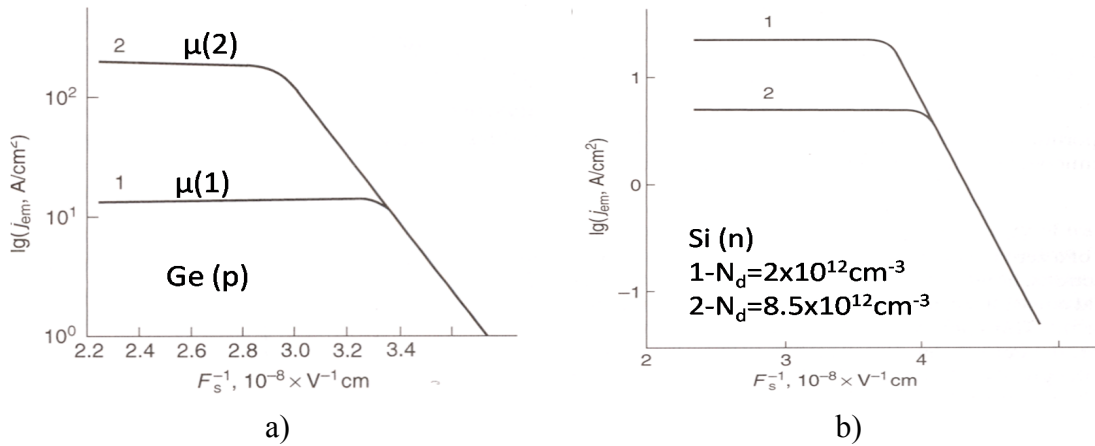


FIG. 2.15: La densité du courant émis en fonction du champ électrique appliqué pour du Ge de type p (a) et pour du Si de type n (b). Les courbes 1 et 2 correspondent (a) à des valeurs différentes de la mobilité qui varient avec le champ et (b) à deux valeurs différentes de la concentration de dopage (voir texte).

Dans le modèle de Baskin, le calcul montre que la pénétration de champ dans les semiconducteurs (quelques mm dans la zone de saturation) est très large par rapport au rayon de l'extrémité de l'émetteur. Ce qui signifie que la théorie développée à 1D ne peut pas être utilisée pour estimer les valeurs quantitatives dans la zone de saturation d'un émetteur réel. En plus, l'effet des états de surface a été négligé et le quasi-niveau de Fermi est supposé le même pour les électrons et les trous ce qui n'est pas le cas en pratique. D'autre part, ce modèle n'a pas considéré la région III présente dans la courbe FN des semiconducteurs et la possibilité d'avalanche dans cette région. Il est clair que son analyse basé sur la théorie à 1D est qualitativement correct et peut être acceptable pour le calcul quantitatif dans la région de saturation. Cependant, une théorie plus raffinée qui tient en compte la forme géométrique de l'émetteur et les autres effets qui ont été négligés, est requise.

## 2.5 Conclusion

Si la théorie de l'émission de champ d'un métal est relativement simple et connue, il semble que celle des semiconducteurs soit beaucoup plus compliquée car elle dépend de plusieurs paramètres physiques tels que la courbure des bandes d'énergie, la pénétration du champ électrique appliqué pour extraire les électrons dans le semiconducteur, l'énergie de Fermi à la surface, etc. Ces paramètres conduisent aux caractéristiques courant-tension non-linéaires dans les semiconducteurs. Un examen simple du travail théorique du passé et du présent justifierait la conclusion que l'émission de champ des semiconducteurs est qualitativement comprise mais aucun de ces travaux ne conduit aux valeurs quantitatives correctes.

## Références du chapitre 2

- [1] C.E. Holland et al. Matrix addressed cathodoluminescent display, Int. Display Conf. London, UK (1987).
- [2] I. Brodie et C.A. Spindt, vacuum microelectronics, Advances in Electronics and Electron Physics, **83**, 1-106 (1992).
- [3] C.A. Spindt, C.E. Holland, A. Rosengreen et I. Brodie, IEDM Dig. Tech. Papers, Washington DC, 749, (1993).
- [4] R.W Wood, phys. Rev. (I) **5**, 1-10, (1897).
- [5] R. H. Fowler, L.W. Nordheim, Proc. R. Soc. London, Ser. A **119**, 173-181 (1928).
- [6] E.L. Murphy, R.H. Good, Phys. Rev. **102**, 1464-1473 (1956).
- [7] A. Modinos, Field thermionic, and secondary electron emission spectroscopy, Plenum Publishing corporation, N.Y. (1984).
- [8] S.G. Christov, Phys. Status Solidi **17**, 11-26 (1966).
- [9] F. Rohrbach, M. Goldman, Isolation sous vide technique de l'Ingénieur, D222-D223.
- [10] C.D. Ehrlich, E.W. Plummer, Phys. Rev. B **18**, 3767-3771 (1978).
- [11] P. Vincent, Thèse, Université Claude Bernard Lyon 1 (2002).
- [12] C. J. Edgcombe et al., Solid State Electron. **45**, 857 (2001).
- [13] E. Minoux, O. Groening, K. B. K. Teo, S. H. Dalal, et al. Nanoletters **5**, 2135, (2005). E. Minoux, Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique (2006).
- [14] H. Mathieu, physique des semiconducteurs, Dunod paris (2004).
- [15] NW Ashcroft, ND Mermin, Solid State Physics, Saunders College publishing, Fort Worth, (1976).
- [16] J. Tamm, Phys. Z. Union Sovietique **1**, 733-746 (1932).
- [17] J.R. Arthur, J. Appl. Phys. **36**, 3221 (1965).
- [18] R. Stratton, Proc. phys. Soc. **B68**, 746-756 (1955).

- [19] L.M. Baskin, O.I. Lvov, G.N. Fursey, *Phys. Status Solidi b* **47**, 49 (1971).
- [20] R. Stratton, Theory of field emission from semiconductors, *Phys. Rev.* **125**, 67-82 (1962).
- [21] R. Stratton, *Phys. Rev.* **135**, A794 (1964).
- [22] J.R. Arthur, *Surface Science* **2**, 389-395, (1964).
- [23] G.P. Scherbakov, I.L. Sokol'skaya, *Fiz. Tver. Tela.* **4**, 3526, (1962)-A.G. Zdhan, M.I. Elinson, *Radiotekh. i. Electron* **6**, 671, (1961).
- [24] W.B. Shepherd, W.T. peria, *Surface Science* **38**, 461-498, (1973).
- [25] V. D. Kalganov, N. V. Mileshekina, E. V. Ostroumova, *Semiconductors* **40**, 1036–1042, (2006).
- [26] T. Deck, V. D. Kalganov, N. V. Mileshekina, A. Moscardini, *Phys. Low-Dimens. Semicond. Struct.*, No. 5/6, 187, (1998).
- [27] A.M. Russell, E. Litov, *Appl. Phys. Lett.* **2**, 64-66, (1963).
- [28] A. Al-Tabbakh et al. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 162102 (2007).
- [29] U. Apker, E.A. Taft, *Phys. Rev.* **88**, 1037-1038 (1952).
- [30] H. Neumann, *Z. Naturforsch.* **23a(8)**, 1240 (1968).
- [31] G.N. Fursey, N.V. Egorov, *Solid. State Phys.* **32**, 23-29 (1969).
- [32] G.N. Fursey, V.G. Ivanov, *Phys. Status Solidi* **22**, 39-46 (1967).
- [33] M.I. Elinson et al, *Radiotekhnica i Electronika* **10**, 1288 (1965).
- [34] A.F. Yatsenko, *Phys. Status Solidi a* **1(2)**, 333-348 (1970).
- [35] Z.P. But, L.S. Miroschenko, A.F. Yatsenko, *Ukr. fiz. Zh.* **17**, 949-955 (1972).
- [36] G.N. Fursey, *Field Emission in Vacuum Microelectronics*, Kluwer Academic/Plenum publishers (2005).

## *Préparation et caractérisation des échantillons*

### **3.1 *Introduction***

Les nanofils de carbure de silicium étudiés durant cette thèse ont été synthétisés au Laboratoire Multimatériaux et Interfaces (LMI) par une technique simple qui a été développée dans le cadre de la thèse de M. Bechelany [1]. Le but de ce développement était d'aboutir à une technique de croissance massive de nanofils à base de SiC, c'est à dire des nanofils SiC avec différents revêtements (SiO<sub>2</sub>, C, BN). De notre côté, nous nous sommes intéressés à l'étude de nanofils SiC individuels par émission de champ ce qui a requis différentes étapes délicates de préparation et de caractérisation des échantillons. Ces différentes étapes, depuis la synthèse jusqu'à l'introduction du nanofil dans le système à émission de champ sous ultra vide UHV (UHV en anglais pour Ultra High Vacuum), constituent le coeur de ce chapitre

Après une présentation rapide du procédé de synthèse ainsi que la caractérisation structurale des nanofils SiC, nous décrirons notre technique pour localiser un nanofil individuel à l'extrémité d'une pointe métallique. La géométrie choisie, qui est bien adaptée à l'étude en émission de champ, a permis aussi d'aborder, vers la fin de cette thèse, la caractérisation d'un nanofil individuel de SiC par sonde atomique et par cathodoluminescence. Ces deux techniques ainsi que les résultats obtenus seront rapidement présentés dans la troisième partie de ce chapitre. Finalement, dans la dernière partie nous détaillerons l'installation que nous avons utilisée pour l'étude d'un nanofil individuel en émission de champ.

### **3.2 *Synthèse et caractérisation des nanofils SiC***

La littérature concernant la fabrication de nanofils SiC est riche et abondante et nous nous contenterons d'en donner un très rapide aperçu <sup>1</sup>. Il existe de nombreux procédés de synthèse (CVD, ablation laser, arc électrique...) et mécanismes de croissance (VLS, VS, ...) de ces nanos-

<sup>1</sup>Pour une étude détaillée et explicite de ces techniques nous recommandons la thèse de M. Bechelany [1].



trucures, chacun possédant sa spécificité, ses avantages et surtout ses inconvénients soit en termes de pureté chimique ou de qualité cristallographique, soit en termes de quantité de nanofils produits ou de coût de fabrication pour un passage à une échelle industrielle. De plus, la grande majorité des techniques nécessite une étape de purification supplémentaire pour extraire les nanofils produits du brut réactionnel. Dans ce contexte, une nouvelle technique de synthèse de nanofils à base de carbure de silicium a été mise au point puis optimisée au LMI [1] et a fait l'objet d'un dépôt de brevet international conjointement par le CNRS et l'Université Claude Bernard-Lyon 1 [2]. Un des objectifs de cette technique a été de proposer un procédé simple et reproductible de croissance de nanofils à base de carbure de silicium en utilisant des produits de départ et un système expérimental peu coûteux. De plus, ce procédé a également permis d'obtenir directement, sans étape supplémentaire de purification, des nanofils à base de SiC monocristallin d'une grande pureté chimique, et notamment la réduction de la contamination par des métaux puisqu'aucun catalyseur n'a été utilisé dans la synthèse.

### 3.2.1 Procédé expérimental de synthèse

La nouvelle technique utilisée s'apparente à la CVD et consiste en la pyrolyse d'une source de carbone et d'une source de silicium dans un four. Le dispositif expérimental est représenté schématiquement sur la figure 3.1.

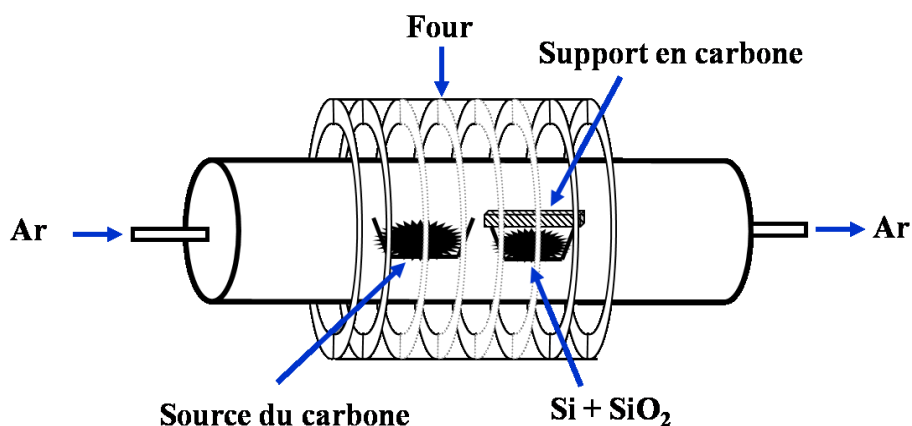


FIG. 3.1: Représentation schématique du procédé expérimental de synthèse des nanofils de carbure de silicium.

Dans une expérience typique, une poudre formée d'un mélange équimolaire de silicium et d'oxyde de silicium est placée dans une nacelle d'alumine. Cette nacelle est ensuite recouverte par un support de condensation en graphite et introduite dans un four tubulaire en alumine. Une deuxième nacelle contenant du polypropylène est placée en amont de la nacelle contenant le silicium dans le sens du trajet du gaz vecteur (figure 3.2). Le four est préalablement dégazé sous vide à 500°C et les nacelles sont introduites sous contre-courant de gaz inerte. La rampe de montée

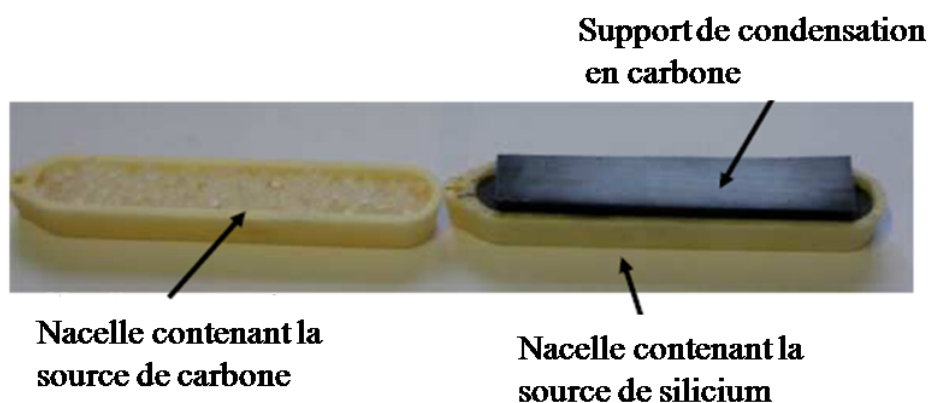


FIG. 3.2: Photo des nacelles contenant les réactifs de départ et le support de condensation en carbone.

en température, la durée du palier ainsi que la vitesse de refroidissement sont contrôlées à l'aide d'un régulateur électronique. Des débitmètres permettent le contrôle des débits de gaz en entrée de four. Le four est chauffé sous balayage d'argon (débit=10mL.mn<sup>-1</sup>) jusqu'à 1400°C (vitesse de chauffage 400°C.h<sup>-1</sup>) et maintenu 10h à cette température. Le four revient ensuite à la température ambiante en 4 heures. En fin d'expérience, une masse d'environ 250 mg d'un solide est collectée sur le support de condensation. Ce solide, typiquement blanc translucide avec des nuances bleues ou vertes, se présente sous l'aspect d'un coton. Il peut être facilement décollé avec une lame de cutter du support de condensation en carbone dont il a reproduit la forme, pour donner un objet autosupporté (figure 3.3-a). Le solide peut aussi être gratté du support sous forme de copeaux (figure 3.3-b) qui peuvent être broyés pour former une poudre bleutée (figure 3.3-c). C'est cette poudre qui nous a servi comme source d'échantillons pour le collage avant ou après les traitements subis dont nous parlerons dans la suite, comme par exemple le traitement avec l'acide fluorhydrique HF<sub>aq</sub>.

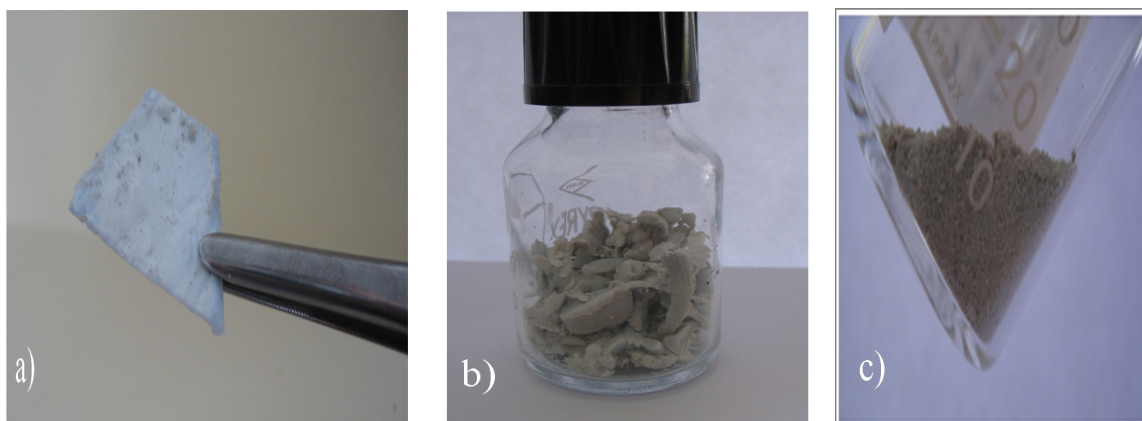


FIG. 3.3: Photographies de feutre des nanofils SiC autosupporté et reproduisant la forme géométrique du support de condensation a). Il peut être également obtenu sous forme de copeaux b) ou broyé pour donner une poudre bleutée c).

### 3.2.2 Caractérisation par microscopie électronique

Les échantillons ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'observer leurs morphologies. La figure 3.4 montre trois images MEB typiques du même échantillon, prises à trois grossissements différents. Le solide obtenu est constitué entièrement de nanofils entremêlés ayant des diamètres variant entre 30 nm et 500nm.

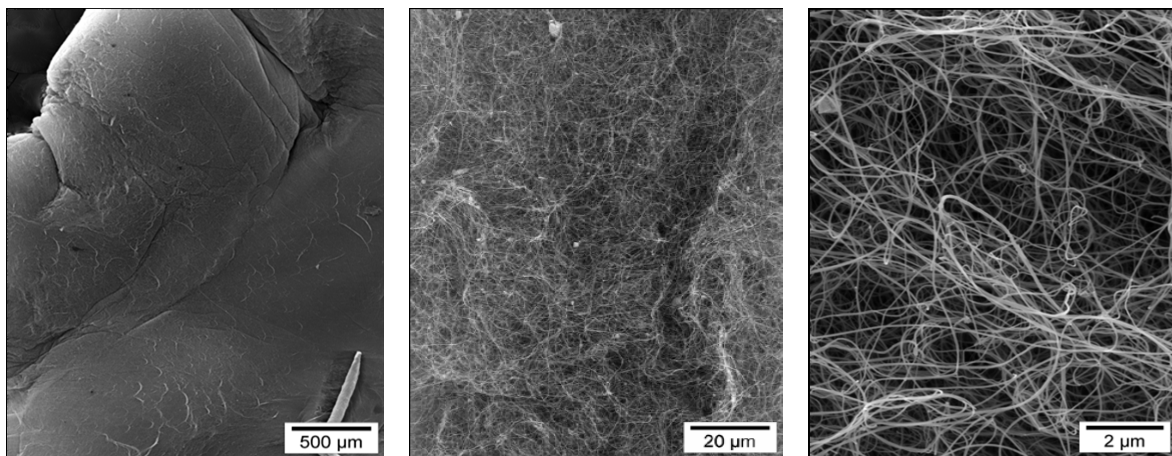


FIG. 3.4: Trois images MEB caractérisant le même échantillon à trois grossissements différents montrant que cet échantillon est constitué entièrement de nanofils.

Les trois caractéristiques remarquables de ces nanofils sont :

- L'absence de particules résiduelles emprisonnées au milieu ou au bout des nanofils
- L'homogénéité de leurs diamètres
- Leur extrême longueur qui n'a pas pu être identifiée sur une image MEB. Après broyage du solide, des fragments de nanofils de longueurs  $\sim 500 \mu\text{m}$  ont pu être observés.

L'analyse chimique et structurale de ces nanofils a été réalisée par microscopie électronique en transmission (TEM en anglais pour Transmission Electron Microscopy). La figure 3.5-gauche présente une image TEM à haute résolution d'un nanofil de 40 nm de diamètre, représentatif de l'échantillon obtenu. Sur cette figure, le nanofil présente une structure cristalline homogène avec des distances interplans de  $2,51\text{\AA}$  caractéristiques du  $\beta\text{-SiC}$ . L'axe de croissance principal est orienté [111]. On note également la présence d'une couche externe mince de silice  $\text{SiO}_2$  d'une épaisseur régulière de 2nm. Cette couche peut varier d'un nanofil à un autre, elle peut être plus épaisse et moins homogène tout au long des nanofils. Une analyse chimique par perte d'énergie d'électrons a bien confirmé que ces nanofils baptisés  $\text{SiC@SiO}_2$ , sont constitués d'un coeur de SiC et d'une gaine amorphe de silice. Néanmoins, ces nanofils présentent des défauts structuraux importants de type fautes d'empilement (figure 3.5-droite) résultantes des inclusions de différents polytypes de SiC à l'intérieur du domaine monocristallin  $\beta\text{-SiC}$ .

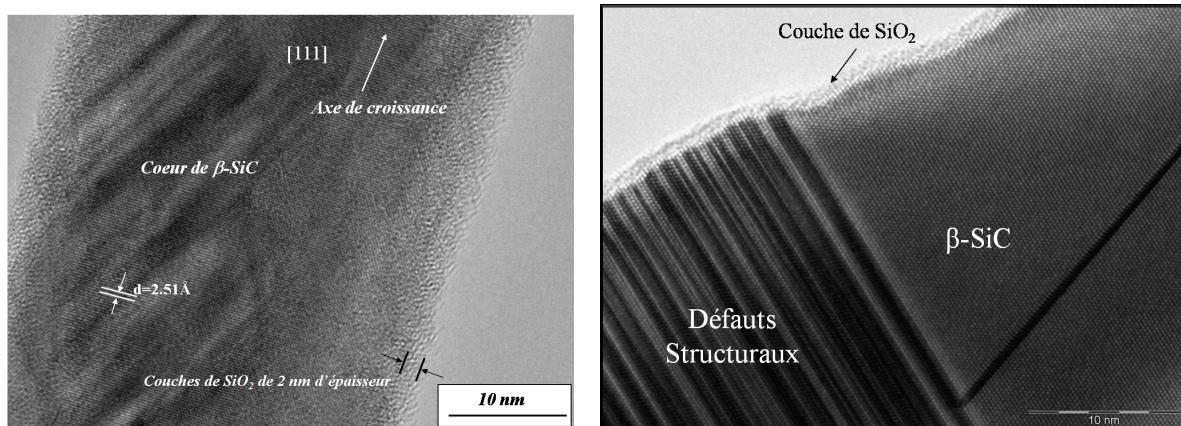


FIG. 3.5: A gauche, une image TEM d'un nanofil SiC de 40 nm de diamètre et couvert d'une couche de silice. A droite, une image qui illustre bien les défauts structuraux.

Pour certaines applications ainsi que pour l'étude des propriétés physiques, il peut être intéressant d'obtenir des nanofils présentant un diamètre moyen bien inférieur aux diamètres obtenus. Pour cela, une réduction post-synthèse du diamètre des nanofils par attaque chimique a été effectuée. Une alternance d'étapes d'oxydation sous air sec puis de lavage par  $\text{HF}_{aq}$  s'est révélée comme un procédé simple pour réduire le diamètre des nanofils à base de SiC.

La combustion sous air sec à 550°C a été effectuée sur un échantillon de SiC. La figure 3.6 montre une image TEM des nanofils obtenus après cette étape de pyrolyse sous air. L'analyse chimique par spectroscopie par perte d'énergie d'électrons a indiqué que le coeur est toujours formé de carbure de silicium cubique et qu'il est recouvert par une couche de silice amorphe. L'épaisseur de cette couche amorphe varie entre 10 et 40 nm. Il est également intéressant de noter que cette épaisseur n'est pas homogène tout autour des nanofils, comme lors d'une croissance directe. Ce résultat peut être attribué soit à la position des nanofils par rapport à la circulation d'air sec pendant la pyrolyse, qui pourrait conduire à une oxydation anisotrope des nanofils SiC, soit à des vitesses d'oxydation différentes entre la terminaison C et la terminaison Si du monocristal SiC [3].

Les nanofils SiC@SiO<sub>2</sub> ainsi obtenus ont été traités par  $\text{HF}_{aq}$  concentré (50%) pendant 48 heures à la température ambiante. Après filtration, le produit a été lavé plusieurs fois consécutivement avec de l'eau distillée puis de l'éthanol absolu. Une étape de séchage en étuve à 100°C pendant 4 heures a révélé un solide bleu-vert. L'analyse par TEM a permis d'établir que l'échantillon est formé des nanofils entrelacés, d'un diamètre hétérogène. A titre d'illustration, la figure 3.7-a montre une image TEM des nanofils de cet échantillon. Il est intéressant de remarquer la présence d'une couche de silice native sur la surface.

Cette procédure, pyrolyse sous air sec/lavage  $\text{HF}_{aq}$ , a été répétée 6 fois successivement sur l'échantillon précédent. L'analyse TEM a permis de confirmer la présence des nanofils de très faible diamètre ( $<10\text{nm}$ ) (figure 3.7-b). Ces nanofibres résultent de la diminution du diamètre par le procédé d'attaque chimique puisque aucun nanofil de diamètre inférieur à 30nm n'avait été

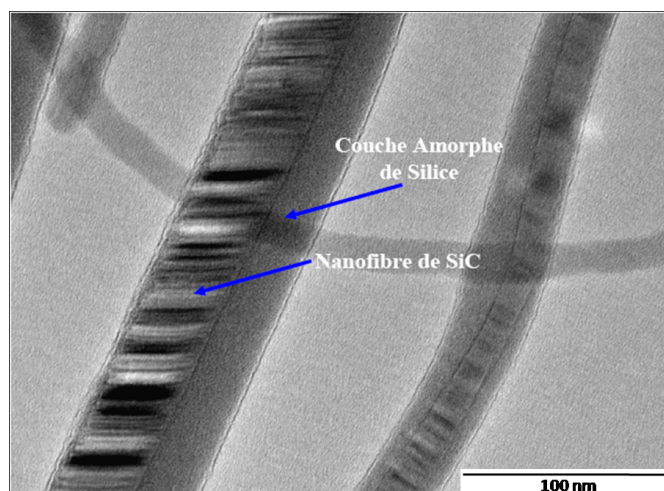


FIG. 3.6: Image TEM des nanofils obtenus après oxydation.

observé avant ce traitement.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que deux populations de nanofils ont été observés dans l'échantillon :

a) L'attaque s'est produite de façon homogène sur toute la longueur du nanofil de départ, ce qui conduit à la formation d'un nanofil SiC de diamètre homogène (figure 3.7-a).

b) L'attaque s'est produite de façon hétérogène sur la longueur du nanofil de départ, ce qui lui confère un diamètre très fluctuant sur toute la longueur. Le diamètre du nanofil de la figure 3.7-b varie en effet entre 5 et 12 nm sur quelques nanomètres de longueur. Cette variation brutale de diamètre peut être reliée à une différence très nette de vitesse d'oxydation suivant certaines directions.

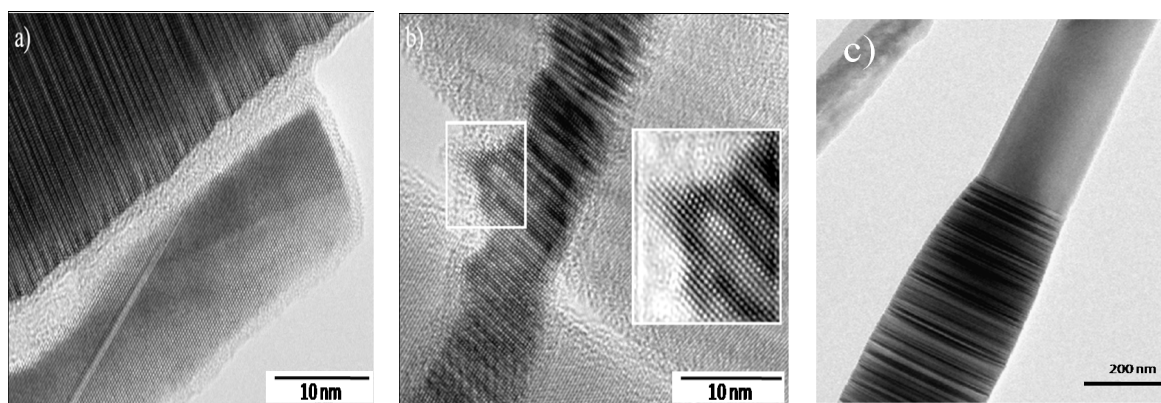


FIG. 3.7: Image METHER des nanofils SiC obtenus après une succession d'étapes d'oxydation/lavage HF. a) Un nanofil de diamètre homogène, b) un nanofil de diamètre variable et c) un nanofil à forte densité de fautes d'empilement.

Dans le cas d'un nanofil présentant des domaines localisés à forte densité de faute d'empilement, une géométrie particulière apparaît (figure 3.7-c). Les analyses TEM ont montré que la

vitesse d'oxydation était plus importante sur les domaines monocristallins que sur les domaines à forte densité de défauts, ce qui conduit à cette morphologie particulière. Nous verrons que cette morphologie fragilise les échantillons aux zones monocristallines et entraîne leur cassure sous champ électrique fort.

### 3.3 Collage et caractérisation des nanofils collés

#### 3.3.1 Technique de collage

Afin de pouvoir réaliser les études en émission de champ d'un nanofil à partir du «feutre» obtenu après la synthèse ou après les traitements subis, nous avons choisi de localiser un nanofil à l'extrémité d'une pointe métallique. Pour l'émission de champ, le nanofil ne doit être attaché qu'à une seule extrémité et le système idéal est un nanofil unique, bien collé (pour résister au champ très élevé appliqué et à la température), droit et orienté suivant l'axe de la pointe comme illustré sur la figure 3.8.

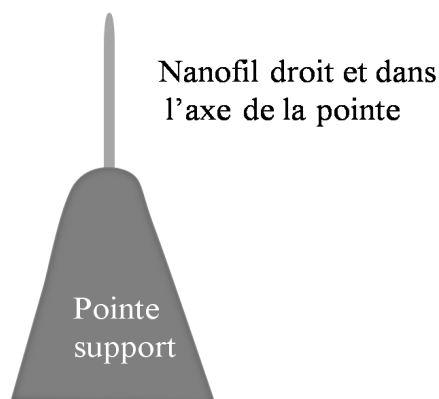


FIG. 3.8: *Echantillon idéal pour l'étude d'un nanofil individuel en émission de champ.*

Cette géométrie est particulièrement adaptée à l'étude des propriétés d'émission d'un nanofil individuel. Le nanofil émetteur est alors clairement identifié et ses paramètres géométriques (rayon, longueur, défauts) peuvent être obtenus par microscopie électronique. Pour l'émission, cette géométrie permet d'obtenir une image agrandie de la zone d'émission (microscopie à émission de champ), de réaliser des études sur les différentes zones d'émission (distribution en énergie, ...).

La géométrie choisie s'est révélée aussi intéressante pour d'autres techniques de caractérisation. Notre maîtrise du collage des nanofils individuels suivant cette géométrie a permis d'étudier les propriétés mécaniques de ces nanofils utilisés comme leviers [4]-[6] mais aussi d'aborder, vers la fin de cette thèse, d'autres propriétés intrinsèques d'un nanofil individuel de SiC par la sonde atomique (section 4.3), la cathodoluminescence (section 4.4), etc. Avec la même technique de collage, nous avons aussi réalisé des nanosondes avec des nanofils SiC collés sur des pointes AFM

(Atomic Force Microscopy) (figure 3.11) pour l'équipe «Liquides et Interfaces» de Pr. E. Charlaix (LPMCN, Lyon).

### La pointe métallique (support)

La pointe métallique que nous avons utilisée est une pointe de tungstène (W) taillée électrolytiquement. Le tungstène est un métal dur, facile à tailler et il peut supporter de très hautes températures (point de fusion 3522°C) ce qui est important pour notre étude où l'on verra que le chauffage de l'échantillon est un élément principal dans les différentes étapes de mesure (recuit, traitement *in situ*, ...).

Pour tailler les pointes de tungstène, le bain électrolytique est réalisé en utilisant une solution de soude (4g de NaOH dissous dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau distillée). Le fil (diamètre 125 μm et longueur 5 mm) est trempé dans la solution électrolytique entre des électrodes en nickel et soumis à une tension AC de 3 V pulsée. Le temps de la taille est important pour déterminer la finesse de la pointe de manière qu'elle soit bien adaptée pour le collage des nanofils. Par exemple, la pointe doit être relativement fine pour minimiser l'angle qu'elle fait avec le nanofil (figure 3.9-a) mais en même temps elle doit être suffisamment solide pour être plongée dans la colle (visqueuse) sans qu'elle soit abîmée ou tordue (figure 3.9-b). Nous avons trouvé qu'une pointe fine de taille convenable est obtenue après 20 minutes de taille dans les conditions mentionnées ci-dessus (figure 3.9-c).

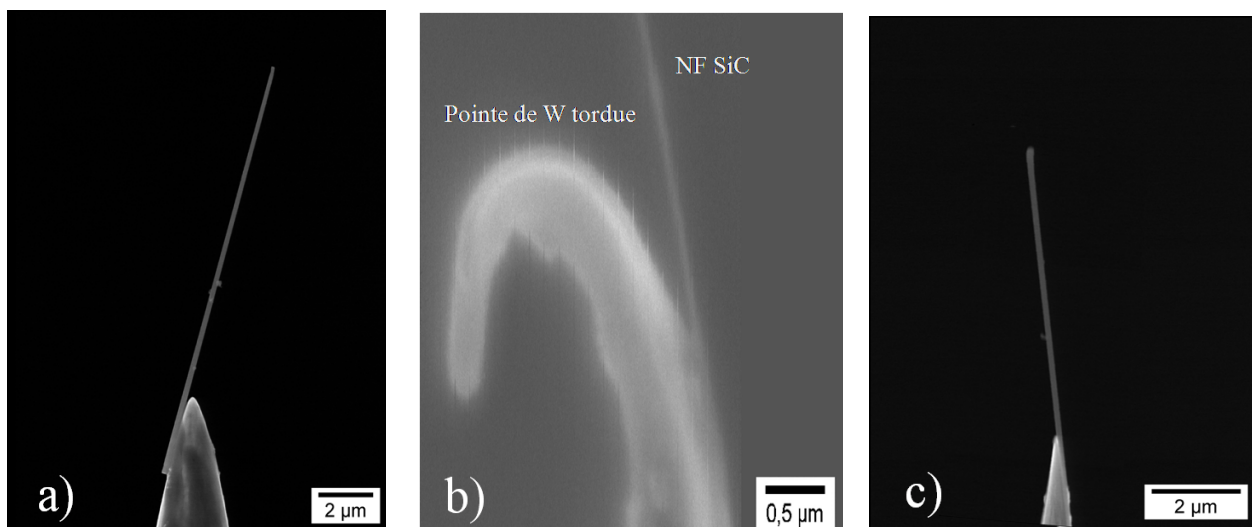


FIG. 3.9: Pointes de tungstène de différentes tailles avec un nanofil au bout : a) l'angle nanofil-pointe est important, b) la pointe est si fine qu'elle s'est tordue en la plongeant dans la colle et c) une pointe de taille convenable où l'angle nanofil-pointe est relativement réduit.

Une fois la pointe taillée et rincée à l'eau distillée, elle est fixée sur un mouvement 3D micrométrique placé sous un microscope optique. Elle est rapprochée ensuite d'un polymère utilisé comme colle.

## La colle

La colle utilisée doit être conductrice et compatible avec le système d'émission de champ sous UHV c'est à dire qu'elle ne doit pas dégazer quand l'échantillon est introduit dans le système sous vide. Pour cela, on a cherché une colle à base de carbone et plusieurs colles ont été testées. La colle (graphi bonde 669, Aremco products Inc) se séchait vite à l'air avant qu'on puisse tremper les pointes dedans.

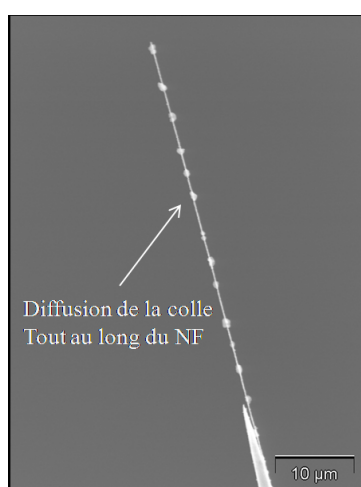


FIG. 3.10: Diffusion du polymère "furfuryl alcohol" tout au long du nanofil suivant l'instabilité de Rayleigh après un recuit à 100°C.

Un autre type de colle que nous avons testé est le furfuryl alcohol (une solution de  $C_6H_5O_2$ , 99%, aldrich). Après un recuit à 80°C, ce polymère donne du carbone amorphe. Le recuit a entraîné la diffusion de la colle tout au long du nanofil et sa contamination (figure 3.10). Finalement, nous avons abouti à une colle extraite du polymère (acrylique) d'un scotch carbone (carbon tape, oxford instruments). Cette colle, facile à obtenir et peu couteuse, s'est révélée prometteuse pour fixer les nanofils au bout des pointes de W sans aucune contamination par diffusion après recuit. Les nanofils collés ont bien résisté au pompage ainsi qu'aux tensions élevées (jusqu'à 2-3 kV) une fois que l'échantillon est monté dans le système à émission de champ. Ils ont aussi résisté aux manipulations qui ont précédé cette étape (observation MEB, TEM, ...). A titre d'exemple, la figure 3.11 montre un nanofil SiC au bout d'une pointe de W. Plongé dans une goutte d'eau, le nanofil a résisté aux torsions effectuées (figure 3.11-b), il ne s'est même pas arraché après une immersion totale dans l'eau. Ces tests ont été faits dans le cadre de réalisation des nanosondes avec les nanofils SiC pour l'AFM (figure 3.11-c).



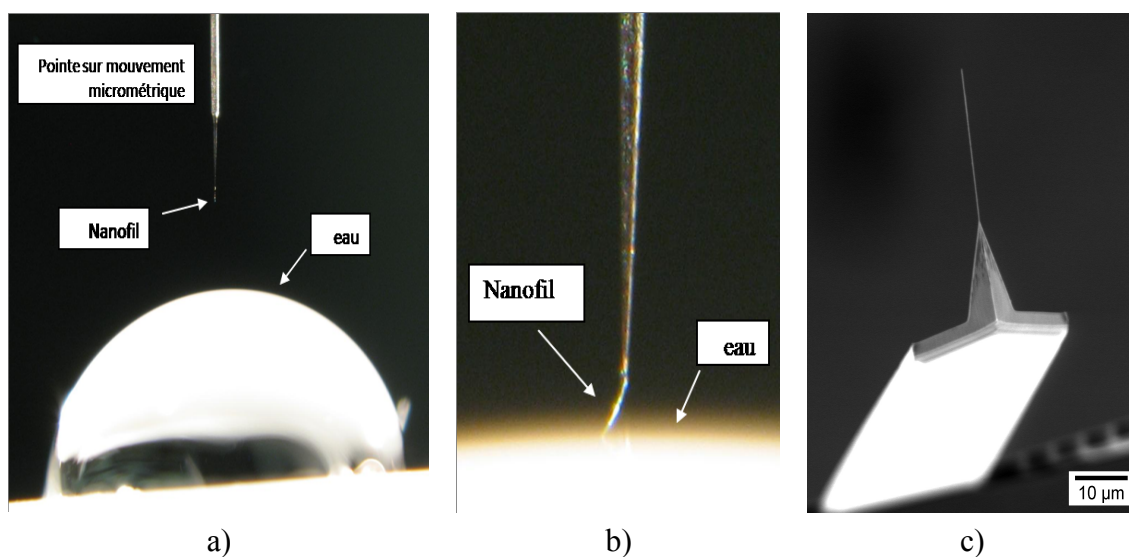


FIG. 3.11: (a) et (b) : photos montrant un nanofil collé au bout d'une pointe de W puis immergé dans une goutte d'eau sans qu'il soit affecté même après sa torsion (b). (c) une image MEB d'un nanofil SiC collé au bout d'un pointe AFM que nous avons réalisé dans le cadre d'une collaboration avec Pr. E. Charlaix.

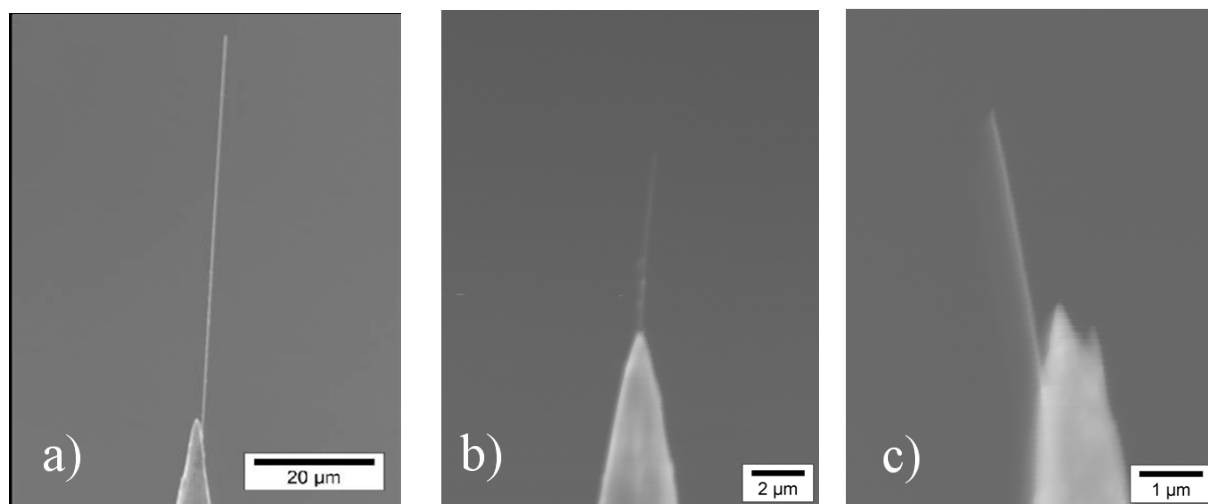


FIG. 3.12: Images MEB des nanofils SiC de différents diamètres collés sous microscope optique : a) un nanofil de 175nm de diamètre et de 65μm de longueur, b) et c) des nanofils relativement petits de 50nm de diamètre et de quelques μm de longueur.

Après avoir été trempée dans la colle, la pointe est prête pour le collage des nanofils. Le collage des nanofils a été effectué dans un premier temps sous un microscope optique (objectif x10 et oculaire x10) de la manière décrite précédemment. Avec le même micromanipulateur, la pointe est rapprochée du «feutre» de nanofils placé en face dans lequel on sélectionne un nanofil individuel puis on essaye de le tirer dans l'axe de la pointe de W. Avec ce microscope, les nanofils

collés ont des diamètres relativement gros ( $d > 100$  nm) (figure 3.12-a) vue la résolution optique et le grossissement limite de l'objectif. Avec un microscope binoculaire récemment acheté par notre équipe (objectif x100 et oculaire x10), nous avons réussi à coller des nanofils de faibles diamètres  $\sim 50$  nm (figure 3.12-b et -c).

Limitée par la résolution optique du microscope optique, notre équipe a développé un dispositif comprenant un nanomanipulateur 3D piézoélectrique (figure 3.13-a). Il nous a servi, entre autres, pour le collage des nanofils dans un MEB. La technique de collage des nanostructures (nanotubes de carbone et nanofils) dans un MEB a été développée par Niels de Jonge [7, 8]. Avec cette technique, nous avons rencontré plusieurs problèmes. D'abord, les nanofils sont de très haute résistance, les charges apportées par le faisceau sont mal évacuées, ce qui a entraîné leur accumulation à la surface et la déformation du faisceau d'électrons. Une tension négative appliquée à l'échantillon n'était pas suffisante pour résoudre le problème des charges et nous n'avons pas pu observer des nanofils de diamètre  $< 30$  nm. Un autre problème réside dans la longueur des nanofils entrelacés comme l'a montré la figure 3.4. Enfin, il a fallu éviter autant que possible la contamination des nanofils par les résidus présents dans le MEB. Pour cela, nous avons évité d'utiliser des techniques contaminantes telle celle de De Jonge qui consiste à focaliser le faisceau d'électrons pour casser les nanofils, ce qui entraîne une forte contamination de l'extrémité des nanofils comme le montre la figure 3.14. Donc cette technique est restée limitée pour nous, vu la quantité des nanofils qu'on a réussie à coller dans ces conditions. La figure 3.13-b) montre une image MEB d'un nanofil SiC (35nm de diamètre,  $2\mu\text{m}$  de longueur) collé *in situ*.

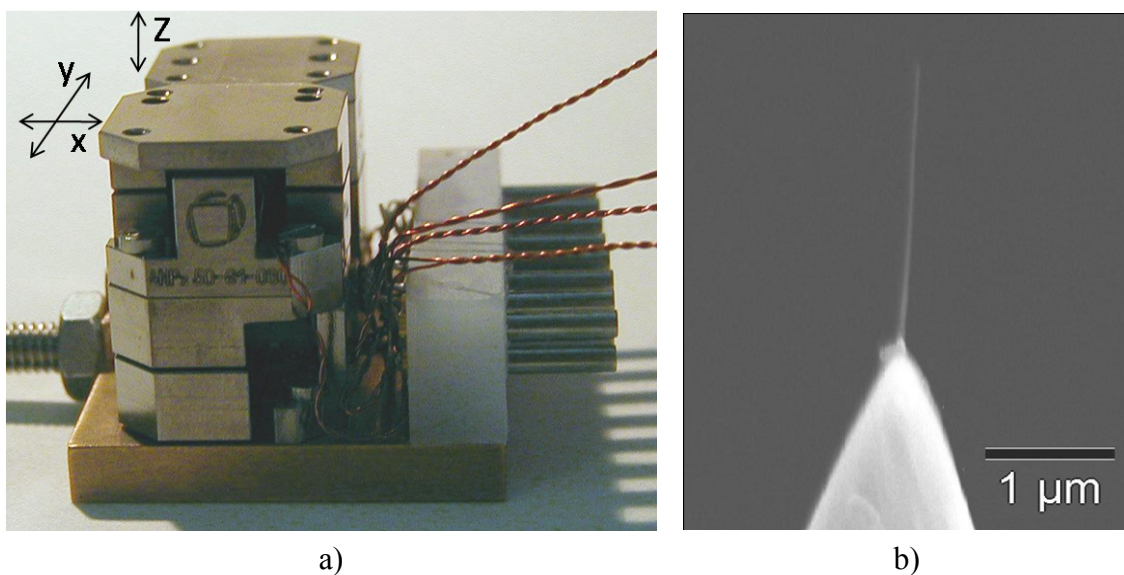


FIG. 3.13: a) Photo du nanomanipulateur X-Y-Z utilisé dans le MEB. b) Une image MEB d'un nanofil SiC de 35nm de diamètre et de  $3\mu\text{m}$  de longueur collé *in-situ*.

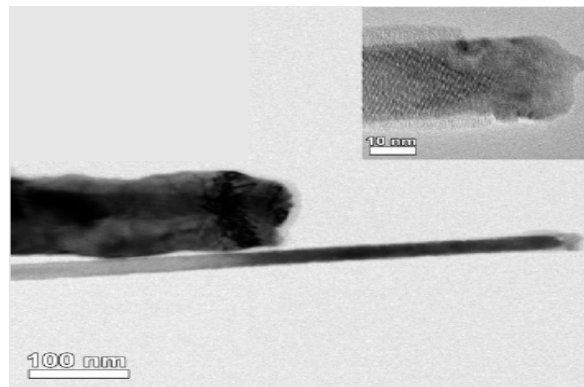


FIG. 3.14: Image TEM montrant un nanofil AsI collé au bout d'une pointe de W [8] où l'on voit bien dans l'encart de la figure le bout fortement contaminé.

### 3.3.2 Caractérisation par microscopie électronique

Les nanofils collés sous microscope optique ont été tous caractérisés dans le MEB. Cette caractérisation est une simple sélection des échantillons qui semblent être adaptés pour notre étude en émission de champ (figure 3.8), c'est à dire un nanofil individuel et aligné dans l'axe de la pointe. Un autre critère, est la taille des nanofils. Tout d'abord, les nanofils ayant un gros diamètre ( $d > 250\text{nm}$ ) et/ou inhomogènes (figure 3.15-b) ont été rejetés. Pour la taille, nous avons choisi de respecter un rapport  $r = \text{longueur}/\text{diamètre}$  raisonnable de l'ordre de  $20 < r < 500$ . Les nanofils ayant un rapport  $r < 20$  ont une fréquence de résonance  $f$  relativement élevée [ $f >$  quelques dizaines de MHz,  $f \propto \frac{d}{L^2}$  (1.2)] et requièrent une amplitude d'excitation importante, ce qui complique la mesure de cette fréquence. On verra que la mesure de la fréquence et sa variation au cours des traitements *in situ* est intéressante pour notre étude. Pour  $r > 500$ , l'échantillon devient très souple, comme le nanofil de la figure 3.15-a) qui s'est courbé et s'est collé sur la pointe de tungstène, formant ainsi une boucle après son introduction dans le MEB. La caractérisation individuelle des échantillons a révélé aussi d'autres défauts tels que le changement de la direction de croissance des nanofils qui s'est présentée par des coudes ou par des «nanobranches» (figure 3.15-c et d). Une nanoparticule a été identifiée au bout de plusieurs échantillons (figure 3.15-d). L'émission de champ de tels nanofils sera due à la nanoparticule présente à l'extrémité et par conséquent, elle ne donne pas accès aux propriétés du nanofil SiC lui même, raison pour laquelle ces nanofils n'ont pas été étudiés.

Les échantillons sélectionnés sont ensuite caractérisés dans le TEM. Les images TEM ont montré deux caractères communs pour tous les échantillons : le premier est la présence d'une couche d'oxyde natif de quelques nm de diamètre (figure 3.16-a) et le deuxième est la présence d'une forte densité de défauts d'empilements comme le montre la figure 3.16-b. Sur cette figure, la petite zone claire représente la partie cristalline cubique  $\beta$ -SiC et le reste représente les défauts d'empilements.

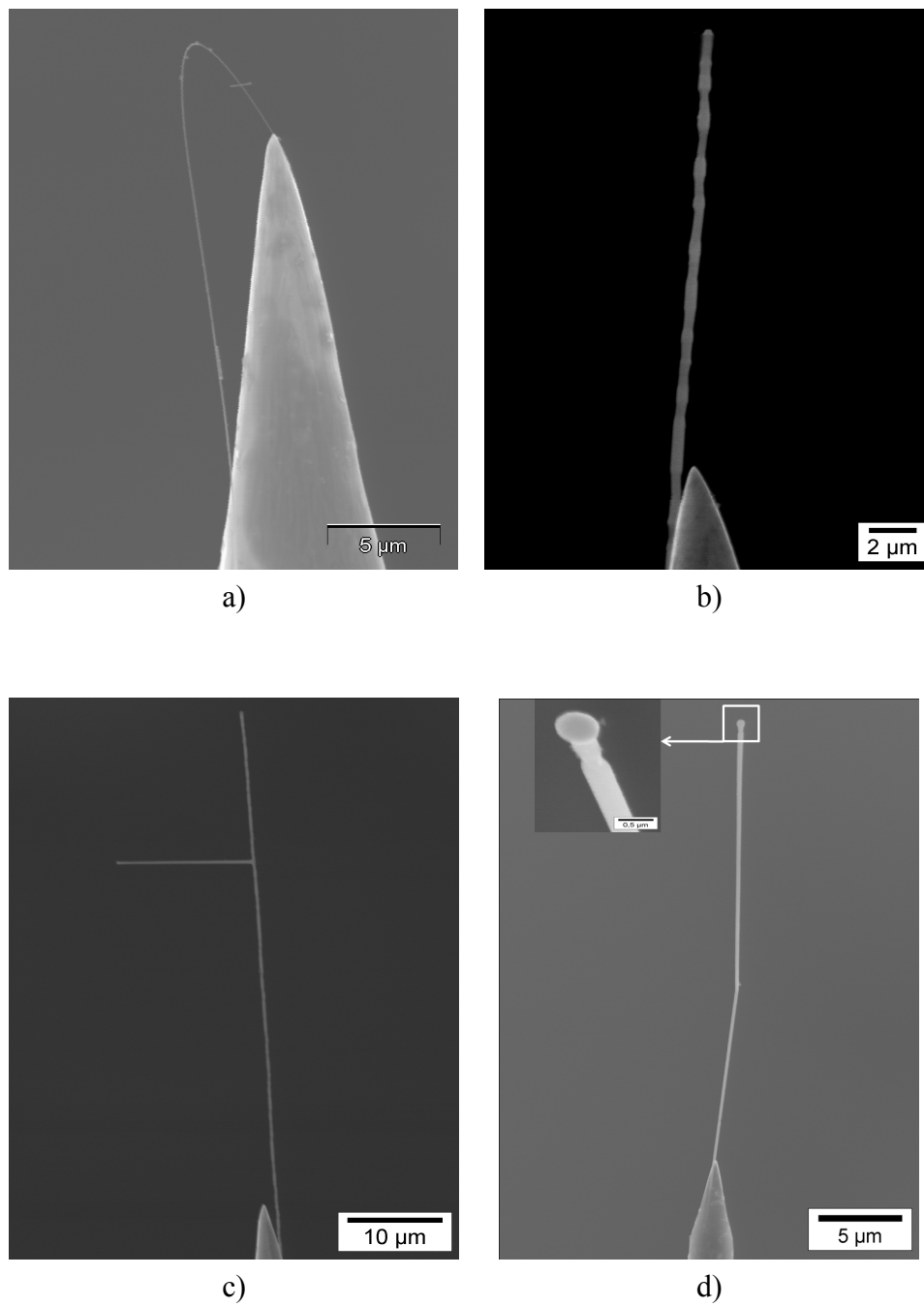
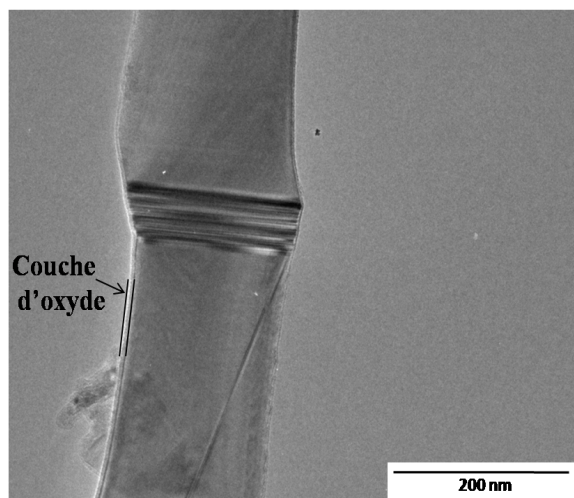
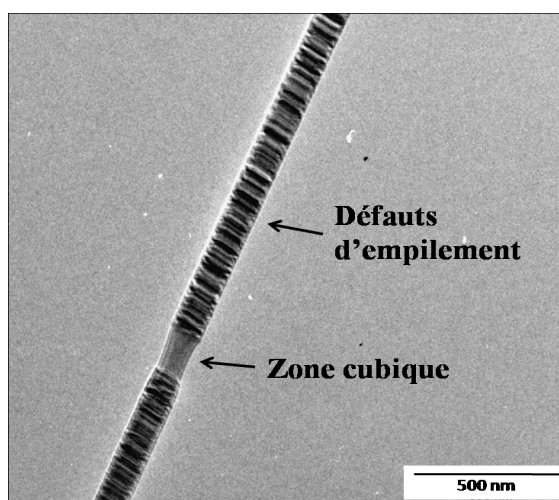


FIG. 3.15: Des images MEB montrant les principaux défauts dans les échantillons rejetés : a) un nanofil fin qui s'est courbé après son introduction dans le vide du MEB, b) Un diamètre relativement gros et inhomogène, c) une nanobranche et d) changement dans la direction de croissance et la présence d'une nanoparticule au bout.



a)



b)

FIG. 3.16: Images TEM qui montrent la présence d'une couche d'oxyde natif de quelques nm (a) et la forte densité des défauts d'empilements (b). La zone claire correspond à SiC cubique et les zones sombres correspondent aux défauts d'empilements.

La caractérisation TEM a affiné notre sélection. La figure 3.17 résume les principaux défauts des échantillons qui n'ont pas pu être identifiés dans le MEB. Ces défauts sont dus soit au collage comme le montre la figure 3.17-a) où il y a deux nanofils collés au bout de la pointe de W, soit à la croissance comme le changement dans la direction de croissance au bout ou tout au long du nanofil (figure 3.17-b et c). Des nanofils amorphes ont aussi pu être identifiés (figure 3.17-d) en TEM.

Après la caractérisation des nanofils dans le MEB puis dans le TEM, parmi les centaines d'échantillons collés, quelques dizaines seulement sont passés dans le système d'émission de

champ.

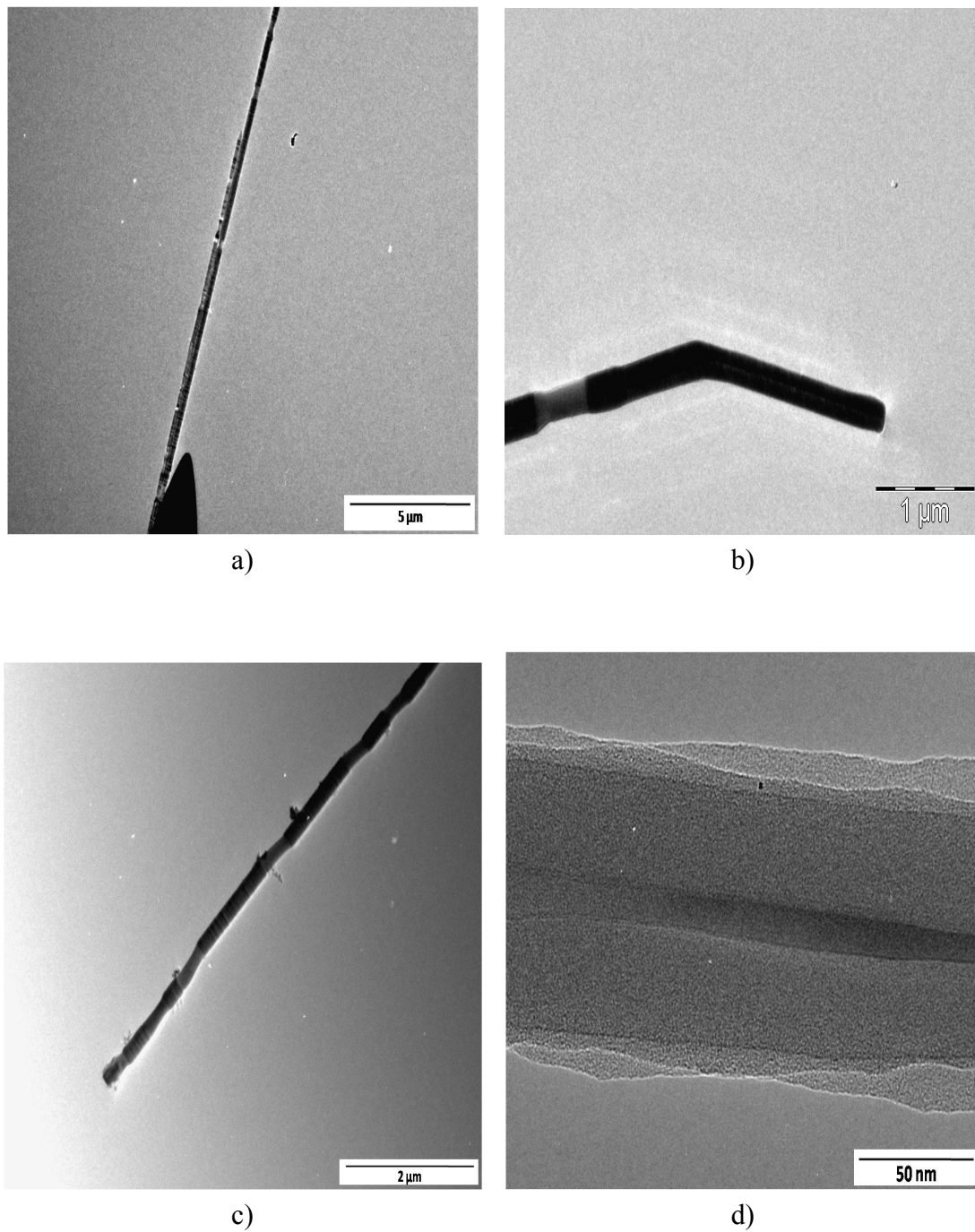


FIG. 3.17: Images TEM représentant les principaux défauts dans les échantillons rejetés : (a) deux nanofils collés à l'extrémité de la pointe de tungstène, (b) un coude au bout du nanofil dû au changement de direction de croissance, (c) une fluctuation dans la direction de croissance tout au long du nanofil et (d) un nanofil amorphe.

### 3.4 Techniques de caractérisation dans le vide

#### 3.4.1 La désorption et l'évaporation de champ

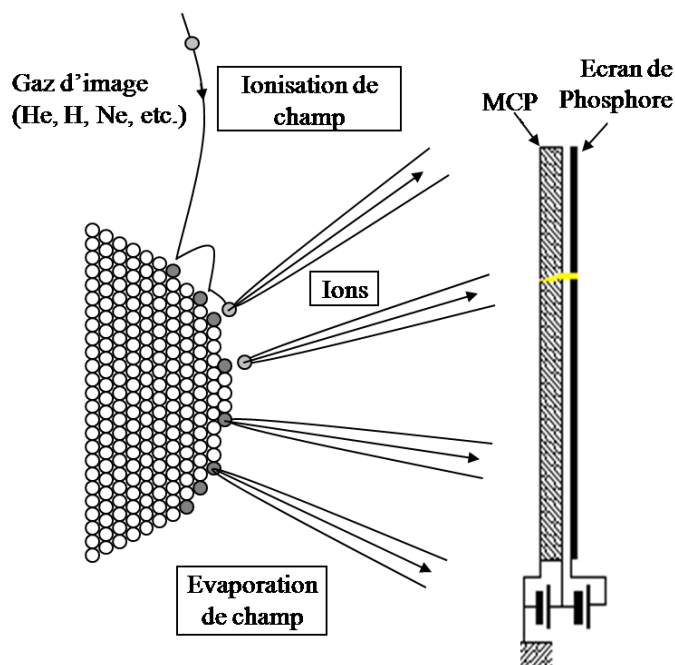


FIG. 3.18: Un schéma représentant le concept de la désorption de champ qui consiste en la création et l'injection des ions de la surface ou du gaz près de la surface d'un matériau dans le cas de la microscopie ionique sous l'effet d'un champ électrique très intense.

Dans les expériences d'émission de champ, spécifiquement pour les semiconducteurs, il est très important de ne pas changer les propriétés initiales de l'échantillon pendant sa préparation et son lavage. Pour cela, éliminer les adsorbats présents à la surface par le chauffage, est une étape critique qui peut changer les propriétés intrinsèques du semiconducteur à cause de la ségrégation. La technique la plus convenable est la désorption de champ. Elle consiste à arracher sous l'effet d'un champ intense positif (quelques kV) les espèces présentes à la surface (figure 3.18). Si les atomes arrachés proviennent du matériau, on parle d'évaporation de champ. Le champ électrique nécessaire pour arracher les atomes de la surface sous forme d'ions est donné par [9] (la pénétration de champ est négligée) :

$$F_e \approx \frac{1}{e^3} (\Lambda + I - \Phi)^2 \quad (3.1)$$

où  $\Lambda$  est l'énergie de sublimation,  $I$  est l'énergie d'ionisation et  $\Phi$  est le travail de sortie. Ce champ est égal typiquement à 10-16 fois le champ électrique nécessaire pour l'émission électronique [9].  $F_e$  est estimé à 140V/nm pour le carbone, ce qui est très élevé, et 40V/nm pour le silicium [10].

L'évaporation de champ est une étape importante et même nécessaire pour notre étude. La

figure 3.19-a) montre un échantillon typique des nanofils SiC étudiés. Cette figure montre que ces nanofils sont cassés (après broyage et ultrason) rudement suivant des plans définis. Pour ce type d'échantillons, l'émission de champ aux bords des nanofils est favorisée (effet de pointe) comme le montre une simulation CPO (Charged Particle Optics) (figure 3.19-b). Ce problème a limité nos mesures vu que l'émission aux bords est hors écran de visualisation et rend presque impossible la mesure des spectres en énergie. Nous avons essayé de réaliser la désorption de champ dans notre système d'émission de champ, dans le but d'obtenir un bout bien arrondi avec une émission homogène (figure 3.19-c). Pour cela, une tension positive est appliquée sur la pointe que l'on augmente graduellement et on teste au fur et à mesure l'émission de champ. Dans la plupart des cas, le nanofil a été complètement arraché sous l'effet du champ électrique avant qu'on ait atteint notre but, vu le champ électrique très élevé nécessaire pour évaporer le silicium et surtout le carbone.

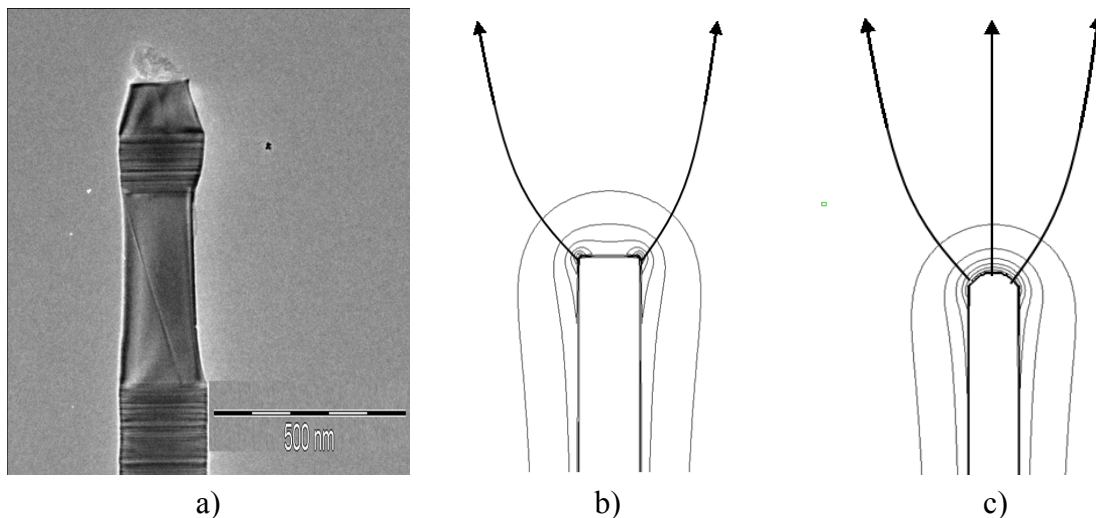


FIG. 3.19: a) Une image TEM qui montre un bout typique d'un nanofil SiC cassé. b) Une simulation CPO montrant l'émission de champ favorisée aux bords d'un nanofil cassé (effet de pointe aux coins) et c) homogène pour un nanofil avec un bout rond.

Pour éviter de perdre les échantillons dans le système après des jours de pompage et d'étuvage et pour visualiser le changement *in situ*, nous avons réussi, vers la fin de cette thèse, à préparer les échantillons avant leur introduction dans le système d'émission de champ. Une canne TEM a été spécialement développée par Pr. P. Poncharal dès son arrivée dans notre équipe (figure 3.20) pour réaliser, entre autres, la désorption de champ dans le TEM.

Dans cette canne, la pointe de W sur laquelle le nanofil est collé, est insérée dans un tube en inox et montée en face d'une boule d'or utilisée comme électrode. Le chauffage de l'échantillon est assuré grâce à un filament en tantale soudé sur le tube puis enroulé sur les deux pattes de l'embase. La température a été préalablement étalonnée dans un système sous vide avec un pyromètre optique.



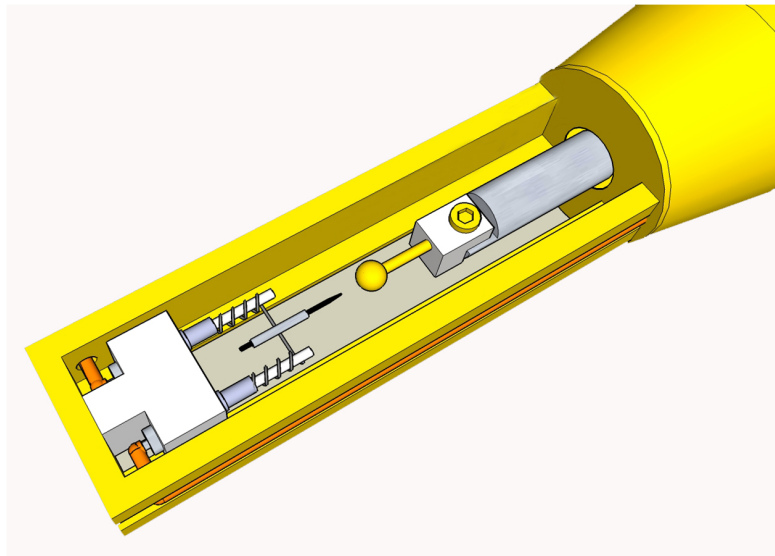


FIG. 3.20: Schéma qui montre la canne TEM développée par P. Poncharal. L'échantillon est monté dans un tube en face d'une électrode-boule en or. Le chauffage est assuré grâce au filament de Tantale soudé sur le tube et enroulé ensuite sur les pattes d'une embase.

Pour réaliser la désorption de champ, le nanofil est rapproché, grâce à un mouvement micrométrique, à quelques  $\mu m$  de l'électrode (figure 3.21-gauche). On monte graduellement la tension positive sur la pointe en chauffant en même temps à  $500^{\circ}C$ . En effet, nous avons conçu que le chauffage est essentiel pour la réussite de la désorption de champ de nos nanofils semiconducteurs pour des valeurs raisonnables de la tension appliquée (1-2kV) sans la destruction des échantillons. Plus la température augmente, plus la résistance du nanofil diminue, ce qui empêche la pénétration de champ à l'intérieur du nanofil.

Cependant, le chauffage du nanofil est très délicat pour deux raisons. La première est simplement technique, puisque la dilatation rapide du support sous chauffage peut causer un contact du nanofil avec l'électrode qui est très près, et ainsi son arrachement. La deuxième est due aux propriétés intrinsèques du nanofil qui peuvent changer sous l'effet de la température comme nous l'avons déjà expliqué. A partir des tests effectués, nous avons abouti à une température de  $500^{\circ}C$  qui s'est montrée une valeur efficace pour la désorption de champ et pas trop élevée pour éviter un changement dans les propriétés du nanofil et la destruction des échantillons par contact. La figure 3.21-droite montre le résultat satisfaisant de la désorption de champ effectuée : (a) une image TEM du nanofil avant la désorption de champ avec un bout carré et (b) une image qui correspond au bout du même nanofil après la désorption de champ qui l'a bien arrondi. Notons que les images TEM ont été réalisées à basse résolution puisque les pièces polaires (de la lentille objectif du TEM) qui sont normalement très proches de l'échantillon (de l'ordre de 4 mm), ont été enlevées à cause de l'épaisseur de l'embase.

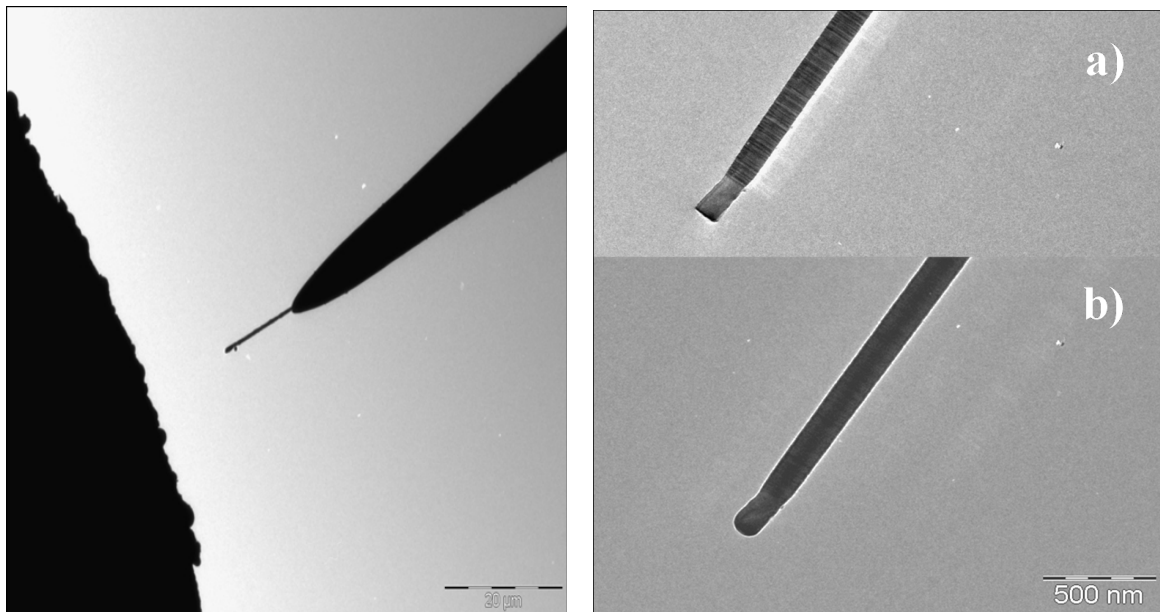


FIG. 3.21: *A gauche : une image TEM qui montre un nanofil SiC en face de l'électrode en Or. A droite, (a) une image TEM qui montre le bout d'un nanofil SiC avant la désorption de champ (carré) et (b) après la désorption de champ (rond).*

La réussite de la désorption de champ que nous avons réalisée dans le TEM est importante non seulement pour arrondir le bout du nanofil mais aussi pour obtenir une longueur bien définie de l'échantillon selon les applications désirées. Nous avons montré que cette méthode opérationnelle et propre (sans aucune contamination) est efficace pour raccourcir la longueur du nanofil si on laisse la tension appliquée pendant quelques minutes selon l'échantillon. L'image 3.22 montre, à titre d'exemple, un raccourcissement de 500nm d'un nanofil SiC après sa désorption pendant une minute sous une tension de 1500V. Le contrôle de la longueur des échantillons est important pour minimiser leur vibration ainsi que pour éviter leur chauffage par effet Joule possible dû au courant émis [11].

Finalement, nous devons signaler que les échantillons «désorbés» étaient moins stables en émission qu'avant leur désorption. Cette instabilité de l'émission peut être due au fait que le champ électrique nécessaire pour arracher les impuretés bien liées à la surface est en général beaucoup plus élevé que le champ électrique nécessaire pour évaporer le matériau de l'émetteur [12]. Ainsi le déplacement d'impuretés peut souvent avoir comme conséquence une brusque explosion de l'émetteur.

### 3.4.2 La microscopie ionique «FIM» (Field Ion Microscopy)

Selon le même principe que pour la désorption de champ, le champ électrique intense à l'extrémité de l'échantillon permet d'ioniser les atomes de gaz (Ar, H, He,...) introduits dans l'enceinte sous une faible pression ( $10^{-4}$  Torr).

Les atomes de gaz ionisés près de la surface du matériau sont alors accélérés jusqu'à un écran

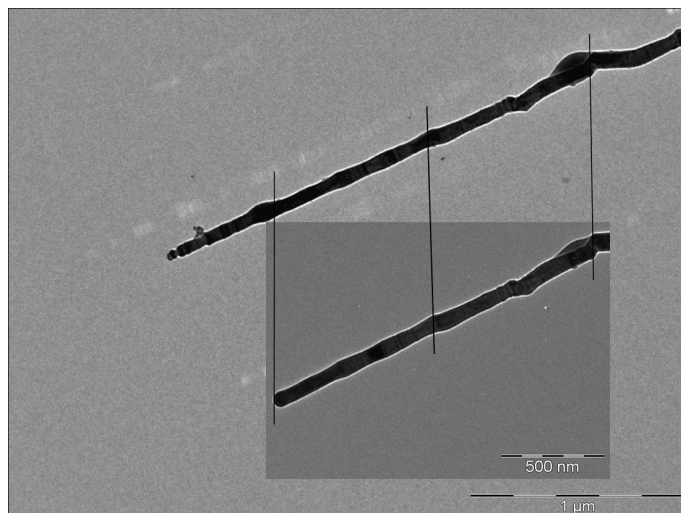


FIG. 3.22: Image TEM qui montre un nanofil SiC avant et après sa désorption. Le nanofil s'est raccourci de 500nm après l'application d'une haute tension (1500V) pendant quelques minutes.

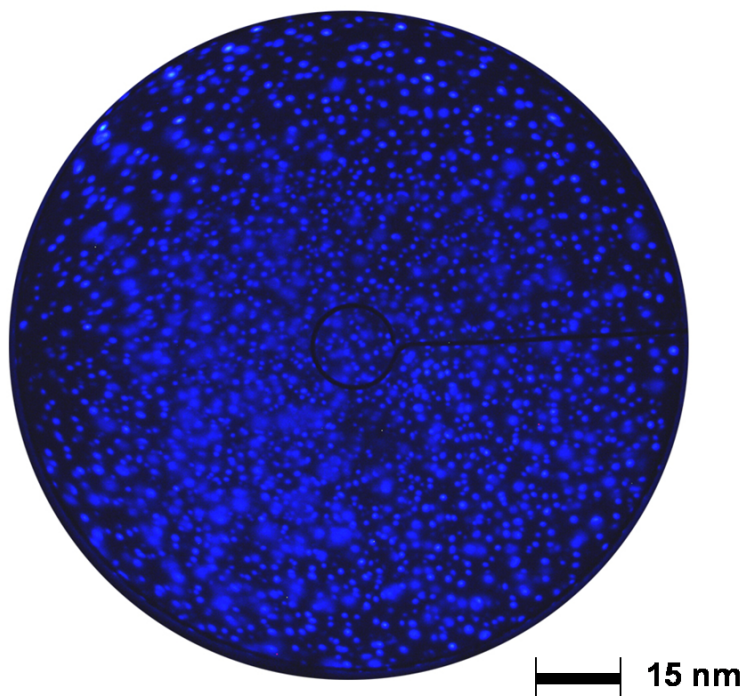


FIG. 3.23: Première image FIM obtenue pour un nanofil SiC et la deuxième pour le matériau SiC. Cette image a été réalisée au laboratoire GPM à Rouen avec le néon à 60K. On note que sur cette figure on n'a pas pu distinguer la cristallinité du SiC.

fluorescent placé en face en tant qu'anode. C'est l'effet d'ionisation par effet de champ. On observe alors sur l'écran une image agrandie des modulations du champ électrique au voisinage de la surface de l'échantillon. Cette image est une projection de la surface de la pointe résolue à l'échelle de l'atome. Les caractéristiques de ce microscope à projection, découvert par Müller en 1951, ne dépendent que de la nature de l'échantillon. Son grandissement est de quelques millions et son pouvoir séparateur est la résolution atomique (2-3Å) [9]. Cependant, de nombreux facteurs interviennent dans la résolution de l'image, comme la température de l'échantillon, le champ électrique, la nature du gaz (son énergie d'ionisation), etc. Les images FIM se réalisent normalement à basse température (4-80K) pour minimiser l'énergie cinétique du gaz dans l'enceinte et augmenter ainsi l'accommodation à la surface de la pointe et la résolution atomique est souvent atteinte (pour les métaux).

La microscopie ionique, utilisée dans un premier temps pour les problèmes liés à la physique de surface et la cristallographie, est devenue rapidement une technique d'investigation qui a permis de mettre en évidence les différents types de défauts au sein du matériau, précisément les métaux, tels que les lacunes, les interstitiels, les dislocations, etc [9].

Pour les semiconducteurs, ce n'est pas le cas malheureusement. L'imagerie ionique à émission de champ est difficile à obtenir puisque le champ nécessaire est souvent plus haut que le champ d'évaporation du matériau de l'émetteur [12]. Seuls les travaux de Melmed [12] ont montré des images FIM de bonne qualité sur Ge, Si, GaAs, et InAs.

De notre côté, nous n'avons pas réussi malheureusement à dévoiler la cristallographie des nanofils SiC par FIM comme le montre la figure 3.23. Cette image a été réalisée au laboratoire GPM (Groupe de Physique des Matériaux) à l'université de Rouen dans le cadre d'une collaboration pour la caractérisation des nanofils SiC par sonde atomique (voir ensuite). La figure 3.23 présente la première image FIM réalisée sur un nanofil SiC mais sans aucune distinction de la structure. Elle a été réalisée avec le néon comme gaz d'imagerie sous une pression de  $10^{-5}$  Torr et une température de 60K, la tension appliquée sur la pointe est de 11kV. Nous suggérons que le résultat de l'image FIM, est dû à la rugosité de la surface. En effet, il est connu que la désorption de champ des covalents, comme le SiC dans notre cas, arrache les atomes sous forme d'agrégats et laisse la surface rugueuse en forme de nanopointes, contrairement aux métaux.

### 3.4.3 Sonde atomique tomographique «TAP» (Tomographic Atome Probe)

En 1967, Müller [9] a eu l'idée d'associer un spectromètre de masse à temps de vol au microscope ionique ce qui a donné naissance à la sonde atomique. Le spectromètre de masse sensible à une particule permet d'identifier la nature chimique des ions évaporés d'une région du matériau préalablement repérée en microscopie ionique permettant ainsi de produire des cartographies 3D de la distribution des espèces chimiques avec une résolution atomique dans un petit volume analysé ( $40 \times 40 \times 100 \text{ nm}^3$ ). Ainsi, dans la limite de résolution on peut détecter la présence des impuretés dans le matériau. Dans ce contexte et dans le but de déterminer la nature d'un dopage éventuel

dans nos nanofils SiC, une collaboration s'est lancée récemment avec le laboratoire GPM à Rouen, précisément avec l'équipe du Pr. P. Pareige. Le GPM a une longue expertise dans ce domaine et a récemment développé une sonde atomique tomographique laser 3D permettant une analyse chimique quantitative des mauvais conducteurs de l'électricité et notamment les semiconducteurs [13]. Dans cette nouvelle version de TAP, appelé «LaWaTAP» (pour Laser assisted Wide-angle Tomographic Atome Probe), l'évaporation des atomes de l'échantillon étudié est contrôlée par des pulses laser femtoseconde. Les impulsions ultra-rapides sont légèrement focalisées sur l'extrémité de la pointe avec une simple lentille. Ce qui permet de limiter considérablement l'augmentation de température de l'échantillon ( $T_{\max} < 200\text{K}$  [14]) et assure ainsi une excellente résolution en masse et en surface de l'échantillon.

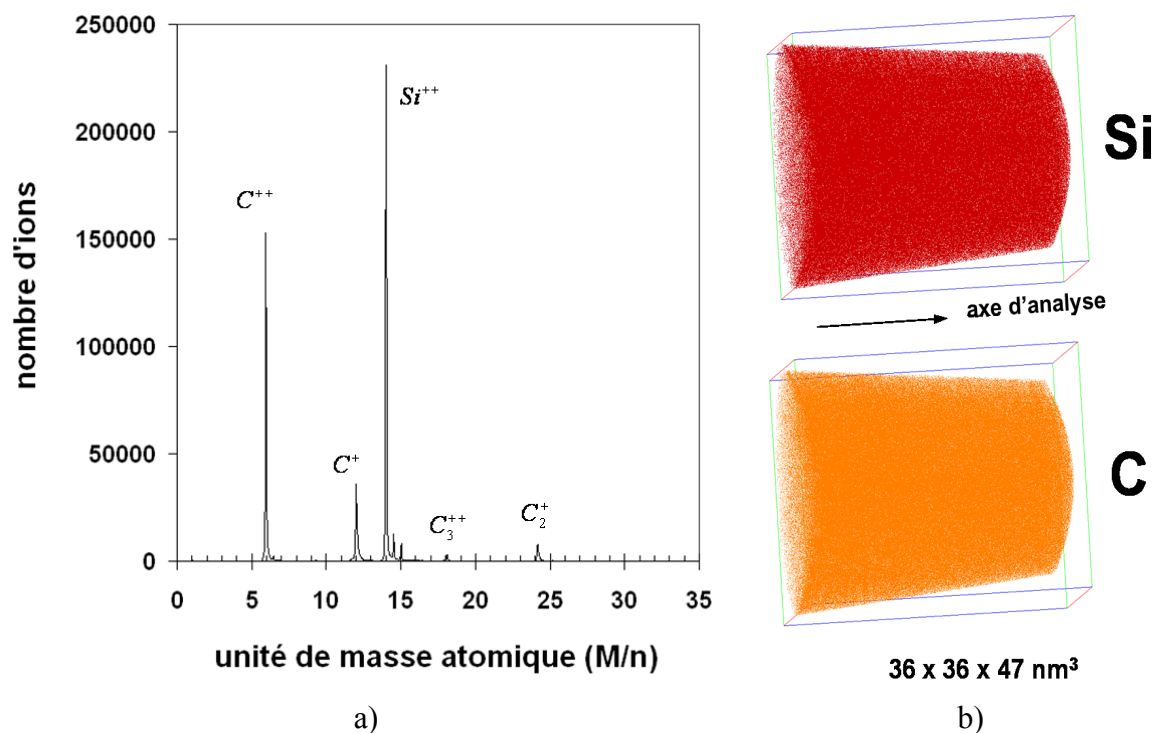


FIG. 3.24: (a) Spectre réalisé par Mr. E. Caddel sur un nanofil individuel SiC et b) la reconstruction 3D, produite par la sonde atomique tomographique assistée par impulsions laser femtoseconde et qui montre la constitution de ces nanofils en Si et C et l'absence des impuretés dans la limite de détection de l'instrument ( $10^{18}$  atomes/cm<sup>3</sup>).

La caractérisation des nanofils individuels SiC par «LaWaTAP» a été réalisée par Mr. E. Cadel. Les meilleurs spectres sont obtenus à 80K, avec un laser de 300 nm de longueur d'onde. La figure 3.24 montre les spectres obtenus sur un nanofil de 400nm de diamètre et de 75 $\mu\text{m}$  de longueur sur un volume de ( $36 \times 36 \times 47\text{nm}^3$ ). Comme nous pouvons le constater sur les spectres ainsi que sur la reconstruction 3D produite sur ce volume, aucune impureté n'a pu être détectée. En effet, la limite de détection de cet instrument étant de 0.16% par unité de masse atomique (l'équivalent

de  $10^{18}/\text{cm}^3$ ), aucun dopage ou impuretés ne peut être détecté au-dessous de cette limite. Nous signalons que ces mesures sont encore en cours et la réalisation de cette mesure sur un volume plus important peut fournir des nouveaux renseignements.

#### 3.4.4 *Cathodoluminescence*

La cathodoluminescence (CL) est l'un des processus qui résulte de l'interaction électron-matière. Sous l'effet du bombardement d'un faisceau d'électrons d'énergie importante (quelques keV), des paires électrons-trous sont excitées dans le matériau. Une radiation lumineuse, dans le visible et le proche visible, est ensuite émise consécutive à la recombinaison des paires excitées. La CL est donc un phénomène de luminescence dont l'information spectroscopique obtenue est similaire aux autres techniques de luminescence telles que la photoluminescence (PL excitation par des photons) et l'électroluminescence (excitation par un champ électrique), avec quelques différences associées, la plupart du temps, au volume d'excitation et le taux de génération qui est plus important en CL. Un autre avantage du CL est sa capacité d'exciter avec une large gamme d'énergie conduisant à l'émission de lumière par tous les mécanismes présents dans le matériau, alors que l'émission de la PL, par exemple, dépend de l'énergie d'excitation qui est sélective et privilégiée par le choix de la longueur d'onde. En plus de la haute résolution spatiale, une caractéristique importante de la CL, est la capacité d'obtenir une information résolue en profondeur en variant l'énergie du faisceau d'électrons.

Associée à la microscopie électronique à balayage, la CL peut donner accès à de nombreuses informations sur la structure électronique du matériau et sur un éventuel dopage ou sur la présence d'impuretés. Au regard des progrès techniques accomplis ces dernières années en MEB, la CL pour une spectroscopie d'objets nanométriques individuels, a commencé récemment à prendre sa place comme une technique de caractérisation importante non destructive pour les objets unidimensionnels. Dans ce contexte et dans le but d'obtenir des informations intéressantes et complémentaires à notre étude en émission de champ sur les nanofils SiC individuels, une autre collaboration s'est lancée avec le «Laboratoire de Microscopies et d'Etude de Nanostructures» (LMEN) à l'université de Reims, précisément avec Dr. M. Molinari. Notre but principal de cette caractérisation est de déterminer le type d'un dopage éventuel que l'on n'a pas réussi à détecter avec la sonde atomique. Cette information, comme nous le verrons, est importante pour confirmer ou infirmer notre analyse du mécanisme d'émission de champ de ces nanofils qui s'est révélé compliqué et qui peut, normalement, déterminer le type de dopage inconnu.

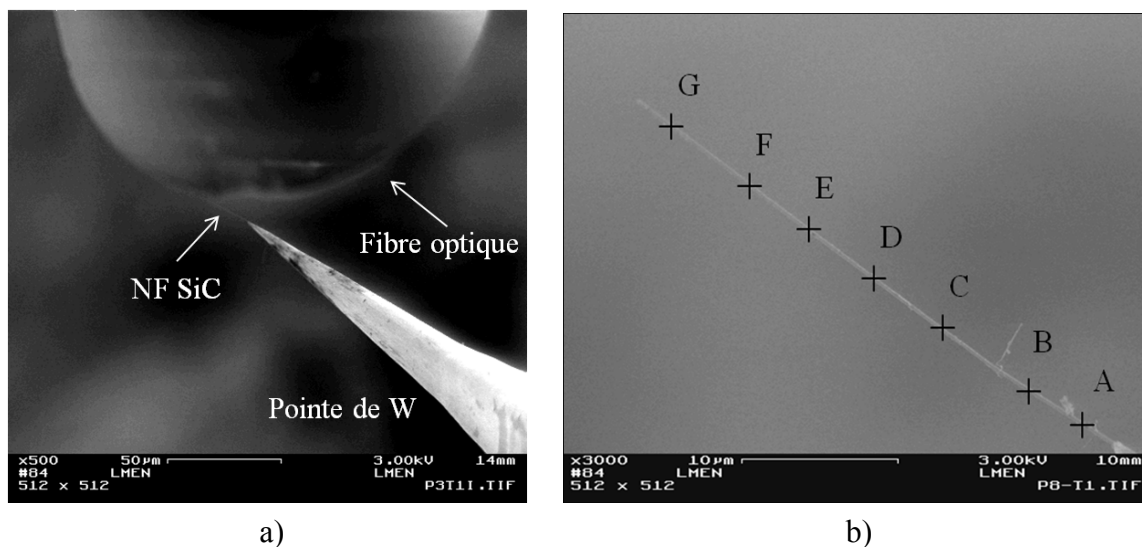


FIG. 3.25: Images MEB (a) de la fibre optique à quelques microns d'un nanofil SiC collé au bout d'une pointe de tungstène et (b) Zoom sur le nanofil mesuré avec différentes localisations du faisceau électronique repérées sur l'image de A à G.

Dans une expérience de CL standard, l'échantillon est placé dans un MEB. Une fibre optique est placée au-dessus de la pointe de W où est collé le nanofil, à quelques  $\mu\text{m}$  comme le montre la figure 3.25-a). Cette fibre optique collecte les photons émis et les transporte à l'extérieur vers un filtre interférentiel. Le premier niveau d'amplification du signal optique est assuré par un photomultiplicateur permettant de travailler dans la gamme de 300-700nm. Sa sortie est reliée ensuite à un amplificateur permettant une amplification du courant-tension de  $10^4$ – $10^{10}$  V/A. Cette amplification est nécessaire avant l'entrée sur la carte d'acquisition de l'ordinateur où les spectres sont enregistrés.

Plusieurs analyses ont été effectuées en différents points du nanofil pour plusieurs échantillons (8 échantillons). La figure 3.25-b) montre un des nanofils mesurés (200nm de diamètre et  $25\mu\text{m}$  de longueur) avec différentes localisations du faisceau électronique focalisé en spot fixe et repérées sur l'image de A à G. Les spectres sont réalisés à 3kV et ont donné divers pics en différents points du nanofil, comme le montre la figure 3.26. Ceci n'est pas très étonnant, vu la présence des fautes d'empilement tout au long des nanofils qui sont dues à l'inclusion de différents polytypes comme nous l'avons déjà expliqué. Cependant, deux principaux pics apparaissent, avec un décalage important entre les différents points. L'un centré à 650nm (1.9eV) qui peut être attribué au polytype cubique, l'autre centré à 450nm (2.75eV) qui peut être attribué aux polytypes hexagonaux (4H ou 6H). Bien que les informations qu'on puisse obtenir à partir de ces pics ne sont pas très claires et que nous ne sommes pas spécialisés en CL, nous allons essayer dans la suite d'expliquer l'origine de ces pics.

En première analyse, les pics obtenus peuvent être attribués aux recombinaisons de type

donneur-accepteur aluminium-azote (Al-N) dans les trois polytypes de SiC massif : SiC-3C, SiC-6H et SiC-4H.

- Le pic centré à **1.9eV** qui apparaît avec un léger décalage entre les différents spectres peut correspondre à la recombinaison Al-N dans le SiC cubique (1.99-2.05 eV [16]).

- Le pic centré à **2.67eV** qui apparaît dans les spectres aux points D et E de l'image 3.25-b), peut correspondre à la recombinaison Al-N dans le SiC-6H (2.65-2.67 eV [17]).

- Le pic centré à **2.9eV** qui apparaît dans les spectres aux points C et F de l'image 3.25-b), peut correspondre à la même recombinaison dans le SiC-4H (2.88-2.9 eV [18]).

Pour ces nanofils SiC de dopage inconnu, on peut attendre qu'un dopage accidentel est survenu pendant la synthèse avec l'azote N (type n) ou l'aluminium Al (type p). Un dopage p par incorporation d'Al est possible puisque la synthèse a été effectuée dans une nacelle d'alumine placée dans un tube d'alumine [15]. D'autre part, il est bien connu que l'azote s'incorpore facilement à l'intérieur du cristal SiC pendant la croissance si le gaz et le four de croissance ne sont pas de pureté absolue ce qui est le cas [15]. Donc la présence des deux dopants N et Al n'est pas exclue et la recombinaison correspondante est possible. Cependant, même si on peut confirmer la présence de l'aluminium et de l'azote, on ne peut malheureusement pas déterminer le type de dopage à partir des spectres obtenus.

En revanche, vu la densité des défauts et la complexité de la structure de ces nanofils, les mêmes pics peuvent être attribués aux défauts présents dans le nanofil. Notamment, le pic centré à 1.9 eV a été déjà observé en CL et/ou en PL pour les substrats SiC 4H et 6H [19], [21]. Dans SiC-4H [20], il a été attribué à la recombinaison des porteurs dans les centres de dislocation entre les différents polytypes, présents aussi dans nos nanofils. L'origine du pic apparu en PL dans SiC-6H a été attribué aux défauts de surface résultant de la réaction de HF à la surface de SiC, ce qui peut aussi être possible dans notre cas vu que ces nanofils ont été traités avec HF pour enlever la couche d'oxyde. Une autre hypothèse de l'origine de ce pic dans les spectres de CL et PL pour les deux types hexagonaux [19], est la présence d'une couche d'oxyde à la surface dont l'enlèvement n'est pas complètement achevé. Associé au pic centré à 2.75 eV comme dans le spectre G dans notre cas, les deux pics ont été observés dans une étude des défauts à l'interface Si-SiO<sub>2</sub> [22].

En conclusion, la CL de ces nanofils SiC paraît très compliquée mais intéressante. Une confirmation d'un dopage éventuel n'est pas possible pour le moment et des études supplémentaires sont en cours. La localisation des défauts et du type de polytype en TEM en même temps que la mesure en CL est importante pour déterminer l'origine des pics mesurés et savoir s'ils sont dus aux défauts ou non. Dans ce contexte, la réalisation de CL dans le TEM est envisagée dans notre équipe, ce qui est possible en ajoutant une fibre optique à la canne déjà développée (figure 3.20).



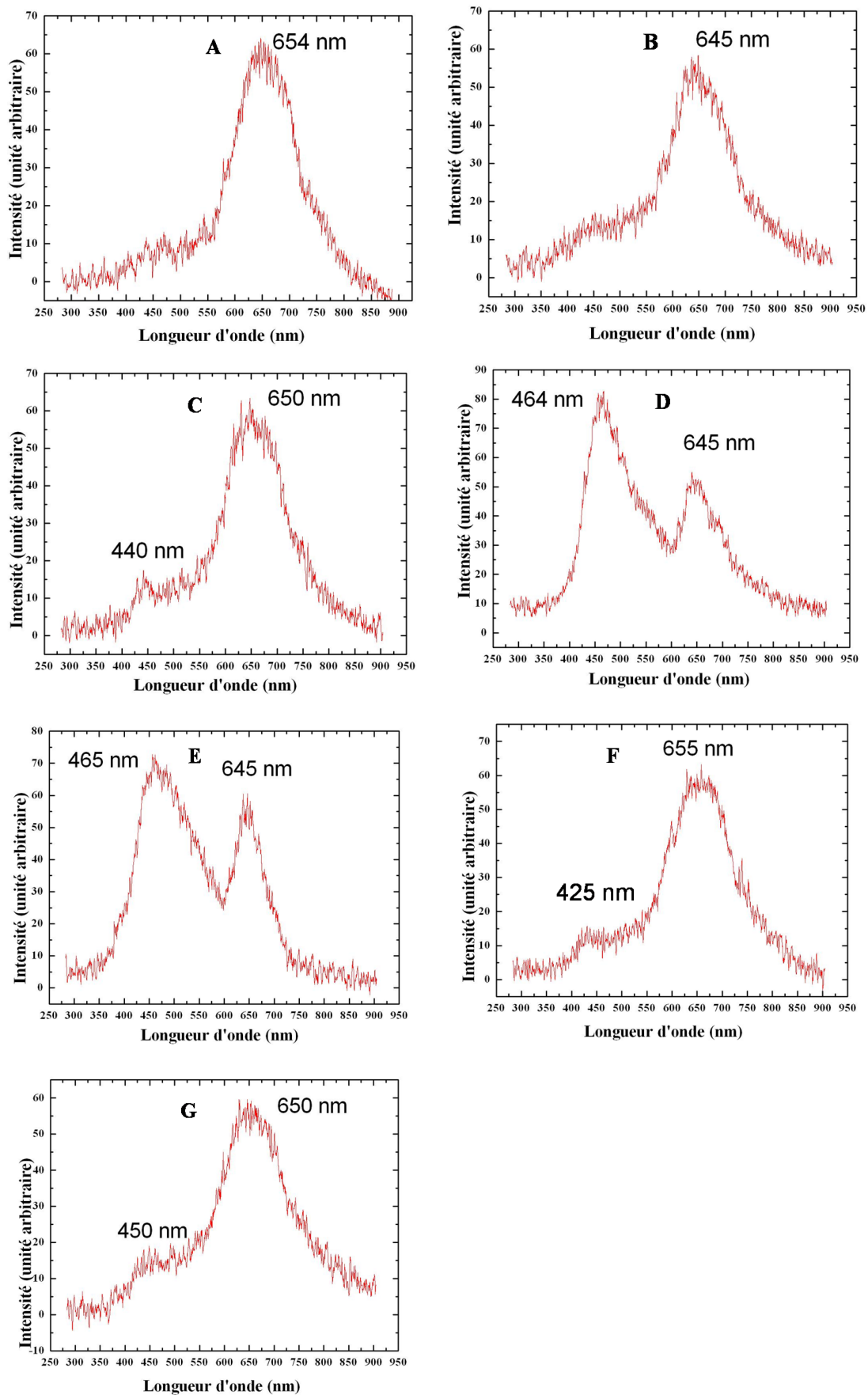


FIG. 3.26: Divers spectres en différents points du nanofil SiC repérés sur l'image 3.25-b. Ils présentent deux pics centrés à 1.9eV et 2.75eV avec un important décalage entre les différents points.

### 3.5 Système d'émission de champ

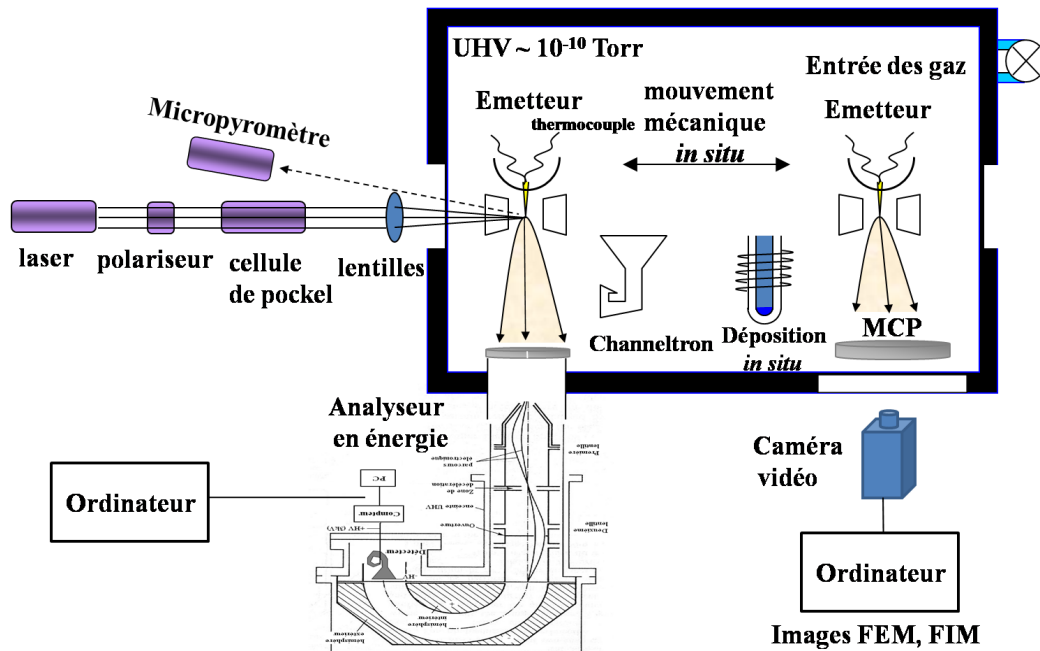


FIG. 3.27: Principe du dispositif expérimental utilisé pour les mesures des distributions en énergie, l'obtention des patterns d'émission et les traitements *in situ* effectués ainsi que les mesures optiques.

Pour étudier l'émission de champ des nanofils SiC, nous avons utilisé un système bien équipé qui nous permet d'évaluer les propriétés d'émission (caractéristique courant-tension-température, stabilité d'émission), d'étudier les spectres en énergie et d'effectuer des mesures à très bas courants. La figure 3.27 donne une représentation schématique de cette installation. Une installation optique a été ajoutée dans le but d'étudier les propriétés optiques en émission de champ. Le dispositif expérimental est détaillé dans les paragraphes suivants.

#### 3.5.1 Présentation générale de l'installation

**L'embase** Après la sélection de l'échantillon, la pointe de tungstène sur laquelle le nanofil est collé, est montée dans un tube de nickel de 1mm de diamètre, soudé entre 2 boucles de tantale. En imposant le passage d'un courant important (quelques Ampères), ces deux boucles de tantale (point de fusion  $3017^{\circ}\text{C}$ ) assurent le chauffage de notre échantillon par effet Joule. Pour les différentes étapes de notre étude, il est important de pouvoir fixer la température de l'échantillon étudié en vue de recuit ou de refroidissement, de traitements *in situ* (désorption, oxydation, ...) ou d'une étude de l'émission en fonction de la température qui est très importante et essentielle pour ces nanofils semiconducteurs comme nous le verrons. Pour un chauffage au-dessus de  $750^{\circ}\text{C}$ , la température est mesurée à l'aide d'un pyromètre optique à travers un hublot. Pour pouvoir mesurer la température au-dessous de cette valeur en même temps que les mesures et les traitements

effectués, nous avons soudé un thermocouple (Chromel-Alumel type K) au bout du tube de nickel près de la pointe de W. La figure 3.28 nous montre une photo de l'embase utilisée au cours de cette étude. Sur la même figure, les zooms illustrent le thermocouple soudé (photo milieu) ainsi que le nanofil au bout de la pointe de W (photo à droite).

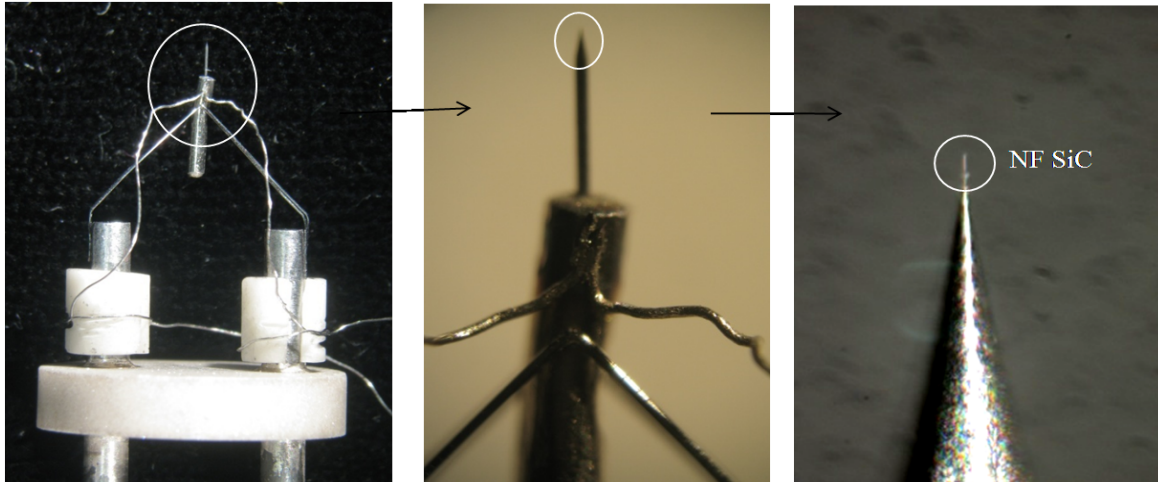


FIG. 3.28: Photos de l'embase utilisée au cours de l'étude des nanofils SiC en émission de champ, elle contient : deux boucles en tantale pour assurer le chauffage et un thermocouple type K pour mesurer la température (Zoom photo du milieu). La photo à droite est un zoom sur la pointe de W où on peut voir le nanofil à l'extrémité.

**La tête** L'embase est ensuite insérée dans une tête (figure 3.29) qui supporte quatre déflecteurs surmontés des deux filaments circulaires en tungstène situés à quelques millimètres du bout de la pointe. La tension qu'on applique sur les déflecteurs est soit continue, pour jouer sur la direction des électrons émis, soit alternative, pour induire la vibration du nanofil et trouver sa fréquence de résonance. D'autre part, le passage du courant dans le filament circulaire de W peut créer une émission thermoïonique. Les électrons thermiques émis jouent un rôle essentiel pour bombarder l'échantillon. Dans le bombardement électronique, ces électrons sont attirés vers l'échantillon où une tension positive est appliquée. Dans le bombardement ionique, ces électrons servent à ioniser les atomes de gaz qui sont ensuite attirés vers l'échantillon. Un dépôt *in situ* d'or peut être assuré grâce au chauffage du deuxième filament circulaire en W où des petits filaments en or sont enroulés.

La tête décrite ci-dessus est ensuite introduite dans notre système à émission de champ qui offre un grand éventail de possibilités de mesures. Elle permet notamment la mesure des spectres en énergie, l'obtention des diagrammes d'émission de champ électronique (FEM en anglais pour Field Emission Microscopy) et ionique (FIM en anglais pour Field Ionic Microscopy) et le travail à la température de l'azote liquide. On peut faire pivoter mécaniquement cette tête pour la positionner face à trois types de détecteurs. Le premier est constitué d'un MCP (Micro Channel Plate), le deuxième est un channeltron qui permet de mesurer des courants extrêmement faibles. Enfin, le troisième est un analyseur d'énergie hémisphérique.

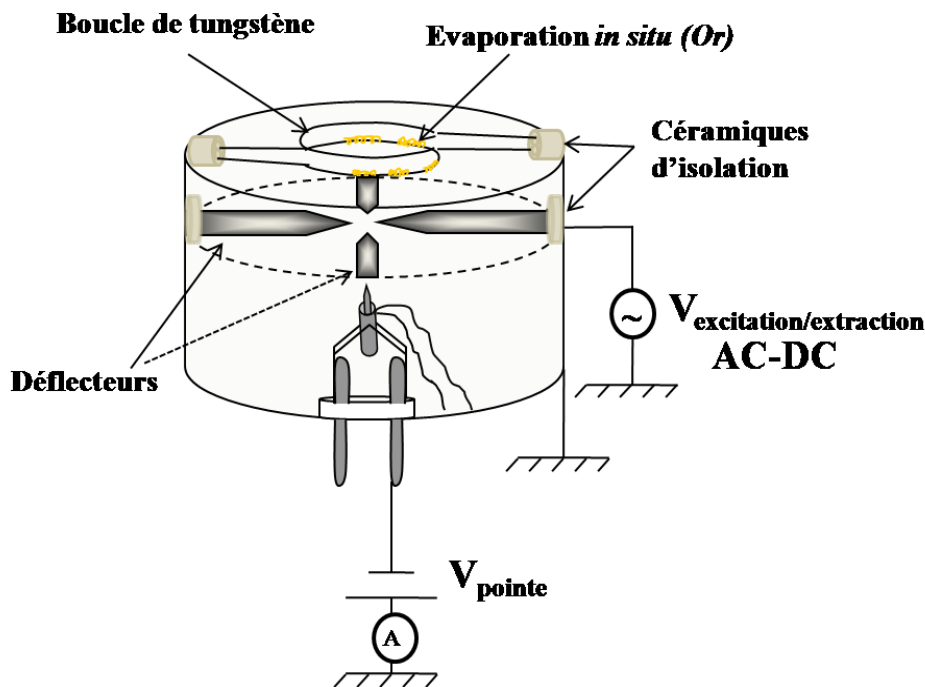


FIG. 3.29: Représentation schématique de la tête utilisée pour l'étude de notre échantillon : elle contient une embase, des déflecteurs et deux filaments circulaires en W pour les traitements *in situ*.

**MCP** Dans les plaques de microcanaux, l'impact d'un électron génère une cascade d'électrons sur les murs des canaux constitués d'une couche hautement résistive (ex. plomb/verre). Ces derniers sont accélérés par un champ électrique qui peut être contrôlé par la tension appliquée aux plaques (figure 3.30). Les canaux sont à angles pour favoriser les chocs des électrons secondaires. Les électrons sont recueillis sur un écran de phosphore ce qui donne lieu à l'apparition des spots lumineux produisant une image fortement agrandie ( $10^5 - 10^6$ ) de la zone d'émission (FEM). Cette image, qu'on va appeler «pattern d'émission», peut être observée et enregistrée à l'aide d'une caméra numérique branchée sur un ordinateur (figure 3.27). Grâce à un collecteur placé sur la face arrière du MCP, on peut aussi mesurer des courants relativement faibles (dixième de pA).

**Multiplicateur channeltron** Comme nous l'avons vu dans le deuxième chapitre, dans certaines conditions la caractéristique courant-tension présente plusieurs pentes appartenant à des régimes d'émission différents. Il est souvent difficile de révéler les trois régimes et ainsi de localiser la pente mesurée sur la courbe prévue par la théorie, comme nous le verrons. Selon l'état de conduction du nanofil, la région I peut correspondre à un courant d'émission très faible ( $< 10^{-13}$  A) qu'on ne peut pas mesurer avec notre multimètre. Dans ce but, nous avons installé dans notre système un «channeltron» qui nous a permis de mesurer des courants très faibles ( $10^{-21}$  A) et ainsi de distinguer expérimentalement les différentes régions d'émission que nous présenterons dans le quatrième chapitre.

Le principe du channeltron est très semblable à celui du MCP où un tube de verre est enroulé

en spirale pour favoriser les chocs des électrons secondaires. Le principe de fonctionnement de MCP et de channeltron est représenté sur la figure 3.30.

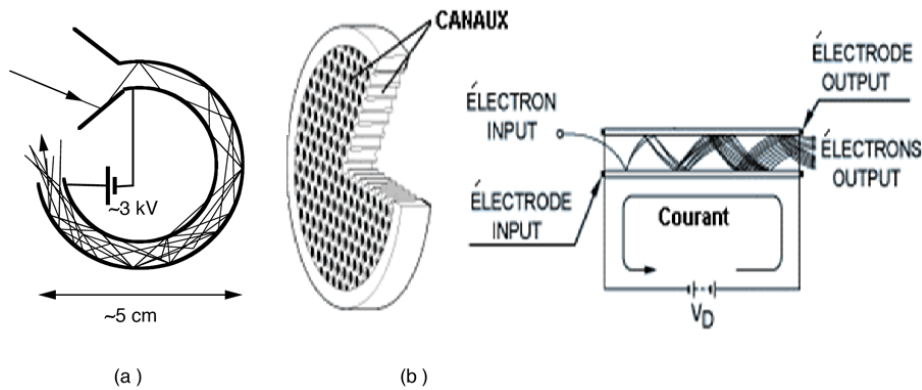


FIG. 3.30: Une représentation schématique du fonctionnement d'un channeltron (a) et d'un MCP (b). Une cascade d'électrons secondaires est créée suite à l'impact d'un électron.

**Analyseur d'énergie** La mesure des distributions en énergie des électrons émis est d'un grand intérêt pour comprendre le mécanisme d'émission de champ surtout pour les semiconducteurs comme nous le détaillerons dans le prochain chapitre. Notre analyseur d'énergie est de type hémisphérique. Ce type d'analyseur est composé de trois parties : un système de lentilles électrostatiques et de diaphragmes, un filtre d'énergie constitué de deux hémisphères concentriques de rayons  $R_1$  et  $R_2$  et un détecteur d'électrons constitué d'un channeltron. A l'entrée de l'analyseur se trouve un écran de phosphore percé au centre d'un trou sonde servant d'entrée. La taille du trou étant faible et sa distance à l'émetteur étant grande, on peut obtenir des spectres provenant d'une zone nanométrique de l'émetteur avec une résolution énergétique de 40 meV. La combinaison du déplacement mécanique et de l'alignement électrostatique avec les défecteurs, permet un bon alignement du faisceau d'électrons avec l'analyseur. Les électrons sont ensuite attirés par la première lentille électrostatique soumise à un potentiel retardataire qui ralentit les électrons jusqu'à une énergie fixe choisie, l'énergie de passage (pass energy). Cette énergie détermine la résolution du spectre, plus elle est petite, plus la résolution est élevée, mais moins le signal est important car il y a de moins en moins d'électrons qui arrivent jusqu'au détecteur. La deuxième lentille permet de focaliser le faisceau d'électrons vers l'entrée des hémisphères. Une différence de potentiel  $\Delta V$  est appliquée entre les deux hémisphères de manière à ce que l'hémisphère extérieur soit à un potentiel négatif et l'hémisphère intérieur à un potentiel positif par rapport au potentiel de la ligne centrale, qui se trouve à une distance  $R_0 = (R_1 + R_2)/2$ . En variant la différence de potentiel appliquée entre les deux hémisphères, on peut déterminer l'énergie des électrons. Le nombre d'électrons est ainsi compté en fonction de leur énergie grâce au channeltron soumis à une tension d'alimentation de 3kV. La figure 3.31 montre le schéma et le principe de fonctionnement de l'analyseur d'énergie hémisphérique.

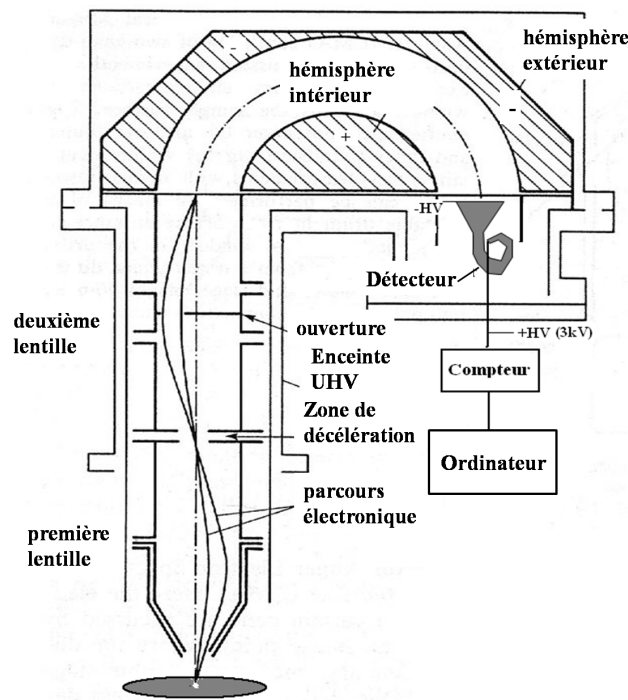


FIG. 3.31: Schéma et principe de fonctionnement d'un analyseur d'énergie hémisphérique.

**Autres caractéristiques** Un autre avantage de notre système est qu'il est muni d'un système d'entrée de gaz (Ar, O<sub>2</sub>, ...) qui permet l'introduction de gaz à une pression contrôlée. L'introduction des gaz dans le système est indispensable pour la microscopie ionique à émission de champ FIM mais surtout, dans notre cas, pour les traitements de surface du nanofil tels que le bombardement ionique, l'oxydation... Nous verrons que ces traitements sont essentiels pour notre étude et jouent un rôle important dans la modification du mécanisme d'émission de champ des nanofils.

Plusieurs hublots permettent d'observer l'échantillon pendant l'émission de champ pour des mesures pyrométriques ainsi que pour l'entrée et la focalisation du faisceau du laser.

**Installation optique** La mesure de l'effet de la lumière sur l'émission de champ de nos nanofils semiconducteurs à large bande interdite est aussi importante que l'effet de la température. A cet égard, nous avons installé un banc optique pour l'étude des propriétés optiques en émission de champ. Dans un premier temps, nous avons utilisé une diode laser vert de 532 nm de longueur d'onde et de 6mW de puissance. Puis dans un deuxième temps, un nouveau laser ionique à Ar a été installé. Ses principales caractéristiques sont les suivantes :

- Longueur d'onde : 8 raies allant du vert au bleu (violet) : entre 516-476nm
- Puissance de 0 à ~300 mW (selon les raies)
- Stabilité en puissance :  $\pm 1\%$
- Diamètre faisceau : 1.8 mm  $\pm 10\%$
- Divergence faisceau : 0.7 mrad  $\pm 10\%$
- Polarisation :  $\geq 100 : 1$  vertical

- Refroidissement à l'eau
- Mode de fonctionnement : continu ou modulé (TTL) grâce à un modulateur électro-optique à effet Pockels : DC-20MHz

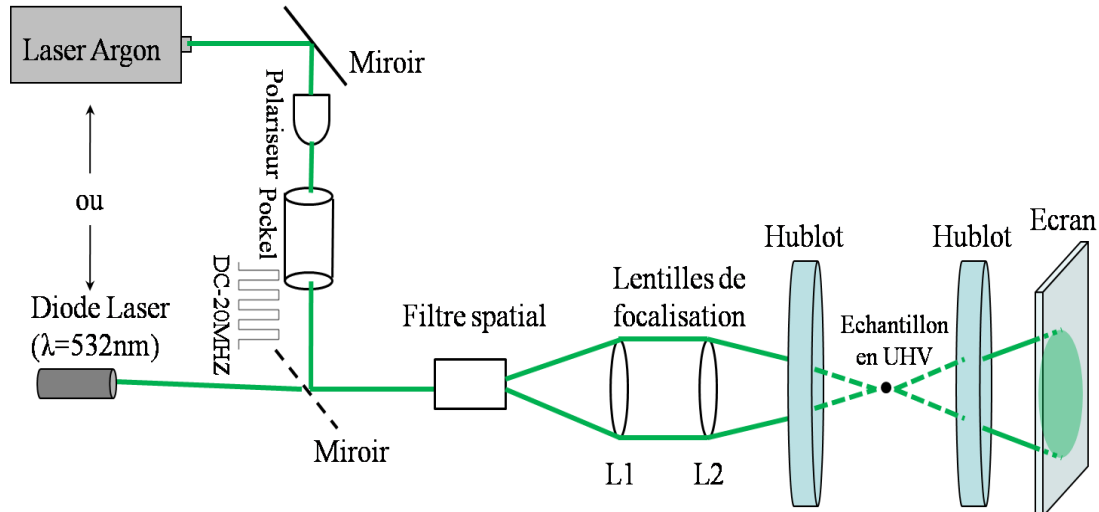


FIG. 3.32: Schéma du banc optique utilisé pour nos mesures. Il comprend un laser, un polariseur, un modulateur électro-optique, 2 miroirs, un filtre spatial et deux lentilles.

Le banc optique qui rassemble les éléments optiques utilisés pendant nos mesures est schématisé sur la figure 3.32. Il contient en plus des deux lasers, un polariseur, un modulateur électro-optique à effet Pockels : DC-20MHz, 2 miroirs, un filtre spatial et deux lentilles de focalisation. Le faisceau du laser est focalisé sur l'échantillon dans le vide à travers un hublot. La méthode de focalisation utilisée sera présentée dans le dernier chapitre.

### 3.5.2 Installation de vide

Les études fondamentales en émission de champ nécessitent un bon contrôle UHV (dans la gamme de  $10^{-10}$ - $10^{-11}$  Torr ou  $1.3 \times 10^{-8}$  –  $10^{-7}$  Pa) pour créer et conserver des surfaces propres pendant un temps suffisamment long. De plus, il est également nécessaire de contrôler la nature du vide, c'est à dire la composition chimique ou la nature du gaz, tant pour des traitements spécifiques (bombardement ionique, oxydation, ...) que pour les études FIM.

Le pompage de notre installation s'effectue en plusieurs étapes. Dans un premier temps, le vide est réalisé par deux pompes "turbo" montées en série. La première est doublée d'une pompe à palettes et la deuxième beaucoup plus puissante, permet de descendre rapidement jusqu'à un vide dans la gamme de  $10^{-7}$  Torr. Lorsqu'on atteint cette gamme de vide, on démarre l'étuvage du système. L'étuvage est réalisé en entourant le système de cordons chauffants pour atteindre  $100$ - $150^\circ\text{C}$  pendant 12 à 24 heures. Pour améliorer le vide, nous utilisons aussi un filament de Titane. Après l'étuvage, on démarre une pompe ionique qui nous permet de descendre jusqu'à des vides de  $2 \times 10^{-10}$  Torr.

### 3.5.3 Appareils de mesure

- Une électromètre Keithley 6517A qui permet d'appliquer la tension  $V$  ( $V_{max}$  550 V) sur la pointe et de mesurer le courant d'émission  $I$  (niveau de bruit inférieur à 1pA)
- Pour la haute tension, un générateur de tension Stanford PS350 (5000V).
- Un multimètre keithley 199 pour mesurer la variation de tension du thermocouple.
- Pour modifier la température de notre pointe, un courant est débité par une alimentation à batterie utilisée notamment pour son courant de bruit très faible (quelques pA).
- Un générateur de fréquence Agilent (10V-20MHz).

Nos instruments sont pilotés par un ordinateur grâce au logiciel LabVIEW (National Instruments).

## 3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthodologie de préparation des échantillons et leur caractérisation dès la synthèse jusqu'au système d'émission de champ. Après la synthèse par un procédé simple et reproductible, les nanofils ont été localisés individuellement sur des pointes de tungstène. La caractérisation par microscopie électronique a été effectuée pour les différentes étapes de préparation et a permis de sélectionner les échantillons adaptés à l'émission de champ. La géométrie des échantillons que nous avons choisie, nous a permis aussi d'aborder la caractérisation d'un nanofil individuel par sonde atomique et par cathodoluminescence. Finalement, nous avons détaillé le système d'émission de champ utilisé avec tous ses avantages qui nous a permis de réaliser une étude approfondie sur les nanofils SiC individuels.



## Références du chapitre 3

- [1] M. Bechelany, Thèse, Université Claude Bernard Lyon 1 (2006).
- [2] M. Bechelany, D. Cornu, P. Miele, patent n° WO 2006/067308 (06/29/2008)
- [3] J. A. Powel et al., Appl. Phys. Lett. **59**, 183-185, (1991).
- [4] P. Vincent, S. Perisanu, A. Ayari, M. Choueib et al Phys. Rev. B **76**, 085435 (2007).
- [5] A. Ayari, P. Vincent, S. Perisanu, M. Choueib et al. Nano Letters **7**, 2252 (2007).
- [6] S. Perisanu, V. Gouttenoire, P. Vincent, A. Ayari et al, Phys. Rev. B **77**, 165434 (2008).
- [7] N. De Jonge, Y. Lamy, K. Schoots, T. H. Oosterkamp, Nature **420**, 393-395, (2002).
- [8] E.C. Heeres et al., Nano Lett. **7**, 536-540, (2007).
- [9] E. W. Müller, T. T. Tsong, Field Ion Microscopy, principles and applications, Elsevier publishing, New York (1969).
- [10] E. W. Müller, IV Intern. Kongress f. Elek., **1**, 820, (1960).
- [11] S.T. Purcell, P. Vincent, C. Journet, Binh Vu Thien , Phys. Rev. Lett. **88**,105502 (2002).
- [12] G.N. Fursey, Field Emission in Vacuum Microelectronics, Kluwer Academic/Plenum publishers (2005).
- [13] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette, B. Deconihout, Rev. Sci. Instr. **77**, 043705 (2006).
- [14] F. Vurpillot, B. Gault, A. Vella, A. Menand, B. Deconihout, App. Phys. Lett. **88**, 094105, (2006).
- [15] D.J. Larkin Phys. Status Solidi B **202**, 305-320, (1997).
- [16] J. A. Freitas, P.B. Klein, S.G. Bishop, Materials Science and Engineering **B11**, 21, (1992).
- [17] Thèse de E. Neyret, Université Montpellier II (2000).
- [18] G.L. Harris, Properties of Silicon Carbide, INSPEC, London, UK (1995).
- [19] Thèse de S. Tumakha, Université de Ohio (2006).
- [20] L. Ottaviani, P. Hidalgo, H. Idrissi, M. Lancin, et al. J. Phys. Cond. Matter **16**, 5107 (2004).

[21] A. O. Konstantinov, A. Henry, C. I. Harris, E. Janze'n, *Appl. Phys. Lett.* **66**, (1995).

[22] J. Schäfer, A.P. Young, L.J. Brillson et al., *Appl. Phys. Lett.* **73**, 791, (1998).

## *Emission de champ des nanofils SiC*

### **4.1 Introduction**

Récemment, avec le développement des techniques de croissance des nanofils semiconducteurs et leurs caractérisations, plusieurs travaux cherchaient à prouver la potentialité de ces nanostructures comme source d'électrons. Ayant un faible rayon de courbure, un rapport élevé de longueur/rayon, une résistance mécanique élevée, ces nanofils sont prometteurs pour la réalisation des cathodes froides vis-à-vis des nanotubes de carbone largement étudiés en émission de champ depuis 1995 [1]. En ce qui concerne notre travail sur l'émission de champ des nanofils SiC, il s'est basé sur deux motivations supplémentaires : la première est le succès remarquable de la synthèse en grande quantité, par le laboratoire LMI, des nanofils SiC de bonne qualité. La deuxième, est l'expertise de notre équipe «PNEC» dans l'étude des propriétés de nanotubes de carbone par émission de champ où il a prouvé la polyvalence de cette technique pour étudier non seulement les propriétés émissives des nanotubes de carbone mais également celles du transport, optiques et mécaniques [2]. Nous avons donc cherché à utiliser l'émission de champ pour sonder en profondeur les propriétés physiques d'un nanofil individuel de SiC. C'est dans ce contexte que se situe le but de ce chapitre où nous présentons les résultats basés sur l'étude des caractéristiques  $I(t)$ ,  $I(V)$ ,  $I(T)$  et des distributions en énergie des électrons émis, effectuée sur une quinzaine de nanofils individuels de SiC.

Après un bref résumé de l'état de l'art de l'émission de champ des semiconducteurs, nous distinguons deux types d'émission pour nos nanofils. Le premier, prédit par la théorie d'émission de champ des semiconducteurs, est obtenu après un bombardement ionique à basse énergie. Pour ce régime, nous avons réussi à dévoiler les 3 régions d'émission y compris la saturation où l'émission est très sensible à la température et à la lumière. Nous présentons ensuite l'évolution des échantillons pendant les différents traitements et mesures vers un état moins résistif qui s'approche de l'émission métallique. Le mécanisme d'émission pour les deux cas d'émission sera discuté qualitativement. Nous discuterons particulièrement en détails le mécanisme d'émission du type semiconducteur caractérisé par sa complexité dans les différentes parties de mesure comme nous

le verrons. Les premières simulations effectuées ont montré qu'on est encore loin de comprendre le mécanisme d'émission dans ces nanofils à large bande interdite, avec un dopage inconnu et des défauts importants. Ajoutant que la théorie de base est compliquée et incomplète comme nous avons déjà signalé. Malgré cela, nos mesures nous ont permis de prouver et d'expliquer qualitativement le mécanisme d'émission de champ dans un nanofil semiconducteur pour la première fois.

## 4.2 *Etat de l'art de l'émission de champ des semiconducteurs*

L'émission de champ du SiC du type n et du type p a été observée et étudiée la première fois au cours des années 1942-43 dans le cadre de deux travaux de diplômés [3]. Dans ces deux travaux, Donath et Janssen ont étudié l'émission de champ des pointes SiC d'origine naturelle (druses à cristaux de SiC) ainsi que des pointes préparées par attaque chimique avec la potasse. La caractéristique I-V qu'ils ont mesuré jusqu'à 1 nA suivait une courbe FN linéaire et leur émission était très instable à haut courant et déviée de la courbe linéaire à bas courant. Plus tard, Nishida [4] a étudié l'émission de champ de SiC en fonction de la température et ces courbes présentaient une allure similaire à celle des métaux mais pour une gamme très étroite d'émission allant de 1nA jusqu'à 1 $\mu$ A. En 1975, Baker a publié dans la revue "Nature" [5] sur l'émission de champ des "whiskers" de SiC (diamètre 2-5 $\mu$ m) où il s'est intéressé à la sensibilité du courant émis à la température. Après évaporation, sa courbe FN (non publiée) présentait à haute température, un changement de la pente qu'il a reporté à un changement de travail de sortie de l'émetteur. Une équipe japonaise [6] a réussi à observer avec difficulté la cristallographie de leurs "whiskers" SiC (111) en FEM et FIM (figure 4.1-a) par comparaison avec les patterns de GaAs observés par Arthur [7]. Dans leur publication, les courbes FN présentées montrent une légère déviation à haut courant (courant max 10 $\mu$ A) (figure 4.1-b). Ils ont juste signalé que cette déviation peut être due à la pénétration de champ.

Ces quatre travaux cités ci-dessus résument les études effectuées sur des pointes SiC, confirmant ainsi la complexité de telles études. Cependant, les trois régimes d'émission, et surtout celle de saturation caractéristique d'un semiconducteur, n'ont pas été vraiment mesurés. En effet, l'observation de ces régimes dépend largement de la préparation des échantillons et ils sont souvent masqués par un courant de conduction surfacique qui est probablement dû à l'adsorption, à la ségrégation à la surface, aux défauts, etc [8]. Suite à la difficulté de la préparation et le lavage des échantillons semiconducteurs, les mesures qui ont révélé des caractéristiques I-V non-linéaires dues à la haute résistivité de l'émetteur ne sont pas très nombreuses. En face des centaines de mesures qui ont montré des courbes FN linéaires (par exemple [9]), on peut citer les travaux résumés dans la référence [10] en 1971 sur les pointes de Si, Ge, CdS, GaAs et In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Depuis, on a pu ajouter les travaux de Schroder en 1975 [11], l'équipe de M. Querrou à Clermont Ferrand [12] et l'équipe de P.J Heritage en Californie [13] sur des pointes de Si et puis des publications sur

l'émission de champ de GaAs en Russie [14].

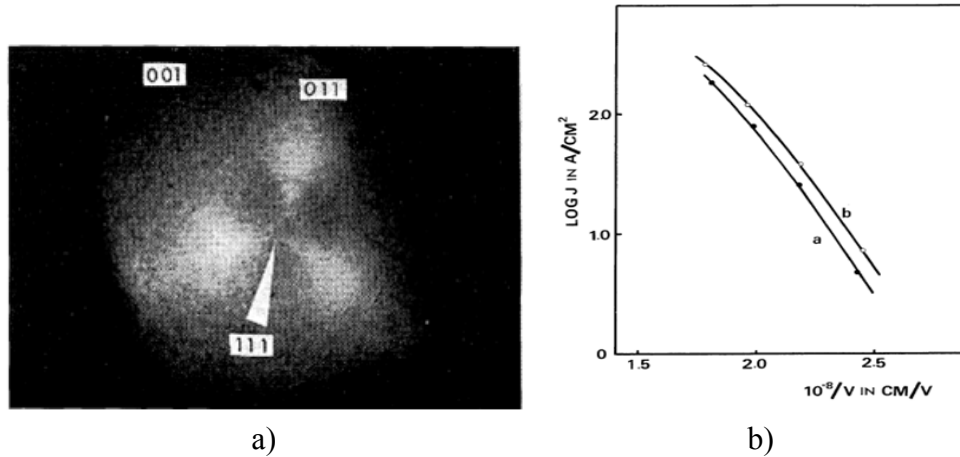


FIG. 4.1: a) Image FIM de "Whiskers" SiC avec hydrogène pour l'orientation  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ . b) Courbe Fowler-Nordheim pour les deux orientations  $(111)$  et  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

En ce qui concerne les nanofils semiconducteurs, l'émission de champ s'est montrée l'une des applications importantes de ces nanostructures. A cet égard, on trouve dans la littérature plusieurs mesures qui prouvaient la possibilité de réalisation des cathodes froides à base de différents types de nanofils semiconducteurs. Par contre, dans cette littérature, la caractéristique I-V non-linéaire n'était pas observée, tant pour les films [15]-[21] que pour les nanofils individuels poussés [22] ou montés [23] sur des pointes métalliques. Si on s'intéresse particulièrement à l'émission de champ des nanofils SiC, ces nanofils à large bande interdite sont considérés comme prometteurs pour les applications technologiques en émission de champ, malgré une littérature encore limitée, grâce à leur stabilité thermique et chimique, leur haute résistance mécanique et leur tension de claquage élevée. Nous pouvons résumer les mesures effectuées sur des films de SiC [18]-[21] par des simples mesures de la stabilité du courant émis, de la tension de seuil d'émission et des caractéristiques I-V linéaires suivant une émission métallique selon les auteurs. La densité de courant maximale mesurée est inférieure à  $100\text{mA/cm}^2$  ( $83\text{mA/cm}^2$  [18]), une valeur qui n'atteint pas les densités de courant mesurées à partir des nanotubes de carbone mais qui reste importante pour des applications en émission de champ. A partir de cette littérature restreinte, on ne trouve aucune étude approfondie en émission de champ sur des films de SiC et de notre connaissance aucune mesure d'un nanofil individuel n'a été effectuée qui mènerait à une bonne compréhension des phénomènes fondamentaux de l'émission.

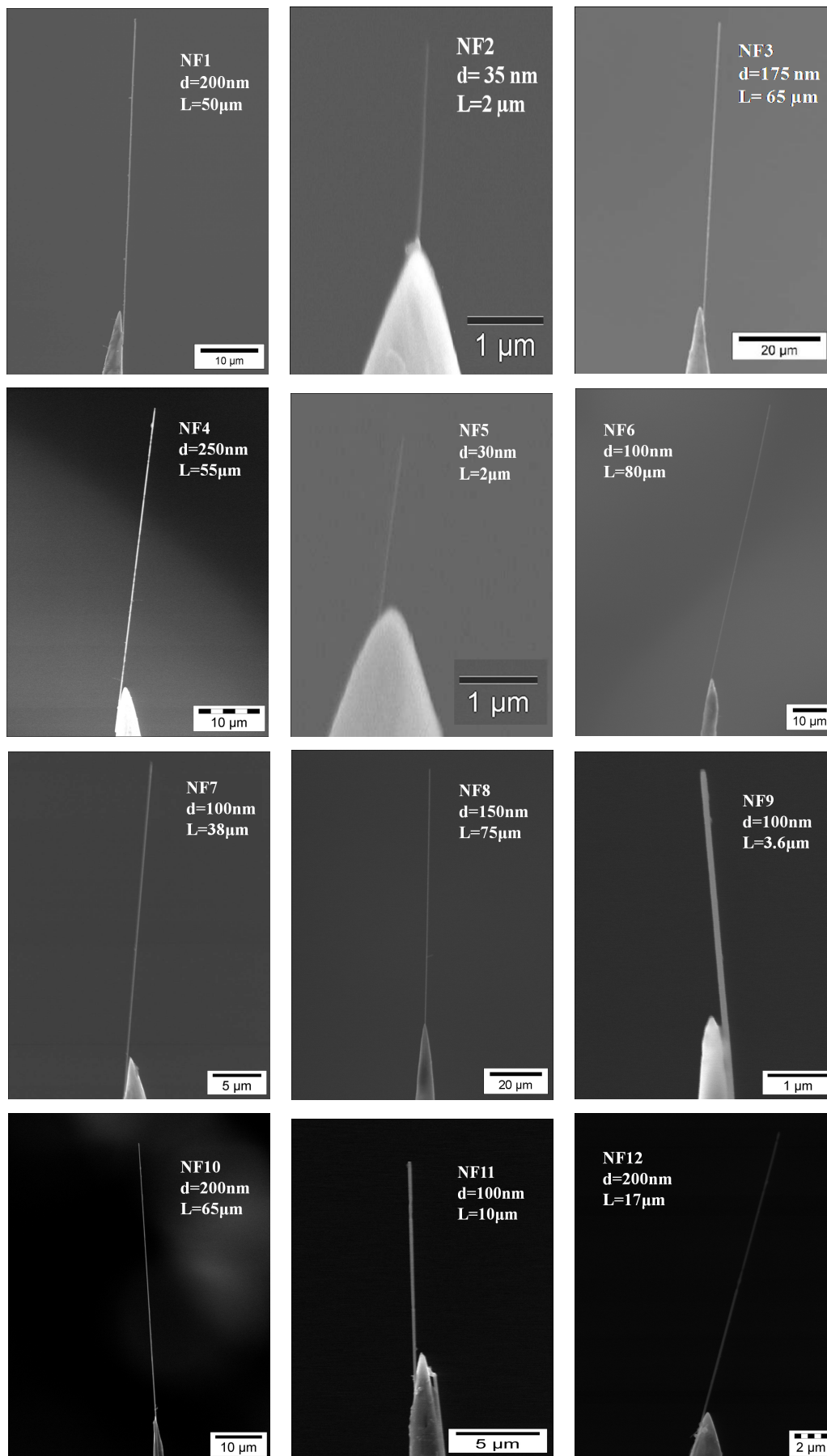


FIG. 4.2: Des nanofils SiC de différentes dimensions collés au bout de pointe de tungstène et qui ont été mesurés en émission de champ.

### 4.3 Problèmes rencontrés

Durant ce travail de thèse, nous avons effectué les mesures sur une quinzaine de nanofils SiC de différents diamètres allant de 30 nm jusqu'à 250 nm (une sélection des nanofils mesurés est représentée sur la figure 4.2). Plusieurs difficultés particulières ont été rencontrées dans nos expériences. Tout d'abord, nos mesures étaient souvent difficiles à cause de l'émission favorisée aux bords des nanofils, comme nous avons expliqué dans le deuxième chapitre avant qu'on réussisse la désorption de champ dans le TEM vers la fin de cette thèse. L'émission hors axe des nanofils a compliqué la visualisation de patterns d'émission sur l'écran et l'alignement avec l'analyseur d'énergie qui étaient parfois même impossibles. Une autre difficulté que nous avons rencontrée, est la transformation soudaine des nanofils pendant les mesures en émission de champ. Cette transformation, généralement due à des courants élevés (emballement) ou à la température, rend l'émission plus ou moins "métallique" comme nous allons le voir, où la résistivité électrique des nanofils diminue d'un facteur 100 voire 1000.

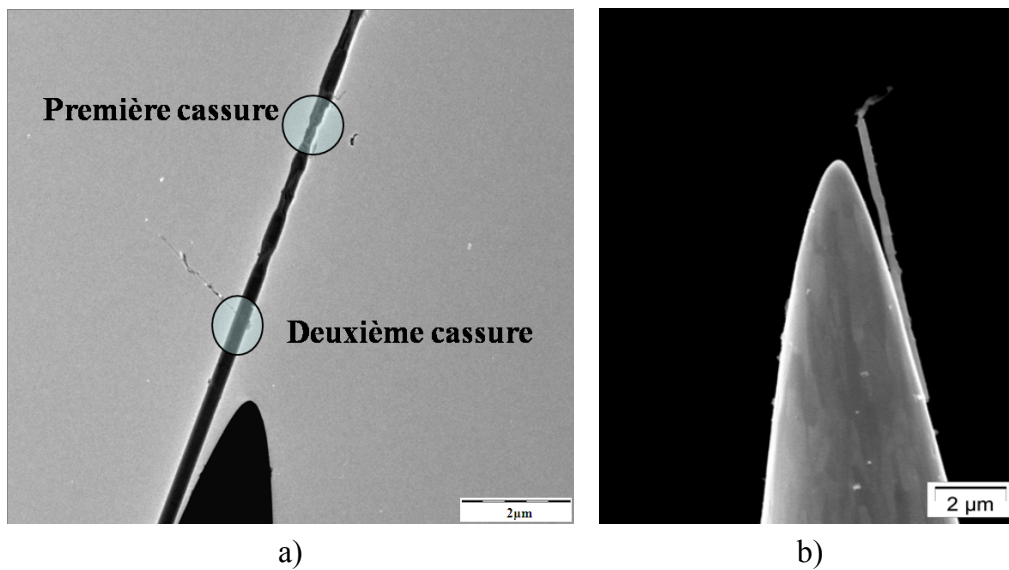


FIG. 4.3: a) Une image TEM à basse résolution du nanofil NF4 indiquant les deux zones de cassure ultérieure. b) Image MEB montrant le même nanofil après sa deuxième cassure sous émission de champ.

Deux autres phénomènes ingérables ont aussi compliqué nos expériences : la cassure des nanofils et leur «auto-oscillation». En effet, un changement dans l'émission pendant les mesures, qui n'est pas dû à la température ni à un emballement du courant, peut résulter de la cassure des échantillons sur les zones des défauts (figure 4.3-a) et qui change, par conséquent, l'apex et la zone d'émission. Dans notre système, on peut détecter facilement un changement de longueur du nanofil grâce à la mesure de la fréquence de résonance ( $f \propto \frac{d}{L^2}$ ). Par exemple, l'émission du NF4 (figure 4.2) a subi deux transformations pendant les mesures, à température ambiante. La première

a été accompagnée par une augmentation de la fréquence de résonance de 58kHz à 6MHz, témoignage de la réduction du longueur du nanofil de  $55\mu\text{m}$  à  $6\mu\text{m}$ . Ce raccourcissement a été confirmé par l'observation du nanofil avec la binoculaire. Après la deuxième transformation, on ne trouvait plus la fréquence de résonance. L'image MEB (figure 4.3-b) a montré que la longueur a été réduite à  $2\mu\text{m}$  après une deuxième cassure ce qui correspond à une fréquence de 50MHz, difficilement détectable dans notre système. D'autre part, l'auto-oscillation que nous allons présenter dans le prochain chapitre, induit une vibration spontanée du nanofil au cours de l'émission de champ. Cette vibration est parfois très brutale et provoque l'arrachement du nanofil.

En raison de toutes ces difficultés, nous n'avons pas pu effectuer toutes les mesures sur le même échantillon. Les résultats qui couvrent les différents types de mesures présentés dans ce chapitre ont été obtenus sur plusieurs nanofils sans que cela veuille dire que les échantillons n'avaient pas, plus ou moins, le même comportement. Signalons que la méthodologie de mesure et de traitement a fait l'objet d'un développement tout au long de cette thèse avec des améliorations significatives vers la fin concernant la préparation d'échantillon et la désorption dans le TEM, l'introduction du thermocouple, d'un channeltron, la mise en place d'un banc optique, etc. Cela veut dire qu'une étude complète sur le même nanofil est désormais possible et dans nos perspectives.

#### 4.4 Recuit des échantillons

Après leur introduction dans le système UHV, les échantillons sont recuits par palier (200K, 2 min) jusqu'à 850K, afin de dégazer les adsorbats présents à la surface. Nous avons limité la température de lavage pour éviter les ségrégations et la diffusion des impuretés à la surface. Après chaque recuit, un test d'émission est effectué afin d'évaluer la stabilité et de confirmer l'élimination des adsorbats. Dans un premier temps, la stabilité de l'émission est suivi sur l'écran grâce au pattern d'émission où l'instabilité du courant émis peut s'accompagner de l'apparition ou de la disparition des zones émettrices dans le même pattern. Elle peut aussi s'observer par l'augmentation soudaine de l'intensité d'une zone par rapport aux autres. Cette instabilité de courant est à relier à des modifications à la surface de l'apex du nanofil où les molécules s'adsorbent et bougent sous l'effet du champ et de la température. Donc si on observe sur l'écran ces phénomènes dus à l'instabilité, on recommence le recuit sous champ électrique jusqu'à l'élimination des adsorbats. Lorsque les adsorbats sont éliminés nous pouvons continuer nos mesures qui requièrent une stabilité raisonnable du courant.

#### 4.5 Patterns d'émission FEM

L'observation de patterns d'émission (FEM) est importante puisqu'elle fournit des renseignements sur les zones d'émission, la forme géométrique des émetteurs, les tailles relatives des différentes zones, la présence d'adsorbats à la surface et leur évolution après traitement, comme nous



l'avons vu dans le paragraphe précédent. La FEM permet également de distinguer la cristallographie des émetteurs et ainsi la mesure du travail de sortie pour différentes orientations et son changement lié à l'adsorption.

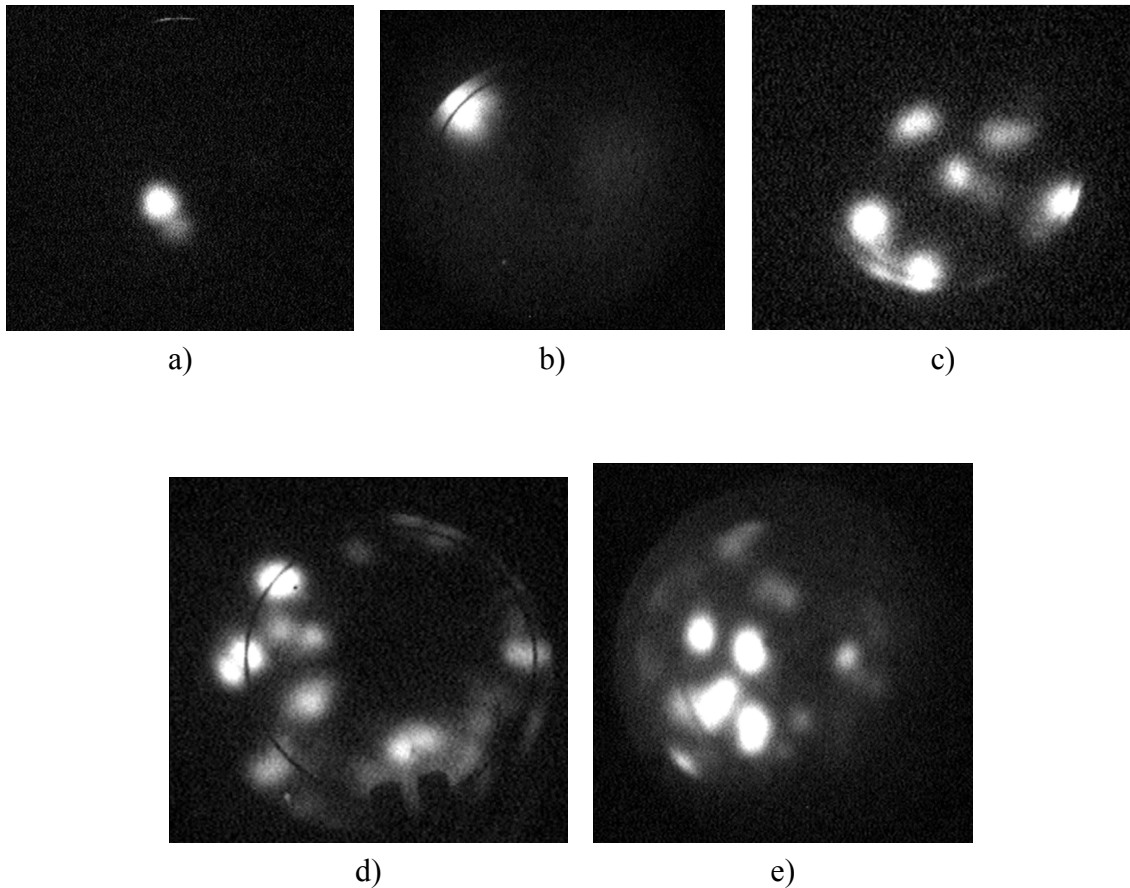


FIG. 4.4: *Différents patterns d'émission obtenus avant et après les traitements. a) et b) émission d'une nanopointe à l'apex du nanofil avant traitement, c) changement du pattern après bombardement ionique, d) et e) patterns d'émission de l'apex plus homogène où la surface est moins rugueuse après désorption de champ réalisée dans le système sous UHV d) et dans le TEM e).*

Dans notre cas, nous n'avons pas pu malheureusement distinguer la cristallographie des nanofils. La figure 4.4 présente différents patterns d'émission que nous avons obtenus au cours de cette étude. Comme nous pouvons le constater, le pattern est constitué d'un (figure 4.4-a et-b) ou plusieurs spots aléatoires (figure 4.4-c après bombardement ionique) provenant des zones assez localisées d'émission à cause de la rugosité de surface. Cette rugosité nous a empêchés de distinguer la cristallographie de l'apex même après désorption de champ. Les figures 4.4-d) et e) montrent les patterns après désorption de champ où l'émission est plus homogène à l'apex mais le pattern ne révèle aucune symétrie. Comme nous l'avons déjà expliqué, la désorption de champ des matériaux covalents tels que le SiC ne pourrait pas lisser la surface, puisque les atomes partent sous forme d'agrégats laissant la surface rugueuse et en forme de nanopointes. Le champ localisé

sur ces nanopointes est typiquement 3 fois plus grand que dans les zones lisses présentes à la surface ce qui implique une émission de ces nanopointes et des patterns qui ressemblent aux figures 4.4-d) et e).

## 4.6 Emission de champ état semiconducteur

### 4.6.1 Stabilité du courant émis

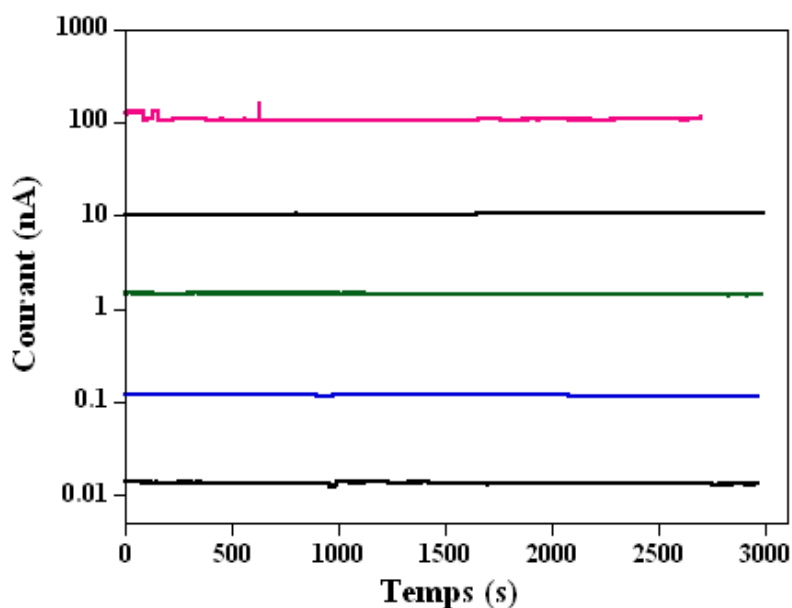


FIG. 4.5: Excellente stabilité du courant émis de l'échantillon NF3 (figure 4.2) mesurée pendant 50 minutes. Cette stabilité est aussi bien à bas courant (10 pA) qu'à haut courant (100 nA) et typique pour tous les échantillons dans cet état d'émission.

La mesure de la stabilité du courant dans le temps est un aspect très essentiel pour les applications en émission de champ. La figure 4.5 montre une excellente stabilité du courant émis aussi bien à bas courant (10 pA) qu'à haut courant (100 nA) et mesurée pendant 50 min. Cette stabilité remarquable est mieux que celle des nanotubes de carbone mesurée dans la même installation et sous le même vide [24]. On verra que cette stabilité est une caractéristique de l'émission de champ des semiconducteurs.

### 4.6.2 Caractéristique I-V-T

#### I-V-T linéaire

Les premières mesures de la caractéristique courant-tension des échantillons à température ambiante ont donné des courbes FN linéaires, comme celles attendues d'une émission métallique

et présentées dans la littérature d'émission de champ des nanofils semiconducteurs. Cependant, nous avons remarqué que nos courbes FN ont des pentes relativement faibles qui peuvent donner des valeurs de travail de sortie déraisonnables (voir ensuite). D'ailleurs, elles sont si stables et reproductibles qu'on ne peut même pas distinguer la mesure effectuée lors d'une montée de celle effectuée lors d'une descente de la tension où l'émission s'accorde parfaitement (figure 4.6).

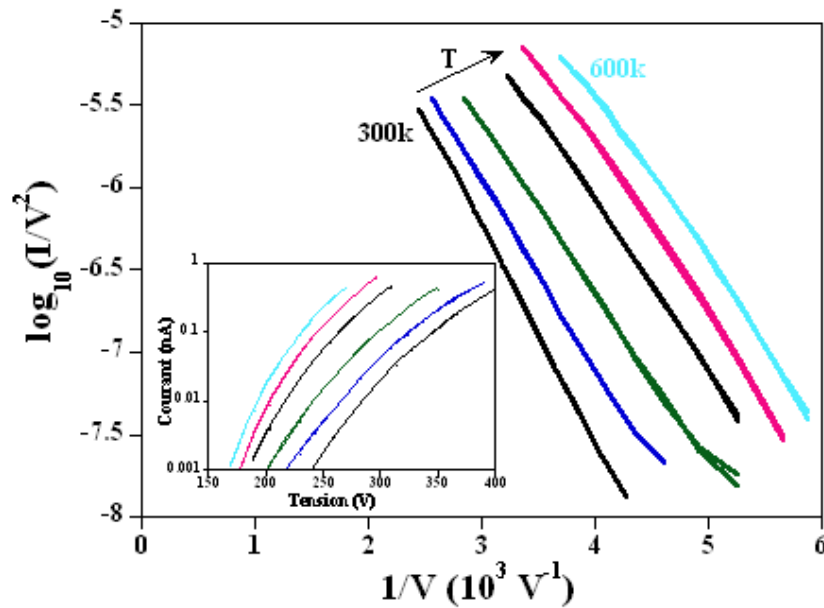


FIG. 4.6: Représentation Fowler-Nordheim du NF2 qui montre des courbes linéaires mais très sensibles à la température entre 300 et 600K. L'encart de la figure représente  $\log I(V)$ .

La dépendance du courant en température est essentielle et peut nous donner des éclaircissements sur le mécanisme d'émission de champ de nos nanofils. Le comportement de l'émission métallique peu sensible à la température est très différent de celui des semiconducteurs où les électrons sont thermiquement activés à travers le gap ou les niveaux des dopants profonds. Pour cette étape de mesure (avant d'introduire le thermocouple dans notre système), la température inférieure à 750°C (valeur limite du pyromètre optique) a été estimée par étalonnage du courant traversant la boucle de tantale. La figure 4.6 montrent les courbes FN du NF2 (voir figure 4.2 pour l'image MEB) pour des températures qui varient entre la température ambiante et 600K, par pas de 60K. Ces courbes de faibles pentes révèlent une sensibilité importante du courant émis à la température sur toute la gamme de mesure. Si on considère que la pente de la courbe à température ambiante est donnée par l'équation de FN telle que :

$$p_{FN} = \frac{d(\log[I/V^2])}{d(1/V)} = -0.683\phi^{3/2}/\beta = -1266 \quad (4.1)$$

où  $\beta$  est inversement proportionnel au rayon du nanofil (chapitre 2, 2.40) ( $r = 17.5nm$ ), on trouve  $\phi = 1.62$  eV.

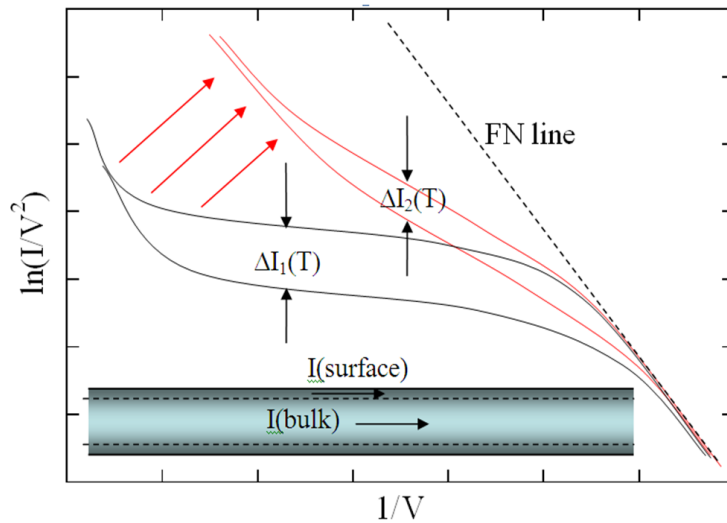


FIG. 4.7: Représentation schématique de la courbe Fowler-Nordheim pour un nanofil avec différents modes de transport, par exemple à travers la couche superficielle ou les défauts. Plus la conduction à travers une fuite est importante, plus les courbes évolueront vers la courbe Fowler-Nordheim standard et les effets de la température et de la lumière seront fortement réduits.

A partir de cette valeur déraisonnable du travail de sortie ( $\phi = 4 - 5\text{eV}$  pour SiC), on peut conclure que ces courbes ne peuvent pas être expliquées avec la théorie de l'émission de champ d'un métal et l'équation de FN. D'autre part, la sensibilité à la température est plus en accord avec une émission de type semiconducteur. Par contre, sur ces courbes, nous n'avons pas pu distinguer les 3 régions prédites par la théorie d'émission de champ des semiconducteurs et qui correspondent aux différentes pentes.

En effet, comme nous l'avons évoqué, l'observation de ces régions et surtout la région de saturation dépend largement de la préparation et le nettoyage des échantillons. Pour les nanofils, le processus est plus compliqué en raison de la préparation délicate de l'échantillon et du rapport surface/volume beaucoup plus important. En conséquence, nous pensons que la région de saturation est facilement masquée par un courant de fuite à travers la surface ou les défauts. L'effet d'une telle fuite sur les courbes FN semiconducteurs est représenté sur la figure 4.7. Au fur et à mesure que la fuite augmente, la pente de la région II devient de plus en plus importante et moins sensible à la température et à la lumière et l'émission s'approche de plus en plus de la courbe FN standard. Si nous suivons ce raisonnement, nous pouvons considérer que les courbes de la figure 4.6 correspondent à la région de saturation qui est sensible à la température avec une contribution d'un courant de fuite superficielle. Ce courant augmente les pentes des courbes, mais pas assez pour atteindre la courbe FN standard. Pour la région I, nous avons considéré qu'elle peut être observée pour des courants très faibles, plus bas que  $10^{-13}\text{A}$  qui est la valeur limite de notre appareil de mesure. La région III est loin d'être mesurable puisque nous avons limité le courant d'émission à 1 nA pour éviter d'endommager le nanofil à haut courant (chauffage par effet Joule), ou son arrachement sous un champ électrique très élevé.

Pour vérifier notre hypothèse, nous avons eu recours au traitement *in situ* tels que le bombardement ionique à basse énergie avec l'Argon. Ce bombardement ionique peut modifier la surface et l'émission et confirmer ainsi si notre analyse pour les courbes obtenues est correcte.

### Bombardement ionique

Pour ce traitement, l'Ar est introduit dans le système sous une pression de  $1 \times 10^{-4}$  Torr à température ambiante. Ainsi le bombardement ionique est réalisé grâce à un filament circulaire de tungstène situé à quelques millimètres du bout de la pointe (figure 4.8-a). Le passage d'un courant dans ce filament (chauffage Joule) crée une émission thermoélectronique. Les électrons émis servent à ioniser par impact les atomes d'Ar dans le système. En imposant un potentiel négatif sur la pointe de W où le nanofil est attaché et un potentiel positif sur tout ce qui l'entoure (figure 4.8-a), les ions  $\text{Ar}^+$  sont alors accélérés vers la pointe où ils provoquent une érosion de la surface (figure 4.8-b). Nous avons choisi un potentiel relativement bas (entre -50 et -100 V) suffisant pour enlever la couche présente à la surface et peut être la couche d'oxyde native et ainsi réduire l'effet du courant de fuite surfacique. Pour une telle énergie de bombardement, la pénétration des ions dans le nanofil est faible (de l'ordre du  $\text{nm}^1$ ) et l'endommagement n'est pas très prononcé.

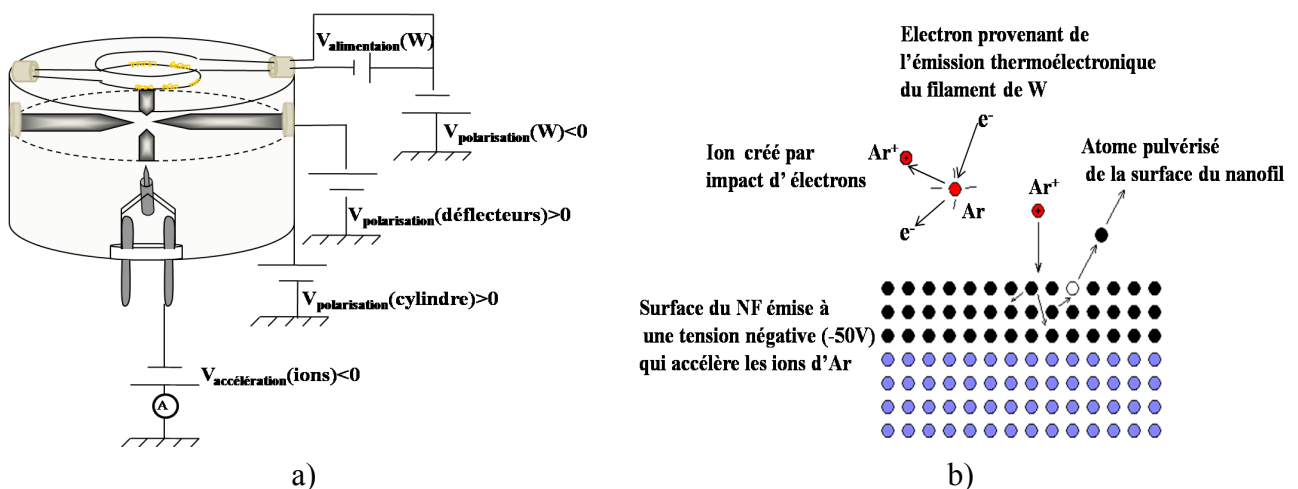


FIG. 4.8: a) Schéma du système en polarisation adapté pour le bombardement ionique avec l'argon. b) Schéma du bombardement ionique à basse énergie qui a tendance à éroder la surface du nanofil.

Plusieurs cycles de bombardement ont été effectués et un recuit à 800K succédait chaque cycle pour dégazer l'argon adsorbé. Chaque cycle correspond à un courant différent des ions qui viennent frapper la surface du nanofil. Pour les premiers cycles, nous fixons la tension d'accélération à 50V, puis on augmente le courant dans le filament de tungstène par palier. Ce courant déter-

<sup>1</sup>Une simulation avec le logiciel SRIM [Stopping and Range of Ions in Matter (haute énergie)] a donné une pénétration des ions d'argon de 3.5nm pour une énergie de 1keV.

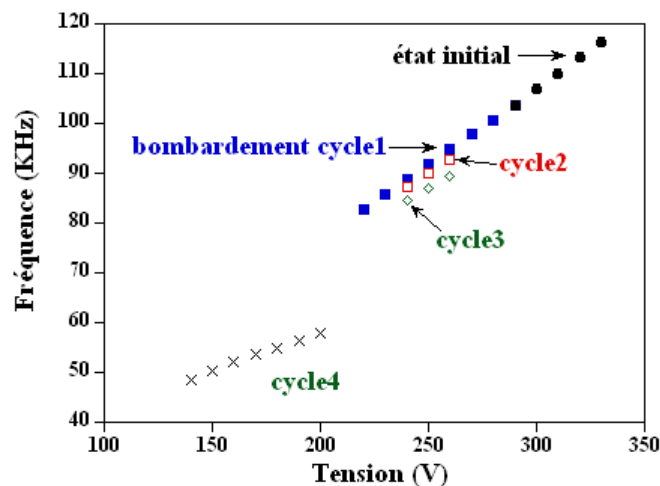


FIG. 4.9: La fréquence de résonance en fonction de la tension après plusieurs cycles de bombardement. On note après le 4ème cycle une chute de la fréquence plus prononcée et un changement de la pente.

mine le courant des ions d'Ar mesuré avec l'électromètre. Pratiquement, nous avons remarqué que vers un courant de quelques  $\mu\text{A}$  (selon l'échantillon), des changements significatifs commencent à apparaître. A cette étape, nous fixons le courant de bombardement et nous augmentons la tension d'accélération à 100V pour que les ions pénètrent plus dans le nanofil. Après chaque bombardement, on teste l'émission et le changement qu'elle a subi en suivant le pattern d'émission, la caractéristique I-V-T et la fréquence de résonance qui est proportionnel au diamètre du nanofil. A titre d'exemple, la figure 4.9 représente la variation de la fréquence de résonance en fonction de la tension après plusieurs cycles de bombardement. On constate que la fréquence diminue après chaque cycle de bombardement, témoignage de la diminution du diamètre du nanofil. Le bombardement avec l'Ar a impliqué une modification essentielle des courbes FN que nous présentons dans la suite.

### Illustration de la région de saturation

Après plusieurs cycles de bombardement, la figure 4.10-a) nous montre la représentation FN du NF1 (figure 4.2 pour image MEB) pour différentes températures, allant de la température ambiante jusqu'à 920K. Sur cette figure, on peut remarquer que les courbes FN sont non-linéaires surtout à haute température où on peut distinguer clairement une saturation du courant.

Avant de confirmer que cette saturation attendue est caractéristique de l'émission de champ dans un semiconducteur, nous devons signaler que certaines mesures en émission de champ des nanotubes de carbone ont montré aussi une saturation dans la courbe FN. Cette saturation qui ne peut pas être due aux propriétés intrinsèques de l'émetteur, a été attribuée à l'adsorption et la désorption [25], la charge d'espace pour un courant d'émission très élevé [26], le chauffage par effet Joule dû au passage du courant émis de l'ordre de  $\mu\text{A}$  [27], la chute résistive due à la résistance

du nanotube de carbone ou à la résistance de contact [28] etc. Evidemment, ces arguments ne peuvent pas expliquer la saturation dans notre cas puisque d'une part, nos échantillons sont lavés et d'autre part, la saturation commence vers un courant relativement bas ( $1nA$ ) qui est trop faible pour provoquer une charge d'espace ou un chauffage par effet Joule. On verra qu'une chute résistive ne peut pas expliquer la saturation du courant d'émission dans notre cas. Donc l'hypothèse de la saturation du courant limité par le taux de génération d'électrons dans la zone de déplétion qui est due à la pénétration du champ dans le nanofil semiconducteur est la plus probable.

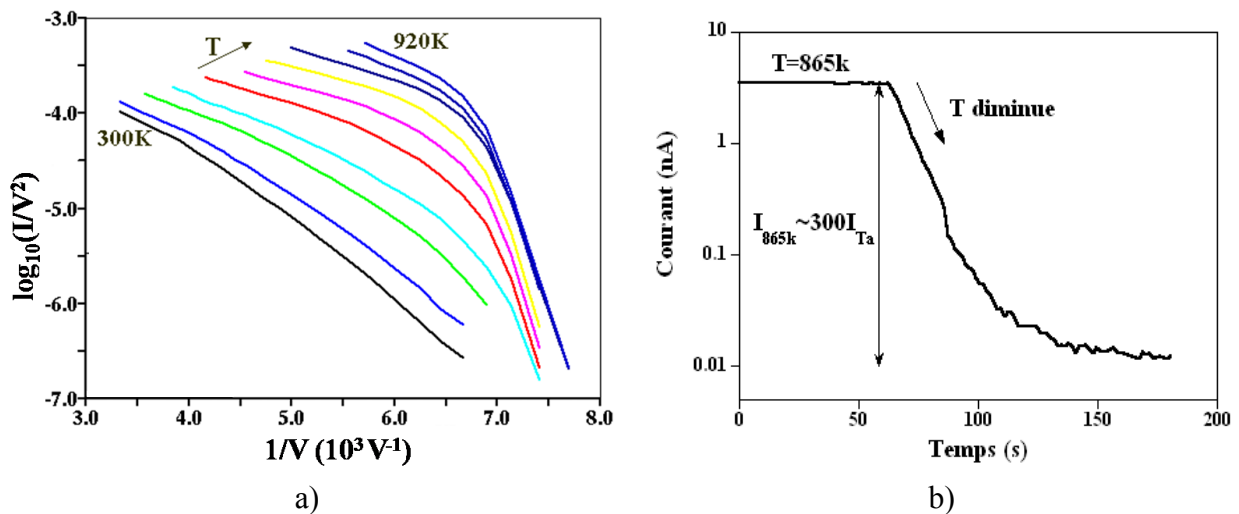


FIG. 4.10: a) Une représentation Fowler-Nordheim du NF1 pour différentes températures allant de la température ambiante jusqu'à 920K après bombardement ionique avec l'Ar où on distingue bien la région de saturation surtout à haute température. b) Une diminution du courant d'émission après la coupure de son chauffage à 865K. Cette courbe montre la haute sensibilité du courant à la température dans la zone de saturation où le courant augmente d'un facteur 300 à 865K.

A basse température (figure 4.10), on n'observe qu'une courbe linéaire que nous avons attribuée à la région II, vu qu'elle est sensible à la température. Dans ce cas, la mesure de la région I à faible courant est toujours limitée par la valeur minimale de notre keithley et exige une autre méthode de mesure (voir paragraphe observation de la région I). On peut remarquer aussi sur la figure que plus la température augmente, plus la tension qui correspond à la transition entre les deux régions est haute. En effet, les électrons excités thermiquement contribuent également à l'écrantage du champ appliqué et l'empêchent de pénétrer dans le nanofil. Par conséquent, plus la température augmente, plus un courant d'émission élevé est exigé pour épuiser les électrons excités dans la bande de conduction avant la saturation. Au-delà de 920K la non-linéarité des courbes a disparu suite à des modifications à la surface qu'on discutera plus tard dans la section 7.

La sensibilité du courant émis à la température est plus prononcée qu'avant bombardement et ceci peut être expliqué par la réduction du courant de fuite à travers la surface. La figure 4.10-b montre la haute sensibilité du courant émis à la température dans la région de saturation du même

nanofil NF1. Nous avons mesuré le courant émis à 150V dans la région II, d'abord chauffé à 865K pendant 1 minute puis nous avons coupé le chauffage jusqu'à ce que le courant atteigne sa valeur à température ambiante. On remarque que le courant augmente 300 fois (contre un facteur deux avant le bombardement), entre la température ambiante et 865K, dans la zone de saturation ce qui est une valeur très importante pour des applications permettant de piloter le courant émis avec la température et pas uniquement avec la tension.

La révélation de la région de saturation est très importante, non seulement pour expliquer le mécanisme d'émission de champ dans ces nanofils semiconducteurs mais aussi pour les applications en émission de champ. Dans ce régime d'émission, le courant émis est contrôlé par la génération des porteurs dans le «bulk» et très peu sensible à la surface de l'apex. La quasi-indépendance du courant de l'état de surface implique une stabilité du courant très importante vu qu'il est peu influencé par les modifications à la surface tels que l'adsorption ou la désorption des molécules sous l'effet de champ et de la température, ce qui explique la stabilité de l'émission des nanofils même avant le bombardement ionique et prouve que les courbes linéaires de la figure 4.6 correspondaient à la région II. D'autre part, la saturation du courant implique une amélioration significative de l'uniformité de l'émission des émetteurs de différentes dimensions ayant des facteurs d'amplification différents. Ces deux caractéristiques, la stabilité et l'uniformité, sont deux exigences pour les applications en émission de champ (écrans plats par exemple), d'où un autre intérêt de la région de saturation en plus de la haute sensibilité à la température.

### Observation de la région III

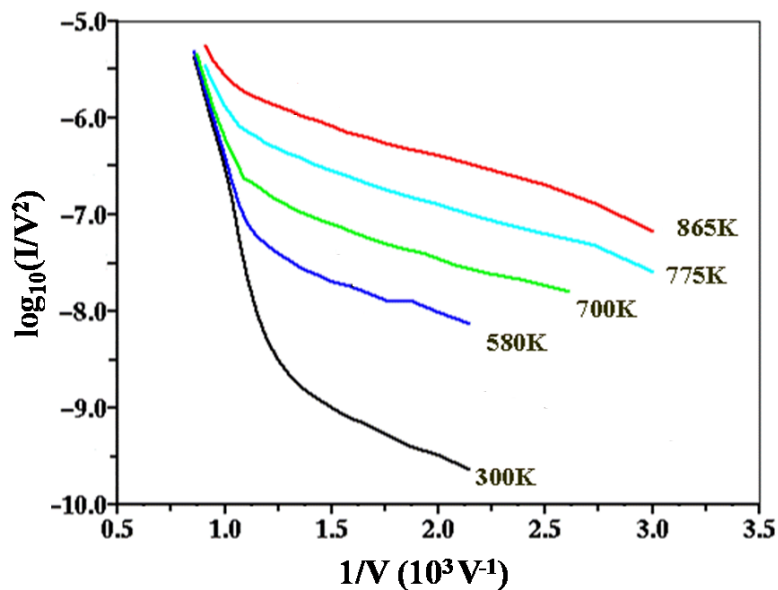


FIG. 4.11: Représentation Fowler-Nordheim du NF1 pour différentes températures allant de la température ambiante jusqu'à 865K après plusieurs cycles de bombardement avec l'Argon. On distingue clairement la transition entre les régions II et III.



Pour observer la région III qui correspond à un mécanisme d'avalanche probable, il faut un champ électrique interne plus élevé. Pour garder la même gamme du courant, nous avons essayé de réduire le nombre de porteurs en effectuant plusieurs cycles de bombardement avec l'Ar dans les mêmes conditions que précédemment, dans le but de réduire davantage une fuite de courant à travers la surface ainsi qu'une désorption de champ. La désorption de champ enlève les nanopointes à l'apex, réduisant ainsi le facteur d'amplification et donc le courant émis à une tension fixe. Une série des courbes I-V-T est représentée sur la figure 4.11. Cette série est mesurée sur le NF1 après les traitements cités ci-dessus et montre clairement la transition entre la région II et III. On commence aussi à distinguer la région I à haute température.

L'énergie d'activation du courant de saturation dans la région II peut donner en principe le type de dopage inconnu de ces nanofils semiconducteurs que nous discuterons dans la partie (4.6.4-C). Par contre, la région III ne sera pas considérée dans nos discussions. Cette région n'a jamais été étudiée en émission de champ et elle est attribuée à une avalanche pouvant amener à la destruction des échantillons.

### Observation de la région I

Pour confirmer notre hypothèse de l'existence de la région I pour des basses températures à bas courant (impossible de le mesurer avec notre électromètre), nous avons installé dans notre système d'émission de champ un compteur d'électrons «channeltron» (voir 3.5.1 du chapitre 3). Ce compteur nous a permis de mesurer des valeurs de courant très basses de l'ordre de  $10^{-21} A$  et il ne sature que vers  $10^{-13} A$  où les valeurs mesurées dans cette gamme se chevauchent avec celles mesurées avec l'électromètre pour un facteur 10 de correction. La limite basse du courant est due au bruit dans le système. Malgré une réduction importante du bruit où nous avons détecté deux sources provenant de la lumière et des électrons de la pompe ionique, nous n'avons pas réussi à déterminer l'origine du bruit limitant le courant mesuré à  $10^{-21} A$ . Nos mesures ont été effectuées dans l'obscurité totale et la vanne de la pompe ionique a été fermée. Une série des courbes FN du NF4 obtenue est représentée sur la figure 4.12.

Sur cette figure, on distingue trois régions d'émission qui s'accordent bien avec la courbe théorique d'émission de champ des semiconducteurs. Ces trois régions sont mesurées sur 12 ordres de grandeur du courant émis avec un début d'émission vers  $10^{-21} A$ , un courant si bas est rarement mesuré en émission de champ. La région I correspond à un comportement FN linéaire, moins sensible à la température que la région II. Cette sensibilité devient de plus en plus importante à basse tension, après un passage par un minimum dans la zone de transition entre les 2 régions I et II. La dépendance du courant émis en fonction de la température dans la région I sera discutée dans la partie (4.6.4.B). La région II qui correspond au plateau est bien sensible à la température mesurée entre la température ambiante et 700K. Finalement, on distingue bien sur la figure, le début de l'émission dans la région III à haute tension.

Nous avons prouvé qualitativement que le mécanisme d'émission de champ de ces nanofils

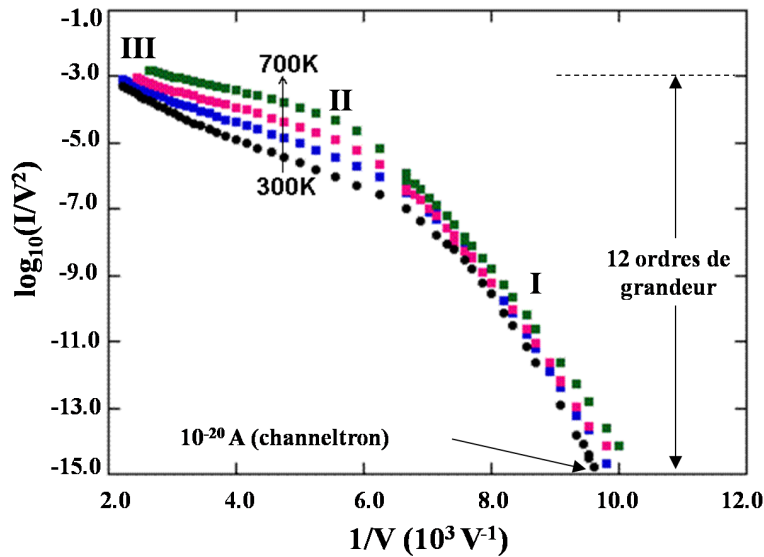


FIG. 4.12: Représentation Fowler-Nordheim du NF4 pour différentes températures allant de la température ambiante jusqu'à 700K. On distingue clairement les régions I et II (cette dernière est bien sensible à la température) et le début de la région III.

SiC est du type semiconducteur caractérisé par la présence de 3 régimes d'émission différents comme nous l'avons vu dans le deuxième chapitre. La révélation des 3 régimes a été réalisée grâce au bombardement ionique à basse énergie, prouvant ainsi le rôle important de la surface, et grâce au «channeltron». Dans la partie consacrée à la discussion, nous analysons les courbes obtenues et nous essayons d'interpréter le mécanisme d'émission pour les régions I et II.

### 4.6.3 Distribution en énergie

Nous avons précédemment expliqué dans le deuxième chapitre que la mesure des TEDs est l'équivalent d'une mesure de transport deux pointes avec une polarisation d'un seul côté. Comme schématisé sur la figure 4.13, la position des TEDs donne la chute de tension  $\Delta V$  dans le nanofil et si on trace le courant émis en fonction de cette chute on peut trouver la valeur de la résistance totale du nanofil. D'autre part, l'élargissement du pic du côté des hautes énergies témoigne d'un chauffage à l'apex ce qui permet de remonter, en principe, à la température locale de la zone d'émission. Cette température peut être accrue par un chauffage externe du support du nanofil ou bien par le courant d'émission lui même. A partir de ces caractéristiques, notre équipe a réussi à déterminer la variation de la résistance en fonction de la température  $R(T)$  ainsi que la conductivité thermique  $\kappa(T)$  d'un nanotube de carbone [2], [24]. Pour les nanofils SiC semiconducteurs où l'émission de champ est beaucoup plus compliquée, notre but a été de remonter à ces propriétés physiques en suivant la même méthode. Cependant, l'analyse des mesures des TEDs s'est révélée plus complexe que prévue, ce qui nous a empêché de remonter à la température à l'apex.

Sur la figure 4.14, nous avons tracé les distributions en énergie du NF2 et leur déplacement en

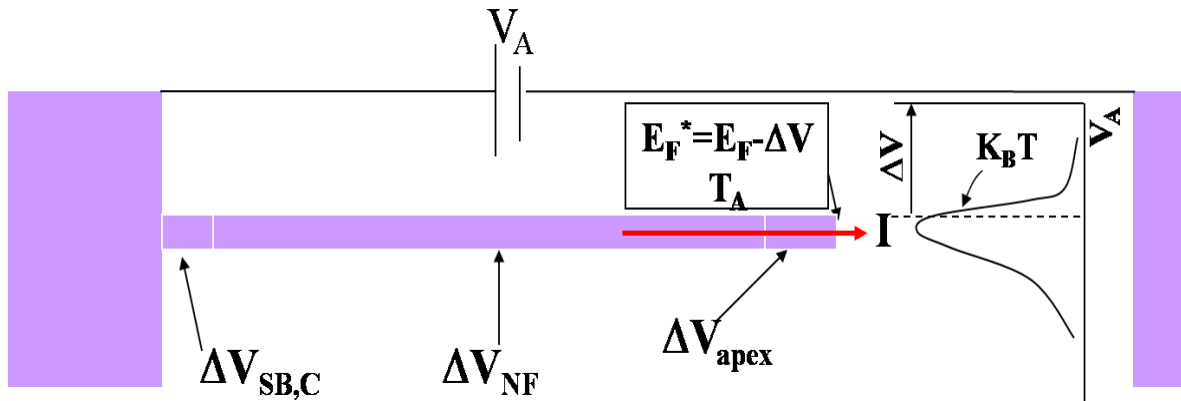


FIG. 4.13: Un schéma représentatif de la mesure de distributions en énergie des électrons émis qui montre l'équivalence d'une mesure de transport avec 2 pointes. Elle permet de trouver la résistance totale du nanofil à partir du déplacement du pic, et présente ainsi l'avantage de remonter à la température à l'apex à partir de la pente du pic, côté hautes énergies.

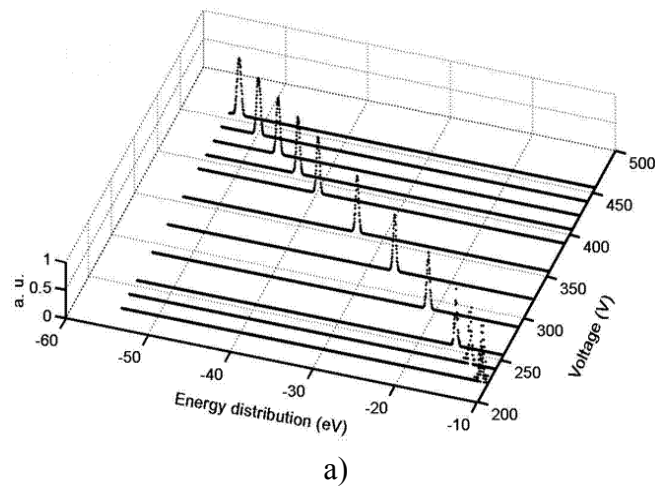
fonction du courant émis pour différentes températures. Ces TEDs correspondent aux courbes FN de la figure 4.6 du NF2. Sur la figure 4.15, nous avons représenté le déplacement du pic en fonction du courant émis du NF1 avant son bombardement pour une large gamme de température allant de 80K jusqu'à 1000K. Dans la suite, nous résumons les principales caractéristiques résultantes de la mesure des TEDs de nos nanofils SiC dans leur état d'émission semiconducteur décrit ci-dessus :

- La distribution en énergie est composée souvent d'un seul pic (figure 4.14-a) que nous attribuons à la bande de conduction. En principe, on attend trois pics provenant des bandes de conduction, de valence et des états de surface. La détermination de l'origine du pic à partir de ces 3 bandes n'est pas très évidente. Nous proposons que l'émission de la bande de conduction est plus probable que celle de la bande de valence ou la largeur de la barrière de potentiel est beaucoup plus importante. L'attribution du pic à la bande de conduction est aussi soutenue par les simulations qui ont montré que la bande de conduction est dégénérée pour les valeurs du champ électrique nécessaire à l'émission de champ (voir partie simulation).

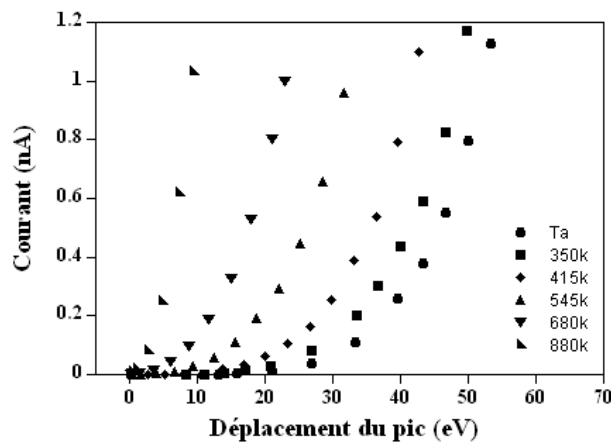
- Le pic s'élargit des deux côtés quand le courant augmente notablement du côté hautes énergies (par exemple pics de la figure 4.16-b). La largeur des pics varie de 0.4 jusqu'à 1 eV à température ambiante selon l'émetteur. Cette largeur qui est en désaccord avec la théorie et déjà vue dans la littérature (chapitre 2) donne, comme nous le verrons, des valeurs qui surestiment fortement la température à l'apex.

- Le déplacement du pic n'est linéaire ni en tension (figure 4.14-a) ni en courant (figure 4.14-b). Les courbes du courant émis en fonction de la chute de tension ne sont linéaires qu'à hautes températures comme on peut remarquer sur les deux figures 4.14-b) et 4.15-a). Les courbes non-linéaires signes d'un comportement non-ohmique, peuvent être attribués à la barrière de Schottky au contact ou bien au "bulk" (voir discussion).

- La chute de tension peut être très importante selon les échantillons et surtout après bombardement. La figure 4.15 montre que la chute de tension pour le NF1 n'atteint pas 10V pour 250nA à température ambiante contre 50V pour un 1nA pour l'échantillon NF2 (figure 4.14-b). Si on estime la résistance à partir de la partie linéaire à haut courant, on obtient 10 M $\Omega$  pour le NF1 et 10 G $\Omega$  pour le NF2.



a)



b)

FIG. 4.14: a) Une série typique de distributions en énergie des électrons émis du NF2 à température ambiante. b) Le courant émis en fonction du déplacement du pic de a) et qui ne montre un déplacement linéaire qu'à hautes températures.

- La chute de tension n'est pas localisée dans une zone émissive à l'apex mais bien homogène sur tout l'apex. La figure 4.16-b) montre les TEDs mesurées sur deux zones différentes du pattern d'émission de la figure 4.16-a) pour un courant émis de 1nA et une chute de tension correspondante de (53.75V). Les pics correspondant aux deux zones ont la même énergie mais une distribution différente qui peut être expliquée par les densités d'états différentes dans les deux zones.

Le déplacement de ces 2 pics en fonction du courant total provenant des 2 zones est exactement le même.

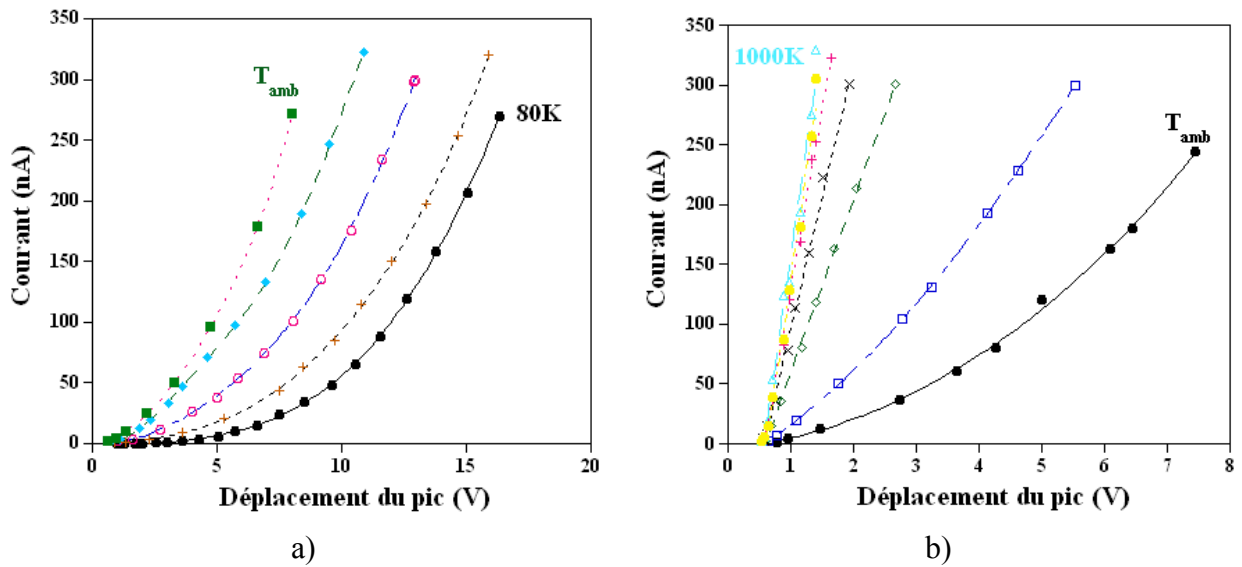


FIG. 4.15: Le courant émis en fonction du déplacement du pic du NFI avant bombardement pour une large gamme de température allant de 80K jusqu'à la température ambiante (a) et de la température ambiante jusqu'à 1000K (b) où le déplacement devient linéaire à haute température.

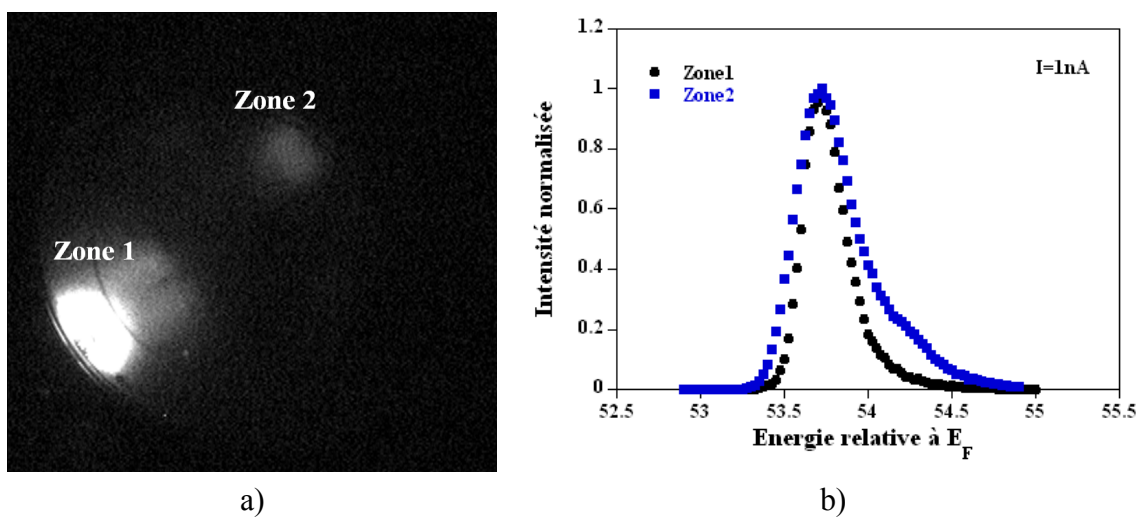


FIG. 4.16: a) Un pattern d'émission qui comprend deux zones émissives et b) les deux pics correspondant pour un courant de 1nA et qui ont la même énergie ce qui prouve que la chute de tension est homogène à l'apex.

#### 4.6.4 Discussion

##### A- Distributions en énergie : chute de potentiel et largeur des pics

###### Chute de potentiel

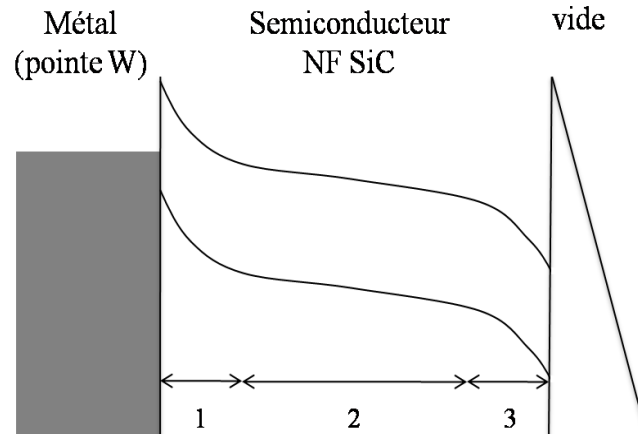


FIG. 4.17: Schéma représentatif de la chute de potentiel dans un nanofil semiconducteur dans trois régions comprenant la barrière de Schottky au contact avec le métal (1), la chute résistive tout au long du nanofil (2) et une chute due à la pénétration de champ à l'apex du nanofil (3).

En première analyse, la chute de tension mesurée dans les nanofils SiC peut être attribuée à trois régions (figure 4.17) : (1) la résistance de contact et/ou la barrière de Schottky au contact pointe W-nanofil SiC, (2) la résistance ohmique tout au long du nanofil et (3) la zone de déplétion au bout du nanofil due à la pénétration de champ. Les limites de trois régions schématisées sur la figure 4.17 ne sont pas connues et la chute de tension est considérée pour le nanofil semiconducteur entier. En pratique, une de ces contributions est dominante par rapport aux autres. Discutons la contribution de chaque région et son effet sur l'émission :

(1) La résistance de contact est négligée dans notre cas devant les trois autres contributions. En effet, des échantillons des nanotubes de carbone collés de la même façon au bout des pointes de W et avec la même colle ont révélé une chute de tension relativement faible due à une résistance de contact de l'ordre de  $10k\Omega$  [29]. Pour la barrière de Schottky, nous pensons à première vue qu'elle peut expliquer le comportement non-linéaire du courant en fonction de la chute de tension comme par exemple sur la figure 4.18-a). Cependant, une chute de tension de dizaines de V (dans notre cas jusqu'à 200V) à travers une telle barrière dans un nanofil est assez élevée pour rendre cette barrière transparente. Donc dans ce cas on peut considérer le contact comme un contact ohmique.

(2) La chute de tension dans cette région qui peut être due à une résistance ohmique très élevée du nanofil ne peut pas expliquer le courant de saturation dans notre cas. La forte déviation des courbes FN ne peut pas être justifiée par une chute de tension additionnelle le long du nanofil. Ceci est montré sur la figure 4.18-b) où nous avons fait la correction avec la chute de tension

( $V-\Delta V$ ) mesurée avec les TEDs présentées sur la figure 4.18-a). Sur cette figure nous avons tracé le courant émis en fonction de la chute de tension 4.18-a) pour différentes températures et qui correspondent aux courbes FN de la figure 4.11 du NF1. La chute de tension est très importante atteignant 200 V pour un courant émis de 2nA à température ambiante. En échelle logarithmique du courant  $I$ , ces courbes présentent deux pentes correspondant aux deux pentes des deux régimes II et III de la figure 4.11. La correction avec la chute de tension à température ambiante et à 865K a induit un décalage des courbes mais aucun changement des pentes n'a pu être remarqué, comme on peut le constater sur les courbes en pointillés de la figure 4.18-b).

Par conséquent, les chutes de tension dues aux régions (1) et (2) ne peuvent pas expliquer l'allure de nos courbes et nous suggérons que leurs contributions sont relativement faibles. Ainsi, l'effet de la faible concentration des porteurs qui entraîne la pénétration de champ dans le nanofil et la formation d'une zone de déplétion doit être prise en considération. Ce qui confirme que la chute de potentiel est essentiellement due à la région (3) du schéma de la figure 4.17.

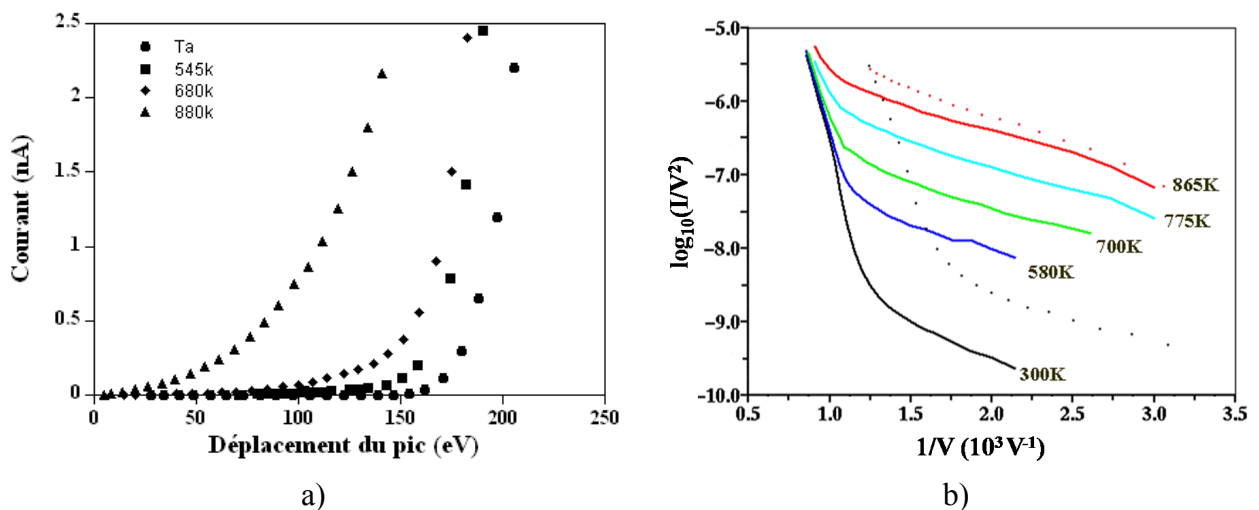


FIG. 4.18: a) La courbe du courant émis en fonction de la chute de tension constituée des deux pentes correspondant aux deux pentes de la courbe Fowler -Nordheim de la figure b). b) La correction de la chute de tension sur les courbes ( $V-IR$ ) à température ambiante et à 865K a décalé les courbes (en pointillés) mais aucun changement des pentes n'a pu être remarqué.

### Largeur des pics

La largeur des pics des distributions en énergie des semiconducteurs qui est en désaccord avec la théorie, constituait un défi depuis la première mesure comme nous avons vu dans le premier chapitre. Dans notre cas, nous nous trouvons aussi avec des pics larges. Parmi les centaines de TEDs mesurées, les pics d'énergie s'élargissent rapidement avec le courant et la tension. Si nous reprenons les arguments cités dans la littérature pour justifier cet élargissement :

- D'abord nous pouvons confirmer que cette largeur anormale n'est pas due à un artefact. Notre analyseur en énergie a une résolution de 40 meV prouvée pendant des années avec la mesure des TEDs des pointes de W et aussi des TEDs des nanotubes de carbone de 0.3 eV de largeur [2].

- Nos échantillons sont bien lavés et l'émission est très stable. Donc nous écartons la cause due à la présence des adsorbats à l'apex.

- D'un autre côté, si on considère que cet élargissement est dû à une augmentation possible de la température du nanofil, on peut obtenir cette température à partir de l'équation de Young (ou celle du Stratton) [équations 2.32 et 2.58 du chapitre 2]. Un exemple typique des résultats de l'ajustement des spectres en énergie à température ambiante est présenté sur la figure 4.19-a (●) et montrent des valeurs très élevées et injustifiables à première vue.

La simulation avec le même programme utilisé pour la simulation du chauffage dû au courant émis des nanotubes de carbone [2] n'a montré aucune augmentation de température dans la gamme du courant mesurée. A bas courant, l'équation différentielle qui régit l'évolution de la température se ramène à l'équilibre entre les termes de la puissance dissipée par effet Joule, qui est dû au passage du courant et celui de conduction de la chaleur, elle a pour solution analytique :

$$\Delta T_A = \frac{\rho}{2\kappa} \frac{L^2}{\pi^2 r^4} I^2 \quad (4.2)$$

où  $\Delta T_A$  est l'écart de température entre le support et l'apex du nanofil,  $\rho$  est la résistivité et  $\kappa$  la conductivité thermique du nanofil,  $\kappa = 350W/m.K$  pour le SiC massif [31], L et r sont respectivement la longueur et le rayon du nanofil.

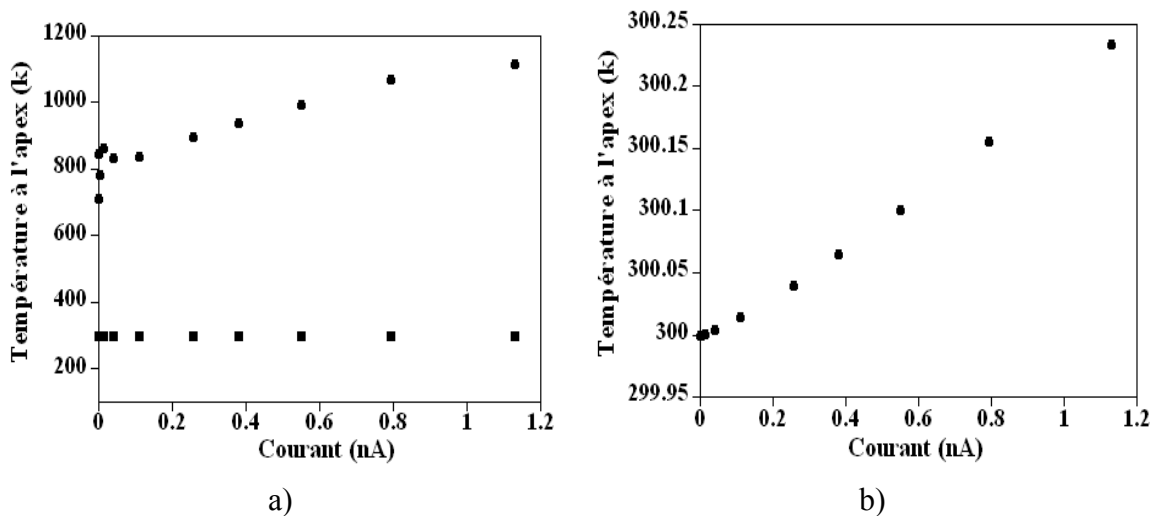


FIG. 4.19: a) (●) Température obtenue à partir de l'ajustement des spectres d'énergie du NF2 et (■) température simulée en fonction du courant d'émission .b) Zoom sur la température simulée qui montre que le courant jusqu'à 1nA ne provoque pas le chauffage du nanofil.



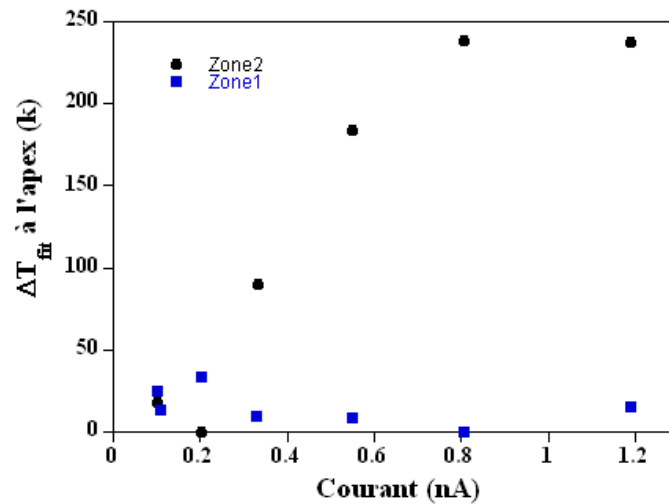


FIG. 4.20: Variation de la température à l'apex correspondant à deux zones différentes de l'émission (figure 4.16-a) où la température obtenue à partir de l'ajustement des spectres d'énergie augmente dans la zone 2 tandis qu'elle reste constante dans la zone 1.

Sur la figure 4.19, nous avons tracé les températures à l'apex obtenues à partir de l'ajustement des TEDs et à partir de la simulation en fonction du courant émis du NF2 où on peut remarquer le grand écart entre ces valeurs. La figure 4.19-b) zoome sur les valeurs de la température obtenues à partir de la simulation et qui montre un chauffage de 0.25K pour un courant de 1nA. Ces résultats montrent que les températures obtenues à partir de l'ajustement des TEDs sont surestimées et nous empêchent ainsi d'étudier les effets thermiques. D'autre part, ils excluent l'hypothèse d'un élargissement des pics dû au chauffage.

- Le calcul de la température locale à partir de la formule de Young dans le cas d'un pic non métallique peut être tout à fait faux. Il convient de raisonner en terme de variation de température mesurée. Sur la figure 4.20, nous avons présenté la variation de la température par rapport au valeur initiale (premier pic mesuré à bas courant 0.5pA) obtenue sur deux zones différentes d'émission et qui correspondent à la figure 4.16. On peut bien remarquer que la température de la zone 1 reste constante tandis que celle de la zone 2 augmente. Ceci est dû à la largeur du pic provenant de la zone 2 qu'on peut distinguer sur la figure 4.16-b. Nous suggérons que ceci est dû à la différence de densité d'états entre les deux zones et qui provoque l'élargissement anormal des pics.

- En plus des densités d'états, nous suggérons que la largeur peut aussi être due aux électrons chauds "hot electrons" où le champ interne est important pour impliquer l'émission de ces électrons (voir chapitre 2).

## B- Région I

Dans cette partie, nous discutons le mécanisme d'émission dans la région I. Sur la figure 4.21, nous avons tracé les courbes FN qui correspondent à la région I de l'émission du NF6 et

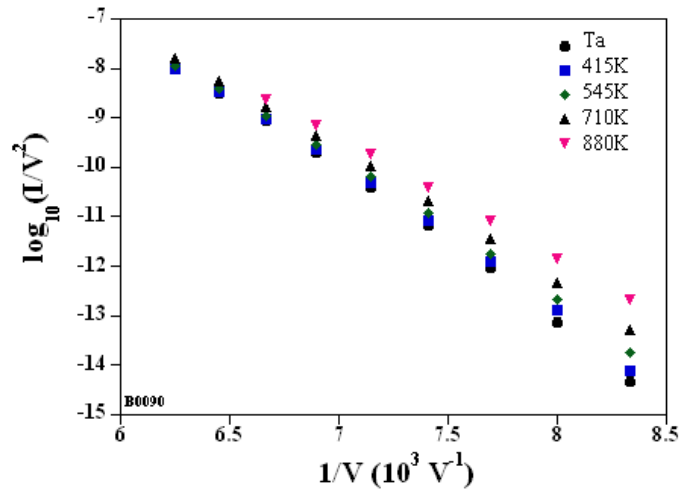


FIG. 4.21: Représentation Fowler-Nordheim à bas courant ( $< 1 \mu A$ ) en fonction de la température et qui correspond à la région I d'émission. On remarque que la sensibilité à la température est plus importante à faible champ.

mesurées avec le "channeltron" pour différentes valeurs de température allant de la température ambiante jusqu'à 880K. Comme on peut le constater, ces courbes sont linéaires et sensibles à la température mais on peut remarquer clairement sur la figure que l'effet de la température est de plus en plus important quand la tension, donc le champ électrique, diminue. Ceci peut être expliqué par l'équation (4.3) où l'émission doit obéir à l'équation de FN dans cette région :

$$I(F, T) = I(F, 0) \left[ 1 + \frac{1}{6}(\pi\omega)^2 \right] \quad (4.3)$$

Selon cette équation le courant est une fonction quadratique de  $\omega$  donc de la température où  $\omega$  est proportionnel à la température et inversement proportionnel au champ électrique appliqué :

$$\omega \simeq 8.83 \times 10^{-5} \sqrt{\phi} \frac{T}{F} \quad (F \text{ en } V/\text{\AA}) \quad (4.4)$$

La condition de validité de l'équation (4.3) pour laquelle  $\omega < 0.7$ , n'est plus respectée si la température augmente ou si le champ électrique diminue de manière très importante. La figure 4.22 représente l'augmentation du courant en fonction de la température pour deux valeurs différentes de la tension. Pour une tension de 150V (figure 4.22-a), la courbe expérimentale obtenue (cercles) est en excellent accord avec la courbe théorique attendue de l'équation (4.3) (trait continu). Pour une tension plus basse, de 125V par exemple, la courbe expérimentale s'écarte très loin de la courbe théorique à haute température (point indiqué par une flèche sur la figure 4.22-b).

Si on calcule la valeur du facteur d'amplification  $\beta$  à partir de la pente de la courbe FN de la figure 4.21 pour un travail de sortie de SiC  $\phi = 5eV$  [21], la condition de validité de l'équation FN pour  $\omega < 0.7$  est remplie pour une température  $T \sim < 850K$  quand la tension est de 150V (figure 4.22-a) et pour une température  $T \sim < 700K$  quand la tension est de 125V, ce qui peut expliquer

la déviation de la courbe théorique de la figure 4.22-b) à haute température. Ces valeurs restent des estimations avec une incertitude considérable sur les valeurs de  $\beta$  calculé à partir de la pente de la courbe FN, de travail de sortie  $\phi$  où on a choisi une valeur moyenne des valeurs mentionnées dans la littérature, ajoutant à cela que le nombre de points mesurés (5 points) peut donner une courbe peu fiable. Malgré ces incertitudes, on peut conclure globalement que les courbes de la région I suivent l'équation de FN quand la condition sur  $\omega$  est valable c'est à dire quand le champ électrique n'est pas trop faible et la température n'est pas trop élevée.

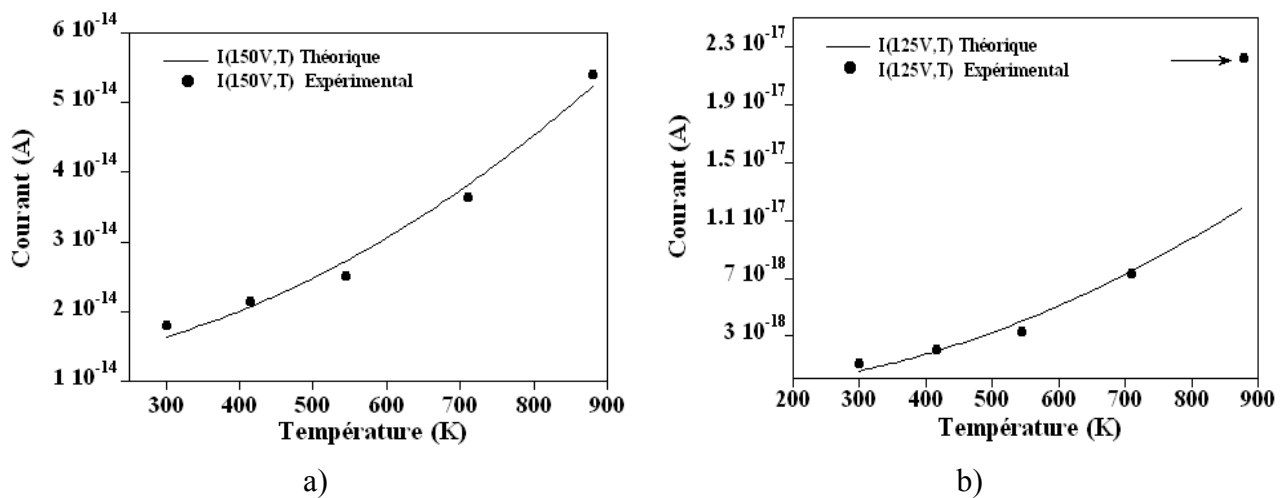


FIG. 4.22: Variation du courant d'émission en fonction de la température de chauffage pour deux valeurs différentes de tension d'émission pour l'échantillon NF4. On remarque que pour une tension de 150 V (a) le courant suit bien la dépendance quadratique en température par contre pour une tension de 125 V (b) la valeur expérimentale du courant pour une température de 880K est très loin de la courbe théorique. Pour ce point la condition sur le rapport température/champ n'est plus valable.

Pour une mesure plus étendue et plus correcte, nous avons installé un thermocouple dans notre système comme expliqué dans le deuxième chapitre. Pour vérifier sa fiabilité, nous avons étalonné la température mesurée avec le thermocouple par rapport à celle mesurée avec le pyromètre optique au bout de la pointe de W où le nanofil est attaché pour les températures supérieures à 700°C et nous avons trouvé un excellent accord, comme on peut le constater sur la figure 4.23-a). Ce thermocouple nous a permis de mesurer la température dans les différentes étapes d'expérimentations en même temps que le courant émis. La figure 4.23-b) montre, à titre d'exemple, une de ces mesures où on chauffe tout en mesurant le courant puis on coupe le chauffage quand la tension du thermocouple, c'est à dire la température, atteint son maximum. A partir de ces deux courbes on peut tracer la courbe  $I(T)$  pour une valeur fixe de tension d'extraction à chaque instant  $t$  comme, par exemple, présenté sur la figure 4.24-b).

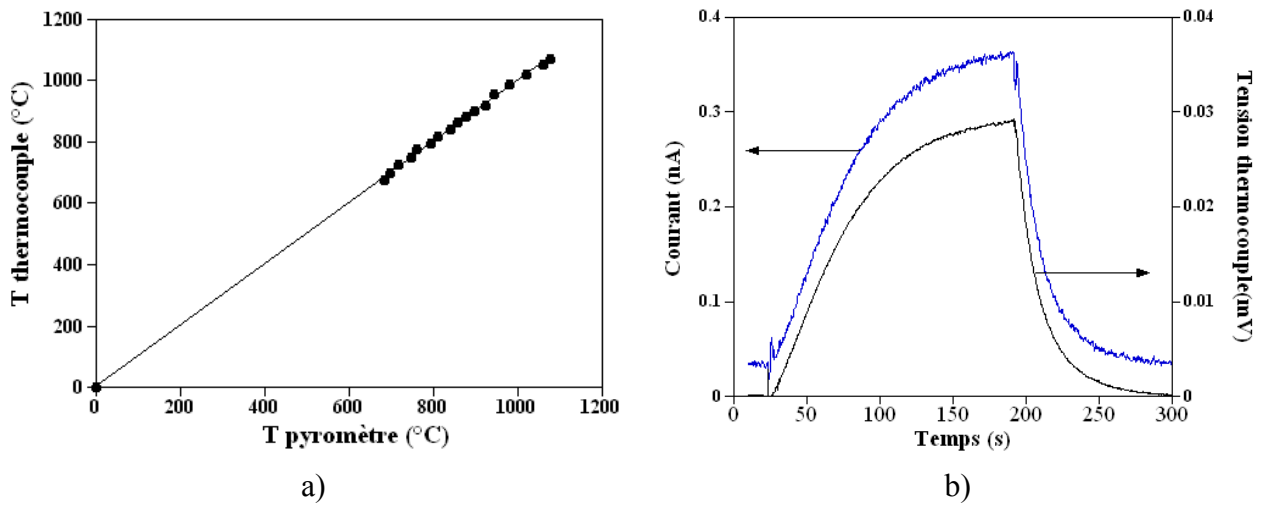


FIG. 4.23: a) Etalonnage de la température mesurée avec le thermocouple en fonction de celle mesurée avec le pyromètre optique pour  $T > 700\text{C}$ . b) Un exemple de mesure du courant émis en même temps que la tension du thermocouple.

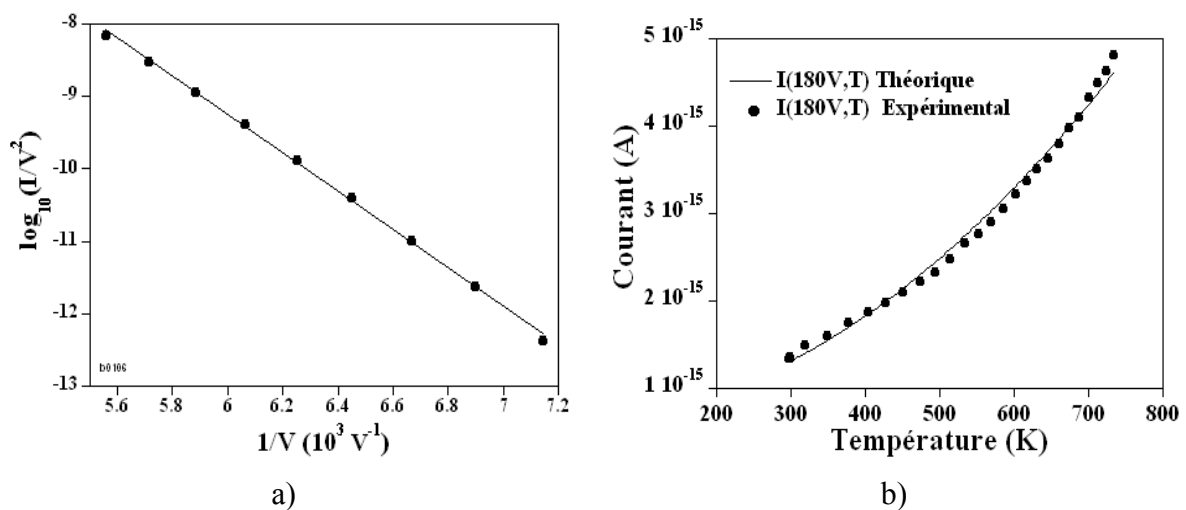


FIG. 4.24: a) Courbe Fowler-Nordheim à bas courant ( $I < 1\text{pA}$ ) et à température ambiante du NF8. b) Variation du courant émis de a) en fonction de la température du NF8 à 180V. Pour une température inférieure à 800K, la courbe expérimentale (cercles) est en excellent accord avec la courbe théorique (trait continu).

Pour la mesure à bas courant qui correspond à la région I, l'émetteur est placé en face du channeltron et le nombre d'électrons émis est mesuré en même temps que la tension du thermocouple. La mesure de  $I(T)$  pour le NF8 avec la nouvelle méthode a confirmé notre conclusion que l'émission de la région I représentée à température ambiante sur la figure 4.24-a) suit bien l'équation 4.3 pour  $\omega < 0.7$ . Sur la figure 4.24-b), la courbe expérimentale (cercles) représentée

pour une tension de 180V est en excellent accord avec la courbe théorique (trait continu) pour une température  $T < 800K$ . Dans ces conditions,  $\omega$  est bien inférieur à 0.7 pour notre estimation de  $\beta \sim 1.3 \times 10^{-3} A^{\circ-1}$  de la pente de la courbe 4.24-a). Sur la figure 4.24-b), on peut remarquer qu'une déviation de la courbe expérimentale commence déjà quand la température est supérieure à 720K.

### C- Région II

Comme nous l'avons déjà vu dans le modèle de pénétration de champ développé par Baskin, l'énergie d'activation  $E_a$  du courant de saturation dans la région II peut aboutir au type du dopage de l'émetteur semiconducteur, ce qui était l'une des motivations de ce travail. En effet, le dopage des nanofils est encore loin d'être maîtrisé pendant la croissance et pour le moment, il reste un challenge pour les chercheurs dans ce domaine. De plus, une telle information sur le type de dopage est requise pour toutes les applications envisagées avec les nanofils semiconducteurs.

A première vue, selon le modèle de Baskin la détermination du type de dopage semble évidente en comparant  $E_a$  avec l'énergie de gap  $E_g$  ou l'énergie d'ionisation de dopants donneurs  $E_d$  pour conclure sur le dopage éventuel. Pourtant, contre toute apparence, cette conclusion est compliquée pour les raisons suivantes. Pour un émetteur semiconducteur de type p, le courant de saturation est attribué aux porteurs libres thermiquement générés à travers la région de diffusion dans la bande de conduction. Dans ce cas, la densité de courant est proportionnelle au carré de la densité de porteurs intrinsèques  $n_i^2$  comme dans une jonction p-n classique polarisée en inverse (voir équation 2.54) et  $E_a$  est égale à  $E_g$ . Dans le modèle de la jonction p-n pour l'émission de champ des semiconducteurs de type p, la génération thermique des électrons dans la zone de déplétion et à la surface a été invoquée également pour expliquer le désaccord (plusieurs ordres de grandeur) entre le courant de saturation prévu et celui mesuré. La densité de courant des deux contributions est donnée par [30],[11] :

$$J = qn_i W / \tau_g + qn_i S_0 \quad (4.5)$$

où  $W$  est la largeur de la zone de déplétion,  $\tau_g$  est la durée de vie des électrons générés dans cette zone et  $S_0$  est la vitesse de génération des électrons à la surface. Comme on peut le constater, cette contribution des deux courants est proportionnelle à  $n_i$  et donc  $E_a$  est égale à  $E_g/2$  dans ce cas.

Si on prend en compte de plus l'effet de la présence des pièges «traps» dans la zone de déplétion et la géométrie de l'émetteur, selon Baskin et al, dans ce cas  $E_a$  est proportionnel à  $E_g/4$  pour un émetteur cylindrique (équation 2.74) qui correspond à la géométrie de nos nanofils. Donc pour justifier la présence d'un dopage de type p il faut distinguer entre ces trois cas.

D'autre part, pour un émetteur semiconducteur de type n, le courant de saturation est dû aux électrons excités du niveau donneur dans la bande de conduction et à nouveau, plusieurs mécanismes rentrent en compétition. Comme nous l'avons vu dans la théorie élémentaire des semiconducteurs du deuxième chapitre (équation 2.46), l'énergie d'activation est égale à  $E_d$  à basse

température, à  $E_a/2$  pour une température intermédiaire et elle est nulle quand tous les dopants sont ionisés.

En résumé, pour les deux types de dopage,  $E_a$  peut être égal à :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_g \\ E_g/2 \\ E_g/4 \end{array} \right. \text{ pour un type p} \quad \text{et} \quad \left\{ \begin{array}{l} E_a \\ E_a/2 \\ 0 \end{array} \right. \text{ pour un type n.}$$

Pour nos nanofils SiC dont on ignore le type de dopage, l'énergie de gap pour  $\beta$ -SiC est 2.35 eV (pour SiC massif) [31] et on peut attendre qu'un dopage accidentel soit survenu pendant la synthèse avec l'azote N (type n) ou l'aluminium Al (type p). Nous avons traité le problème de deux manières pour trouver l'énergie d'activation dans la zone de saturation : dans la première analyse, nous avons considéré que la chute de tension est localisée dans la zone de déplétion donc près de la surface, comme nous l'avons déjà expliqué, et c'est le champ électrique à la surface qui compte (en d'autres termes la tension d'extraction appliquée). Dans la deuxième analyse, nous avons considéré la chute de tension tout au long du nanofil et le champ électrique est calculé à l'intérieur du nanofil. Nous discuterons les deux cas et les résultats obtenus dans les paragraphes suivants.

### C-1- Energie d'activation pour une tension appliquée fixe (champ électrique fixe à la surface)

Dans ce cas, le champ électrique dans la zone de déplétion n'est pas très loin de celui surfacique (voir simulation plus tard). Nous avons observé deux régimes pour l'énergie d'activation avec un croisement à 600 K. A basse température, l'énergie d'activation est entre 0.3 eV (pour le NF3) et 0.125 eV (pour le NF2) avec une dépendance linéaire du logarithme du courant en fonction de  $1/T$ . Des telles valeurs d'énergie d'activation ont pu être en accord avec un dopage de type n. Toutefois, la variabilité entre les différents échantillons qui venaient du même lot de synthèse et qui ont subi les mêmes traitements, est plus en faveur d'une contribution d'une couche désordonnée résiduelle de SiOx. Le deuxième régime à haute température a révélé une énergie d'activation plus importante comme par exemple, pour le NF1  $E_a$  est de 0.8eV (figure 4.25-a) et elle diminue légèrement avec la tension croissante (figure 4.25-c). Cette valeur inférieure à la moitié du gap rejette clairement le scénario du type p pure et indique que les pièges devraient jouer un rôle important [32]. Nous devrions mentionner une complication de notre analyse puisque nous avons obtenu des énergies d'activation très différentes entre les différents échantillons, un exemple est montré sur la figure 4.25-b). L'énergie d'activation que nous avons obtenu est de 0.28 eV pour ces courbes qui correspondent aux courbes FN de la figure 4.12 de l'échantillon NF4. Cette valeur de  $E_a$  peut être attribuée à la pente relativement importante dans la zone de saturation qui mène aux valeurs réduites de l'énergie d'activation comme expliqué sur la figure 4.7.

Pour comprendre mieux ce modèle jusqu'ici qualitatif, nous avons effectué une simulation pour un nanofil SiC de type p, mais sans tenir compte de la présence des pièges ni des états de

surface.

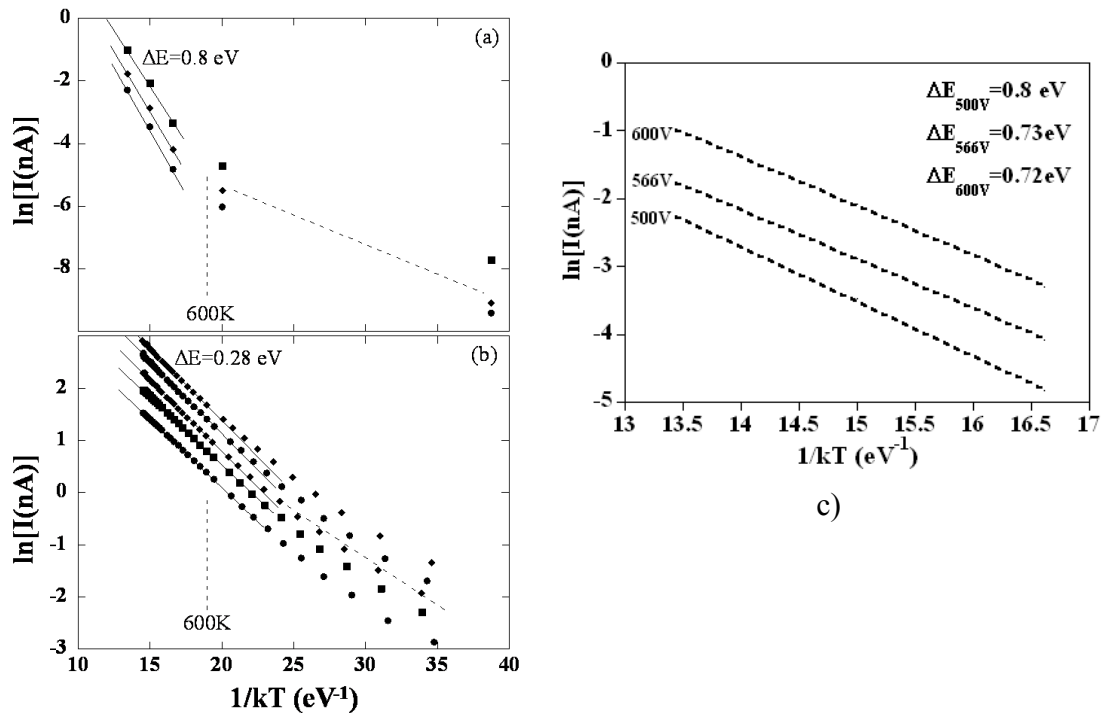


FIG. 4.25: Courbes d'Arrhenius du courant émis du NF1 (a) pour 3 valeurs différentes de tension prises de la figure 4.11 et du NF4 (b) pour 5 valeurs de tension prises de la courbe Fowler-Nordheim de la figure 4.12. c) Zoom à haute température de la courbe en a) et qui montre une légère réduction de l'énergie d'activation quand la tension augmente.

### Simulation : type p

Nos premières simulations cherchaient à prouver le modèle que nous avons adopté pour un semiconducteur de type p à partir de l'analyse ci-dessus. En récapitulatif, sous l'effet de champ appliqué, les électrons se dirigent vers la surface en formant une couche d'inversion par rapport au volume dopé p. Le champ extérieur pénètre dans le nanofil et crée une zone de charge d'espace entre la couche d'inversion à la surface et le type p dans le volume du nanofil comme dans une jonction p-n. La création de la zone de charge d'espace engendre l'apparition d'un champ électrique interne  $F$  qui lui est lié par l'équation de Poisson. Donc le calcul du champ électrique et le potentiel dans le nanofil est donné par la résolution de l'équation de Poisson :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{dF}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon\epsilon_0} \quad (4.6)$$

$$\rho(x) = e(n - p - N_d^+ + N_a^-) \quad (4.7)$$

$N_d^+$  et  $N_a^-$ ,  $n$  et  $p$  sont respectivement donnés par 2.44 et 2.47 dans le chapitre 2.

Comme nous pouvons le remarquer dans l'équation 4.7, les charges sont constituées des

charges fixes des ions donneurs et accepteurs  $N_d^+$  et  $N_a^-$  ainsi que des charges libres  $n$  et  $p$ . La distribution de charges fixes est déterminée normalement par le profil de dopage (inconnu dans notre cas). Par contre, la distribution des porteurs libres dépend de la distribution du potentiel c'est à dire de la solution du problème. Donc la résolution de cette équation nécessite un calcul numérique auto-cohérent.

Notre simulation a été effectuée avec l'approximation d'un courant nul. Le nanofil est assimilé à un conducteur unidimensionnel et les états de surface ont été négligés. Pour une concentration des accepteurs de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  à 260 meV de la bande de valence (niveau Al [31]) et en négligeant la concentration des donneurs, nous avons obtenu les résultats présentés sur les figures 4.26 et 4.27. La figure 4.26 montre la courbure de la bande de conduction résultante de cette simulation pour trois valeurs différentes du champ appliqué 3, 5 et 7 V/nm. A partir de ces courbes, on peut constater deux points importants :

- La bande de conduction est déjà dégénérée pour le champ nécessaire à l'émission de champ (3V/nm).

- Cette dégénérescence n'est pas suffisante pour former une couche d'inversion à la surface capable d'alimenter l'émission avant l'épuisement. La longueur de la zone de dégénérescence est inférieure à 2 nm même pour un champ électrique important (7V/nm).

D'après ces simulations, nous pouvons conclure que le modèle proposé par Baskin et al. est très simple pour expliquer le mécanisme d'émission de champ dans les semiconducteurs. En partant de ces résultats, nous suggérons deux problèmes qu'il faut prendre en considération, en plus des autres problèmes qui ont été négligés (états de surfaces, problème traité à une dimension, etc). Le premier est le confinement quantique et le deuxième est l'équilibre thermodynamique. En effet, la taille de la zone de dégénérescence est trop petite pour que le problème soit traité du point de vue classique. Nous pouvons considérer qu'elle forme plutôt un puits quantique où les électrons sont confinés sur des niveaux d'énergie discrets. Le problème de confinement quantique à la surface dégénérée du semiconducteur a été considéré en émission de champ dans le modèle traité par l'équipe de M. Querrou [12]. D'autre part, sous champ électrique élevé à l'intérieur de l'émetteur, comme on peut le constater sur la figure 4.27, les électrons ne sont plus en équilibre thermodynamique. Les approximations faites en respectant cet équilibre ne sont plus valables et il faut prendre en considération le transport hors équilibre thermodynamique à travers la région de charge d'espace. On peut imaginer un calcul basé sur la simulation de Monte Carlo qui prend en compte les collisions, les diffusions, etc [33].



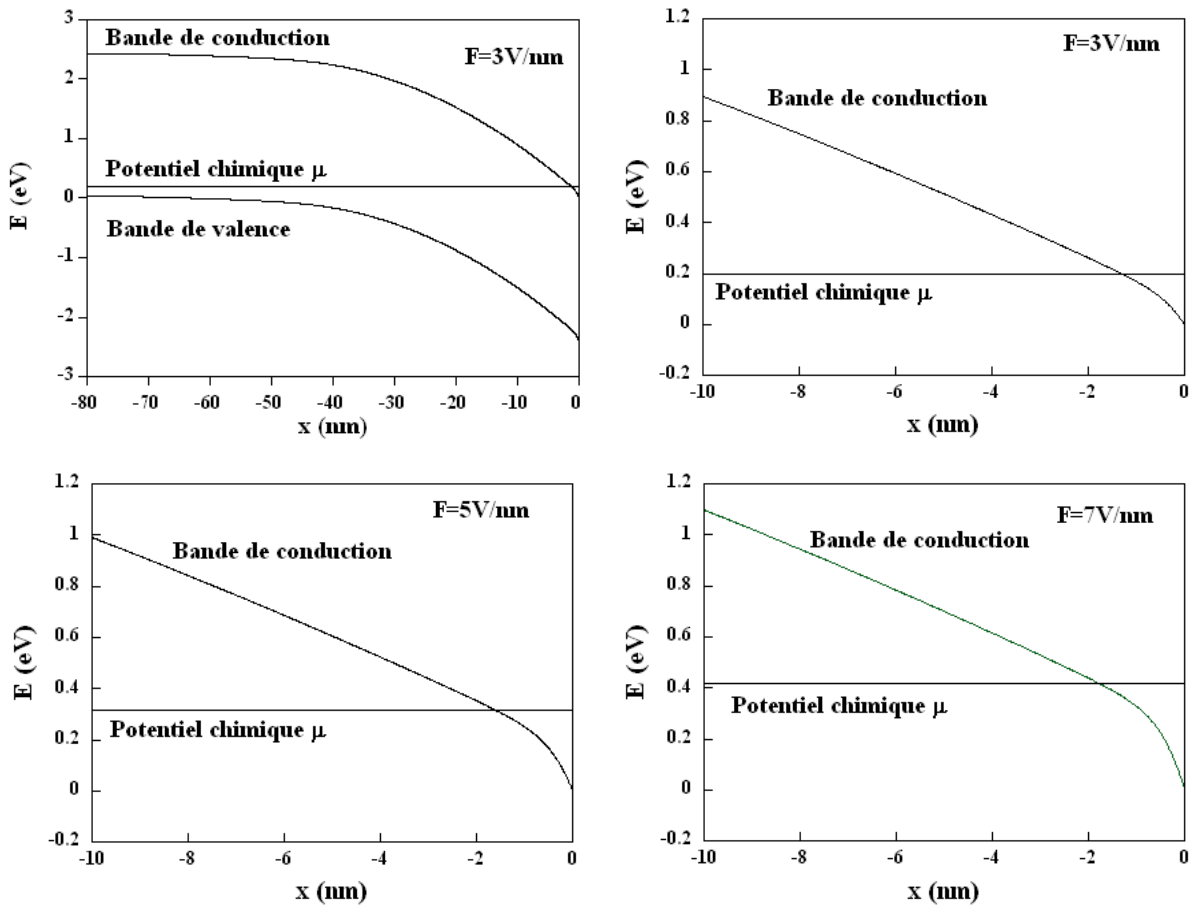


FIG. 4.26: Courbure de la bande de conduction qui montre sa dégénérescence pour trois valeurs différentes du champ électrique : 3, 5 et 7V/nm.

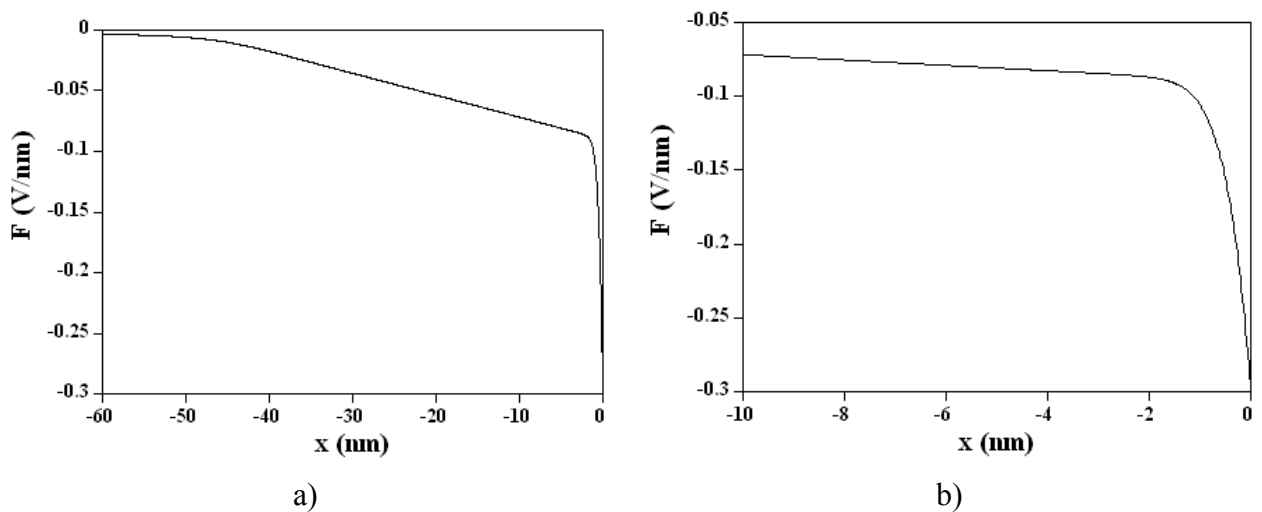


FIG. 4.27: a) Le profil du champ électrique dans la zone de déplétion qui s'étend jusqu'à 50nm. b) Zoom sur le même profil à la surface

La dépendance de la pente en fonction du champ électrique dans le régime II a été également observée souvent dans la littérature et elle a été attribuée aux mécanismes de transport additionnels et particulièrement à l'effet Poole-Frenkel [13]. Cette conclusion est soutenue par la dépendance de l'énergie d'activation en fonction du champ électrique comme étant prévu par le mécanisme dit de Poole-Frenkel [34] et que nous allons présenter brièvement.

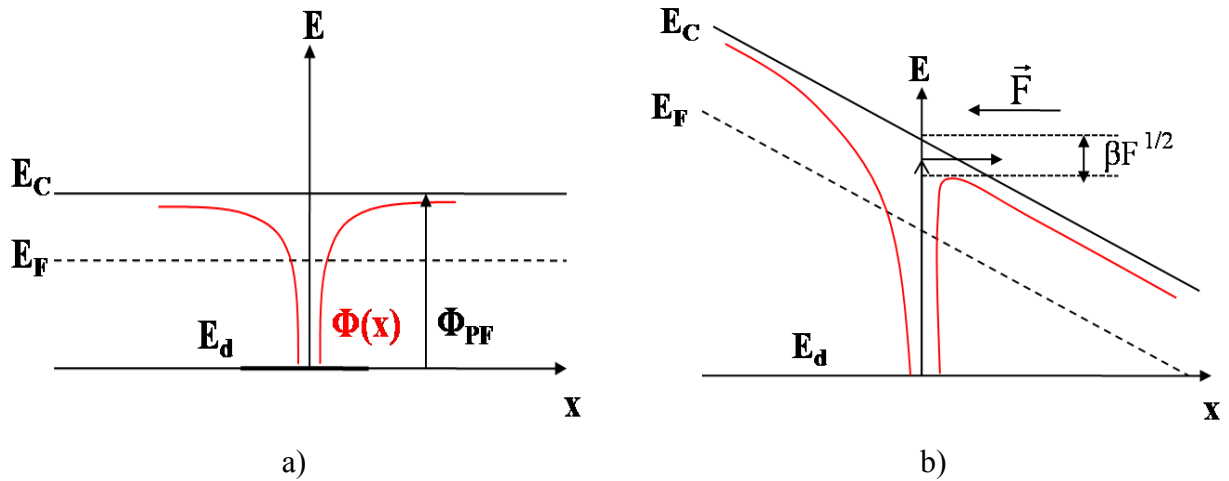


FIG. 4.28: Schéma illustrant l'effet Poole-Frenkel. b) Réduction de l'énergie d'ionisation dans la direction du champ par  $\beta\sqrt{F}$ . Ainsi, l'émission de l'électron peut se faire au dessus de la barrière réduite.

**C-2- Conduction par effet Poole-Frenkel : champ électrique tout au long du nanofil** L'émission Poole-Frenkel résulte comme celle de Schottky de l'abaissement de la barrière de potentiel par l'application du champ électrique fort. Tandis que l'émission de Schottky se produit à la surface du matériau, l'effet Poole-Frenkel implique une émission d'électrons piégés dans le «bulk» sur des états localisés d'un centre donneur profond vers la bande de conduction (figure 4.28). Ce mécanisme conduit à une expression reliant le champ électrique  $F$  à la densité de courant  $J$  de la forme [34] :

$$J = C \exp \left[ -\frac{\phi_{PF}}{K_B T} \right] F \exp \left[ \frac{\beta_{PF} \sqrt{F}}{K_B T} \right] \quad (4.8)$$

où  $C$  est une constante,  $\phi_{PF}$  est la hauteur de la barrière séparant les pièges de la bande de conduction comme indiqué sur la figure 4.28 et  $\beta_{PF}$  est appelée constante de Poole-Frenkel, elle est donnée par  $\beta_{PF} = \sqrt{\frac{q^3}{\pi \epsilon_0 \epsilon}}$  avec  $\epsilon$  est la constante diélectrique du matériau à haute fréquence.

A partir de cette relation on peut remarquer que si on trace  $\ln I$  en fonction de  $(1/T)$ , la pente de la courbe ( $\alpha$ ) diminue quand le champ électrique  $F$  augmente comme on peut le constater sur

la figure 4.29-a). Le même type de courbes donne l'énergie d'activation donc  $\phi_{PF}$  à partir de la pente. La pente de la courbe représentant  $\log(I/V)$  en fonction de racine de  $V$  (figure 4.29-b) donne accès à la constante  $\beta_{PF}$  donc à  $\epsilon$ .

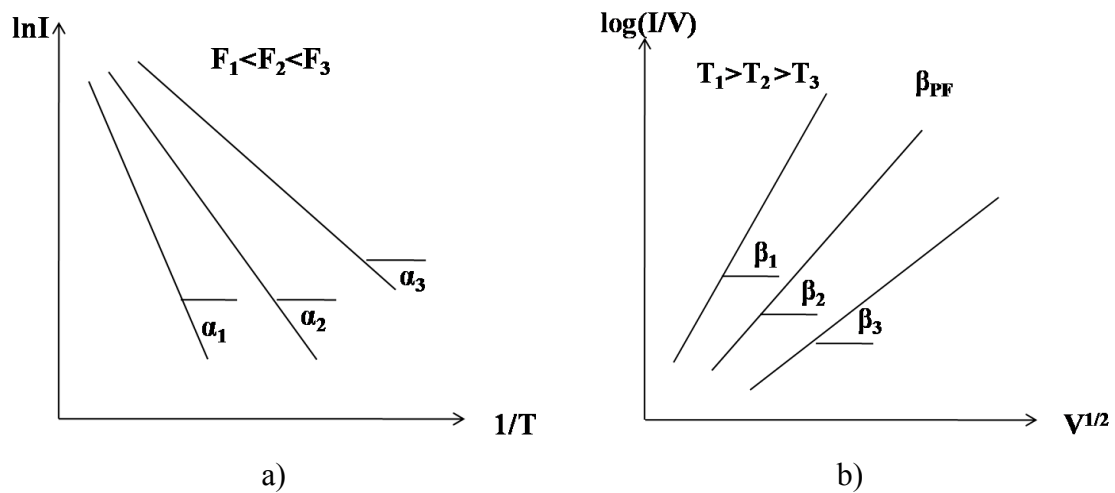


FIG. 4.29: Schémas illustrant (a) la variation de la pente des courbes d'Arrhenius, donc l'énergie d'activation en fonction du champ électrique et b) les courbes de  $\log(I/V)$  en fonction de racine de  $V$  pour différentes températures et qui donnent accès à la constante diélectrique du matériau pour une conduction de type Poole-Frenkel.

Nous avons ajusté nos valeurs du courant mesuré en fonction de la chute de tension, c'est à dire la tension à l'intérieur du nanofil, avec la loi de conduction de type Poole-Frenkel (figure 4.30-a) et nous avons trouvé un très bon accord. La courbe expérimentale de  $\log(I/V)$  en fonction de la racine de  $V$  se superpose parfaitement avec la courbe théorique comme on peut le constater sur les figures 4.30-b et c) qui correspondent aux mesures des échantillons NF4 et NF2 respectivement à température ambiante.

L'ajustement des mesures sur cette loi se fait en optimisant les valeurs de  $\beta_{PF}$  et  $C$  dans l'équation 4.8. Les paramètres employés dans l'ajustement sont acceptables, c'est à dire qu'ils donnent des valeurs raisonnables et satisfaisantes de la constante diélectrique.

L'estimation de  $\beta_{PF}$  à partir des pentes des courbes de la figure 4.30-b et c) nous a permis de calculer la valeur de  $\epsilon$  de nos nanofils SiC où nous avons obtenu une valeur de  $\epsilon = 2.3$  pour les deux échantillons ce qui n'est pas très loin de la valeur de  $\epsilon$  dans le SiC bulk (6.5 [31]).

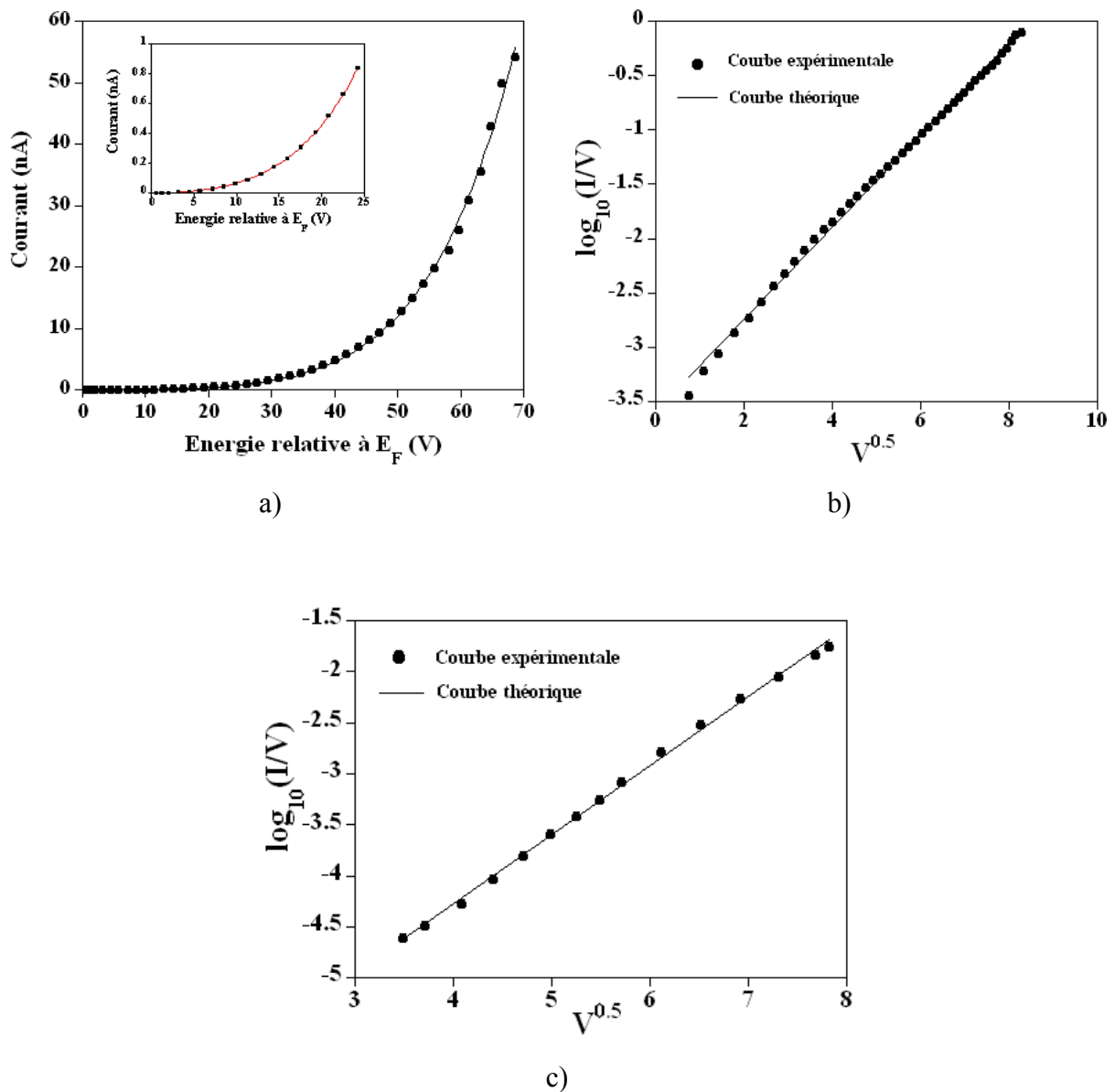


FIG. 4.30: Ajustement des courbes expérimentales du courant mesuré à température ambiante en fonction de la chute de tension dans le nanofil avec la loi Poole-Frenkel pour différents échantillons et qui montre une bonne corrélation confirmant ainsi que le mécanisme de conduction est du type Poole-Frenkel. a) Représentation  $I$ - $V$  du NF4 avec un zoom à bas courant dans l'encart, b) la même mesure en représentation  $\log(I/V)$  en fonction de racine de  $V$  et c) la même représentation pour le NF2.

Sur la figure 4.31, nous avons tracé les courbes de  $\log(I/V)$  en fonction de la racine de  $V$  pour différents températures et qui correspondent à l'échantillon NF4. A bas courant, on remarque que le mécanisme de Poole-Frenkel n'est pas valable et un autre mécanisme intervient. Plus la température augmente, plus la contribution de ce mécanisme à la conduction est étendue. En effet, la conduction du type Poole-Frenkel requiert un champ électrique important pour la réduction de

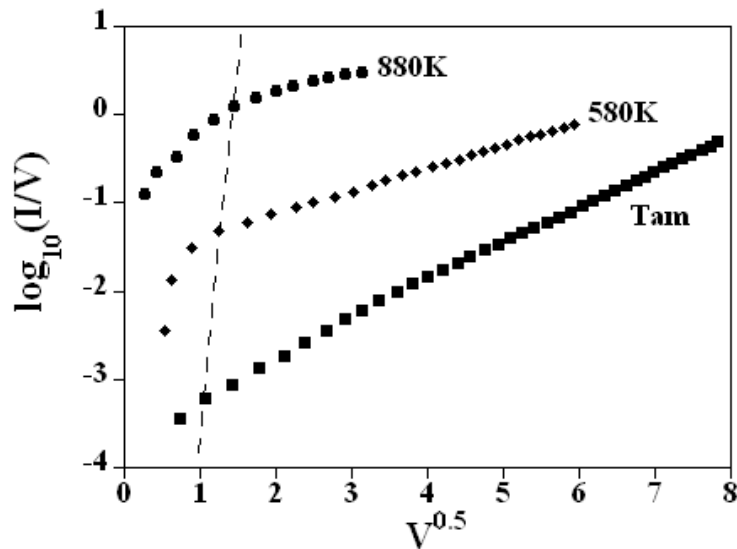


FIG. 4.31: Ajustement avec la loi de conduction Poole-Frenkel des courbes  $\log(I/V)$  en fonction de racine de  $V$  à différentes températures. On remarque qu'à bas courant un autre mécanisme de conduction apparaît et qui peut être expliqué par la contribution de la barrière de Schottky.

la barrière de potentiel des états localisés comme expliqué sur la figure 4.28-b). A bas courant, le champ pénétrant dans le nanofil est insuffisant pour l'excitation des électrons localisés sur les pièges. Une contribution de la barrière de Schottky est plus probable dans la région des faibles gammes de courant.

Pour l'énergie d'activation, les courbes d'Arrhenius ont révélé un niveau d'énergie des pièges très proche pour les différents échantillons comme on peut le constater sur la figure 4.32. Nous pouvons estimer le niveau d'énergie moyen à 0.3 eV de la bande de conduction. Pour une chute de tension importante, nous trouvons une énergie d'activation très différente par rapport à celle trouvée précédemment pour une tension appliquée fixe, comme dans le cas du NF1 (figures 4.25-a où  $E_a = 0.8eV$  et 4.32-a où  $E_a = 0.32eV$ ). Par contre, quand la chute de tension est modeste on retrouve une valeur proche d'énergie d'activation dans les deux cas (figures 4.25-b où  $E_a = 0.28eV$  et 4.32-b où  $E_a = 0.32eV$ ).

Après les analyses ci-dessus, nous pouvons conclure que le raisonnement le plus judicieux est de considérer la tension à l'intérieur du nanofil pour trouver l'énergie d'activation surtout quand la chute de tension est très importante. Le rôle joué par les pièges a été identifié avec le mécanisme de conduction de type Poole-Frenkel. Le niveau d'énergie des pièges dans les différents échantillons a été estimé en moyen à 0.3 eV dans la bande de conduction.

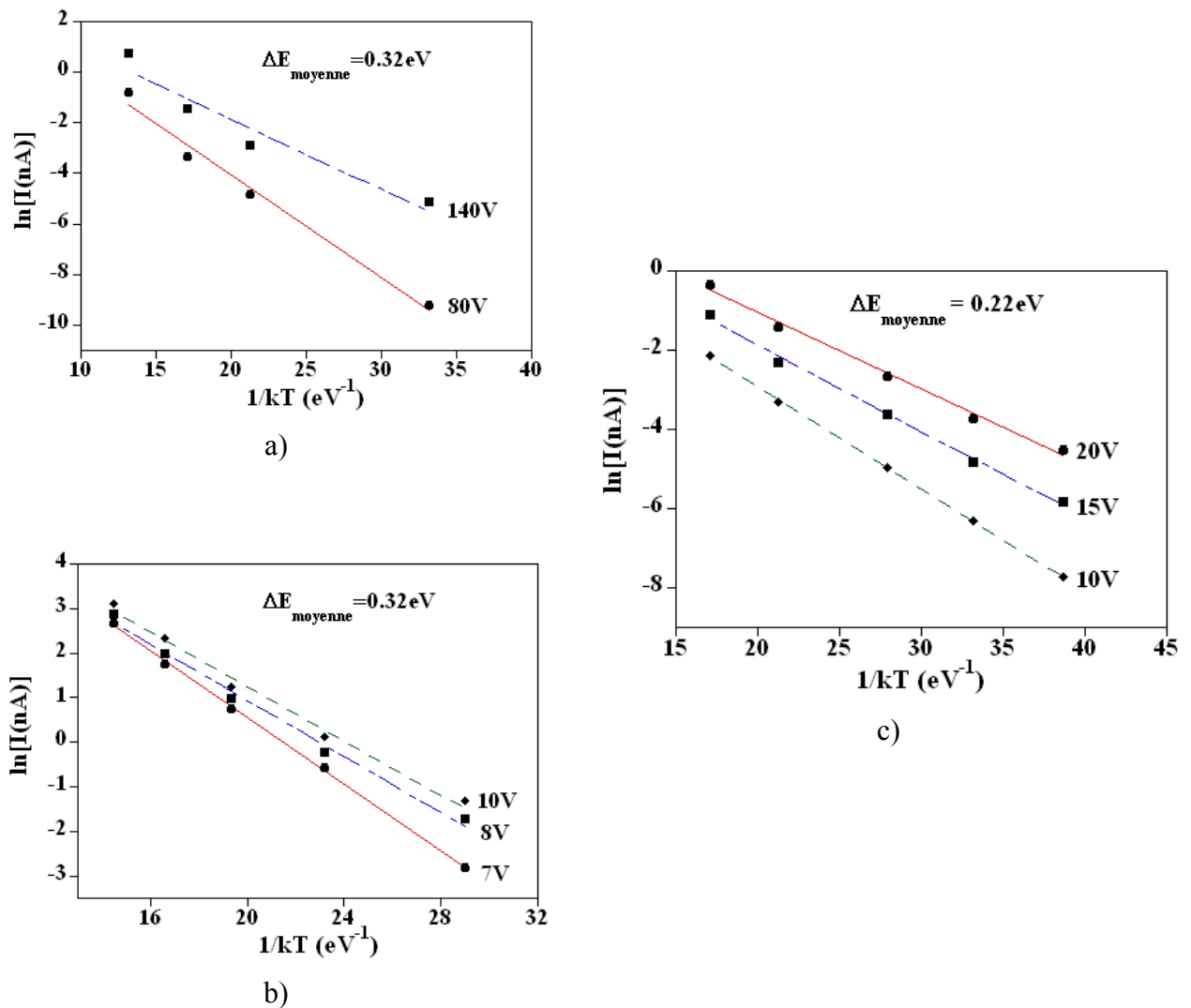


FIG. 4.32: Courbes d'Arrhenius pour trois échantillons différents montrant une énergie d'activation des niveaux des pièges très proche.

## 4.7 Evolution des échantillons : état moins résistif

Comme nous l'avons signalé à plusieurs reprises, l'émission de champ de nos nanofils SiC peut évoluer pendant les mesures effectuées dans nos expériences. Cette évolution est, la plupart du temps, radicale et se traduit par une transformation soudaine et inattendue de l'émission sous l'effet de température et/ou les traitements subis qui amènent à une modification probable de la surface comme nous allons le détailler dans les trois sous-sections qui suivent. L'évolution de l'émission sous l'effet des traitements prouve le rôle important de la surface pour ces nano-objets et sa contribution à l'émission.

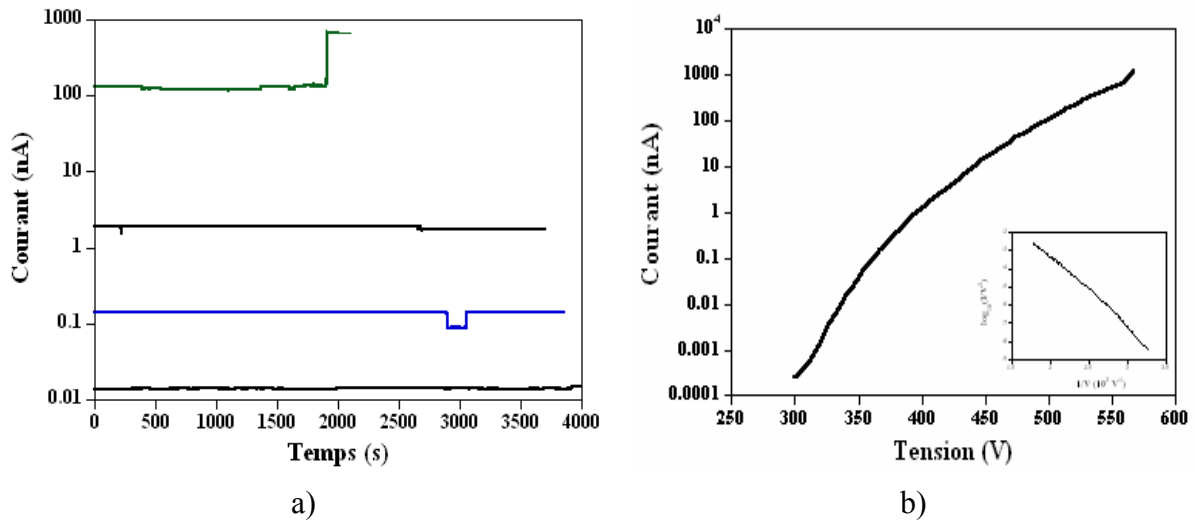


FIG. 4.33: a) Stabilité du courant mesurée pendant 1 heure pour différents courant allant de 10 pA jusqu'à 100 nA où la stabilité commence à se dégrader. b) Caractéristique I-V mesurée jusqu'à 1  $\mu$ A et à l'encart de la figure la courbe Fowler-Nordheim linéaire correspondante.

Dans ce nouvel état d'émission, le premier aspect à noter est la disparition de la caractéristique non-linéaire des courbes FN désormais droites et très peu sensibles à la température et à la lumière. En résumé, les principales caractéristiques de l'émission dans le nouvel état et par comparaison avec l'état d'émission semiconducteur qui précédait l'évolution, sont :

- Une émission moins stable (figure 4.33-a).
- Les courbes FN sont linéaires (encart de la figure 4.33-b) et très peu sensibles à la température et à la lumière comme on verra dans les différents cas qui ont entraîné cette évolution.
- Le courant émis est plus important par rapport à l'état d'émission semiconducteur (figure 4.33-b) où nous avons réussi à monter jusqu'à 20  $\mu$ A pour un échantillon sans le détruire. De telles valeurs de courant qui sont mesurées pour la première fois sur un nanofil semiconducteur individuel, sont intéressantes pour les applications en émission de champ qui requièrent une forte intensité. Notons que cette gamme du courant induit un chauffage important dans un nanotube de carbone (1500K pour 1 $\mu$ A) [2] impliquant ainsi sa destruction pour une dizaine de  $\mu$ A, ce qui n'est pas le cas pour nos nanofils qui sont pratiquement stables. Ceci peut être dû aux effets thermiques réduits grâce au rapport  $\left(\frac{L^2}{\pi^2 r^4} I^2\right)$  (équation 4.2) comme l'a montré la simulation (figure 4.35). Les effets thermiques réduits favorisent l'utilisation de ces nanofils, dans cet état, dans les applications à haut courant qui ne demandent pas particulièrement de sensibilité à la température ou à la lumière.

- La mesure des TEDs des électrons émis a donné un seul pic qui s'élargit rapidement, comme précédemment, quand le courant et la tension augmente (figure 4.34-a)

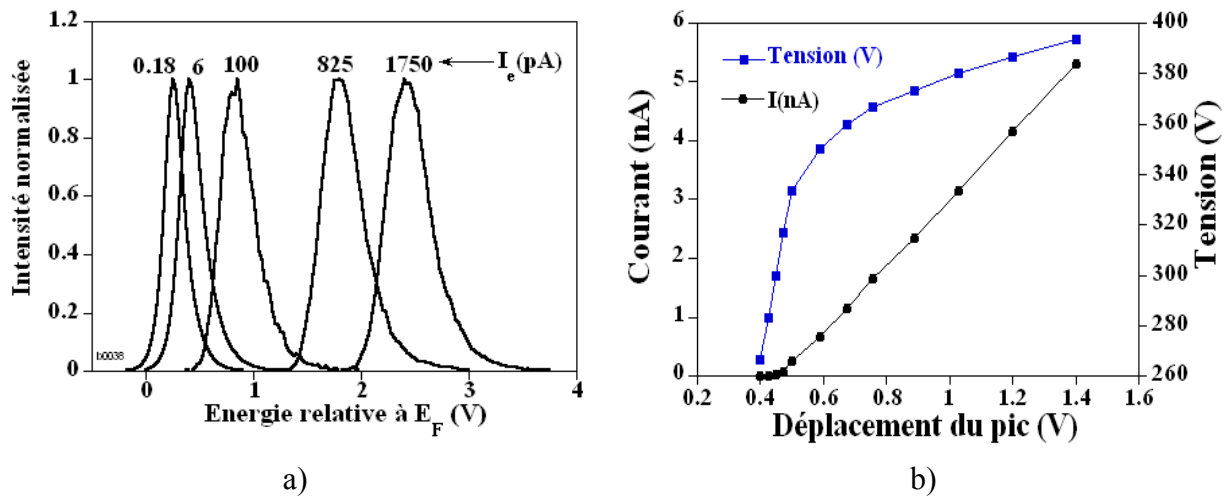


FIG. 4.34: a) Distribution en énergie pour différents valeurs du courant émis montrant l'élargissement et le déplacement du pic d'énergie vers les basses énergies quand le courant augmente. b) Le déplacement du même pic linéairement en fonction du courant émis (cercles) indiquant une chute résistive le long du nanofil et en fonction de la tension appliquée (carrés).

- Les pics se déplacent considérablement vers les basses énergies (figure 4.34-a). Par contre, dans ce cas, le déplacement montre une dépendance linéaire en courant qu'on peut décrire par une chute résistive le long du nanofil  $\Delta U = RI$  identique à la loi d'Ohm. A titre d'exemple, la figure 4.34-b) représente le déplacement du pic en fonction du courant d'émission et de la tension appliquée pour le NF2 après l'évolution de l'émission. Contrairement à l'émission à travers des nanopoints (présentes à l'apex), on remarque que ce déplacement n'est pas linéaire en tension, mais en courant témoignant d'un caractère résistif, ce qui est en accord avec une émission métallique.

Tout ce qui précède est en accord avec une émission de type métallique. Cependant la résistance qui a chuté d'un facteur de 100 à 1000 par rapport à l'état semiconducteur reste très élevée, elle est estimée à quelques  $M\Omega$  jusqu'au  $G\Omega$  selon l'échantillon. D'autre part, les pics qui sont moins larges ne correspondent pas aux pics métalliques. En effet, l'utilisation de l'équation de Young s'est montrée toujours aberrante et elle a donné des valeurs surestimées de la température à l'apex. Donc l'émission ne peut pas être attribuée au mécanisme d'émission de type métallique mais à un autre mécanisme qui doit être lié à la complexité d'émission des semiconducteurs. Sur la figure 4.35, nous avons représenté la température obtenue en utilisant l'équation de Young à partir des pics d'énergie du même NF2 dans ses deux états d'émission, semiconducteur (déjà présenté sur la figure 4.19-a) et après évolution vers l'état moins résistif (pics de la figure 4.34-a) ainsi que les simulations correspondantes. On remarque qu'après évolution, même si la température obtenue de l'ajustement des TEDs est proche de la vraie température à bas courant (température ambiante), elle augmente rapidement avec le courant. Cette augmentation est en désaccord avec



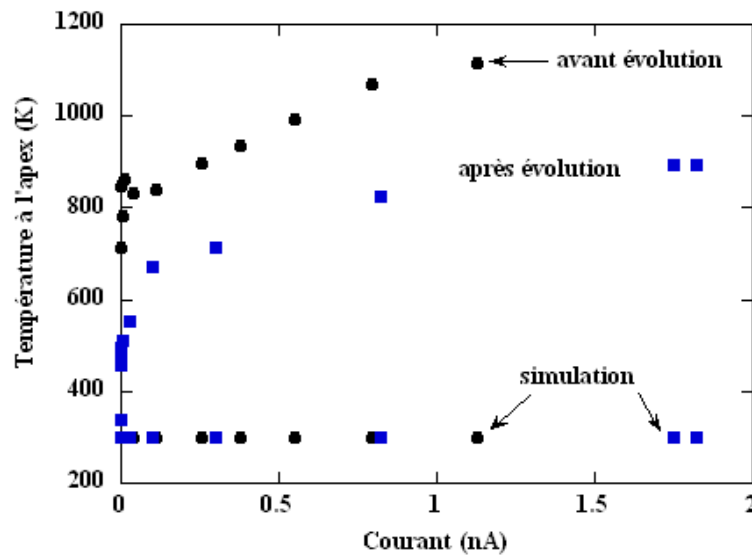


FIG. 4.35: Température obtenue à partir des spectres en énergie du NF2 dans ses deux états d'émission, semiconducteur (cercles) et après évolution (carrés) ainsi que les valeurs de température correspondantes obtenues à partir de la simulation en fonction du courant émis. On remarque bien le grand écart entre les valeurs ajustées dans les deux cas et les valeurs simulées.

les simulations qui ne montrent aucune preuve de chauffage pour la même gamme du courant comme le montre la figure.

Les caractéristiques mentionnées ci-dessus sont communes à l'état d'émission qui a suivi les évolutions enregistrées pendant les mesures des différents échantillons et sous différents traitements. Dans la suite, nous présentons trois cas qui ont impliqué ce nouvel état d'émission.

#### 4.7.1 Evolution sous l'effet de température

Durant nos mesures, une température supérieure à 1000K était suffisante pour la transformation de l'échantillon qui induisait la disparition de la non-linéarité des courbes FN et ensuite leur sensibilité à la température et à la lumière. Cet effet irréversible a été également observé par Arthur [35] et Fursey [36] dans le cas du germanium et du silicium. Quand leurs émetteurs ont été chauffés à 700K dans le vide, les courbes FN sont devenues linéaires et insensibles à la température et à la lumière. Selon ces auteurs, cet effet est attribué à la formation d'une peau de conduction "conduction skin" le long de l'émetteur constituée selon Fursey [8] par des impuretés métalliques qui se sont déposées durant la taille électrolytique des pointes. Dans notre cas, la peau de conduction est probablement due à la ségrégation du carbone et à la sublimation préférentielle du silicium sous l'effet de la température (1300-1450K [37]). La figure 4.36 montre les courbes FN du NF4 avant (a) et après l'évolution sous l'effet de température (b) où l'on peut remarquer clairement que l'émission est devenue insensible à la température. Cette évolution est accompagnée par la réduction importante de la chute de tension présentée (en carrés) sur la figure 4.37-a). On peut

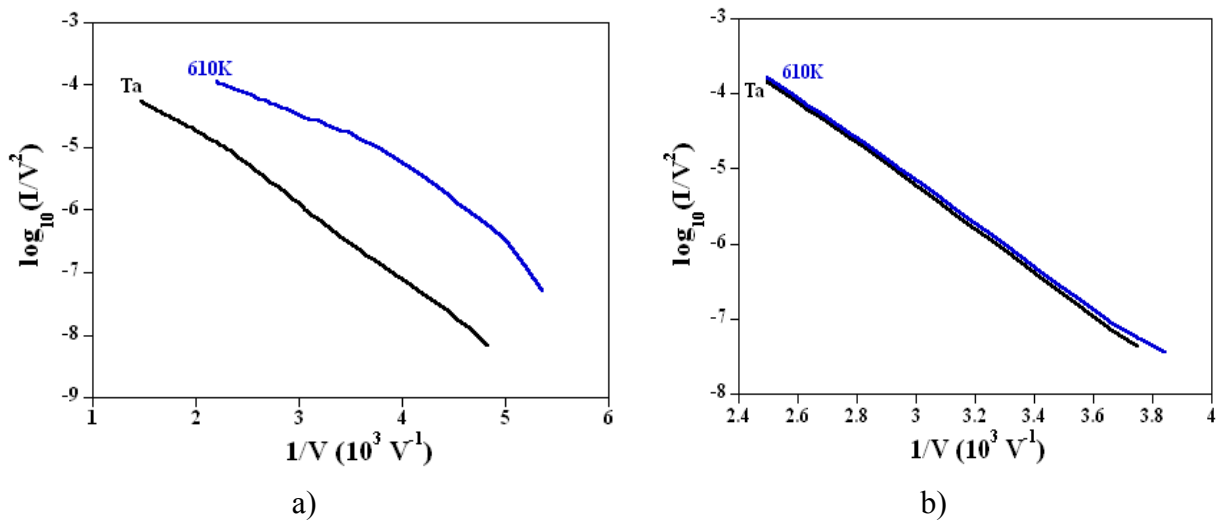


FIG. 4.36: Courbes Fowler-Nordheim à température ambiante et à 610K pour les deux états d'émission du NF4 avant évolution (a) où l'on remarque une sensibilité importante à la température et des courbes non-linéaires surtout à 610K et (b) après une évolution du nanofil sous l'effet de la température où l'on trouve des courbes qui ressemblent à celles d'une émission métallique.

estimer une chute de résistance d'un facteur 1000 entre les deux états : après l'emballement, la résistance est devenue de l'ordre de  $1\text{M}\Omega$  contre  $1\text{G}\Omega$  estimée à partir de la partie quasi-linéaire de la courbe  $I(dE)$  avant l'évolution. Sur la figure 4.37-b) nous avons tracé les courbes FN qui correspondent aux deux états d'émission avant et après l'évolution. On remarque que les deux courbes se croisent, ce qui n'est pas prévu par notre théorie. Par contre, ce croisement ne présente pas le cas général des évolutions (voir figure 4.42-b) et on peut l'interpréter par une réduction du facteur d'amplification  $\beta$  qui a accompagné la modification de la surface. La disparition d'une protusion à l'apex est probable puisque la pente de la courbe FN a augmenté donc son facteur d'amplification a bien diminué comme la pente est inversement proportionnelle à  $\beta$  (voir 4.1). Une augmentation du travail de sortie peut aussi augmenter la pente de la courbe FN mais nous suggérons que le changement du travail de sortie est peu probable dans notre cas.

Selon notre analyse, cette évolution est due à une modification surfacique qui favorise la conduction à travers une couche amorphe (probablement du carbone) comme, par exemple, schématisé sur la figure 4.7. Dans ce cas, nous devrions récupérer l'état semiconducteur en éliminant cette couche ou en coupant le chemin de conduction à travers cette couche par notre technique de bombardement ionique à basse énergie qui s'est révélée très efficace jusqu'à maintenant. Pour l'échantillon NF4, dont son évolution est présentée ci-dessus, nous avons réussi à récupérer les effets de saturation et la sensibilité à la température et à la lumière par de nouveaux cycles de bombardement ce qui confirme à nouveau notre hypothèse pour le rôle essentiel de la surface dans le processus d'émission de champ. Les courbes FN qui correspondent au nouvel état (appelé état 3) sont présentées sur la figure 4.12 et révélant bien la région de saturation et sa sensibilité à la

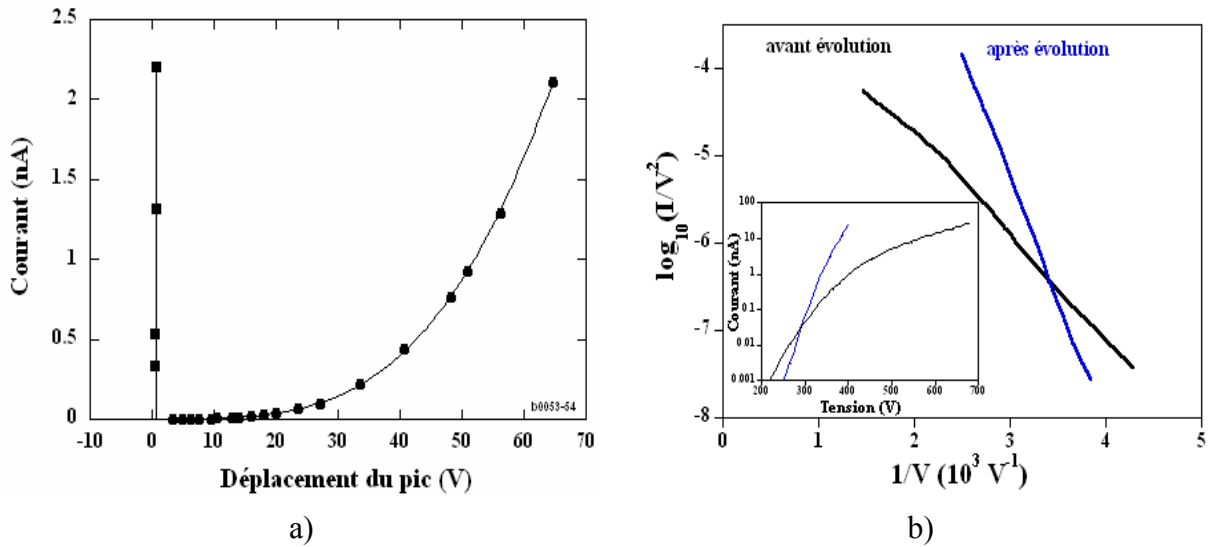


FIG. 4.37: (a) Le courant émis en fonction du déplacement du pic du NF4 dans son état d'émission semiconducteur (●) et après son évolution (■) où la chute de tension s'est bien réduite. (b) Courbes Fowler-Nordheim qui correspondent aux deux états d'émission du même nanofil tracés ensemble.

température. Même si la caractéristique d'une émission semiconducteur est bien présente, on n'a pas pu retourner au même état précédent avant l'évolution sous l'effet de la température (état 1). La chute de potentiel est à nouveau très importante mais inférieure à celle de l'état 1. La figure 4.38 montre le courant émis en fonction du déplacement des pics pour les 3 états d'émission où la chute de potentiel de l'état 3 est intermédiaire entre les deux états.

Cependant, la récupération de la caractéristique semiconducteur des échantillons après leur modification n'est pas toujours évidente et parfois elle est impossible quand les modifications surfaciques sous l'effet de la température sont très importantes. En effet, l'augmentation de la température de nos nanofils SiC n'est pas due seulement à une source extérieure. Il arrive parfois que le courant émis s'emballé soudain après une création d'un chemin de conduction (dont on ignore l'origine). Dans ce cas, le passage d'un courant très élevé (vingtaine de  $\mu A$ ) peut impliquer un chauffage très important du nanofil et conduire parfois à la restructuration totale de sa surface mais sans la destruction des échantillons. A titre d'exemple, la figure 4.39 montre deux images MEB du même nanofil avant (a) et après son emballement sous l'émission de champ que nous avons effectuée directement dans le MEB. Pendant l'émission de champ, le courant a augmenté brusquement de quelques dizaines de  $\mu A$  et le nanofil a bien changé comme on peut le constater sur la figure 4.39-b) [On ne sait pas exactement la valeur du courant puisque l'emballement est brusque et le courant a dépassé la gamme de mesure de Keithley ( $20 \mu A$ )]. Pour mieux comprendre cette modification structurale, nous présentons la figure 4.40 qui montre une image TEM des nanofils SiC traités à  $1800^\circ C$  sous Argon et réalisée dans le cadre de la thèse de M. Bechelany

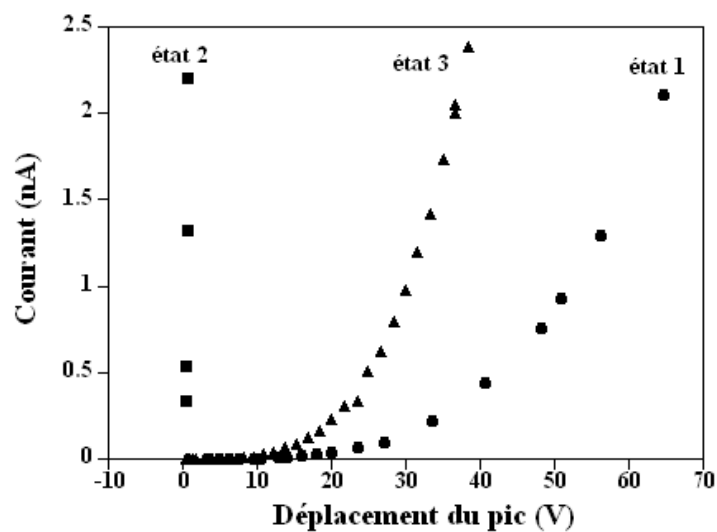


FIG. 4.38: Le courant émis en fonction du déplacement du pic du NF4 pour les trois états différents d'émission : avant et après l'évolution due à la température et l'état 3 obtenu après bombardement ionique.

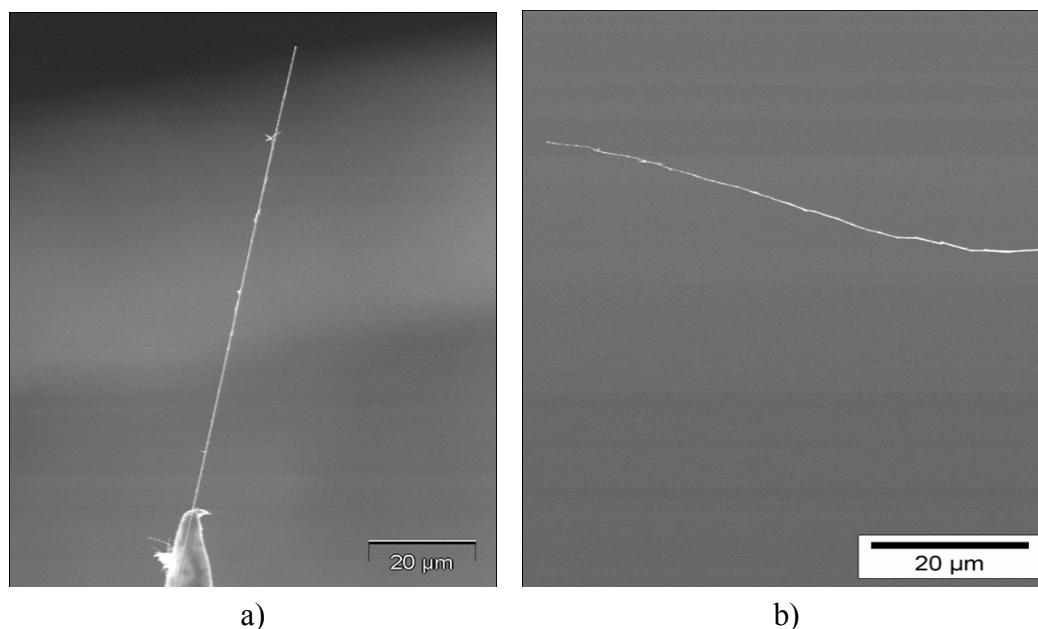


FIG. 4.39: Images MEB montrant un nanofil SiC avant (a) et après (b) son emballement sous émission de champ. L'emballement du courant qui implique une augmentation importante de la température a provoqué une restructuration du nanofil.

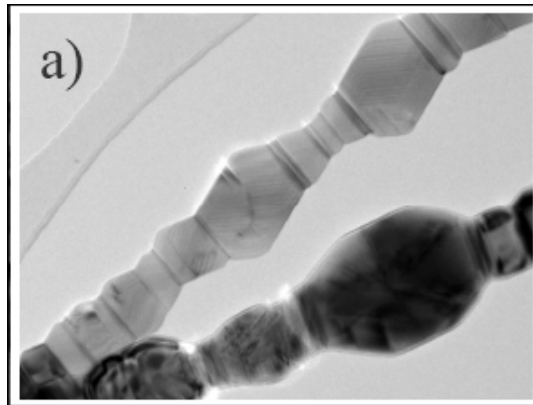


FIG. 4.40: Une image TEM qui montre des nanofils SiC restructurés après un traitement à 1800°C sous Argon. Cette image a été réalisée dans le cadre de la thèse de M. Bechelany au LMI [38].

[38]. Sur cette figure, on peut remarquer une restructuration surfacique évidente des nanofils. Cette restructuration a été attribuée à la ségrégation et à la mobilité des atomes de Si et de C à la surface sous l'effet de température. Il faut noter aussi que dans cette étude, il n'y a pas eu une formation d'une couche de carbone à la surface des nanofils comme cela a été souvent observé en surface de SiC traité à haute température. L'absence de cette couche a été attribuée au rôle d'oxygène présent dans le four en quantité non négligeable (vide  $\sim 10^{-3} Torr$ ). L'oxygène peut former avec le Si volatilisé du  $SiO_{(g)}$  susceptible de réagir avec le carbone de surface, compte tenu de la surface spécifique importante des nanofils et conduisant ainsi à la formation de SiC. Cependant dans notre cas, la formation d'une couche du carbone à la surface est plus probable. L'absence de l'oxygène dans notre système sous UHV empêche la reformation de SiC à la surface et la couche de carbone qui s'est construite à la surface des nanofils sous l'effet de température peut assurer une partie importante de la conduction.

#### 4.7.2 Effet de laser

En parallèle avec nos mesures de la sensibilité du courant émis en fonction de la température, nous avons effectué des mesures en fonction du laser. Les résultats de ces mesures seront détaillés dans le dernier chapitre. Cependant, nous introduisons brièvement un des résultats qui entre dans le cadre de cette section. En effet, nous avons remarqué que l'exposition prolongée de l'échantillon au laser implique une modification de la surface des nanofils. Nous suggérons que ceci peut être dû à une augmentation de la température du nanofil qui provoque son évolution vers l'état moins résistif.

Comme pour l'échantillon précédent, nous présentons sur la figure 4.41 les courbes FN et leur sensibilité à la température pour le NF6, avant (a) et après son évolution sous l'effet de l'irradiation avec un laser de 10 mW de puissance pour différentes longueurs d'onde. Après évolution, on note à nouveau les mêmes caractéristiques : la disparition de la non-linéarité et de la sensibilité à la

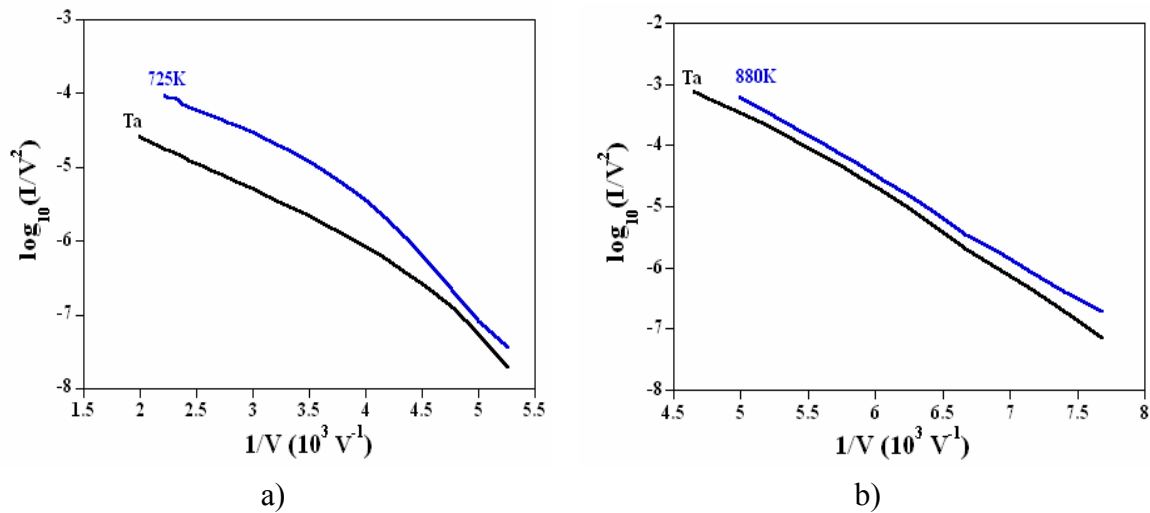


FIG. 4.41: Courbes Fowler-Nordheim à température ambiante et à une température donnée pour les deux états d'émission du NF6 avant évolution (a) où on remarque une sensibilité importante à la température 725K et des courbes non-linéaires et (b) après une évolution du nanofil sous l'effet de l'irradiation avec un laser de 10mW impliquant la transformation en courbes linéaires et très peu sensible à la température.

température des courbes FN (figure 4.41-b) et une réduction importante de la chute de potentiel (figure 4.42-a) (on peut estimer une chute de résistance de facteur 150 entre les deux états : la résistance a chuté de  $15G\Omega$  à  $0.1G\Omega$ ). Le décalage de la courbe FN vers les basses tensions peut traduire une augmentation importante du nombre de porteurs à travers la surface (figure 4.42-b).

### 4.7.3 Effet de l'oxygène

L'introduction de l'oxygène dans notre système sous une température de 800K a aussi impliqué la disparition de la non-linéarité de nos courbes (figure 4.43). On a pu constater une réduction de la résistance de  $20G\Omega$  à  $180M\Omega$  (figure 4.44). Vu que l'oxydation de SiC n'est possible qu'à très haute température, nous écartons la possibilité de la formation d'une couche d'oxyde et privilégions plutôt une couche amorphe à la surface.

Pour étudier les états de surface, Schroder [11] a fait croître  $150\text{\AA}$  de  $\text{SiO}_2$  sur ces pointes de Si à  $800^\circ\text{C}$  et ceci n'a pas affecté la forme de ces courbes. Par contre, le recuit des mêmes échantillons avec l'hydrogène à  $400^\circ\text{C}$  a changé complètement l'émission et les courbes devenaient linéaires. Après l'enlèvement de la couche oxyde il trouvait l'état initial de l'émission. Il a expliqué que l'oxygène n'a pas changé les états de surface qui sont toujours présents ce qui implique la capture des électrons et empêche ainsi la formation de la couche d'inversion à la surface. Dans ce cas le courant résulte de la génération thermique des électrons dans le "bulk" ainsi que sur la surface. Après le recuit avec l'hydrogène, les états de surface sont fortement réduits et la

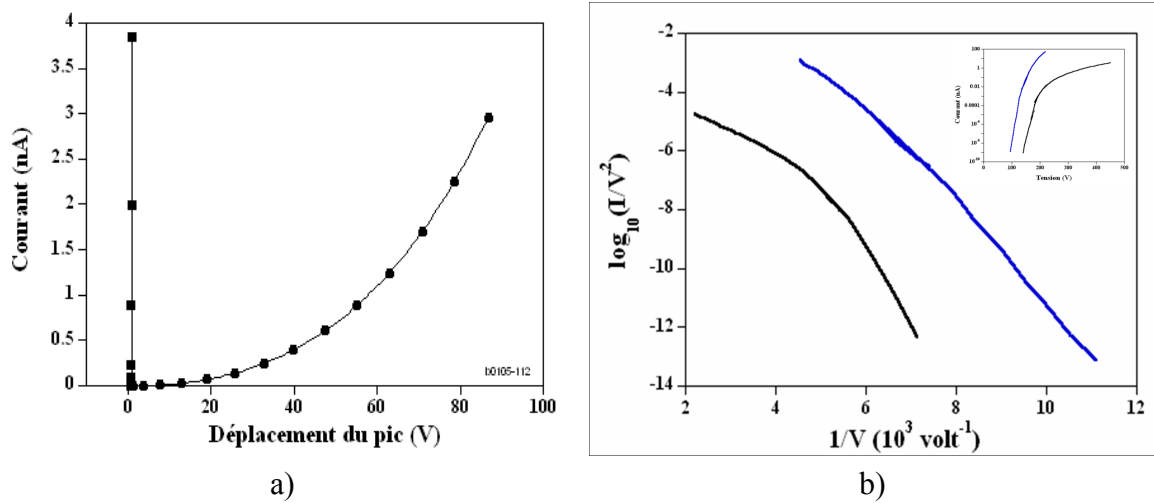


FIG. 4.42: (a) Le courant émis en fonction du déplacement du pic du NF6 dans son état d'émission semiconducteur (●) et après son évolution (■) où la chute de tension s'est notablement réduite. (b) Courbes Fowler-Nordheim qui correspondent aux deux états d'émission du même nanofil tracés ensemble.

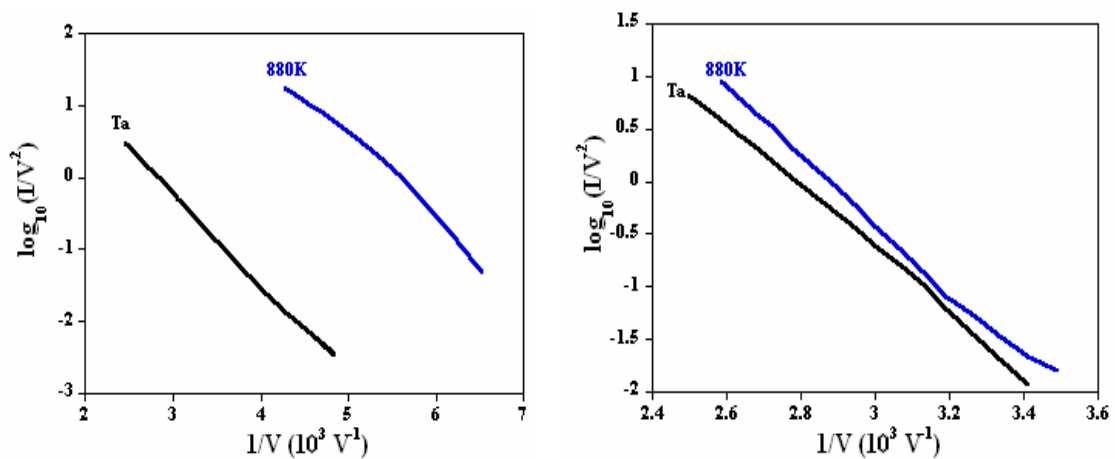


FIG. 4.43: Courbes Fowler-Nordheim à température ambiante et à 880K pour les deux états d'émission du NF2 dans son état d'émission semiconducteur (a) où l'on remarque une sensibilité importante à la température et (b) après une évolution du nanofil sous l'effet de traitement avec l'oxygène impliquant la disparition de la non-linéarité et de la sensibilité à la température.

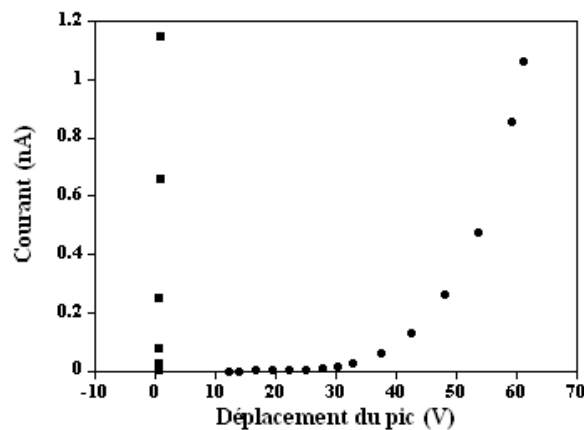


FIG. 4.44: Le courant émis en fonction du déplacement du pic du NF2 dans son état d'émission semiconducteur (●) et après son évolution (■) qui a suivi son traitement avec l'oxygène.

couche d'inversion est formée ce qui redonne une courbe FN linéaire. Dans notre cas, nous avons l'effet inverse donc nous proposons que l'oxygène a réduit les états de surface selon l'explication de Schroder ou bien a impliqué la formation d'une couche amorphe favorisant la conduction à travers la surface, de silicium ou de carbone, par exemple (SiO ou CO volatilisé). Le même effet a été observé par Fursey [8]. Son courant de saturation a été dramatiquement réduit ainsi que la longueur de la zone de saturation après l'adsorption de l'oxygène sur ses pointes de germanium.

## 4.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous venons de présenter les principaux résultats sur l'émission de champ de nanofils individuels de SiC. Après plusieurs cycles de bombardement ionique à basse énergie, nous avons réussi à révéler les trois régimes d'émission dans la caractéristique I-V-T prédits par la théorie d'émission de champ des semiconducteurs. Ces mesures qui sont obtenues pour la première fois pour un nanofil semiconducteur, ouvrent des voies importantes pour les applications nanotechnologiques en émission de champ surtout dans le régime de saturation caractérisé par un courant stable et sensible à la température. L'évolution des échantillons, sous traitement *in situ*, vers un état moins résistif a confirmé le rôle important joué par la surface dans la conduction. Cet état moins résistif montre aussi la potentialité de ces nanofils dans les applications requérant une forte densité de courant avec un avantage important qui est la réduction des effets thermiques dus à l'effet de Joule.

L'analyse profonde des données a montré que l'émission provenant d'un type p avec une contribution des niveaux piégés par l'effet Poole-Frenkel. Ce sont les différentes mesures des caractéristiques I-V-T et des distributions en énergie qui nous ont permis de déterminer le mécanisme de transport dans ces nanofils. Cependant, la complexité et l'incertitude sur la conduction de l'état initial de ces nanofils ont abouti à des conclusions générales plutôt qualitatives. Nous prévoyons



que ce travail ouvre des perspectives sur l'émission de champ des nanofils semiconducteurs aussi bien sur des aspects théoriques et sur la recherche fondamentale que pour des applications.

## Références du chapitre 4

- [1] W.A. De Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, *Science* **270**, 1179 (1995).
- [2] Thèse de Pascal Vincent, Université Claude Bernard Lyon1 (2002).
- [3] G. Busch and T. Fischer, *Brown Boveri Rev.* **45**, 532-539, (1958).
- [4] J. Nishida, *J. Appl. Phys.***38**, 5417, (1967).
- [5] F. S. Baker, *Nature* **225**, 539-540 (1970).
- [6] J. Kudo, S. Nakamura, T. Kuroda, *Jap. J. Appl. Phys.* **14**, 52-58, (1974).
- [7] J.R. Arthur, *J. Phys. Chem. solids* **25**, 583, (1964).
- [8] G.N. Furse, *Field Emission in Vacuum Microelectronics*, Kluwer Academic/Plenum publishers (2005).
- [9] F.G. Allen *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 87-99, (1961); Peira, *Surface Science* **38**, 461-498, (1973).
- [10] L.M. Baskin, O.I. Lvov, G.N. Furse, *Phys. Status Solidi B* **47**, 49 (1971).
- [11] D.K. Schroder, R.N. Thomas, J. Vine, H.C. Nathanson, *IEEE T. Electron Dev.* **21**,785 (1974).
- [12] A. Barthélémy, B. Bourliaguet, V. Couderc, M. Dupont et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **455**, 405-411(2000).
- [13] K.X. Liu, C.J. Chiang, J.P. Heritage, *J. Appl. Phys.* **99**, 034502 (2006).
- [14] V.D. Kalganov, N.V. Mileshekina, P G Shlyahenko, *J. Phys. : Condens. Matter* **15**, 5171–5179, (2003).
- [15] D. Banerjee, S.H. Jo, Z.F. Ren, *Adv. Mater.* **16**, 2028 (2004).
- [16] Y.W. Zhu et al., *Nanotechnology* **16**, 88–92 (2005).
- [17] B. Zeng et al., *Appl. Phys. Lett.* **88**, 213108 (2006).
- [18] Z.S. Wu, S.Z Deng, N.S Xu et al., *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3829 (2002).
- [19] Y. Ryu, Y. Tak and K. Yong, *Nanotechnology* **16**, S370, (2005).
- [20] W. M. Zhou, Y. J. Wu, E. S. Kong et al., *Appl. Surf. Sci.* **253**, 2056, (2006).

- [21] D. W. Kim, Y. J. Choi, K. J. Choi et al., *Nanotechnology* **19**, 225706, (2008).
- [22] C.H. Jin, Z.Y. Zhang, J.Y. Wang, Q. Chen, L.-M. Peng, *App. Phys. Lett.* **89**, 213108 (2006).
- [23] E.C. Heeres, E.P.A.M. Bakkers, A.L. Roest, M. Kaiser, T.H. Osterkamp, N. De Jonge, *Nano Lett.* **7**, 536-540 (2007).
- [24] S.T. Purcell et al., *Chem. Vap. Deposition* **12**, 331-344 (2006).
- [25] K. A. Dean and B. R. Chalamala, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 375 (2000).
- [26] N.S. Xu, Y. Chen, S.Z. Deng, J. Chen, X.C. Ma, E.G. Wang, *Chin. Phys. Lett.* **18**, 1278 (2001).
- [27] S.T. Purcell, P. Vincent, C. Journet, Binh Vu Thien , *Phys. Rev. Lett.* **88**,105502 (2002).
- [28] E. Minoux, O. Groening, K. B. K. Teo et al., *Nano Lett.* **5**, 2135-2138, (2005).
- [29] Thèse de Mickael Marchand, Université Claude Bernard Lyon 1, (en cours).
- [30] D.J. Fitzgerald, A.S. Grove, *Surface Science* **9**, 347-369, (1968).
- [31] G.L. Harris, *Properties of Silicon Carbide*, INSPEC, London, UK (1995).
- [32] M. Choueib, A. Ayari, P. Vincent, et al. *Phys. Rev. B.* **79**, 075421, (2009).
- [33] V.E. Gherm, N.V. Mileshkina, E.A. Semykina, *J. Phys. : Comdens. Matter.* **4**, 1545-1554, (1992).
- [34] J.R. Yeargan and H.L. Taylor, *J. Appl. Phys.* **39**, 5600 (1968).
- [35] J.R. Arthur, *J. Appl. Phys.* **36**, 3221 (1965).
- [36] G.N. Fursey, N.V. Egorov, *Solid. State Phys.* **32**, 23-29 (1969).
- [37] M.J. Bozack, *Phys. Stat. Sol. B* **202**, 549 (1997).
- [38] Thèse de Mikhael Bechelany, Université Claude Bernard Lyon 1, (2007).
- [39] V.G. Ivanov, T.G. Rozova, G.N. Fursey and T.P. Smimova, *Fiz. Tverd. Tela* **16**, 495, (1974).

# *Propriétés mécaniques des nanofils SiC par émission de champ*

## **5.1 Introduction**

Les propriétés mécaniques des nanotubes et des nanofils ont attiré récemment une grande attention pour leurs potentialités dans les applications telles que les systèmes nanoélectromécaniques (NEMS) comme capteurs, par exemple, pour la détection de masses très faibles (jusqu'à la masse d'un atome [1]), les composites nano-renforcés, etc. Ces potentialités résultent, entre autre, de leurs dimensions extrêmement faibles qui induisent une très haute sensibilité aux perturbations externes. Pour notre part, nous avons utilisé l'émission de champ pour déterminer les propriétés mécaniques des nanofils SiC. Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps les résultats obtenus sur la détermination du module de Young et du facteur de qualité ainsi que l'influence de la température sur ces deux paramètres. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présentons brièvement le phénomène d'auto-oscillation que nous avons observé dans lequel les nanofils rentrent spontanément en oscillation au cours de l'émission de champ. Nous nous contenterons ici d'une explication qualitative de l'origine de ce phénomène lié entre autre aux très fortes résistances de nos nanofils. Une analyse plus profonde de ce phénomène sera détaillée dans la thèse de V. Gouttenoire [2] qui porte principalement sur les nanorésonateurs mécaniques.

## **5.2 Etude des modes propres et des propriétés mécaniques intrinsèques**

Parmi les différentes techniques utilisées pour étudier les propriétés mécaniques des nanofils et nanotubes, celles basées sur l'excitation et la détection de leurs fréquences propres sont les plus puissantes puisqu'elles permettent à la fois de remonter au module de Young et au facteur de qualité ainsi que d'explorer les phénomènes linéaires et non linéaires sur de grandes gammes de

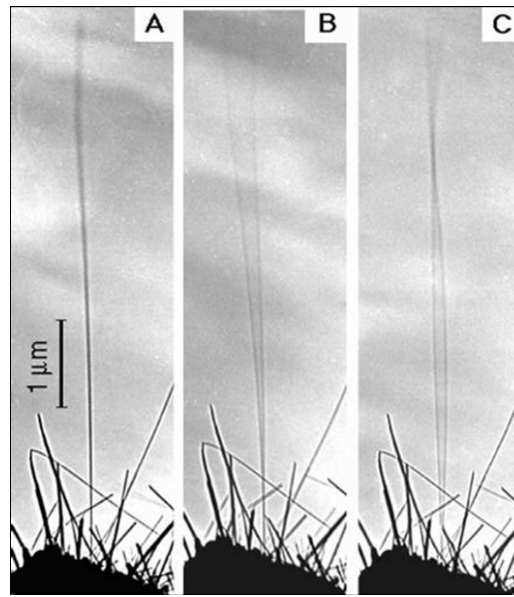


FIG. 5.1: *Détection de la fréquence de résonance d'un nanotube de carbone dans un microscope électronique à transmission par Poncharal et al. [3]. A) Un nanotube non excité, B) premier mode de résonance et C) deuxième mode de résonance.*

fréquence. De telles mesures ont été effectuées dans un TEM [3] ainsi que dans un MEB [4], [5] où les fréquences propres ont été détectées à l'aide d'une excitation électrique sinusoïdale appliquée à proximité du résonateur. Dans cette technique, les fréquences de résonance sont détectées visuellement par l'élargissement de l'image du résonateur résultant de l'oscillation. La figure 5.1 présente ce type d'observations dans un TEM avec en a) le nanotube non excité et en b) et c) les images obtenues lors de l'excitation du premier et du second mode de vibration. L'analyse physique de ces systèmes revient à l'étude des modes de résonance d'une poutre encastree à sa base, libre à son extrémité et soumise à une excitation transversale. Les fréquences naturelles d'un tel système sont données en fonction de son module de Young et de ses caractéristiques géométriques par la relation :

$$f_n = \frac{\beta_n^2}{2\pi} \frac{1}{L^2} \sqrt{\frac{EI}{\mu}} \text{ avec } \beta_1 = 1.875, \beta_2 = 4.694, \dots, \beta_n \rightarrow (2n + 1) \frac{\pi}{2} \quad (5.1)$$

où  $L$  est la longueur de la poutre,  $E$  le module de Young,  $\mu$  est la masse linéique donnée par  $\mu = \pi r^2 \rho$  avec  $\rho$  la masse volumique et  $I = \pi r^4/4$  est le moment d'inertie géométrique. La détermination des fréquences de résonance permet donc de déterminer le module de Young du résonateur connaissant ses facteurs géométriques.

Une variante de cette technique qui consiste à déterminer les fréquences de résonance des nanotubes de carbone en émission de champ, a été développée par notre équipe en 2002 [6]. Pour l'excitation, le même principe est utilisé : la tension sinusoïdale est appliquée entre la pointe et les déflecteurs situés à proximité. La méthode de détection, elle, est basée sur l'élargissement des

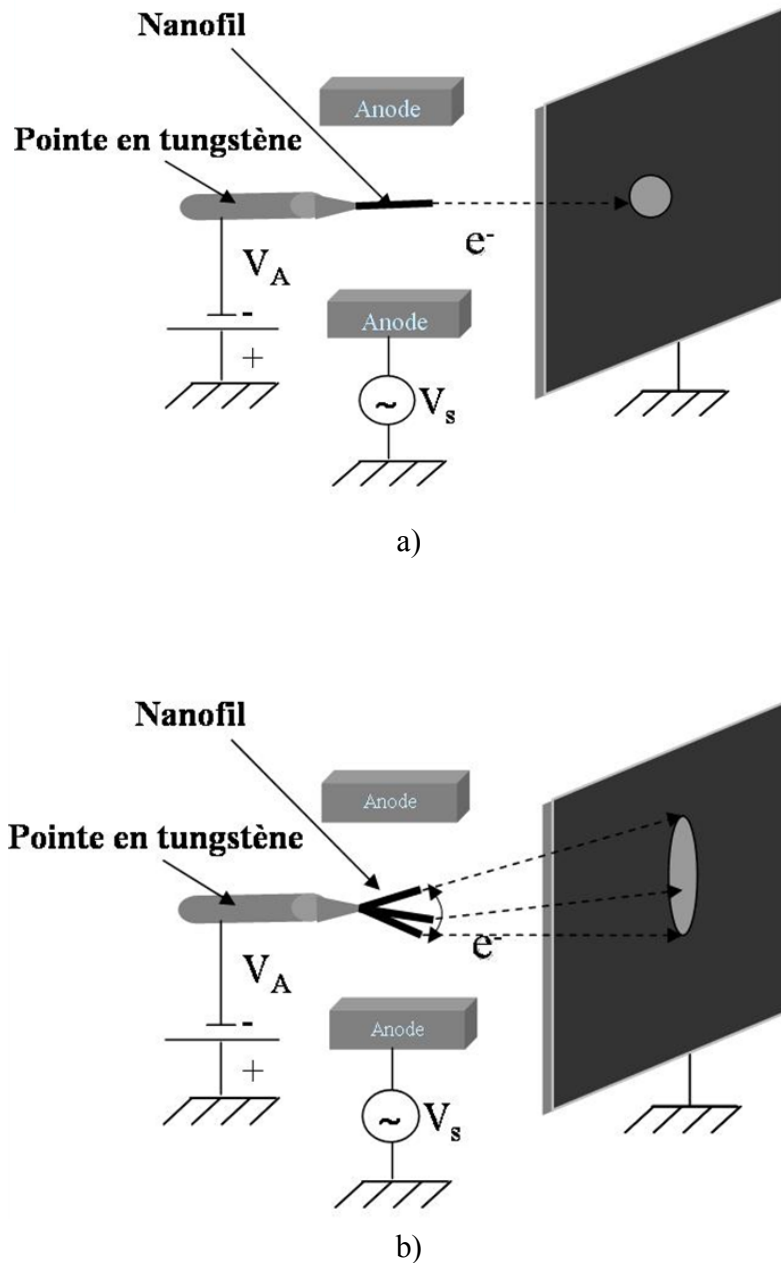


FIG. 5.2: Principe de l'observation des vibrations des nanorésonateurs individuels dans un système d'émission de champ : a) le pattern d'émission d'un nanofil au repos (sans excitation). b) Elargissement du pattern quand le nanofil excité entre en vibration.

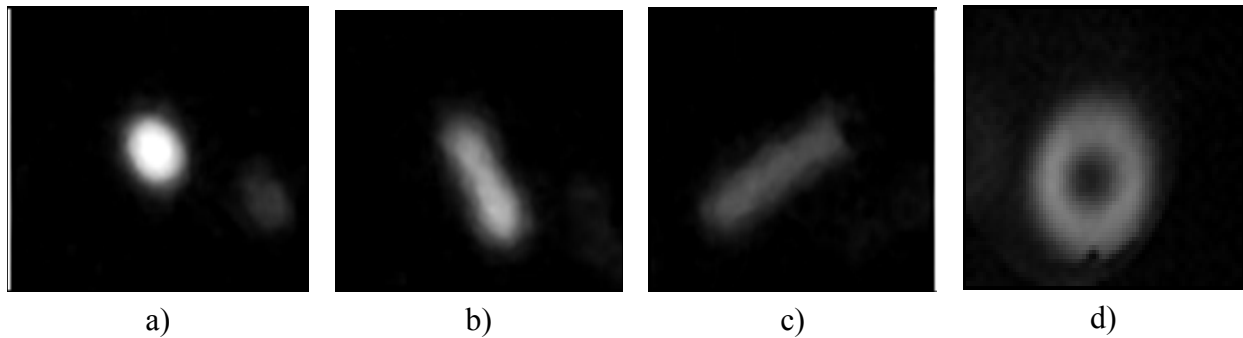


FIG. 5.3: Observation des vibrations d'un nanofil SiC en émission de champ en suivant son pattern d'émission : a) émission du nanofil au repos b) et c) les deux polarisations de vibrations perpendiculaires d) couplage non linéaire entraînant une trajectoire circulaire

patterns lorsque le nanotube est en résonance ou sur la variation du courant d'émission de champ moyen causée par la vibration. La figure 5.2 représente la technique utilisée pour l'excitation et la détection en configuration d'émission de champ.

Les principaux avantages de cette technique sont :

- Un excellent vide ( $10^{-10} Torr$ ) important pour éviter toute pollution de la surface capable de perturber la mesure, surtout le facteur de qualité.

- Une large gamme de traitements *in situ*, comme nous l'avons présenté dans le troisième chapitre, qui permet d'étudier l'influence de la température, de l'adsorption, du bombardement ionique, etc, sur les propriétés mécaniques.

- La visualisation du mouvement de l'apex dans toutes les directions perpendiculaires à l'axe de l'émetteur et qui ne sont pas tous accessibles en TEM ou en MEB. On peut ainsi très facilement discerner les deux polarisations de vibrations à  $90^\circ$  l'une de l'autre (figure 5.3-b,c). Récemment, nous avons observé avec les nanofils SiC, en plus de ces deux polarisations, d'autres modes de vibrations qui résultent de couplage non-linéaires entre les deux polarisations et qui donnent naissance à des cercles (figure 5.3-d). Ces modes de résonance sont en cours d'étude et ils ne seront pas présentés dans ce manuscrit.

- Récemment, cette méthode s'est révélée très sensible pour la détection de très faibles amplitudes de vibration en utilisant une technique d'analyse d'image qui a été développée par notre équipe [7]. Cette technique que nous présenterons brièvement, consiste à détecter une très faible variation du pattern d'émission et nous a permis de mesurer un amplitude de 5nm pour un nanofil de  $2.5\mu m$  de longueur [8].

Dans cette configuration, un autre point important est la force électrostatique élevée qui s'exerce à l'extrémité du nanotube et qui va avoir comme effet de modifier de manière importante les fréquences de résonance des résonateurs [6]. Cet effet est similaire à l'accordement d'une corde de guitare en jouant sur la tension mécanique. Ce mécanisme contrôlé par la tension d'extraction et lié aux dimensions nanométriques du résonateur est très intéressant et offre de nouvelles fonc-

tionnalités aux composants NEMS. Cependant, du point de vue de la caractérisation, il complique l'interprétation des fréquences de résonance nécessaires pour extraire les paramètres mécaniques intrinsèques dans la configuration d'émission de champ puisque la fréquence est inaccessible pour  $V=0$ . Donc on ne peut pas facilement remonter à la valeur du module de Young (équation 5.1) sans déterminer l'évolution de la fréquence de résonance en fonction de la tension appliquée.

En première analyse, le modèle d'une poutre encastree-libre a montré que cette évolution présente deux zones. La première qui est linéaire, est considérée comme correspondante à la zone mesurée à haute tension et la deuxième est une zone étroite non-linéaire à basse tension [6]. Cependant, la gamme de tension pour laquelle on est en émission de champ et où donc on peut visualiser les résonances, est relativement étroite et peut ainsi paraître linéaire. Or suivant les paramètres géométriques des échantillons, il peut arriver que cette gamme soit dans la première zone. Une étude plus détaillée sur une large gamme de tension est requise pour localiser la zone mesurée sur la courbe d'évolution et le comportement de la réponse de fréquence correspondante. L'approche que nous avons visée est de développer autant que possible des solutions analytiques qui nous mènent aux propriétés mécaniques des nanofils en émission de champ avec une faible erreur. Nous nous sommes concentrés sur la force de tirage électrostatique pour pouvoir déterminer correctement le module de Young et le facteur de qualité en étudiant le mouvement du nanofil en vibration et les conditions aux bords de ce mouvement comme nous le détaillerons dans la suite.

### 5.2.1 Evolution de la fréquence de résonance en fonction de la tension d'extraction $f(V)$

Rechercher les fréquences de résonance des nanofils lorsqu'ils sont soumis à une tension d'émission de champ revient à rechercher les modes propres de ces nanofils considérés comme des poutres encastrees-libres, rigides et soumises à une contrainte à leur extrémité. Dans la suite, nous supposons que les nanofils sont des cordes parfaites et homogènes.

La mise en équation de ce système permet de déterminer l'équation fondamentale qui régit l'évolution d'un élément du nanofil qui peut être écrite sous la forme :

$$\mu \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + \gamma \mu \frac{\partial y}{\partial t} = -EI \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} + \frac{\partial}{\partial x} \left( T \frac{\partial y}{\partial x} \right) + F(x, y) \quad (5.2)$$

où  $x$  est la position le long du nanofil,  $y(x,t)$  est le déplacement latéral,  $T$  est la force de tirage électrostatique longitudinale induite par la tension d'extraction appliquée (l'origine et le calcul de cette force seront exposés plus tard dans cette section),  $F$  est la résultante des forces électrostatiques qui s'appliquent sur l'élément considéré (figure 5.4) et finalement  $\gamma$  est le coefficient d'atténuation du mouvement défini par  $\gamma = \frac{\omega}{Q}$ , avec  $\omega = 2\pi f$  est la pulsation propre et  $Q$  est le facteur de qualité. La solution de cette équation se compose d'une somme de fonctions propres [9] avec des fréquences qui augmentent avec la tension appliquée (ou le champ électrique).



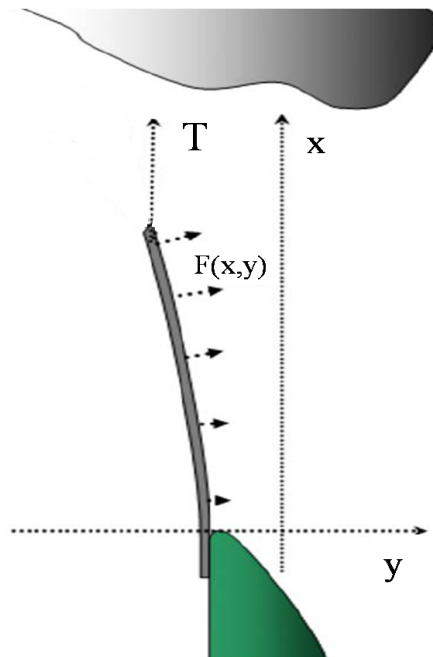


FIG. 5.4: Schéma des forces agissant sur un nanofil en vibration en face de l'anode.  $T$  est la force de tirage électrostatique longitudinale où sa composante la plus importante est localisée à l'apex.  $F$  est la force transversale tout au long du nanofil qui a tendance à ramener le nanofil à sa position d'équilibre.

Nos mesures ont montré que le facteur de qualité de nos nanofils est très important. Il est supérieur à 1000 et peut atteindre 160000 [11], selon l'échantillon et le traitement comme nous le verrons plus tard. De ce fait, on peut négliger le coefficient d'atténuation  $\gamma$  en cherchant des solutions aux fréquences angulaires  $\omega$  telles que :

$$y(x, t) = y_0(x)e^{i\omega t} \quad (5.3)$$

Dans la suite, nous négligerons la force  $F$  ainsi que la dépendance de la force électrostatique  $T$  en fonction de la position du nanofil  $\frac{\partial T}{\partial x}$ . Nous verrons plus tard que cette dépendance est responsable des effets non-linéaires. Dans ces conditions, on retrouve la forme classique de l'équation du mouvement :

$$\frac{\partial^4 y_0}{\partial x^4} - \frac{\kappa^2}{L^2} \frac{\partial^2 y_0}{\partial x^2} - \frac{\omega^2 \kappa^2}{c^2 L^2} = 0 \quad (5.4)$$

avec :

$$c = \sqrt{\frac{T}{\mu}} \quad (5.5)$$

et :

$$\kappa = \sqrt{\frac{T}{EI}} L \quad (5.6)$$

L'équation étant du quatrième ordre, la solution générale est une combinaison linéaire de quatre solutions particulières indépendantes. L'analyse montre que l'on peut chercher les solutions sous la forme classique :

$$y_0(x) = A \cosh \frac{qx}{L} + B \sinh \frac{qx}{L} + C \cos \frac{kx}{L} + D \sin \frac{kx}{L} \quad (5.7)$$

où  $\omega$  et  $q$  sont des fonctions de  $k$  définies par :

$$q^2 = k^2 + \kappa^2 \quad (5.8)$$

$$\omega = \frac{ckq}{\kappa L} \quad (5.9)$$

Les conditions aux limites fournissent quatre équations qui déterminent la dépendance spatiale à un facteur multiplicatif près et selon une condition sur  $k$ . Les valeurs possibles pour  $k$  forment une suite infinie dénombrable  $k_n$ . Il en est de même pour les valeurs de  $q$  et  $\omega$ . Pour chaque valeur de  $n$ , on obtient une fonction propre :

$$y_{n0}(x) = A_n \cosh \frac{q_n x}{L} + B_n \sinh \frac{q_n x}{L} + C_n \cos \frac{k_n x}{L} + D_n \sin \frac{k_n x}{L} \quad (5.10)$$

Les constantes  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  sont déterminées à partir des conditions aux limites et initiales pour une poutre encastree-libre :

- A l'encastrement :

$$(y_0)_{x=0} = 0 \quad (5.11)$$

$$\left( \frac{\partial y_0}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (5.12)$$

- A l'extrémité libre :

$$\left( \frac{\partial^2 y_0}{\partial x^2} \right)_{x=L} = 0 \quad (5.13)$$

$$\left( -EI \frac{\partial^3 y_0}{\partial x^3} + T \frac{\partial y_0}{\partial x} \right)_{x=L} = 0 \quad (5.14)$$

La condition de l'existence de solutions non-triviales à l'équation (5.4) respectant les conditions de 5.11 à 5.14 est :

$$2q^2 k^2 + (q^4 + k^4) \cos k \cosh q - qk\kappa^2 \sin k \sinh q = 0 \quad (5.15)$$

Les fréquences de résonance peuvent être obtenues en insérant des valeurs de  $k$  et de  $q$  obtenues

à partir des équations (5.8) et (5.15) dans l'équation (5.9). On peut remarquer que les différents régimes sont dirigés par la valeur du paramètre  $\kappa$ , c'est à dire par le rapport entre la force longitudinale  $T$  exercée sur le nanofil et la rigidité de ce dernier. Revenons à l'origine de la force longitudinale et essayons de la quantifier.

Une des conséquences principales de la configuration que nous utilisons est que la tension d'extraction (quelques centaines de Volt) impose à l'extrémité du nanofil une charge induite très importante et donc une force de traction  $T$ . Pour un élément de surface  $dS$  du nanofil, le champ électrique local  $\vec{E}$  est relié à la tension d'extraction  $V_A$  par la relation  $\vec{E} = \beta V_A \vec{n}$  où  $\vec{n}$  est le vecteur normal à la surface et  $\beta$  est le facteur d'amplification de champ local. La force électrostatique  $T$  qui s'exerce sur cet élément est donnée par la relation :

$$T = \int_{\text{Surface du nanofil}} \left( \frac{\epsilon_0}{2} E^2 \right) \vec{n} dS = V_A^2 \left( \int_{\text{Surface du nanofil}} \left( \frac{\epsilon_0}{2} \beta^2 \right) \vec{n} dS \right) \quad (5.16)$$

Cependant le champ électrique le plus important (et donc les forces résultantes) est localisé à l'apex du nanofil et les forces perpendiculaires à l'axe ne jouent pas un rôle essentiel dans l'accordement de la fréquence. On peut donc considérer le cas extrême où la force  $T$  ne s'exerce que sur l'extrémité du nanofil supposée plane et parallèle à l'anode, on obtient alors une force longitudinale dont l'expression est :

$$T \simeq \frac{\epsilon_0}{2} \pi r^2 E_{\max}^2 = \frac{\epsilon_0}{2} \pi r^2 \beta_{\max}^2 V_A^2 \quad (5.17)$$

Pour normaliser les expressions de  $T$ , nous avons introduit la tension  $V_C$  telle que :

$$T = \frac{EI V_A^2}{L^2 V_C^2} \quad (5.18)$$

où  $V_C$  correspond à  $\kappa = 1$  donc à  $T = \frac{EI}{L^2}$ . Dans ce cas, les termes de tension et de rigidité sont du même ordre de grandeur. Nous verrons que  $V_C$  nous permettra de définir le comportement de la fréquence pour les différentes gammes de tension.

Nous avons effectué une simulation de la fréquence de résonance du premier mode en fonction de la tension appliquée  $V_A$ , à partir des équations (5.8), (5.9) et (5.15). La figure 5.5 représente le résultat obtenu où la tension est normalisée à  $V_C$  et la fréquence à  $f_0$  (donnée par 5.1). On peut distinguer sur la figure trois régions avec différents degrés de linéarité. Dans la zone de basse tension ( $V_A < 1.8V_C$ ), on a une dépendance linéaire de  $\omega^2(V_A^2)$  et  $\omega_0^2$  est l'ordonnée à l'origine. Dans la zone de haute tension ( $V_A > 10V_C$ ), on a une dépendance linéaire de  $\omega(V_A)$ , tandis que dans la zone intermédiaire  $1.8V_C < V_A < 10V_C$ , les deux contributions électrostatique ( $T$ ) et élastique ( $E$ ) sont importantes et il est difficile de trouver une solution simple, la solution exacte devrait être utilisée. La plupart de nos expériences correspond à la première région de la courbe où la force de tirage électrostatique est considérée faible.

Pour des valeurs faibles de  $V_A$ , le développement limité de la fonction  $\omega$  obtenue à partir des

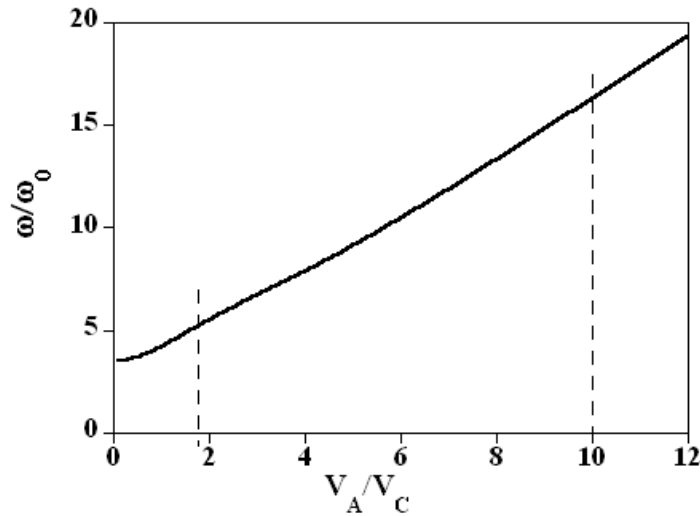


FIG. 5.5: Simulation de la fréquence de résonance du premier mode en fonction de la tension appliquée  $V_A$ . La tension est normalisée à  $V_C$  et la fréquence est normalisée à  $\omega_0$  ( $\omega_0 = \sqrt{\frac{EI}{\mu L^4}}$ ) pour  $V_A = 0$  (équation 5.1). On peut remarquer que dans la zone de basse tension ( $V_A < 1.8V_C$ ), on a une dépendance linéaire de  $\omega^2(V_A^2)$  et  $\omega_n^2(0)$  est l'ordonnée à l'origine. Dans la zone de haute tension ( $V_A > 10V_C$ ), on a une dépendance linéaire de  $\omega(V_A)$  et  $-V_C$  est l'ordonnée à l'origine. Dans la zone intermédiaire, les deux contributions électrostatique (T) et élastique (E) sont importantes et la solution exacte doit être utilisée.

équations (5.8), (5.9) et (5.15) pour une poutre encastree-libre donne :

$$\omega_n^2 = \omega_n^2(0) \left( 1 + X_n \frac{V_A^2}{V_C^2} + Y_n \frac{V_A^4}{V_C^4} + \dots \right) \quad (5.19)$$

où  $X_n$  et  $Y_n$  sont les solutions numériques des équations (5.8), (5.9) et (5.15),  $n$  est un entier qui indique l'index du mode de résonance et  $\omega_n(0)$  est la fréquence angulaire pour  $V_A = 0$  donnée par :

$$\omega_n^2(0) = \frac{EI\beta_n^4}{\mu L^4} = \beta_n^4 \omega_0^2 \quad (5.20)$$

$\beta_n$  est la solution de l'équation (5.15) pour  $V_A$  faible c'est à dire pour T faible, cela revient à poser  $\kappa = 0$  (équation 5.6) et donc  $q_n = k_n$  (équation 5.8), ce qui donne :

$$\cosh \beta_n \cos \beta_n = -1, \text{ donc } \beta_n \rightarrow (2n+1) \frac{\pi}{2} \quad (5.21)$$

Pour le premier mode où  $n=0$ ,  $\beta_0 \simeq 1.875$ ,  $X_0 \simeq 0.376$  et  $Y_0 \simeq -0.01$ , pour  $n$  grand  $\beta_n$  tend vers  $(2n+1)\pi/2$ . Avec de telles valeurs, l'approximation de l'équation 5.19 au premier ordre est une bonne approximation avec une erreur de 3% quand  $V_A < 1.8V_C$ . Cette gamme de tension correspond à la majorité de nos mesures expérimentales. La fréquence ainsi que le module de Young peuvent être calculés avec une faible erreur à partir de l'ordonnée à l'origine  $[\omega_n^2(0)]$  qui ne

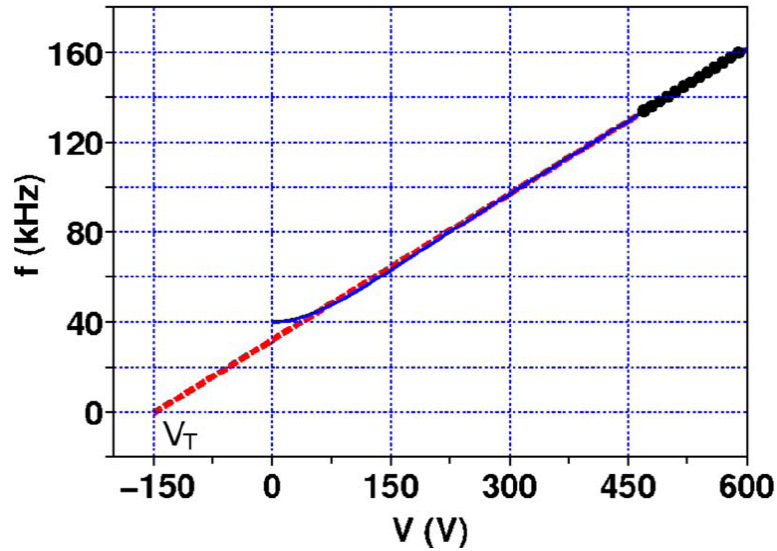


FIG. 5.6: Un exemple de mesure expérimentale de la fréquence de résonance en fonction de la tension d'extraction (●) avec l'interpolation théorique exacte (—) donnant  $V_C = 80V$ . La ligne pointillée (- - -) correspond à l'interpolation linéaire donnant  $V_T = -147V$ . Bien que les données expérimentales semblent être linéaires, nous sommes encore loin de la zone de linéarité qui correspond à l'équation 5.22 ( $V_T \neq V_C$ ) où l'on peut remarquer facilement que  $V_T$  est plus grand qu'un dixième de la tension appliquée.

dépend que des paramètres géométriques du nanofil, comme dans le cas où il n'y a pas de force électrostatique.

Quand la tension est importante c'est à dire pour  $V_A \gg V_C$ , on obtient une variation quasi-linéaire des fréquences propres avec la tension d'extraction  $V_A$  :

$$\omega_n = \frac{2n+1}{2L^2} \sqrt{\frac{EI}{\mu}} \left[ \frac{V_A}{V_C} + 1 + \frac{4 + (2n+1)^2 \pi^2 V_C}{8} \frac{V_C}{V_A} + \dots \right], n \text{ est un entier} \quad (5.22)$$

Les deux premiers termes ont été obtenus dans la référence [6] et la gamme de tension utilisée était considérée dans cette zone. Dans ce cas, la détermination expérimentale du module de Young peut seulement être déduite de l'ordonnée à l'origine de l'interpolation linéaire, car  $V_C$  est inconnu. Cependant, il n'est pas facile d'obtenir expérimentalement cette gamme de tension puisqu'on a besoin de  $V_A > 10V_C$  afin d'avoir une dépendance linéaire avec une erreur plus faible que 1.5% pour le premier mode.

Comme nous l'avons déjà signalé, nos expériences en émission de champ correspondent à des gammes de tension relativement faibles comparées à l'axe de la figure 5.5. Ceci signifie que les courbes expérimentales de  $\omega(V_A)$  ont l'air d'être linéaires à première vue, même si elles ne le sont pas dans la zone de haute tension et une estimation du module de Young, par exemple, à partir de cette équation peut conduire à des valeurs loin des valeurs réels. En effet, pour une tension

entre  $8V_C < V_A < 10V_C$ , on obtient une valeur du module de Young avec 10% d'erreur et pour nos études sur le SiC nous nous trouvons dans des conditions bien inférieures à  $8V_C$ .

Une méthode simple pour localiser la gamme de tension utilisée sur la courbe théorique et savoir si l'on est dans la zone linéaire est d'utiliser l'interpolation linéaire des données expérimentales. Introduisons  $V_T$ , la tension pour laquelle cette interpolation est nulle ( $\omega(V_T) = 0$ ). A partir de  $V_T$ , nous pouvons déterminer si la courbe expérimentale correspond à la gamme de haute ou de basse tension :

- En effet, si les données expérimentales sont dans la zone de haute tension et précisément pour  $V_A > 10V_C$ , on obtient à partir de l'équation (5.22)  $V_T = -V_C$ .

- Par contre si  $V_A < 10V_C$ , cela revient à  $V_A < 10V_T$  puisque  $|V_T| > V_C$  (ceci peut être simplement compris sur la figure (5.5) en traçant la tangente de la courbe  $\omega(V_A)$  dans la zone  $V_A < 10V_C$ ).

En conclusion, la gamme de tension utilisée est située dans la zone linéaire si  $V_A > 10V_T$  pour le premier mode. A titre d'illustration, nous avons tracé sur la figure 5.6 une mesure expérimentale de la fréquence de résonance en fonction de la tension d'extraction (●) avec l'interpolation théorique exacte (—) donnant  $V_C = 80V$ . La ligne pointillée (- - -) correspond à l'interpolation linéaire donnant  $V_T = -147V$ . Bien que les données expérimentales semblent être linéaires, nous sommes encore loin de la zone linéaire qui correspond à l'équation 5.22 et on peut constater facilement que  $V_T \neq V_C$  et que cette tension est supérieure à un dixième de la tension appliquée. Cela confirme que la majorité de nos mesures expérimentales correspond à la gamme de faible tension de la courbe théorique (figure 5.5) ainsi que les mesures de la référence [6] contrairement à ce qui avait été conclu. Le module de Young peut alors être calculé à partir de l'équation 5.19.

### 5.2.2 Mesure de la fréquence de résonance : détection par la méthode d'analyse d'image

Comme nous l'avons signalé, la dépendance de la force  $T$  en fonction de la position du nanofil dans l'équation 5.2 induit des effets non-linéaires caractérisés par des phénomènes de sauts et d'hystérésis dans la courbe de réponse du résonateur qui devient de fait très large. Cette largeur affecte la mesure du facteur de qualité qui est extrait de cette courbe de réponse et augmente l'erreur sur la mesure de la fréquence. Pour diminuer ces effets, une technique de détection des vibrations de très faibles amplitudes est requise. En effet, quand la position du nanofil change, le facteur d'amplification  $\beta$  change (figure 5.7) et par conséquent la force électrostatique à l'apex change à son tour (équation 5.17). Comme le courant varie exponentiellement avec  $\beta$ , de petites variations de celui-ci peuvent produire de grandes variations du courant mesuré. Cependant, la mesure du courant est limitée par le bruit dans notre installation et elle ne nous permet pas de détecter des vibrations de très faibles amplitudes. Nous nous sommes donc tournés vers l'analyse des images du pattern d'émission qui améliore énormément le rapport signaux-bruit. Dans la suite, nous expliquerons brièvement le principe mais nous n'entrerons pas dans le détail du calcul de

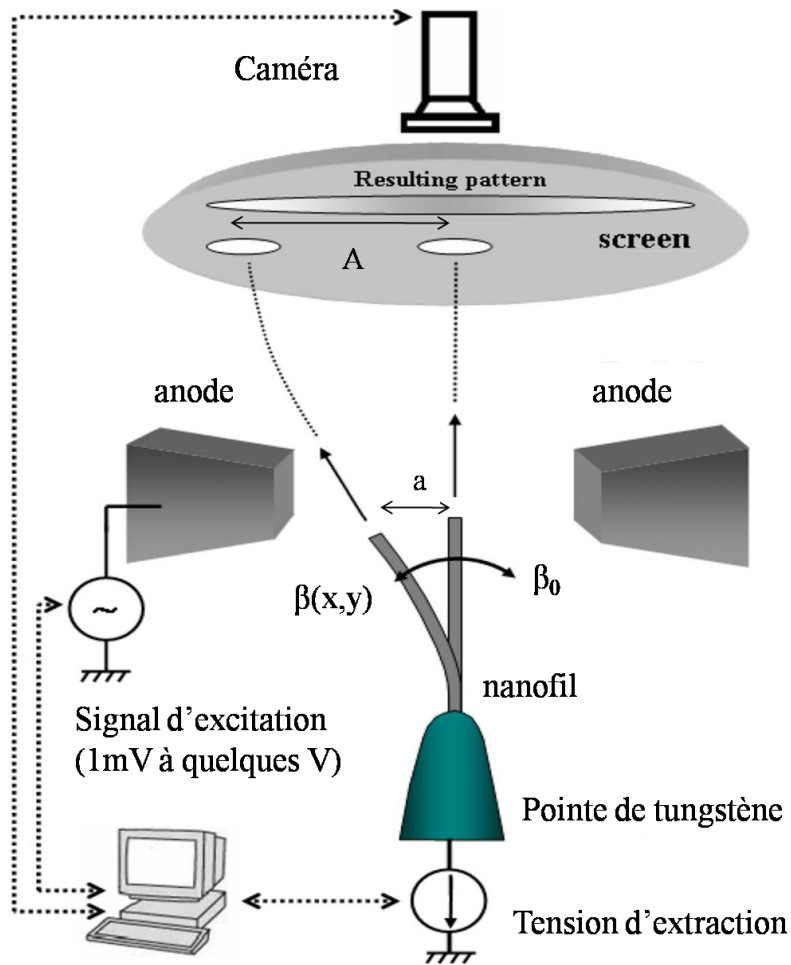


FIG. 5.7: Schéma montrant le nanofil excité en vibration. L'amplitude du pattern sur l'écran ( $A$ ) est une projection du déplacement de l'extrémité libre du nanofil ( $a$ ).

cette technique simple et efficace qui a été développée par S. Perisanu dès son arrivée dans notre équipe.

Pour comprendre comment l'image est liée à l'amplitude d'oscillation, considérons la trajectoire des électrons émis (nous négligerons l'effet de la pénétration de champ dans le nanofil). A proximité de l'apex du nanofil, le champ électrique est très important par effet de pointe et les lignes équipotentielles ont une forme hémisphérique. Le faisceau d'électrons est radialement accéléré au voisinage de l'apex et puis il est faiblement défléchi jusqu'à l'écran comme présenté sur la figure 5.7. Ainsi, en première approximation l'amplitude de l'oscillation du pattern d'émission ( $A$ ) sur l'écran est proportionnelle à l'angle du nanofil à l'extrémité par rapport à sa position initiale. Pour un mode de vibration donné, le rapport entre l'angle et le déplacement ( $a$ ) à l'extrémité libre du nanofil est constant, et donc par une simple projection géométrique, on peut écrire  $A = M.a$  où  $M$  est le facteur de grossissement qui augmente avec le mode d'oscillation. Ce dernier point rend cette technique particulièrement intéressante pour étudier les modes supérieurs qui sont normalement plus difficiles à exciter et à détecter et dont on ne parlera pas dans ce manuscrit.

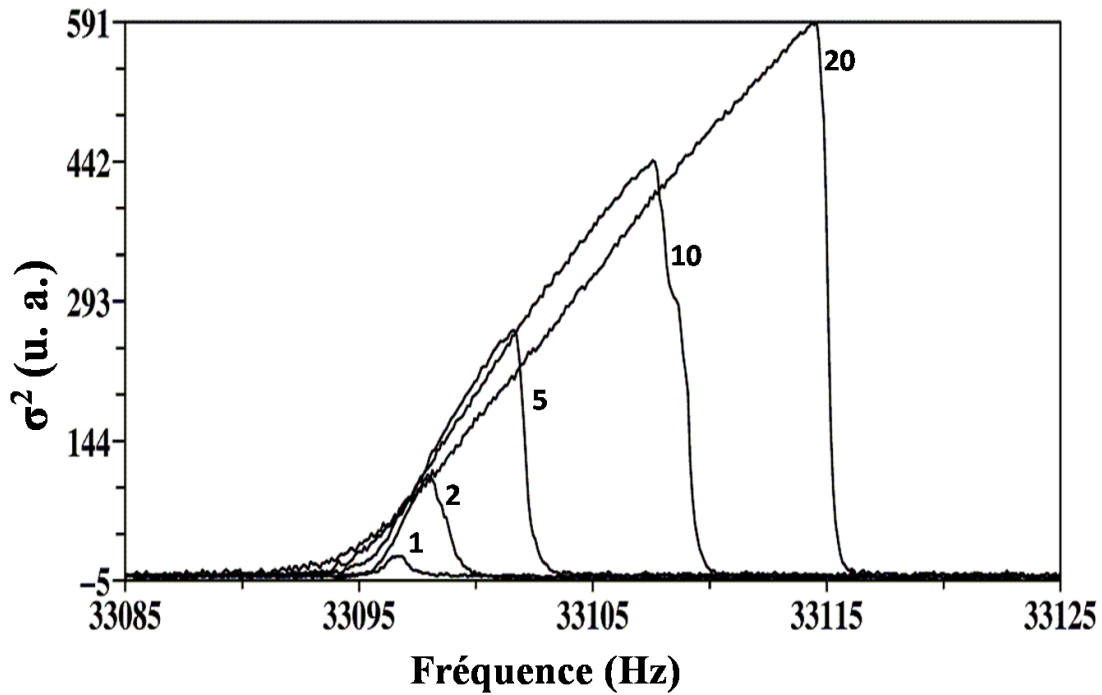


FIG. 5.8: Courbes du carré de la variance (amplitude) en fonction de la fréquence pour des excitations de 1, 2, 5, 10 et 20 mV. On remarque que la non-linéarité des courbes devient très importante quand l'amplitude de l'excitation augmente. Pour des faibles excitations (1-2mV) la réponse est une lorentzienne qui nous permet de calculer correctement le facteur de qualité.

Une manière simple de déterminer l'amplitude d'oscillation est d'utiliser la variance de la distribution d'intensité du pattern d'émission  $I(x,y)$ . Pour la direction  $x$ , la variance  $\sigma_x$  est défini comme :

$$\sigma_x^2 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 I(x, y) dx dy}{\int_{-\infty}^{\infty} I(x, y) dx dy} - \left[ \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x I(x, y) dx dy}{\int_{-\infty}^{\infty} I(x, y) dx dy} \right]^2 \quad (5.23)$$

De la même manière,  $\sigma_y$  est défini dans la direction  $y$ . La variance totale est alors donnée par :

$$\sigma^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 \quad (5.24)$$

Il est facile de montrer que la relation entre la variance de la distribution de l'intensité due à l'oscillation  $\sigma_{osc}$ , la variance du pattern sans oscillation  $\sigma_0$ , et l'amplitude de l'oscillation ( $A$ ) est :

$$\sigma_{osc}^2 = \sigma_0^2 + \frac{A^2}{2} \quad (5.25)$$

Par conséquent,  $\sigma_{osc}^2$  en fonction de la fréquence représente le carré de la courbe de réponse de notre système à une constante additive près.

Le choix de la zone de l'image à analyser est un compromis entre le niveau de bruit (la contribution du bruit augmente avec la distance au centre du pattern d'émission) et l'intensité du pattern



d'émission autour de la région choisie qui peut aussi influencer la mesure. Le bruit dû à la lumière est négligeable dans notre cas puisque d'un côté le nanofil est le seul émetteur et d'un autre côté l'image du pattern est intense et les mesures sont effectuées dans une obscurité totale. Donc l'intensité de la lumière de l'image analysée ne vient que de l'émission du nanofil. Cependant, le vrai bruit dans les courbes expérimentales vient de l'instabilité du courant d'émission, fixant une limite inférieure de l'amplitude mesurée à  $\approx 2$  pixels. De telles mesures extrêmement basses peuvent être réalisées en faisant la moyenne de l'intensité de lumière du pattern d'émission pendant une durée importante (une heure).

Sur la figure 5.8, nous avons présenté les courbes de réponse du nanofil SiC2 (voir tableau 5.1 pour les dimensions) pour différentes excitations dans la gamme de mV (de 1mV jusqu'à 20mV) mesurées par la méthode décrite ci-dessus. Ces courbes montrent des sauts et un élargissement important quand l'amplitude d'excitation augmente, signature du comportement non-linéaire. En moyennant plus de 50 fois, nous avons atteint une réponse lorentzienne avec une excitation de 1mV permettant ainsi de mesurer correctement le facteur de qualité. Ce qui prouve que les effets non-linéaires diminuent notablement pour de très faibles excitations (donc de faible déplacement de l'extrémité du nanofil) et on approche du régime linéaire pour des excitations de quelques mV. Avec de telles excitations, nous avons pu mesurer une amplitude d'oscillations très faible d'environ 5 nm pour un nanofil de 2.5  $\mu\text{m}$  de longueur (SiC3). Ce qui fait de notre technique d'analyse d'image une technique alternative relativement simple par rapport aux autres techniques de détection de très faibles déplacements telles que celle optique [15], capacitive [16] ou électromagnétique [17].

### 5.2.3 Module de Young

Comme nous l'avons montré, le module de Young peut être déterminé en configuration d'émission de champ à partir de la mesure des fréquences propres en utilisant l'équation 5.19. Sur la figure 5.9, nous avons tracé  $f^2(V^2)$  du premier mode du nanofil SiC3 ( $d=17.5\text{nm}$ , tableau 5.1) où nous avons obtenu une courbe linéaire prédite par l'équation 5.19. En effet, l'interpolation des données expérimentales a donné une valeur de  $V_C = 313\text{V}$  et comme nos mesures sont dans la gamme de 260 à 320 V, cela confirme que l'équation 5.19 est valable pour cette gamme de tension. Le module de Young extrait à partir de l'ordonnée à l'origine de la courbe de la figure 5.9 est de 660GPa qui est une valeur importante et n'est pas très loin de celle obtenue par l'équipe de Lieber [13] pour un nanofil SiC de 20nm de diamètre.

Nous avons également déterminé le module de Young pour cinq autres échantillons avec la même procédure. Les tailles des nanofils étudiés ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 5.1. Dans ce tableau, nous pouvons remarquer une grande dispersion des valeurs de module de Young entre les différents échantillons (entre 230 et 750GPa) et ceci peut être dû aux défauts structuraux qui varient d'un échantillon à l'autre, comme par exemple l'inhomogénéité du diamètre tout au long du nanofil qui peut affecter notablement le module de Young. Néanmoins,

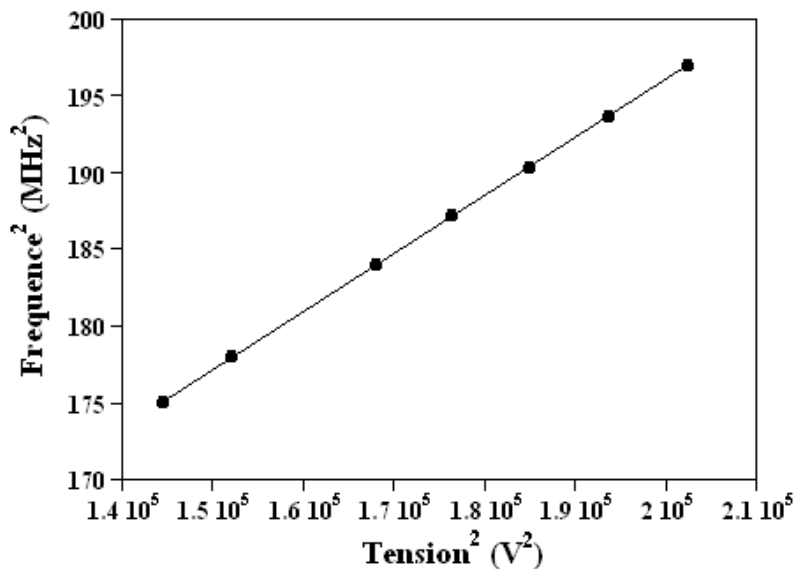


FIG. 5.9: Fréquence de résonance du premier mode en fonction de la tension appliquée pour le nanofil SiC3. La dépendance linéaire de  $f^2(V^2)$  qu'on peut remarquer sur cette figure est prédite par l'équation (5.19). L'ordonnée à l'origine de la régression linéaire nous fournit la fréquence de résonance pour une tension nulle et ainsi le module de Young.

ces valeurs sont compatibles avec celles de SiC massif qu'on trouve dans la littérature [12].

Pour confirmer la fiabilité de notre méthode et de notre modélisation, nous avons effectué des mesures supplémentaires dans le MEB. Dans cette configuration, la pointe de W sur laquelle le nanofil est collé, est placée sur le mouvement (X,Y) du nanomanipulateur (voir chapitre 3), et elle est portée à une tension continue par rapport à la masse. Une anode est placée en face à proximité du nanofil sur le mouvement Z du même nanomanipulateur et on applique grâce à elle une tension alternative pour exciter le nanofil. Les principaux avantages de cette configuration sont surtout la visualisation directe des vibrations et la possibilité d'exciter et d'observer les modes de résonance pour une tension de traction nulle. Ceci nous permet de déterminer directement le module de Young et de le comparer avec la valeur obtenue dans la configuration en émission de champ. Nous pouvons également mesurer les fréquences de résonance en fonction de la tension continue appliquée sur la pointe, comme dans la configuration d'émission de champ, mais pour une gamme très étendue comprenant les tensions positives et négatives (en émission de champ seul la polarité négative peut être utilisée). La courbe  $f^2(V^2)$  (figure 5.10) du premier mode de résonance pour le nanofil SiC1 mesurée en MEB (●) et celle mesurée en émission de champ (▲) présentent un excellent accord et confirment notre analyse et nos simulations.

Nous avons de plus cherché à savoir si l'on pouvait modifier la valeur du module de Young par traitement thermique en configuration d'émission de champ. Pour cela, le nanofil était porté à une température donnée pendant 5 minutes puis nous prenions rapidement l'évolution des fréquences de résonance permettant de déterminer le module de Young. Les résultats sont présentés sur la

Nanofil	r (nm)	L ( $\mu m$ )	$f_0$ (kHz)	E (GPa)
SiC1	103	93	28.44	230
SiC2	143	128	22.36	268
SiC3	17.5	2.5	11150	660
SiC4	135	243	7.76	534
SiC5	113	103	41.05	750
SiC6	104	32.5	318.95	429

TAB. 5.1: Module de Young pour six nanofils SiC nommés SiC1→SiC6 avec différents rayons et longueurs. La fréquence de résonance du premier mode présentée  $f_0$  correspond à une tension nulle. On remarque la dispersion des valeurs de module de Young entre les différents échantillons.

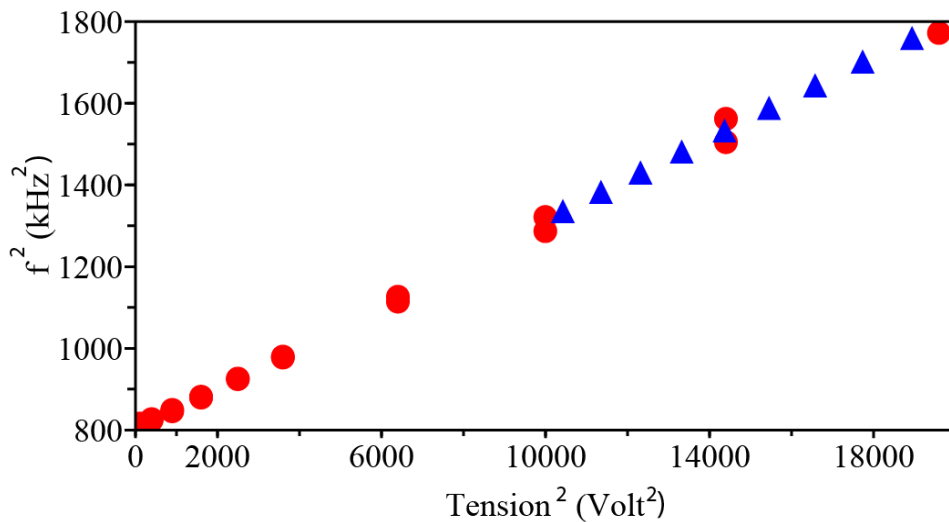


FIG. 5.10: Courbe  $f^2(V^2)$  du premier mode de résonance pour le nanofil SiC1 mesurée dans la configuration d'émission de champ (▲) et dans le MEB (●). On remarque l'excellent accord entre les deux mesures. Les tensions dans la configuration d'émission de champ ont été normalisées pour avoir la même  $V_C$  que dans la configuration dans le MEB.

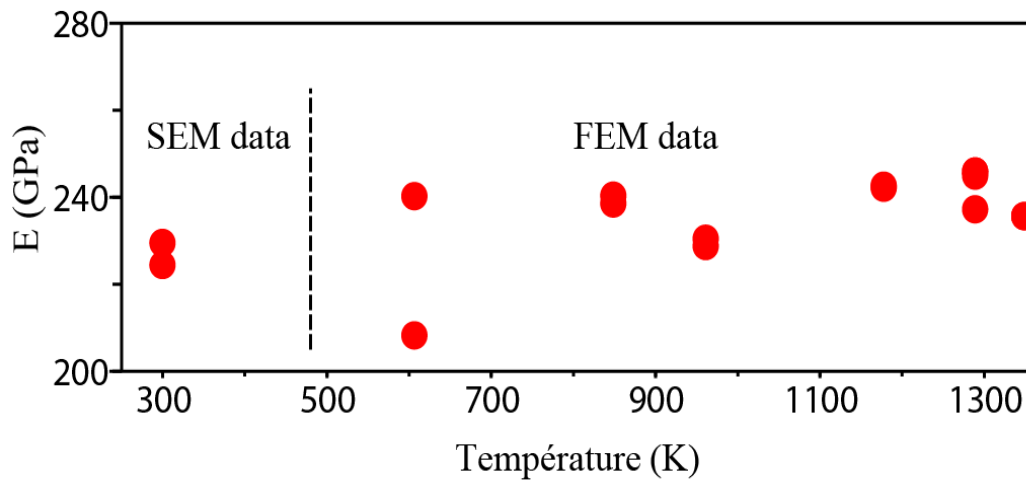


FIG. 5.11: Module de Young du nanofil SiC1 en fonction du traitement thermique de l'échantillon jusqu'à une température de 1300K. On peut remarquer que la mesure à température ambiante qui a été effectuée dans le MEB est en très bon accord avec les autres mesures effectuées en émission de champ après plusieurs cycles de chauffage. Ces cycles de chauffage n'ont pas affecté les valeurs de module de Young mesurées.

figure 5.11 où nous indiquons à gauche le module de Young mesuré en MEB et à droite les modules de Young obtenus en émission de champ après différents traitements thermiques. Les deux points donnés pour chaque température correspondent aux deux polarisations de vibration. Comme on le voit sur la figure, aucun changement significatif du module de Young n'a été remarqué après les cycles de chauffage, ce qui n'est pas le cas pour le facteur de qualité comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

#### 5.2.4 Facteur de qualité

Par définition, le facteur de qualité est le rapport de l'énergie emmagasinée dans un résonateur sur l'énergie dissipée par période. Pour mesurer le taux d'amortissement d'un oscillateur, on définit le facteur de qualité du système par :

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f} \quad (5.26)$$

avec  $\Delta f$  la largeur à mi-hauteur de la courbe de réponse. Plus le facteur de qualité est important plus la résonance est fine.

Nous avons évoqué à plusieurs reprises dans cette partie que la mesure du facteur de qualité dans notre cas, est délicate à cause des réponses mécaniques non-linéaires qui apparaissent rapidement lorsque l'amplitude augmente. Pour des mesures fiables de  $Q$ , une réponse linéaire et lorentzienne est nécessaire. Pour obtenir une réponse linéaire, nous avons dû diminuer l'excitation jusqu'au minimum d'amplitude discernable avec notre technique d'analyse d'image. Sur la figure

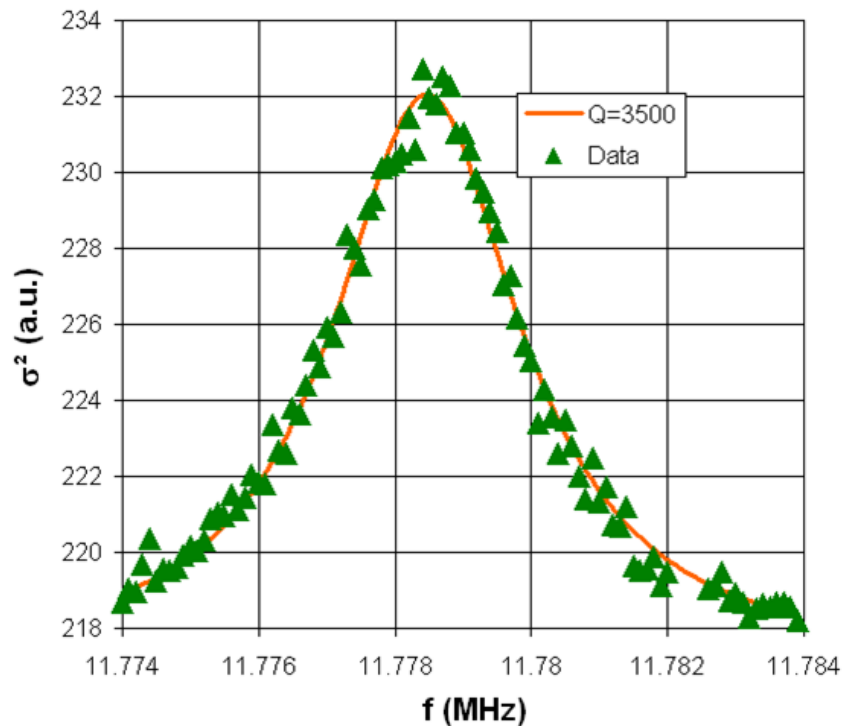


FIG. 5.12: Courbe de réponse du nanofil SiC3 et l'interpolation lorentzienne qui donne un facteur de qualité de 3500.

5.12, nous avons présenté un exemple des courbes linéaires que nous avons obtenu pour SiC3 pour une excitation de 1mV. L'interpolation lorentzienne est en excellent accord avec la courbe expérimentale et donne un facteur de qualité de 3500.

Nous avons également étudié l'influence du traitement thermique sur le facteur de qualité des nanofils SiC. Les valeurs obtenues pour SiC1 après plusieurs cycles de chauffage sont présentées sur la figure (5.13). Ces mesures ont été effectuées en même temps que les mesures du module de Young. Pour les traitements jusqu'à 1280K, nous constatons une très forte amélioration du facteur de qualité allant quasiment jusqu'à un facteur 100 pour un recuit à 1280 K. Le facteur de qualité est alors de 160 000 ce qui est une très bonne valeur pour un résonateur nanométrique obtenu par voie «bottom-up». Les mécanismes de dissipation dans les structures nanométriques peuvent être assez diverses et complexes. Néanmoins, pour ces structures la dissipation par la surface devient prépondérante et nous attribuons la forte augmentation de notre facteur de qualité au nettoyage de la surface (adsorbats) et à l'amélioration de celle-ci (élimination de défauts, recristallisation). Il semble en effet clair que l'effet du recuit affecte principalement la surface (le facteur de qualité dans ces structures nanométriques est principalement relié à la dissipation à la surface) plutôt que le volume (le module de Young qui est plutôt relié aux propriétés de volume étant quasi constant). Pour une température de 1320 K, on note cependant une forte réduction du facteur de qualité (passant de 160 000 à 5000). Nous attribuons cette forte dégradation aux modifications des nanofils qui interviennent à haute température et dont des illustrations ont été données sur les

Nanofil	Facteur de qualité maximal obtenu	Traitement thermique maximal
SiC1	160000	1280K
SiC2	36000	1000K
SiC3	3500	1000K

TAB. 5.2: Facteur de qualité pour trois échantillons différents après traitement thermique

figures 4.39 et 4.40.

Dans le tableau 5.2, nous présentons les valeurs obtenues du facteur de qualité de différents échantillons après traitement thermique.

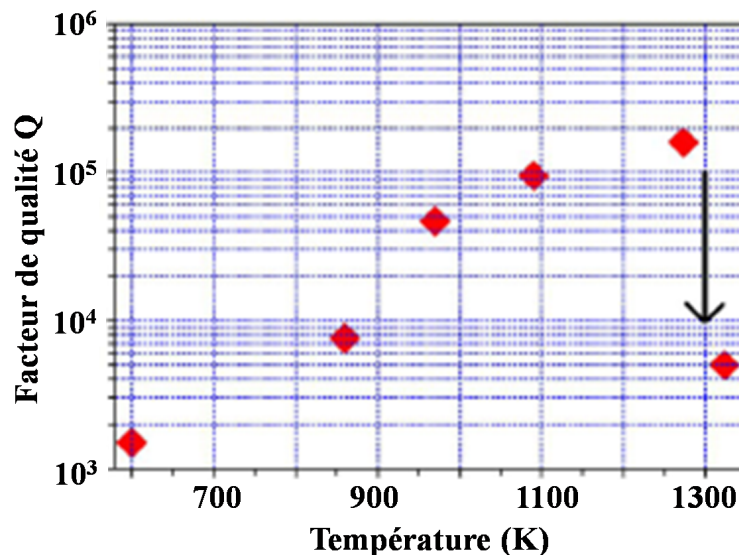


FIG. 5.13: Facteur de qualité mesuré à température ambiante pour SiC1 en fonction du traitement thermique effectué. La mesure sans aucun chauffage préalable n'a pas été possible à cause de trop fortes instabilités du courant d'émission.

Pour comparer nos valeurs de facteur de qualité avec celles que l'on trouve dans la littérature pour différents types de résonateurs, nous devons prendre en compte leurs caractéristiques géométriques. En effet, des études précédentes ont montré qu'expérimentalement le logarithme du facteur Q augmente linéairement avec le logarithme du volume des résonateurs fabriqués par voie «top-down» [14] comme présenté sur la figure 5.14. Nous avons placé sur la même courbe nos valeurs expérimentales obtenues à température ambiante (●) et présentées précédemment dans le tableau 5.2. Il est intéressant de constater que nos valeurs sont situées sur ou au-dessus de la courbe, ce qui prouve que nos nanofils fabriqués par voie «bottom-up» peuvent présenter après

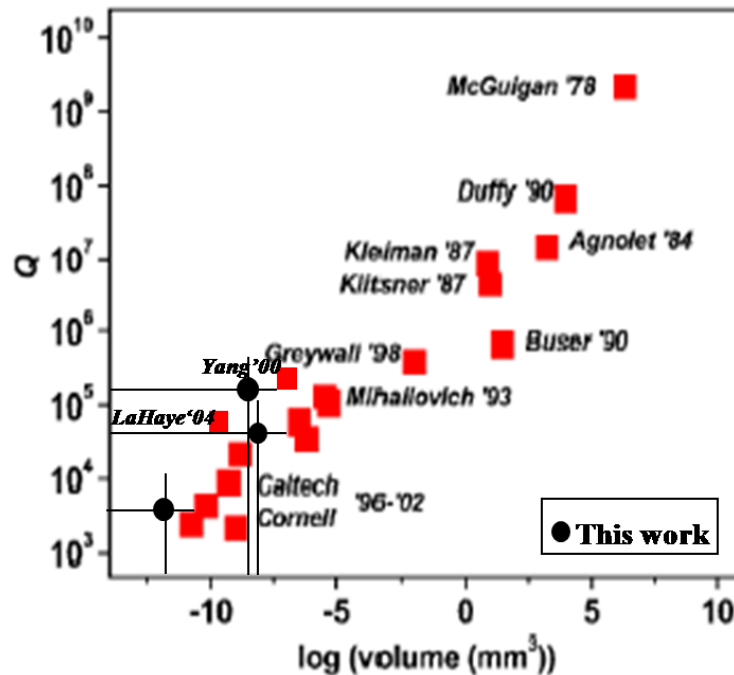


FIG. 5.14: Facteur de qualité de différents résonateurs en fonction de leur volume en échelle log-log [14]. Nous avons ajouté sur la courbe nos valeurs expérimentales obtenues à température ambiante (●) pour SiC1 (160000), SiC2 (36000) et SiC3 (3500). Nos valeurs sont sur ou légèrement au-dessus de la ligne droite.

recuits des facteurs de qualité plus importants que des résonateurs du même volume fabriqués par voie «top-down».

### 5.3 Auto-oscillation

Un des phénomènes les plus importants et intéressants que nous avons observés au cours de cette étude est l'auto-oscillation des nanofils SiC, c'est-à-dire leur entrée spontanée en oscillation sans aucune excitation externe. Bien que ce phénomène puisse être brutal avec des conséquences ingérables (jusqu'à la destruction de l'échantillon), il ouvre des perspectives très originales à l'échelle nanométrique permettant de transformer un NEMS en un nouveau type de composants actifs piloté par une simple tension continue. A l'échelle macroscopique, des phénomènes spectaculaires d'auto-oscillation peuvent être reproduits, très semblables au phénomène d'auto-oscillation que nous avons observé, comme l'excitation d'un instrument de musique (instruments à vent) ou l'instabilité d'un tuyau d'arrosage. Dans ce dernier cas, il est facile d'observer que lorsque le débit est régulièrement augmenté, au-dessus d'un débit seuil, le tuyau se met spontanément à osciller.

Dans notre système d'émission de champ, nous avons observé l'auto-oscillation sur plus de six nanofils de différents diamètres (35nm-200nm). Parfois, cette auto-oscillation a été brutale et a

provoqué l'arrachement des nanofils. D'autres fois, ce phénomène apparaissait puis disparaissait suivant le régime d'émission dans lequel on était (forte ou faible résistance).

Expérimentalement, nous avons observé ces auto-oscillations pendant l'émission de champ en balayant la tension d'extraction, et nous avons remarqué que le pattern d'émission s'élargissait brusquement (figure 5.15) comme s'il entraînait en résonance mais cette fois sans qu'une excitation extérieure ne soit appliquée. Cet élargissement était accompagné par une diminution du courant d'émission moyen comme nous pouvons le constater sur la figure 5.16. Les sauts et l'hystérésis du courant d'émission sont reproductibles bien que le début du saut et donc le déclenchement de l'auto-oscillation se décale légèrement : le courant diminue quand la tension d'extraction augmente, puis il augmente avec la descente de tension. Comme il n'y a avait aucune source d'excitation, nous avons réalisé une auto-oscillation, c'est à dire notre nanofil est capable de provoquer spontanément des oscillations à partir d'une source de tension continue.

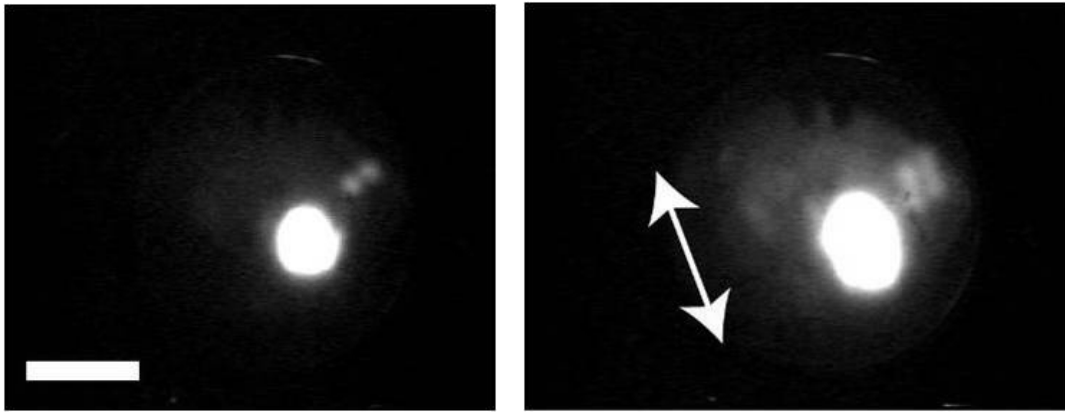


FIG. 5.15: *Pattern d'émission du nanofil a) au repos et b) en auto-oscillation où il s'élargit brusquement.*

La compréhension des mécanismes d'auto-oscillation est cependant un domaine qui peut se révéler rapidement très ardu. Ce domaine est relié aux problèmes d'instabilité et à la physique non-linéaire. Nous allons ici présenter donc brièvement les caractéristiques principales liées aux phénomènes d'auto-oscillation.

Le nanofil est un résonateur mécanique que l'on assimilera à un système masse-ressort avec une masse effective  $m_{eff}$ . Il est également un élément du circuit de RC (figure 5.17-a) où R est la résistance du nanofil et C est la capacité entre l'extrémité de nanofil et son environnement. Les deux équations mécanique et électrique qui décrivent notre système sont alors :

$$\ddot{x} - \frac{\omega_0}{Q} \dot{x} + (\omega_0^2 + bT)x = \frac{F_b}{m_{eff}} \quad (5.27)$$

$$I_{FN} = D(\beta U)^2 \exp\left(-\frac{d}{\beta U}\right) = \frac{V_{dc} - U}{R} - \frac{d}{dt}(CU) \quad (5.28)$$

où  $T = f(x)V^2$  et  $F_b = g(x)V^2$  sont respectivement la force de tension mécanique longitudinale



qui tire sur le nanofil et la force de flexion qui tend à déformer le nanofil,  $f$  et  $g$  sont deux fonctions qui dépendent de la position.  $b$  est une constante qui dépend de la longueur et de rayon du nanofil et représente l'effet de la force de tension sur l'accordement des fréquences.  $D$  et  $d$  sont des constantes (équation de FN) et  $U$  est la tension à l'apex du nanofil. Insistons ici sur le fait que la tension  $U$  peut être différente de la tension DC appliquée  $V_{dc}$ .

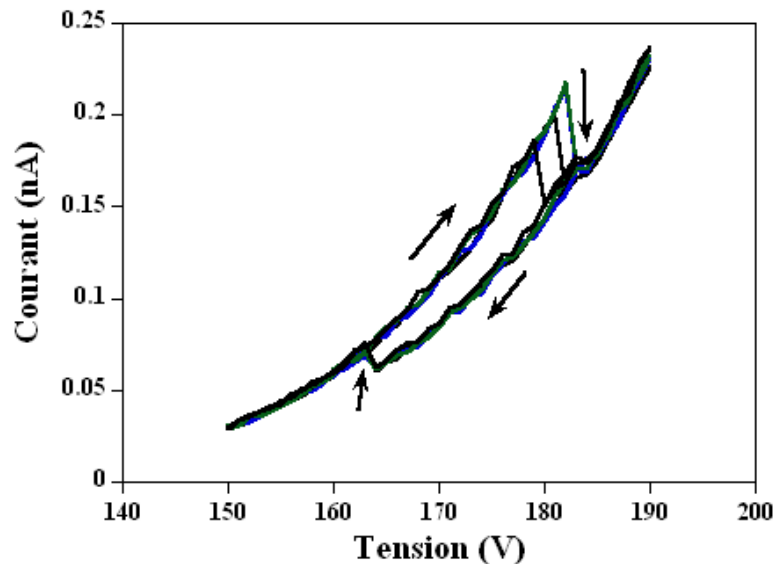


FIG. 5.16: Courant émis en fonction de la tension appliquée pour trois mesures successives pour le NF1 (image MEB 4.2). Les flèches indiquent le sens du balayage en tension et les sauts du courant qui correspondent à l'auto-oscillation.

Deux particularités jouent un rôle essentiel dans notre système permettant l'apparition des auto-oscillations :

- Tout d'abord, le nanofil présente un rapport d'aspect  $L/r$  élevé ce qui le rend souple et susceptible de se tordre lors de l'application de la tension (figure 5.17-b). De fait, le courant d'émission de champ dépend alors également de la position de l'extrémité du nanofil  $I(V, x)$ .

- Deuxièmement, le nanofil présente une forte résistance. En conséquence, du fait de la chute de tension très importante le long du nanofil, le potentiel à l'extrémité devient un paramètre libre (non imposé directement) qui dépend du courant d'émission.

Autrement dit, le système possède alors trois paramètres libres : la position  $x$ , la vitesse  $v_x$  de l'extrémité du nanofil et le potentiel  $U$  à l'extrémité. La commande est ici la tension  $V_{dc}$  continue appliquée au système. Le système est caractérisé par trois équations différentielles du premier ordre couplées et où apparaît notamment la variation du courant d'émission de champ qui dépend de  $x$  et  $U$ .

Sous certaines conditions, ce couplage introduit entre la partie mécanique et le comportement électrique permet l'apparition d'auto-oscillations. Le courant d'émission de champ dépendant de la position de l'extrémité du nanofil va alors posséder une partie continue et une partie alternative

à la même fréquence que l'oscillation mécanique. Des mesures ont été réalisées sur différents nanofils dont les fréquences allaient de plusieurs kHz à plusieurs MHz et le rapport des composantes alternative/continue atteignait 50 % sans optimisation [18].

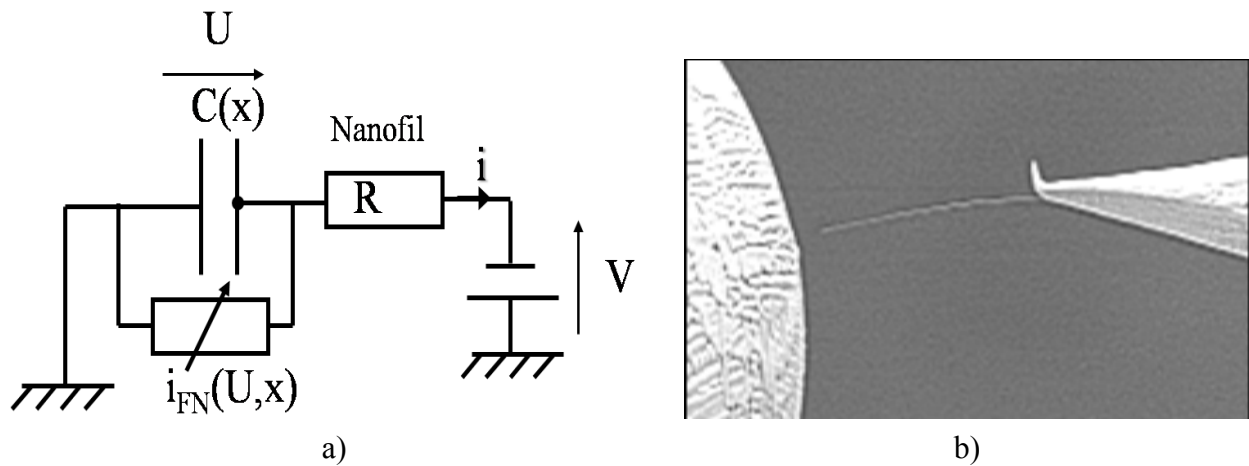


FIG. 5.17: a) Schéma représentant le circuit électrique équivalent à notre système nanofil-anode. b) Image MEB d'un nanofil SiC soumis à un champ électrique en face d'une boule d'or (anode).

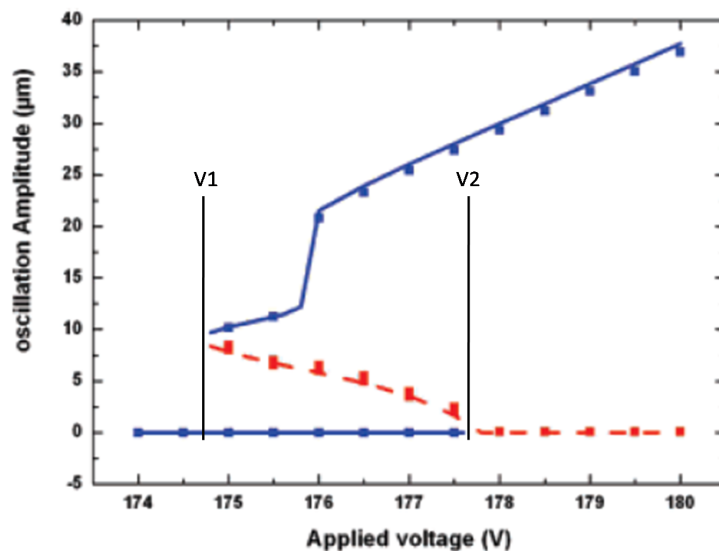


FIG. 5.18: Simulation représentant en fonction de la tension appliquée, l'existence ou non de l'auto-oscillation. Pour  $V < V_1$  aucune auto-oscillation n'est possible, au-dessus de  $V_2$  le système entre en auto-oscillation et pour  $V_1 < V < V_2$  plusieurs solutions existent et l'auto-oscillation dépend de la situation passée du système.

La modélisation du système a été réalisée pour définir les propriétés de la mise en oscillation [18]. La construction du modèle dépend de l'identification et de l'estimation des différents élé-

ments du dispositif qui peuvent tous jouer un rôle dans l'auto-oscillation du système. Ces éléments incluent la tension d'extraction appliquée, la charge à l'apex, le module de Young, le facteur de qualité, la résistance du nanofil, le courant émis et la capacité nanofil/anode. L'intérêt du modèle est de définir les régions de mise en auto-oscillation, et éventuellement les caractéristiques de celles-ci, en fonction de la tension continue  $V$  appliquée qui est le paramètre de commande. Ce modèle sera présenté dans la thèse de V. Gouttenoire et nous nous contenterons de présenter le résultat qui est représenté sur la figure 5.18 où une amplitude nulle correspond à un point stationnaire (pas d'oscillation) et une amplitude non-nulle correspond à une auto-oscillation possible. On peut distinguer trois zones sur la figure :

- Pour  $V < V_1$ , seul le point correspondant à une amplitude nulle existe et aucune auto-oscillation ne peut apparaître.

- Pour  $V_1 < V < V_2$  trois solutions existent : la position immobile, et deux solutions non nulles. En fait, on peut montrer que la solution intermédiaire est instable (courbe en pointillés rouges). Dans la pratique, le système ne peut être que dans une position finale stable (courbes en continu bleu) et donc sera soit sur la branche du haut soit sur celle du bas. Il faut noter que le système ne peut pas spontanément sauter d'une branche à une autre et l'évolution sur une branche ou sur l'autre dépend de l'histoire du système donc de sa situation passée.

- Enfin pour  $V > V_2$  seul le point supérieur est stable et la solution immobile devient instable. L'auto-oscillation va donc apparaître spontanément et le système saute sur la branche supérieure. Le nanofil restera alors en auto-oscillation tant que la tension de commande n'est pas abaissée en dessous de  $V_1$  auquel cas le système retrouve une position immobile. Ce type d'auto-oscillation se caractérise donc par des sauts et des phénomènes d'hystérésis comme nous l'avons observé expérimentalement (figure 5.16) et dans la même gamme de tension.

## 5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principaux résultats obtenus dans le cadre de la caractérisation mécanique des nanofils de SiC. La simulation effectuée nous a permis de déterminer le module de Young à partir de l'évolution des fréquence de résonance en fonction de la tension appliquée. Le facteur de qualité a été déterminé avec une haute précision grâce à notre technique d'analyse d'image très fine. Le lavage *in situ* des échantillons dans la gamme de 600-1350 K a montré une grande influence sur le facteur de qualité qui a augmenté d'un facteur 100 sans aucun changement significatif du module de Young. Finalement, l'auto-oscillation des nanofils révélée pendant cette étude ouvre la voie au développement de nano-résonateurs autonomes ou de générateurs hautes fréquences nanométriques.

## Références du chapitre 5

- [1] K. Jensen, K. Kim, A. Zettl *Nature Nanotechnology* **3**, 599-537, (2008).
- [2] Thèse de V. Gouttenoire, Université de Lyon1, en cours.
- [3] P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, and W. A. de Heer, *Science* **283**, 1513 (1999).
- [4] M. F. Yu, G. J. Wagner, R. S. Ruoff, and M. J. Dyer, *Phys. Rev. B* **66**, 073406 (2002).
- [5] D. A. Dixin, X. Chen, W. Ding, G. Wagner, and R. S. Ruoff, *J. Appl. Phys.* **93**, 226 (2003).
- [6] S. T. Purcell, P. Vincent, C. Journet, and V. T. Binh, *Phys. Rev.Lett.* **89**, 276103 (2002).
- [7] S. Perisanu, P. Vincent, A. Ayari, M. Choueib, D. Guillot et al., *Phys. Status Solidi A* **204**, 1645 (2007).
- [8] S. Perisanu, V. Gouttenoire, P. Vincent, A. Ayari, M. Choueib et al., *Phys. Rev. B* **77**, 165434 (2008).
- [9] C. Vallette, *Mécanique de la corde vibrante* (Hermes, Paris, 1993).
- [10] J. Yang, T. Ono, and M. Esashi, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3860 (2000).
- [11] S. Perisanu, P. Vincent, A. Ayari, M. Choueib, M. Bechelany, D.Cornu, and S. T. Purcell, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 043113 (2007).
- [12] G. L. Harris, *Properties of Silicon Carbide*, INSPEC London, p. 8 (1995).
- [13] W. Wong, P. E. Sheemen, C. M. Lieber, *Science* **277**, 1971-1975 (1997).
- [14] K. L. Ekinci and M. L. Roukes, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 061101 (2005).
- [15] D. W. Carr, S. Evoy, L. Sekaric, H. G. Craighead, and J. M. Parpia, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 920 (1999).
- [16] M. D. LaHaye, O. Buu, B. Camarota, and K. C. Schwab, *Science* **304**, 74 (2004).
- [17] A. N. Cleland and M. L. Roukes, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2653 (1996).
- [18] A. Ayari, P. Vincent, S. Perisanu, M. Choueib, V. Gouttenoire, M. Bechelany, D. Cornu, and S. T. Purcell, *Nano Lett.* **7**, 225 (2007).

# Vers la réalisation des nano-photocathodes de SiC : *premiers résultats*

## 6.1 *Introduction*

La photoémission de champ des pointes métalliques a été étudiée depuis 40 ans [1]-[4]. Ce genre d'étude a été effectué sur des pointes de tungstène ou de tantale qui étaient soumises à un champ électrique intense et à une radiation d'énergie inférieure à leur travail de sortie. Etant donné le faible photocourant obtenu (gain inférieur à un dixième dans les meilleurs cas), la réalisation des photocathodes avec des pointes métalliques n'a pas été envisageable et le but de ces recherches s'est orienté essentiellement vers l'étude de la structure de bande dans le domaine énergétique compris entre le niveau de Fermi et le niveau du vide, région non accessible par émission de champ ou par émission photoélectrique.

Cependant, le processus d'excitation des électrons par des photons incidents est beaucoup plus efficace dans un semiconducteur que dans un métal. En raison de leur rendement quantique élevé et de leur large domaine spectral, les semiconducteurs sont considérés comme les candidats idéaux pour la réalisation des photocathodes. Or leur efficacité dépend largement de la préparation des échantillons et de la réduction du courant de fuite. Pour les mêmes raisons que nous avons présentées précédemment, le courant de fuite peut masquer l'effet de la lumière et également de la température (chapitre 4, figure 4.7). La plupart des travaux qui ont réussi à mesurer la région de saturation dans les courbes FN, ont montré en même temps sa sensibilité à la température et/ou à la lumière comme par exemple [5]-[9].

Nous avons testé la sensibilité au laser des nanofils individuels de SiC en émission de champ. Ce chapitre présente les premiers résultats obtenus sur l'évolution des courbes I-V et des distributions en énergie en fonction du laser. Les résultats sont très prometteurs et montrent une très haute sensibilité à la lumière avec un gain très élevé surtout dans la zone de saturation. L'origine de cet effet qui peut être dû au chauffage ou à la photo-excitation des porteurs par absorption de la lumière, sera discutée succinctement. Finalement, une liste des perspectives sera exposée qui

montrera aussi quelques problèmes rencontrés ainsi qu'un phénomène étrange qui a induit «une photoémission pure».

## 6.2 Rappel du mécanisme de photoémission de champ

La photoémission pure consiste à extraire des électrons d'une photocathode par absorption des photons. L'énergie fournie par les photons doit être suffisante pour permettre aux électrons de passer au-dessus de la barrière de potentiel du matériau.

La photoémission de champ résulte de la combinaison de l'effet d'émission de champ et de la photoémission. Les électrons sont alors extraits de la photocathode par effet tunnel après avoir été excités par les photons vers des niveaux d'énergie supérieure où la barrière de potentiel est plus étroite. La figure 6.1 montre un schéma simplifié de ce processus dans un métal et dans un semiconducteur. Les deux contributions des électrons excités et des électrons émis au niveau de Fermi dans l'émission de champ donnent, a priori, deux pics d'énergie.

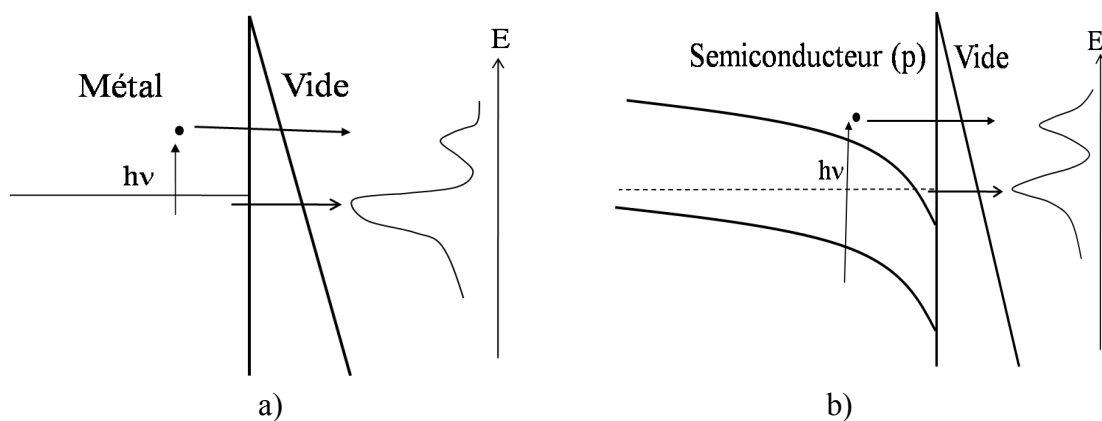


FIG. 6.1: Schémas représentant le processus de photoémission de champ dans un métal a) et dans un semiconducteur b).

## 6.3 Description des expériences

### 6.3.1 Focalisation du laser

Le système optique qui rassemble tous les éléments optiques utilisés a été représenté sur la figure 32 du chapitre 3. Le faisceau de lumière est fourni par un laser ionique à Argon qui comporte huit raies dans le vert et le bleu allant de 514 nm jusqu'à 458 nm (deux diodes laser de 532nm et de 632nm de longueur d'onde ont été également utilisées). Il est continu ou modulé (TTL) grâce à un modulateur électro-optique à effet Pockels qui varie de 0 à 20MHz. Le faisceau de laser est orienté et focalisé sur la pointe de tungstène dans le système UHV à l'aide de miroirs mobiles

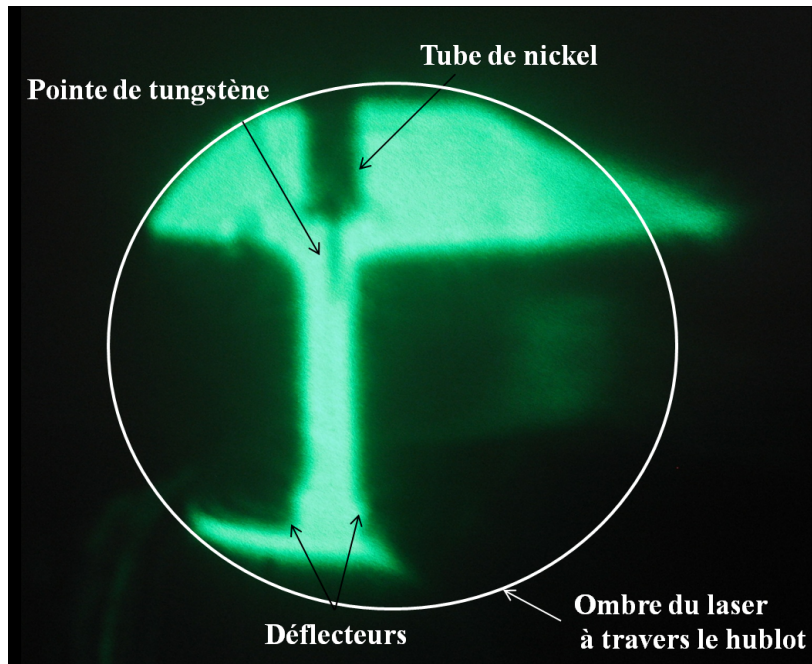


FIG. 6.2: Ombre de la pointe de tungstène à travers le hublot, capté sur un écran et servant à focaliser le laser. On distingue sur la photo le tube de nickel et les déflecteurs autour de la pointe de tungstène.

et de deux lentilles (L1) et (L2) de 20cm de distance focale chacune. La focalisation est réalisée grâce à l'ombre du système qu'on capte sur un écran à travers le hublot (figure 6.2). Le spot est focalisé de façon que l'ombre de la pointe de tungstène couvre au maximum la zone lumineuse sur l'écran. Ensuite, la focalisation sur le nanofil est ajustée grâce à un réglage micrométrique très fin du support XYZ de la lentille (L2). L'ajustement de la focalisation est détecté par le courant émis mesuré avec le Keithley et qui augmente rapidement quand le laser est focalisé sur le nanofil. Le réglage optimal est obtenu lorsque le courant est maximum sur le Keithley.

### 6.3.2 Etalonnage de la puissance du laser focalisé

La puissance du laser est réglable et peut atteindre, selon la raie utilisée, plus de 400mW. Elle est mesurée à l'aide d'une photodiode à la sortie du laser. Cependant, ce qui nous intéresse est l'intensité du laser focalisé sur l'échantillon. Pour avoir une estimation de cette intensité, nous avons effectué un étalonnage de la puissance. Nous avons mesuré l'évolution des courbes I-V en fonction de la puissance du laser focalisé et sans focalisation comme présenté sur la figure 6.3. Pour une valeur de tension fixe, l'effet du laser focalisé sur le courant a été multiplié par un facteur 12 environ. La figure 6.4 montre la courbe d'étalonnage de la puissance du laser focalisé que nous avons obtenue et que nous utilisons dans la suite.

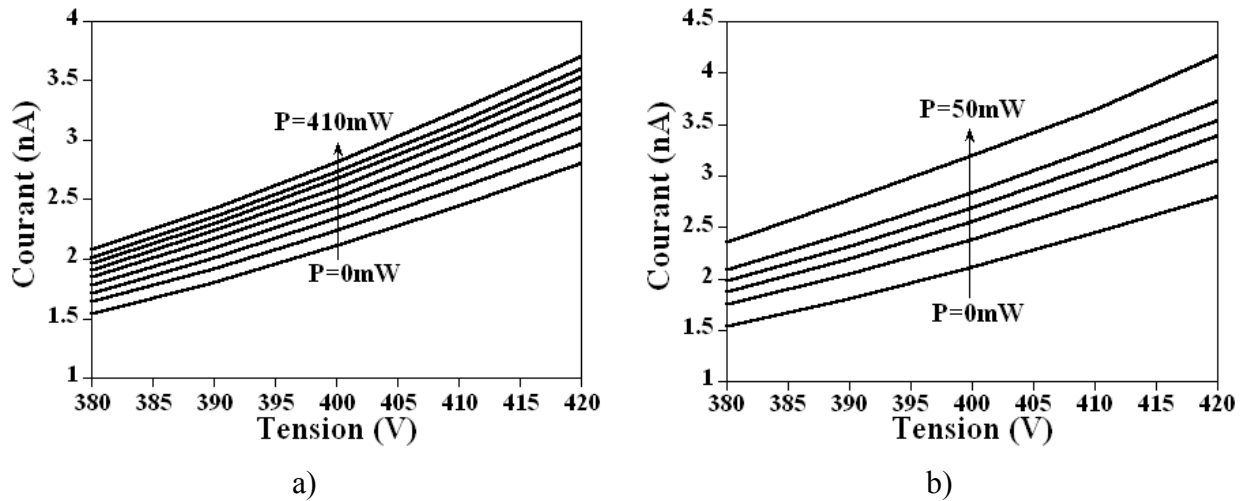


FIG. 6.3: Evolution du courant en fonction de la tension appliquée et de la puissance du laser a) sans focalisation et b) focalisé. Les deux courbes ont été mesurées pour étalonner la puissance du laser focalisé.

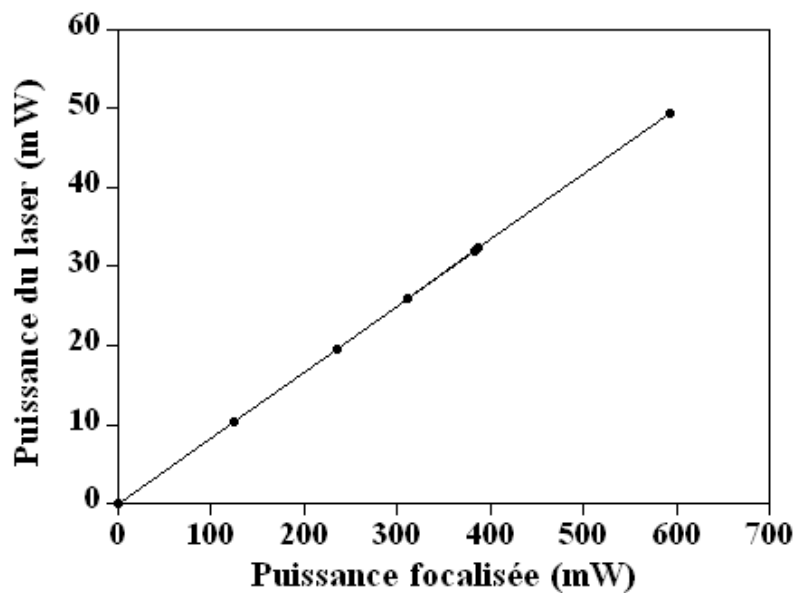


FIG. 6.4: Etalonnage de la puissance du laser en fonction de celle focalisée qui est multipliée par un facteur 12 environ.



## 6.4 Résultats

### 6.4.1 Caractéristique courant-tension-laser

Les premières mesures sont réalisées avec le faisceau laser en continu. Le laser est réglé sur une puissance donnée et pour chaque valeur de puissance lumineuse, on mesure les caractéristiques I-V. La figure 6.5 représente les courbes FN du NF4 (image MEB 4.2) pour différentes valeurs de puissance du laser. La longueur d'onde utilisée est de 514nm ( $h\nu = 2.4eV$ ) et la puissance est variée de 0 à 55 mW (soit l'équivalent de 672 mW). On remarque une augmentation importante du courant due à la lumière et l'illustration des trois régions d'émission qui sont en accord avec nos mesures précédentes avec la température.

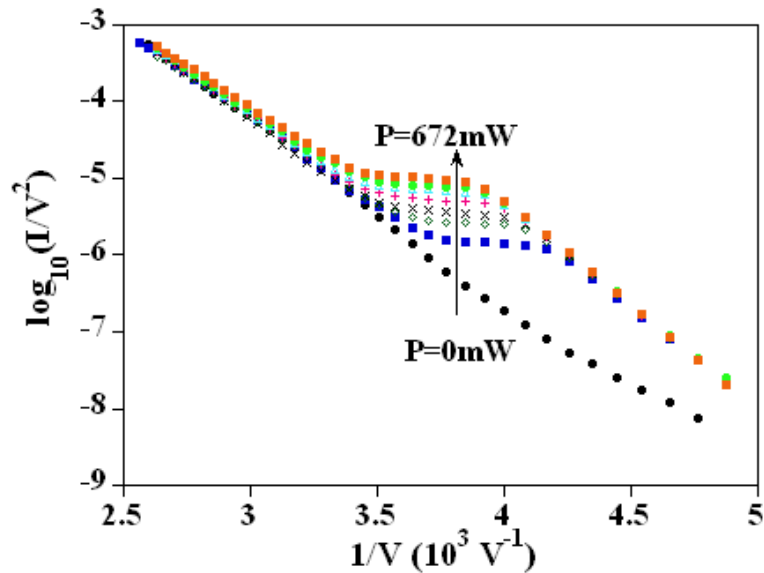


FIG. 6.5: Evolution de la courbe Fowler-Nordheim du NF4 (image MEB 4.2) en fonction du laser pour différentes valeurs de la puissance allant jusqu'à 672mW. On remarque la haute sensibilité surtout dans la zone de saturation.

Sans illumination, on ne distingue pas clairement les différentes régions d'émission. Les deux pentes de la courbe correspondent aux régions II et III et la pente de la région II de saturation est importante à cause du courant de fuite. La région I à bas courant n'a pas été mesurée avec le channeltron. Avec illumination, on distingue nettement trois régions : le courant dans la région I a augmenté grâce au laser et il est devenu mesurable avec l'électromètre. Plus la puissance du laser augmente, plus cette région devient large avant la transition vers la région de saturation. En effet, les électrons excités dans la bande de conduction contribuent à l'écrantage du champ électrique et empêche sa pénétration dans le nanofil. La région II a une pente très faible et elle est sensible au laser comme attendu.

Le rapport  $I_{on}/I_{off}$  atteint une valeur de 30 comme maximum vers une tension d'extraction de 250V et une puissance de laser focalisée de 672mW. Le rapport se dégrade après pour que toutes

les courbes se rejoignent dans la région III insensible à la lumière pour une tension de 300V. Sur la figure 6.6, nous avons représenté  $\Delta I/I_{\text{off}}$  en fonction de la puissance du laser pour différentes valeurs de tension d'extraction où on remarque que le gain augmente avec la tension jusqu'à 250V (figure 6.6-a) puis il se dégrade pour  $V > 250V$  (figure 6.6-b).

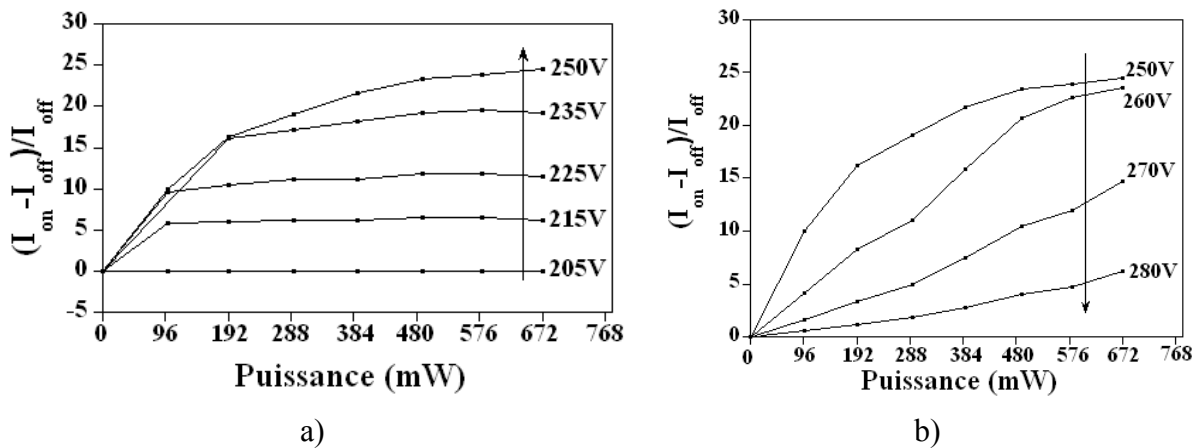


FIG. 6.6: Evolution du gain en fonction de la tension appliquée et de la puissance du laser. Le gain augmente avec la puissance (a) selon la région d'émission sur la courbe Fowler-Nordheim. La valeur maximale obtenue est de 25 pour  $V=250V$  puis elle diminue quand la tension continue à augmenter (b).

#### 6.4.2 Distribution en énergie

Parallèlement à nos mesures des courbes I-V et leur évolution en fonction de la puissance du laser, nous avons mesuré les distributions en énergie pour mieux comprendre le mécanisme et voir l'influence de la puissance du laser sur la chute de tension. La figure 6.7 montre les spectres réalisés avec et sans laser à une tension constante. Nous avons obtenu un seul pic dont l'intensité augmente avec la puissance du laser avec un décalage important vers les hautes énergies (les pics sont normalisés sur cette figure puisqu'il n'était pas possible de les présenter ensemble sans normalisation vu la forte augmentation de l'intensité, pour l'augmentation de l'intensité voir par exemple figure 6.5). La chute de tension dans le nanofil illuminé est réduite et elle se déplace linéairement avec le courant, témoignant d'un comportement ohmique dans la région du FN mesurée (figure 6.8).

### 6.5 Discussion

Comme nous avons un seul pic, le mécanisme ne peut pas être expliqué par la photoémission de champ mais plutôt par une augmentation importante du nombre de porteurs dans la bande de conduction (voir par exemple figure 6.11-a) grâce au laser qui les excite par un échauffement du

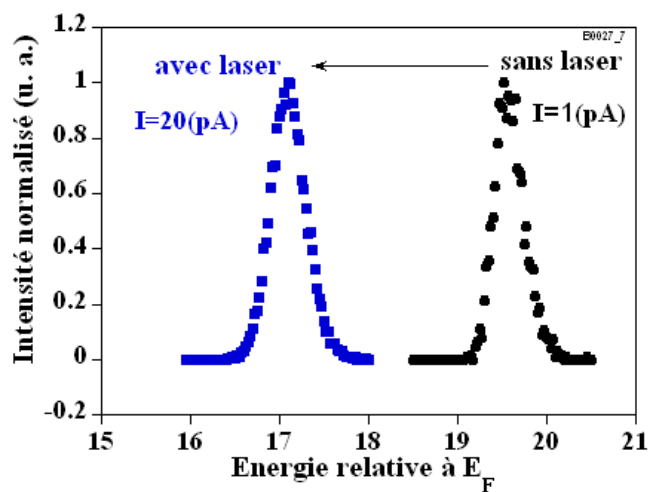


FIG. 6.7: Mesure de la distribution en énergie réalisée avec et sans laser à une tension constante. On remarque que l'on a un seul pic qui se déplace vers les hautes énergies ce qui témoigne de la diminution de la chute de tension.

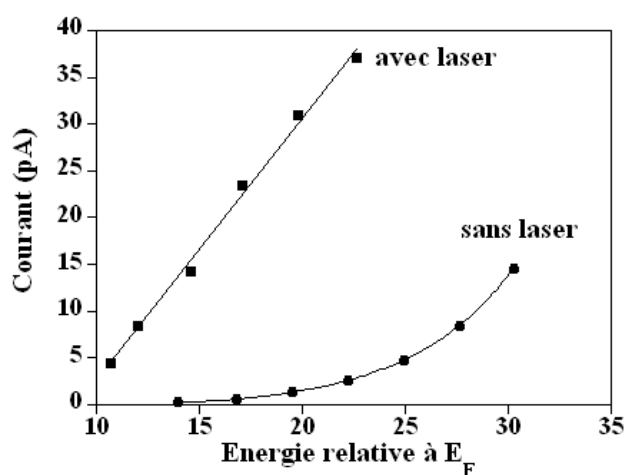


FIG. 6.8: Déplacement du pic d'énergie par rapport au niveau de Fermi sans (●) et avec (■) laser.

nanofil ou bien par une photo-excitation. En effet, l'augmentation de l'intensité d'émission peut être attribuée à l'augmentation de la température de la surface, puisque cette température dépend de lumière absorbée. Elle peut être due aussi à la photo-excitation des porteurs à travers le gap. Cependant, l'énergie des photons du laser utilisé est de 2.4 eV, ce qui est légèrement supérieure au gap du SiC cubique. Des mesures supplémentaires ont été effectuées avec des énergies plus basses avec un laser rouge (632nm) et un autre vert (532nm) pour essayer de comprendre si l'effet est dû à l'échauffement ou bien à la photo-excitation. Les courbes FN qui correspondent aux deux mesures sont représentées sur la figure 6.9. Comme on peut le constater, dans les deux cas l'émission est toujours sensible au laser même pour une énergie inférieure à 2eV ce qui semble infirmer le mécanisme de photo-excitation à travers le gap en première analyse.

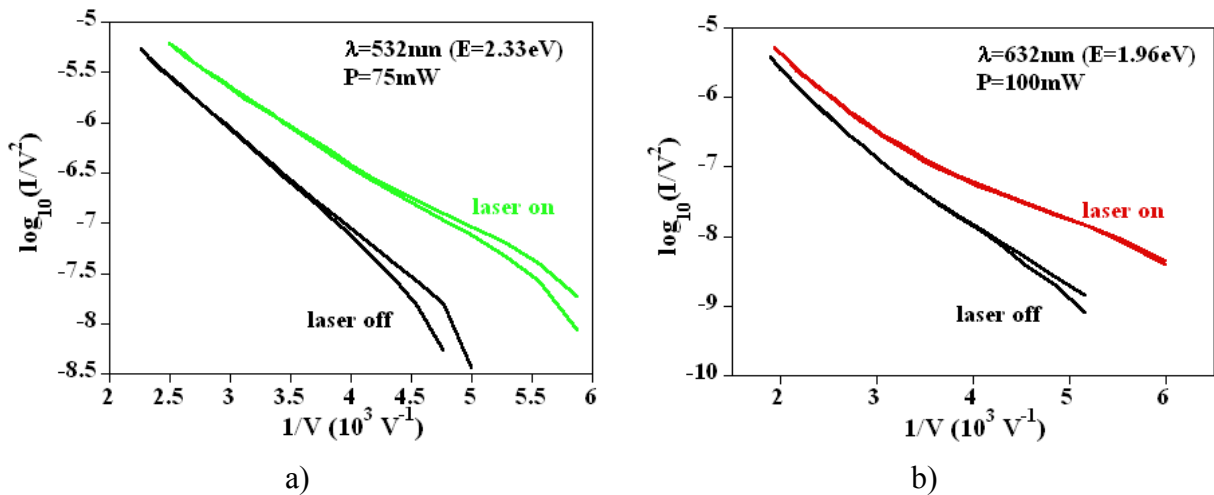


FIG. 6.9: Evolution de la courbe Fowler-Nordheim du NF2 en fonction du laser de longueur d'onde 532nm a) et 632nm b) et de puissance 75mW a) et 100 mW b). Le courant émis est sensible au laser dans les deux cas, même quand l'énergie des photons est inférieure au gap (b).

Cependant, l'augmentation du courant émis par l'illumination des pointes de Si avec des photons d'énergie plus basse que le gap a été observée par Herman et Tsong [7]. Ils ont attribué cet effet au champ électrique important dans l'émetteur dû à la pénétration qui peut induire l'absorption de photons d'énergie plus basse que celle du gap par l'effet de Franz-Keldysh. En effet, selon ces auteurs, en présence d'un fort champ électrique, le bord d'absorption d'un matériau semiconducteur se déplace vers le rouge (basse énergie). L'effet Franz-Keldysh peut être alors vu comme un effet tunnel interbande assisté par un photon comme schématisé sur la figure 6.10.

Nous avons eu recours à la modulation optique pour suivre la réponse temporelle du nanofil qui peut nous donner plus d'éclaircissements sur l'origine de cet effet. Les mesures ont été réalisées en modulant le laser qui émet en continu avec un modulateur électro-optique à effet pockels. En sortie, on obtient une puissance  $\sim 0$  ou  $P_{\text{max}}$  avec un rapport cyclique (duty cycle) de 50%. La figure 6.11-b représente les distributions en énergie mesurées à tension constante du NF6 (figure

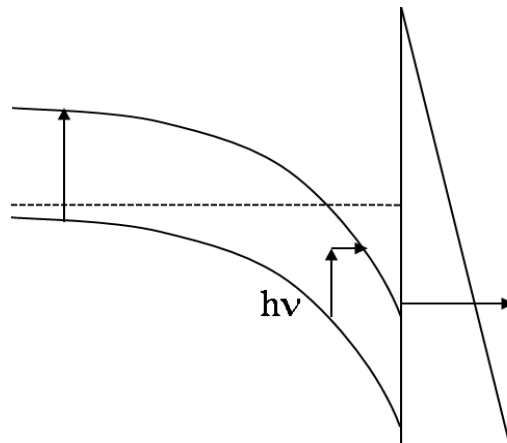


FIG. 6.10: Schéma représentant l'effet Franz-Keldysh dû au champ électrique important et qui se présente comme un effet tunnel interbande assisté par un photon.

4.2 pour l'image MEB). Le laser est réglé à 514nm de longueur d'onde et à 96mW et envoyé à travers le modulateur à la fréquence déterminée. Nous avons effectué des mesures à 30, 100, 500, 1000, 5000Hz. A partir de 5000Hz on obtient seulement une augmentation de 10% du courant et on ne distingue plus les 2 pics qui correspondent aux deux cas laser on-laser off. Une réponse limitée à une telle basse fréquence est plus en faveur d'un effet thermique.

La fréquence de fonctionnement du nanofil comme photocathode est limitée par le temps de chauffage estimé à 0.14 ms (7kHz) (équation 6.1) pour ce nanofil de 80 $\mu m$  de longueur, une valeur qui n'est pas très loin de la mesure ci-dessus. Si nous considérons qu'il y a une absorption totale de la lumière, le temps de chauffage peut être calculé à partir de l'expression suivante (Annexe C) :

$$\tau \sim \frac{\rho CL^2}{\kappa} \quad (6.1)$$

où  $\rho$  est la masse volumique (3.2g/cm<sup>3</sup>),  $C$  est la chaleur spécifique (0.69J/g.K),  $\kappa$  est la conductivité thermique ( $\sim 1W/cm.K$ ) et  $L$  est la longueur du nanofil. Ce temps est donc contrôlé par la longueur des nanofils. Pour un nanofil de 1 $\mu m$  de longueur, la fréquence de fonctionnement est estimée alors à 1MHz, ce qui commence à être intéressant pour les applications. Ces résultats requièrent encore des mesures supplémentaires avec des nanofils de différentes longueurs.

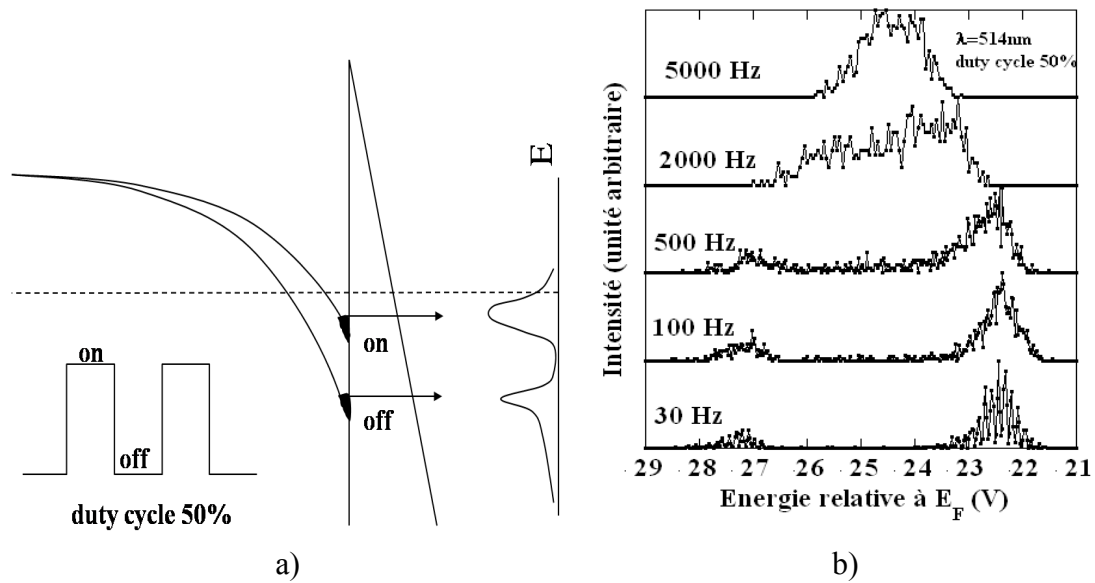


FIG. 6.11: Modulation optique du courant émis : a) diagramme d'énergie montrant l'effet de modulation avec laser on-off, b) les distributions en énergie des électrons émis obtenues avec une modulation de différentes fréquences. Le pic de faible intensité correspond au laser off et le deuxième correspond au laser on. On remarque qu'à partir de 5kHz, on ne distingue plus les deux pics d'énergie.

## 6.6 Perspectives

D'après les mesures ci-dessus, nous pouvons constater que l'effet du laser sur l'émission de champ est très important et nous pousse à élargir et continuer nos mesures. Nous avons envisagé comme perspectives :

- De mesurer plusieurs nanofils de différentes longueurs pour prouver l'effet thermique qui, en première analyse, dépend de la longueur du nanofil.
- De déterminer l'influence de l'angle relatif de polarisation (axe du nanofil par rapport à la polarisation du laser) dont l'absorption pourrait dépendre.
- D'essayer d'améliorer la focalisation ( $20\mu\text{m}$  dans les meilleures conditions) qui peut nous permettre de focaliser le faisceau aux différents points du nanofil (relativement long). Ces mesures peuvent apporter beaucoup d'informations sur la zone de déplétion au bout du nanofil.
- D'étaler la mesure en fonction des longueurs d'onde d'énergie plus haute que le gap (ou même une source blanche). En effet, nous avons essayé plusieurs fois de réaliser ces mesures avec les raies bleues mais nous avons rencontré des problèmes. Comme nous l'avons déjà évoqué, l'exposition prolongée du nanofil au laser provoque une évolution de l'échantillon comme présenté dans le paragraphe (4.7.2) du chapitre 4. L'évolution s'est produite plusieurs fois sous une illumination bleue où l'absorption pourrait être plus importante ( $h\nu > E_{gap}$ ). Parfois l'évolution était

radicale et incompréhensible induisant une photoémission pure mais pour une très large gamme d'énergie (20 eV). La figure 6.12 montre les résultats de cet effet en représentation FN (6.12-a) ainsi qu'en distribution en énergie (6.12-c). Pour une puissance de 288mW, le courant a augmenté dans le début de la zone d'émission ( $V=-200V$ ) de 1 à 420pA (figure 6.12-b).

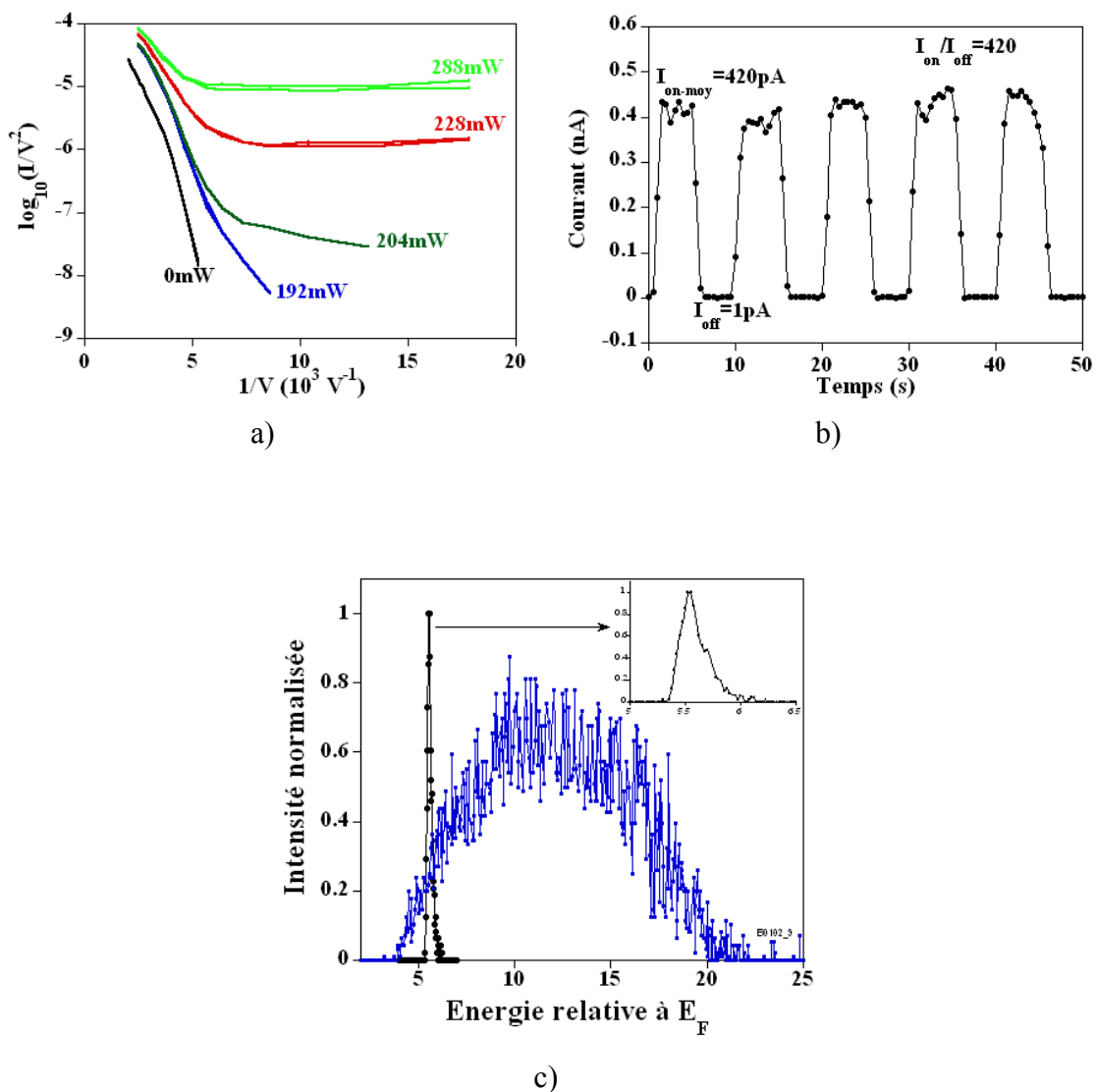


FIG. 6.12: a) Représentation Fowler-Nordheim de l'effet qui a entraîné une "photoémission pure" en fonction de la puissance du laser. b) Le courant émis en fonction du temps et qui montre une augmentation du courant de 420pA sous illumination pour une puissance de 288mW. c) Distributions en énergie des électrons émis sans (encart) et avec illumination où le pic s'étale sur plus de 20eV.

## **6.7 Conclusion**

En conclusion, les premiers résultats des mesures présentées dans ce chapitre montrent la potentialité de ces nanofils SiC pour la réalisation de photocathodes. Le courant émis très sensible à la lumière dans la zone de saturation est fonction de l'éclairement et non seulement de la tension appliquée, ce qui ouvre des perspectives pour la réalisation de sources pilotées optiquement. Les premières analyses ont montré que l'augmentation du courant est due à un effet thermique mais des études sont en cours pour confirmer ou infirmer ce résultat.



## Références du chapitre 6

- [1] Y. Gao and R. Reifengerger, Phys. Rev. B **35**, 4284-4290 & 8301-8307, (1986 &1987).
- [2] D. Venus, M.J.G. Lee, Phys. Rev. B **34**, 4449-4463, (1986).
- [3] M.J.G. Lee, R. Reifengerger, Surface Science **70**, 114-130 (1978).
- [4] T. Radon, L. Jurczyszyn, P. Hadzel Surface Science **513**, 549-554 (2002) &Appl. Surface Science 222, 243-252 (2004).
- [5] J.R. Arthur, J. Appl. Phys. **36**, 3221 (1965).
- [6] D.K. Schroder, R.N. Thomas, J. Vine, H.C. Nathanson, IEEE T. Electron Dev. **21**,785 (1974).
- [7] M. H. Herman and T. T. Tsong, Phys. Lett. **71A**, 461 (1979).
- [8] K.X. Liu, C.J. Chiang, J.P. Heritage, J. Appl. Phys. **99**, 034502 (2006).
- [9] V.D. Kalganov, N.V. Mileschkina, P G Shlyahtenko, J. Phys. : Condens. Matter **15**, 5171–5179, (2003).
- [10] W. Franz, Z. Naturforsch 13a, p 484 (1958) & L.V. Keldysh, Zh. Eksperim, Teor. Fiz. 34, p 1138 (1958), English transl. : Soviet Phys. JETP **7**, 788 (1958).

# Conclusion générale

Dans ce manuscrit, nous avons présenté les principaux résultats de notre travail qui portait sur l'émission de champ de nanofils individuels de carbure de silicium. Ce travail nous a permis d'explorer les propriétés émissives de nanofils SiC, leurs propriétés de transport, mécaniques ainsi que les premiers résultats optiques.

En ce qui concerne la préparation des échantillons, les nanofils ont été fabriqués par une technique relativement simple et reproductible puis localisés à l'extrémité de pointes de tungstène pour les études en émission de champ. Notre technique de collage nous a permis de caractériser les nanofils individuels et de réaliser des sondes locales sur des pointes AFM à faible coût avec lesquelles des tests prometteurs ont déjà été effectués.

Les études menées sur l'émission de champ ont montré des résultats importants qui ouvrent des perspectives tant pour la recherche fondamentale que pour les applications de l'émission de champ des nanofils semiconducteurs. Le rôle important joué par la surface dans ces nanostructures a été prouvé par les traitements *in situ* qui avaient des conséquences radicales sur l'émission de champ amenant à deux régimes différents :

- Le premier régime qui est le plus intéressant, est obtenu grâce au bombardement ionique à basse énergie. Pour ce régime, nous avons réussi à dévoiler les trois régions d'émission dans la caractéristique courant-tension, prédites par la théorie d'émission de champ des semiconducteurs et révélées pour la première fois sur un nanofil. Parmi ces trois régions, la plus intéressante est la région de saturation associée à une forte sensibilité de l'émission à la température et à la lumière. Ces mesures ouvrent des perspectives importantes pour la réalisation de photocathodes et de sources d'électrons pilotées optiquement ou par la température.

- Le deuxième régime résultait du claquage de la surface, probablement dû à l'augmentation de la température. Ce régime qui est caractérisé par une densité de courant beaucoup plus importante et une résistance de 100 à 1000 fois plus faible que le premier régime, montre la potentialité de ces nanofils dans les applications nanotechnologiques de l'émission de champ.

Les caractéristiques courant-tension-température associées à l'analyse en énergie des électrons émis nous ont permis de déterminer le mécanisme de transport dans ces nanofils pour le premier régime qui est limité par le nombre de porteurs dans le volume et contrôlé par les pièges présents dans la bande interdite par l'effet Poole-Frenkel. Une confirmation de notre analyse requiert des mesures sur des nanofils avec un dopage connu, ce qui à l'heure actuelle est extrêmement rare.

Notre technique d'analyse d'image nous a permis de détecter des résonances mécaniques de très faibles amplitudes et ainsi de déterminer le module de Young et le facteur de qualité de nos nanofils SiC en émission de champ avec une bonne précision. Les propriétés mécaniques caractérisant nos nanofils sont très prometteuses. Avec un facteur de qualité qui peut aller jusqu'à 150000 et un module de Young jusqu'à 700GPa, ces propriétés ouvrent des perspectives importantes pour l'utilisation de ces nanofils dans des NEMS et dans les nano-composites.

Finalement, l'auto-oscillation qui s'est révélée au cours de cette étude est très importante et ouvre aussi plusieurs perspectives. Notre analyse a montré qu'elle est due à l'apparition d'un couplage entre les équations mécaniques et électriques lié au courant d'émission de champ et aux résistances très élevées de ces nanofils estimées à 10 G $\Omega$  en moyenne. Ce phénomène qui permet de générer des signaux périodiques à partir d'une source d'énergie constante ouvre la voie pour des applications en NEMS et notamment dans les télécommunications.

# Annexes

## A- Coefficient de transmission par l'approximation WKB

Considérons un électron d'énergie  $E$  devant une barrière de potentiel  $V(x)$ . L'équation de Schrödinger de cet électron est :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi \quad (6.2)$$

Soit en posant  $k(x) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)}$ , l'équation devient :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} - k^2\Psi = 0 \quad (6.3)$$

La solution de cette équation différentielle est de la forme :  $\Psi = e^{\alpha(x)}$  où  $\alpha(x)$  est négatif car ici l'électron se déplace de la gauche vers la droite, sa fonction d'onde diminue nécessairement suivant  $x$ . Les dérivées successives de  $\Psi$  s'écrivent donc :

$$\frac{d\Psi}{dx} = e^{\alpha(x)} \frac{d\alpha(x)}{dx} \quad (6.4)$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = e^{\alpha(x)} \frac{d^2\alpha(x)}{dx^2} + e^{\alpha(x)} \left( \frac{d\alpha(x)}{dx} \right)^2 \quad (6.5)$$

L'équation 6.3 s'écrit alors :

$$\frac{d^2\alpha(x)}{dx^2} + \left( \frac{d\alpha(x)}{dx} \right)^2 - k^2(x) = 0 \quad (6.6)$$

En supposant que  $\alpha(x)$  varie lentement avec  $x$ , on peut faire l'approximation :

$$\frac{d^2\alpha(x)}{dx^2} \ll \left( \frac{d\alpha(x)}{dx} \right)^2 \text{ de sorte que l'équation 6.6 s'écrit :}$$

$$\left(\frac{d\alpha(x)}{dx}\right)^2 = k^2(x) \quad (6.7)$$

Ainsi lorsque l'électron atteint la barrière, c'est à dire pour  $x > x_1$  (figure 2.1, chapitre 2),  $\alpha(x)$  qui doit être négatif, est donné par :

$$\alpha(x) = - \int_{x_1}^x k(x) dx \quad (6.8)$$

La fonction d'onde s'écrit alors :

$$\Psi = \exp\left(- \int_{x_1}^x k(x) dx\right) \quad (6.9)$$

Le coefficient de transmission de la barrière, qui est donné par la probabilité de présence de l'électron en  $x = x_2$ , s'écrit donc :

$$D = \Psi\Psi^*|_{x=x_2} = \exp\left(-2 \int_{x_1}^{x_2} k(x) dx\right) \quad (6.10)$$

Soit

$$D = \exp\left(-2 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)} dx\right) \quad (6.11)$$

Notons finalement que cette approximation n'est pas valable pour  $E \sim V(x)$  pour lequel le vecteur d'onde  $\lambda = \frac{2\pi}{k} \rightarrow \infty$ .

## ***B- Calcul de la fonction d'apport $N(E_x, T)dE_x$***

$$N(E, E_x)dEdE_x = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \int \int_{(E, E_x)} f(E)v_x d^3k \quad (6.12)$$

Soit en coordonnées cylindriques :

$$\begin{aligned} N(E, E_x)dEdE_x &= \frac{2}{(2\pi)^3} \int \int \int f(E)v_x dk_x k_\perp dk_\perp d\varphi \\ &= \frac{2}{(2\pi)^3} 2\pi \int \int f(E)v_x dk_x k_\perp dk_\perp \end{aligned} \quad (6.13)$$

où  $k_x$  joue le rôle de  $z$ ,  $k_\perp = \sqrt{k_y^2 + k_z^2}$  joue le rôle de  $r$  et  $\varphi$  joue le rôle de  $\theta$ .

En fonction de l'énergie  $E$ , l'expression de 6.13 devient :

$$N(E, E_x)dEdE_x = \frac{2}{(2\pi)^3} 2\pi \int \int f(E)v_x k_\perp \left| \frac{\partial(k_x, k_\perp)}{\partial(E_x, E)} \right| dE_x dE \quad (6.14)$$

où :

$$\begin{aligned}
E &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m} \\
&= \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_\perp^2)}{2m} = E_x + E_\perp
\end{aligned} \tag{6.15}$$

$\left| \frac{\partial(k_x, k_\perp)}{\partial(E_x, E)} \right|$  est le jacobien donné par :

$$\begin{aligned}
&\left| \begin{array}{cc} \frac{\partial k_x}{\partial E_x} & \frac{\partial k_x}{\partial E} \\ \frac{\partial k_\perp}{\partial E_x} & \frac{\partial k_\perp}{\partial E} \end{array} \right| = \frac{\partial k_x}{\partial E_x} \frac{\partial k_\perp}{\partial E} - \frac{\partial k_x}{\partial E} \frac{\partial k_\perp}{\partial E_x} = \frac{1}{v_x \hbar} \frac{m}{\hbar^2 k_\perp} \\
&\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial k_x}{\partial E_x} = \frac{\partial(\sqrt{2mE_x}/\hbar)}{\partial E_x} = \sqrt{\frac{m}{2E_x}} \frac{1}{\hbar} = \frac{1}{v_x \hbar} \\ \frac{\partial k_x}{\partial E} = 0 \\ \frac{\partial k_\perp}{\partial E} = \frac{\partial(\sqrt{2m(E-E_x)}/\hbar)}{\partial E} = \sqrt{\frac{m}{2(E-E_x)}} \frac{1}{\hbar} = \frac{m}{\hbar^2 k_\perp} \end{array} \right.
\end{aligned}$$

L'expression de 6.14 devient :

$$N(E, E_x) dE dE_x = \frac{2}{(2\pi)^3} 2\pi \int \int f(E) dE_x dE \tag{6.16}$$

Finalement on obtient :

$$\begin{aligned}
N(E_x, T) dE_x &= \frac{m dE_x}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{E_x}^{\infty} f(E) dE \\
&= \frac{m dE_x}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{E_x}^{\infty} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)} dE \\
&= \frac{m k_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \ln \left[ 1 + \exp\left(-\frac{E_x - E_F}{k_B T}\right) \right] dE_x
\end{aligned} \tag{6.17}$$

## ***C- Calcul de la constante de temps caractéristique d'échauffement d'un nanofil***

Le but ici est de déterminer la constante de temps de refroidissement (ou d'échauffement) d'un nanofil de longueur  $L$ , à une température initiale  $T_i$  et contacté à un support à la température ambiante  $T_0$ . La constante du temps peut se calculer en partant de l'équation générale de Fourier :

$$\nabla (\kappa \nabla T) + q'_p = \rho C \frac{\partial T}{\partial t} \tag{6.18}$$

où  $\kappa$  est la conductivité thermique (supposée constante),  $\rho$  est la masse volumique,  $C$  est la chaleur spécifique,  $q'_p$  est la puissance calorifique engendrée qui est négligeable dans notre cas et le flux

de chaleur est négligé dans les directions y et z.

L'équation 6.18 se réduit à :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\rho C}{\kappa} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (6.19)$$

Les conditions aux limites sont prises telles que le support (pointe de tungstène) est considéré comme un réservoir à la température ambiante  $T_0$  (CL1) et le gradient de température est nul à l'extrémité libre du nanofil c'est à dire qu'il n'y a pas de conduction thermique à l'interface nanofil-vide. Les conditions initiale (CI) et aux limites (CL) sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} T(x, 0) = T_i \quad \text{CI} \\ T(0, t) = T_0 \quad \text{CL1} \\ \frac{\partial T(L, t)}{\partial x} = 0 \quad \text{CL2} \end{array} \right. \quad (6.20)$$

Posons  $T^* = T - T_0$ , les CI et CL deviennent :

$$\left\{ \begin{array}{l} T^*(x, 0) = T_i - T_0 \quad \text{CI} \\ T^*(0, t) = 0 \quad \text{CL1} \\ \frac{\partial T^*(L, t)}{\partial x} = 0 \quad \text{CL2} \end{array} \right. \quad (6.21)$$

On peut résoudre l'équation en  $T^*$  par la méthode de séparation des variables. On cherche la solution dans la forme du produit suivant :

$$T^*(x, t) = X(x)G(t) \quad (6.22)$$

En remplaçant l'équation 6.22 dans 6.19 et en posant  $\alpha = \frac{\kappa}{\rho C}$ , on obtient :

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha G} \frac{\partial G}{\partial t} = -\lambda^2 \quad (6.23)$$

avec  $\lambda$  comme constante de séparation des variables. Comme X ne dépend pas de t et que G ne dépend pas de x,  $\lambda$  est indépendant de x et t. Ainsi

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \lambda^2 X = 0 \\ \text{et} \\ \frac{\partial G}{\partial t} + \alpha G \lambda^2 = 0 \end{array} \right. \quad (6.24)$$

Les solutions pour ces deux équations sont respectivement :

$$\left\{ \begin{array}{l} X = A \cos(\lambda x) + B \sin(\lambda x) \\ \text{et} \\ G = C \exp(-\alpha \lambda^2 t) \end{array} \right. \quad (6.25)$$

Donc la solution générale est :

$$T^*(x, t) = [C_1 \cos(\lambda x) + C_2 \sin(\lambda x)] \exp(-\alpha \lambda^2 t) \quad (6.26)$$

La CL1 donne  $C_2 = 0$  et CL2 nous donne  $C_1 \lambda \cos(\lambda L) = 0$  qui a pour solution non triviale  $\lambda_n = \frac{n\pi}{2L}$ , l'équation 6.26 devient :

$$T^* = \sum_{n=1}^{\infty} D_n \sin(\lambda_n x) \exp(-\alpha \lambda_n^2 t) \quad (6.27)$$

Dans cette somme, le terme dominant est pour  $n=1$ . Ce terme est également le plus lent donc qui sera le dernier à disparaître, on peut considérer que :

$$T^* \approx T_i^* \exp(-\alpha \lambda^2 t) = T_i^* \exp(-t/\tau) \quad (6.28)$$

La température décroît exponentiellement avec une constante de temps  $\tau$  telle que :

$$\tau = \frac{1}{\alpha \lambda^2} = \frac{\rho C}{\kappa} \frac{4L^2}{\pi^2} = \frac{4}{\pi^2} \frac{\rho C L^2}{\kappa} \quad (6.29)$$