

GN-MEBA Jussieu Paris, 2-3 Novembre, 2004

2. LES CATHODES FROIDES :

Les nouvelles approches :

- (1) avec des nanocomposés de Carbone
- (2) avec des couches ultra-minces

Motivation: cathodes froides pour des applications industrielles

Objectif: une miniaturisation poussée de systèmes basés sur des faisceaux d'électrons

Développements:

- * écrans plats à émission de champ
- * générateurs de rayons X miniaturisés
- * microcanon pour lithographie électronique
- * réfrigérateur local par effet Nottingham
- * spectromètres miniatures,

Conditions requises pour un développement industriel

Trois principales:

- ✓ (1) source : froide / émission électronique à température ambiante
- ✓ (2) fabrication : faible coût et compatible avec une grande série
- ✓ (3) qualité requise: émission stable dans un vide médiocre
(100A/cm² - 10⁻⁷ Torr)

Deux nouvelles approches

Première approche avec de nouvelles techniques de fabrication :

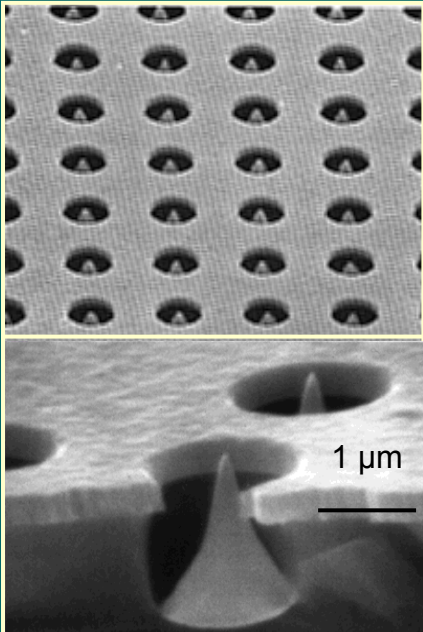
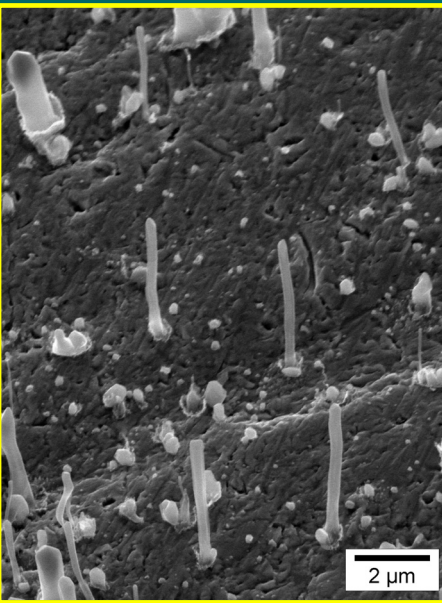
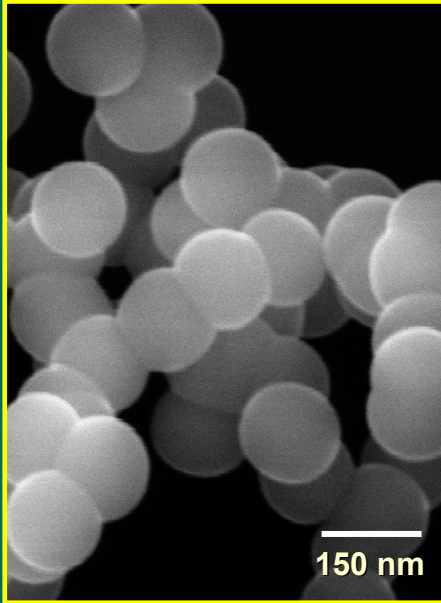
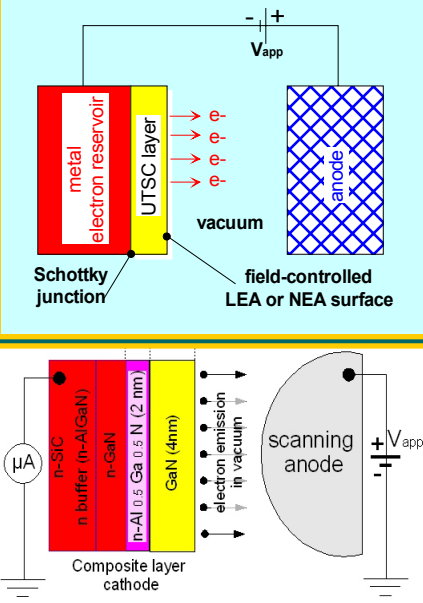
- * les nanotubes de C
 - * les nanoperles de C
- (travail de sortie ~4 eV)

Seconde approche avec de nouvelles structures de surface:
Les cathodes SSE à couches ultra-minces
(travail de sortie ~0.3 eV)

Conditions requises pour un développement industriel

Trois principales:

- ✓ (1) source : froide / émission électronique à température ambiante
- ✓ (2) fabrication : faible coût et compatible avec une grande série
- ✓ (3) qualité requise: émission stable dans un vide médiocre
($100\text{A}/\text{cm}^2 - 10^{-7}\text{ Torr}$)

Pointes de Spindt (1968, 1980)	Nanotubes de C (1991, Lyon 1999)	Nanoperles de C (Lyon 2003)	Cathodes SSE (Lyon 1999, 2003)
			

1ère approche: nanotube de carbone individuel par CVD

Trois principales:

- ✓ (1) source : froide / émission électronique à température ambiante
- ✓ (2) fabrication : faible coût et compatible avec une grande série
- ✓ (3) qualité requise: émission stable dans un vide médiocre
(100A/cm² - 10⁻⁷ Torr)

(1)

* Mécanisme par émission de champ

* valeur du champ électrique > 5000 V/μm



Pointe isolée avec un rayon de courbure à l'apex ~100 nm

1ère approche: nanotube de carbone individuel par CVD

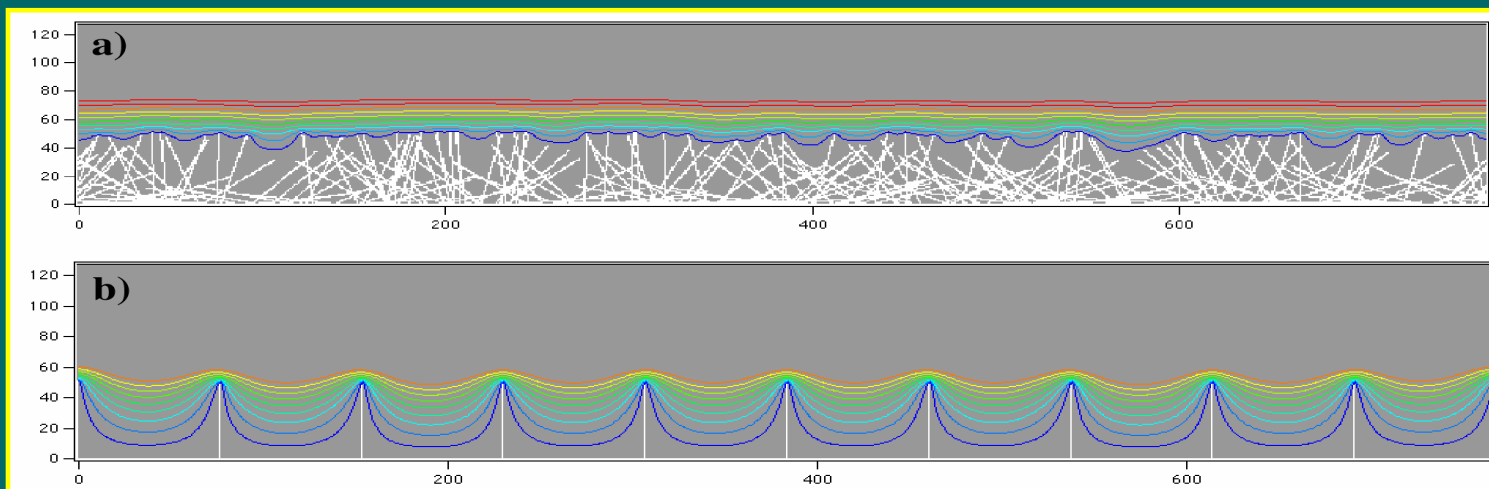
Trois principales:

- ✓ (1) source : froide / émission électronique à température ambiante
- ✓ (2) fabrication : faible coût et compatible avec une grande série
- ✓ (3) qualité requise: émission stable dans un vide médiocre
(100A/cm² - 10⁻⁷ Torr)

(1)

* Mécanisme par émission de champ

* valeur du champ électrique > 5000 V/μm



O. Groening

1ère approche: nanotube de carbone individuel par CVD

Trois principales:

- ✓ (1) source : froide / émission électronique à température ambiante
- ✓ (2) fabrication : faible coût et compatible avec une grande série
- ✓ (3) qualité requise: émission stable dans un vide médiocre
(100A/cm² - 10⁻⁷ Torr)

(1)

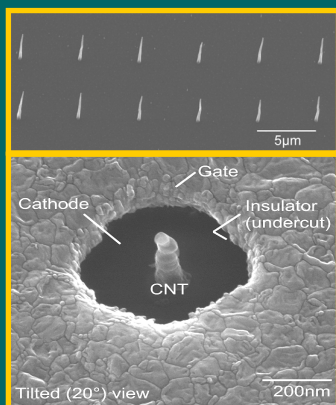
* Mécanisme par émission de champ

* valeur du champ électrique > 5000 V/μm



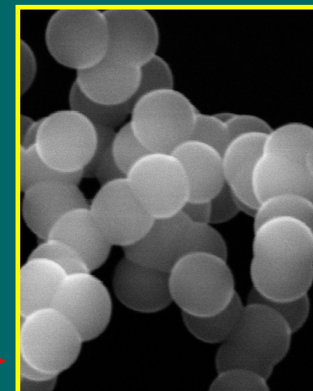
Nanotube de carbone : isolé et planté verticalement à la surface

(2)&(3)



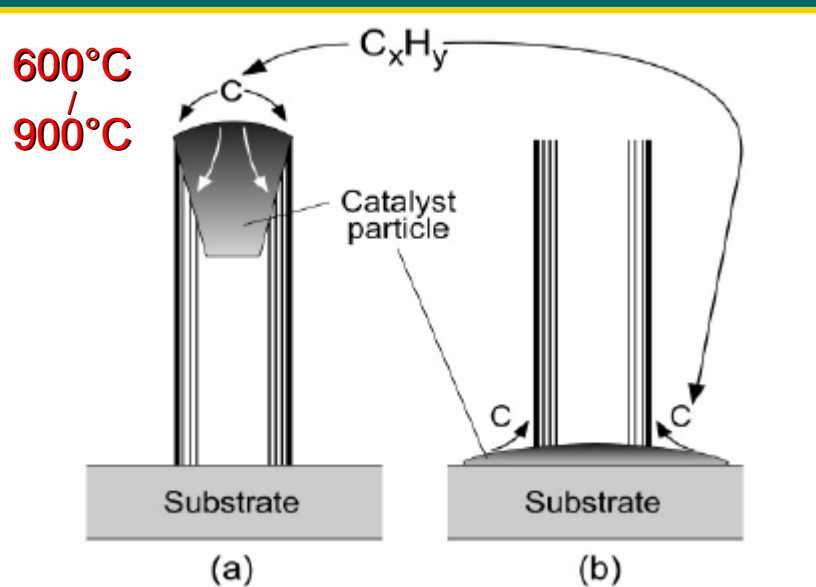
* Nanotubes de carbone: isolés et verticaux par croissance PE-CVD

* Nanoperles de carbone monodisperses par croissance CVD

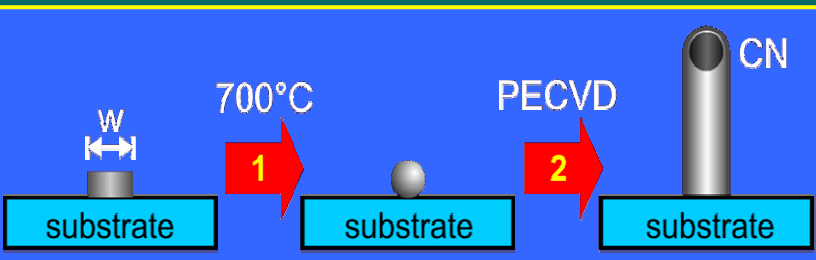


1ère approche: nanotube de carbone individuel par CVD

Etat de l'art: croissance CVD directionnelle des NTC individuels



- ✓ Mécanisme de croissance :
 - * présence d'un catalyseur (Ni, Co, Fe)
- ✓ Direction de croissance :
 - * définie par un champ électrique appliqué
- ✓ Qualité du nanotube :
 - * PE-CVD (plasma) → nanotube «propre»



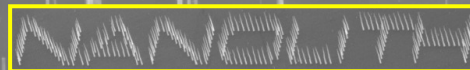
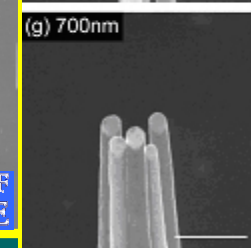
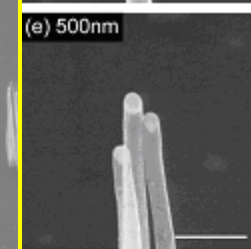
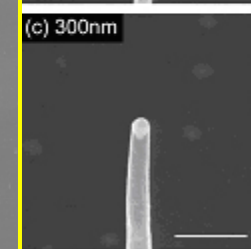
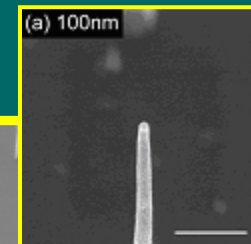
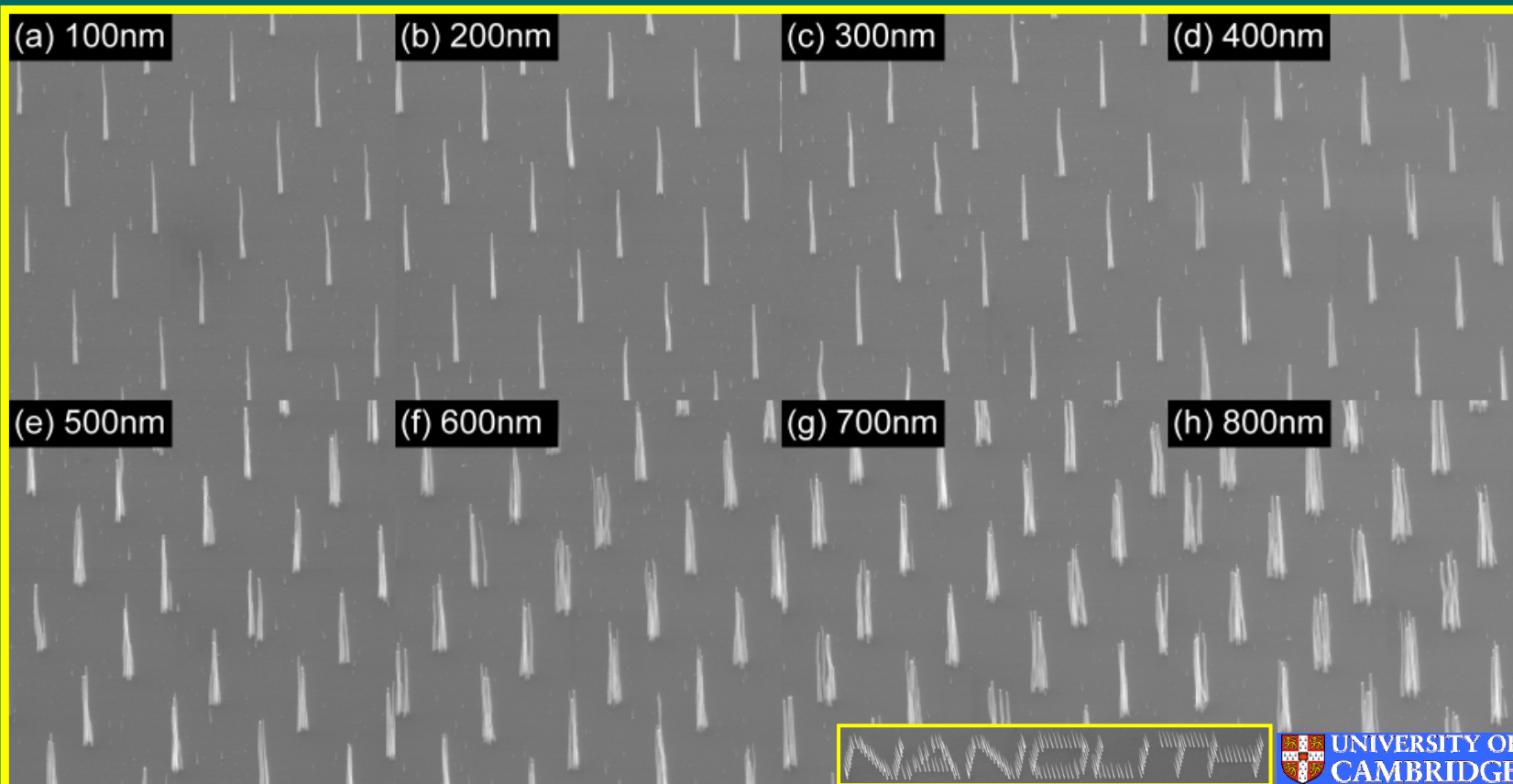
- ✓ Croissance de nanotubes individuels :
 - * contrôlée par la dimension du catalyseur (< 100 nm)

1ère approche: nanotube de carbone individuel par CVD

État de l'art: croissance CVD directionnelle des NTC individuels

✓ Croissance de nanotubes individuels :

* contrôlée par la dimension du catalyseur (\varnothing catalyseur $<$ 100 nm)

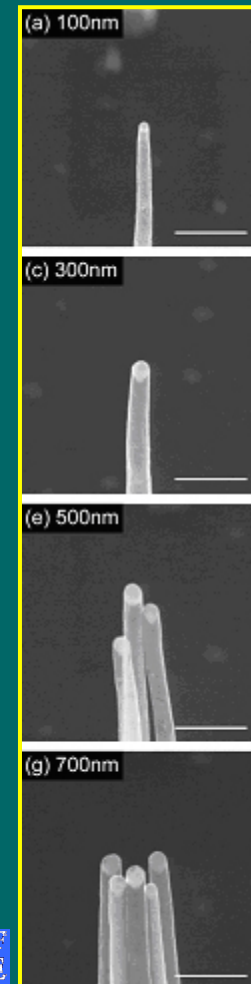
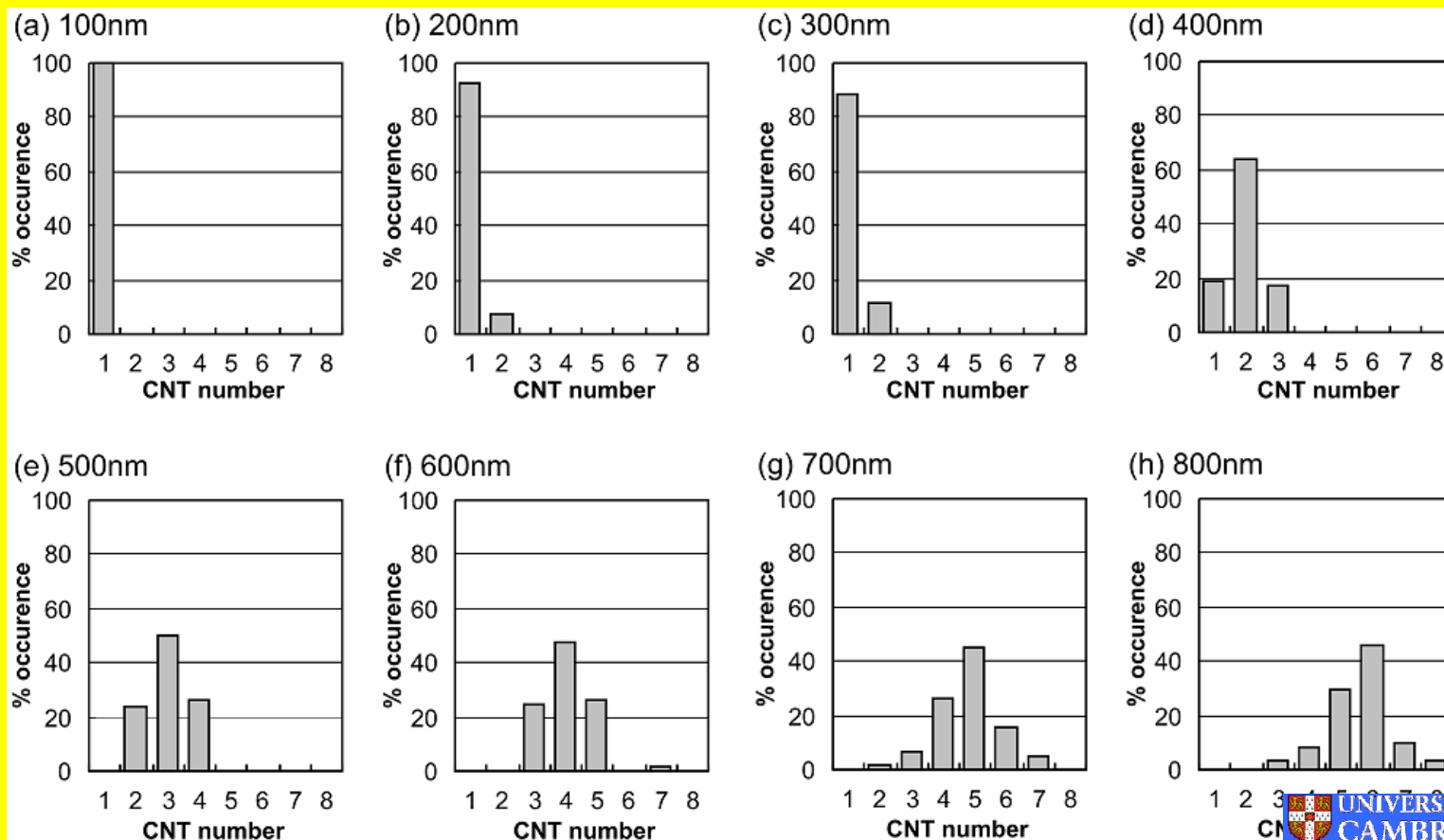


1ère approche: nanotube de carbone individuel par CVD

Etat de l'art: croissance CVD directionnelle des NTC individuels

✓ Croissance de nanotubes individuels :

* contrôlée par la dimension du catalyseur (\varnothing catalyseur < 100 nm)

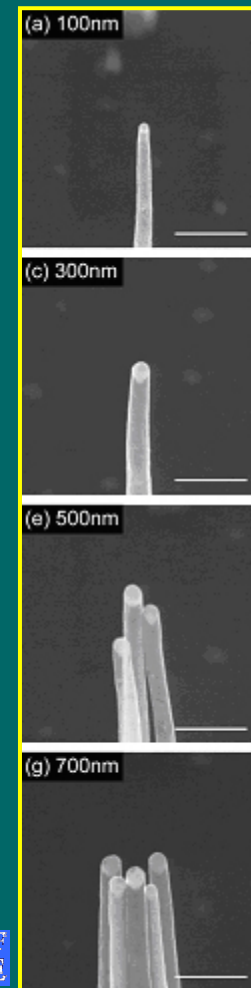
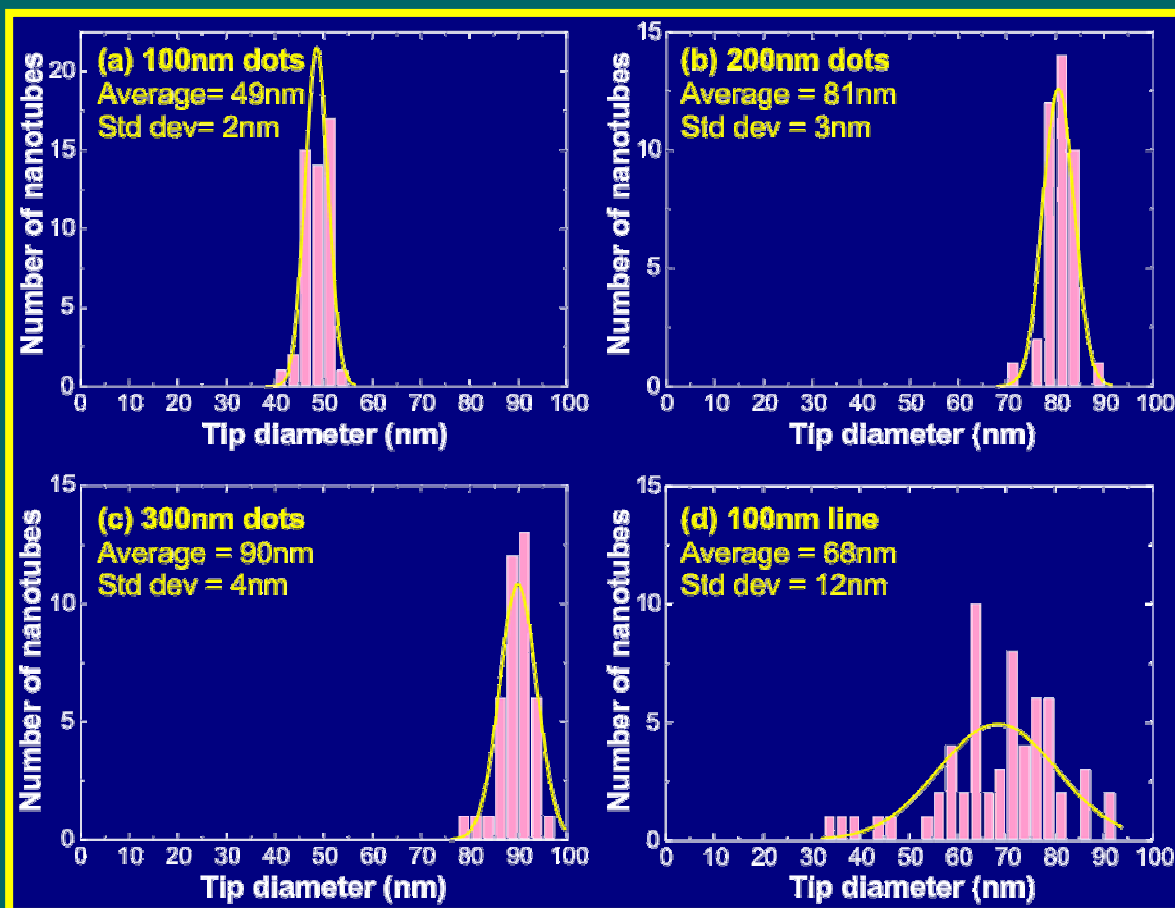


1ère approche: nanotube de carbone individuel par CVD

Etat de l'art: croissance CVD directionnelle des NTC individuels

✓ Croissance de nanotubes individuels :

* contrôlée par la dimension du catalyseur (\varnothing catalyseur $<$ 100 nm)

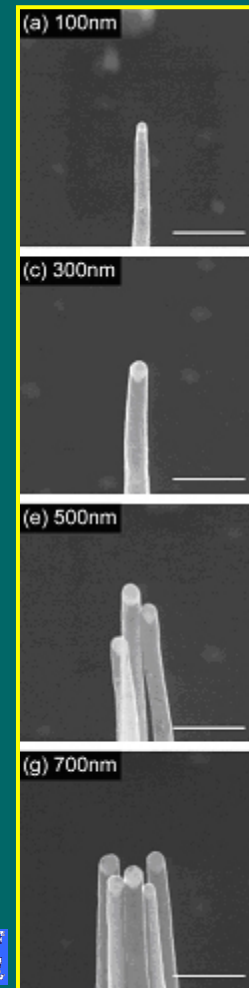
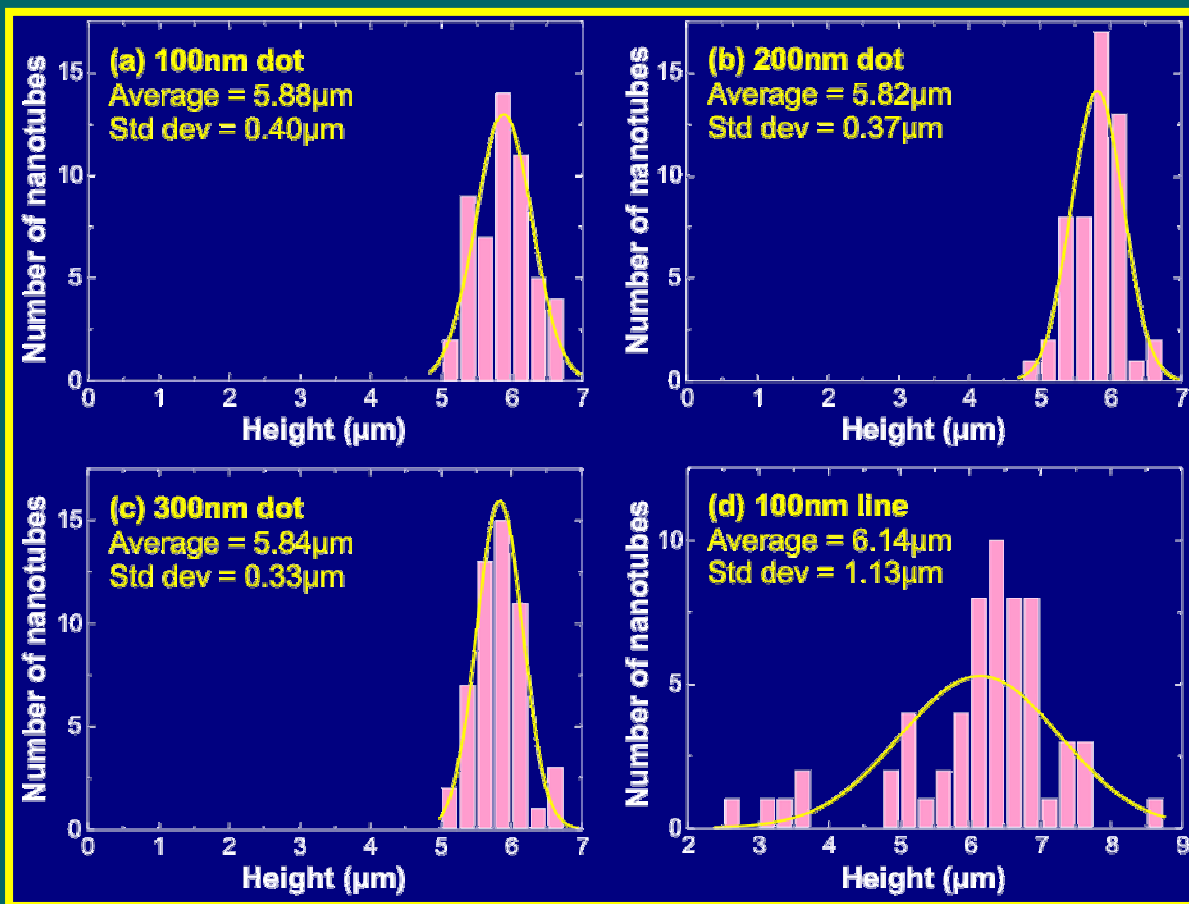


1ère approche: nanotube de carbone individuel par CVD

Etat de l'art: croissance CVD directionnelle des NTC individuels

✓ Croissance de nanotubes individuels :

* contrôlée par la dimension du catalyseur (\varnothing catalyseur < 100 nm)



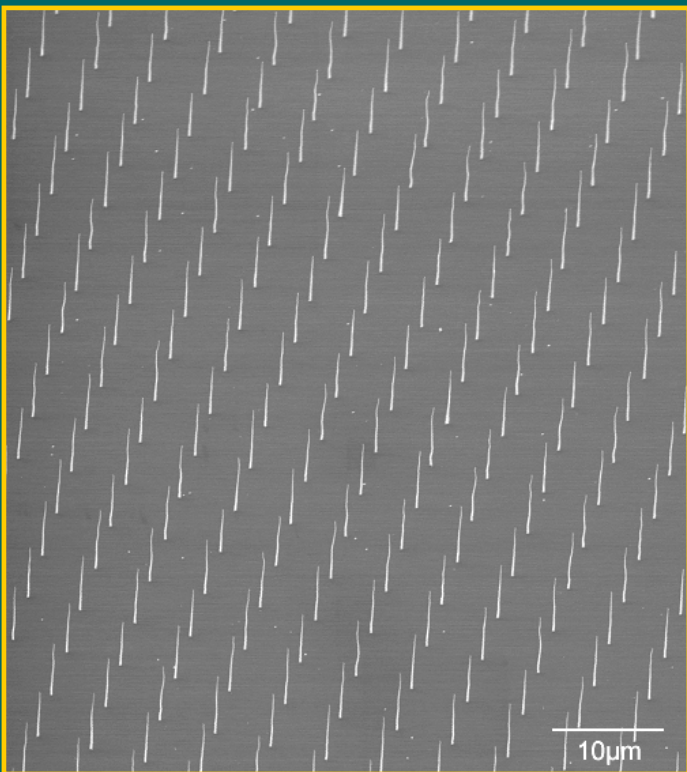
1ère approche: nanotube de carbone individuel par CVD

Etat de l'art: émission de champ des nanotubes individuels

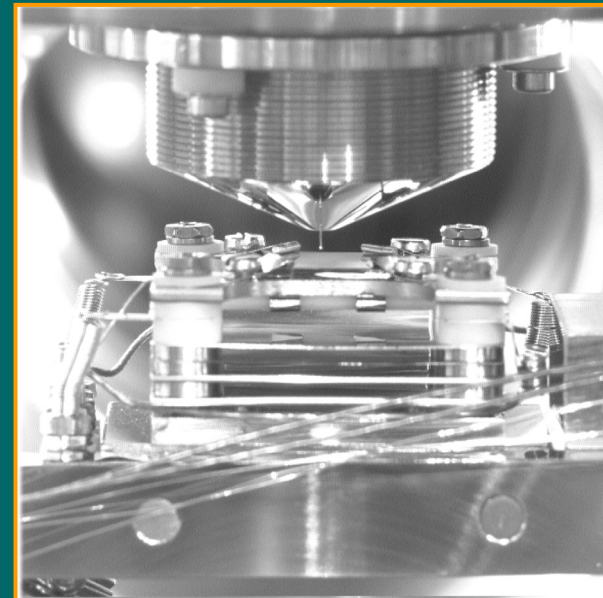
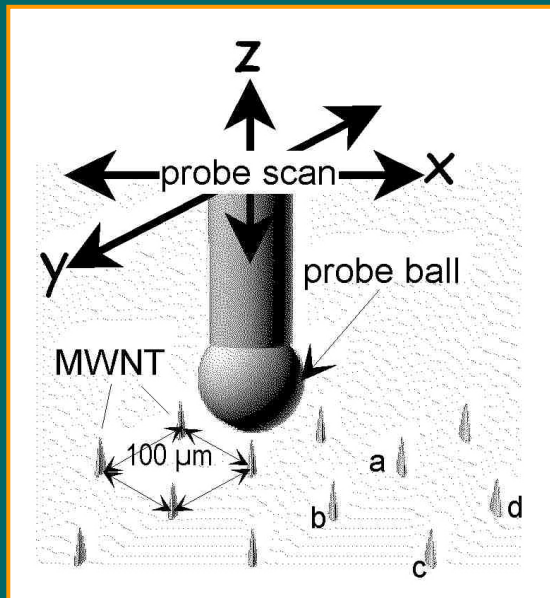
✓ émission contrôlée et stable

après uniquement un processus de rodage par émission de champ

Méthodologie



Nanolith project



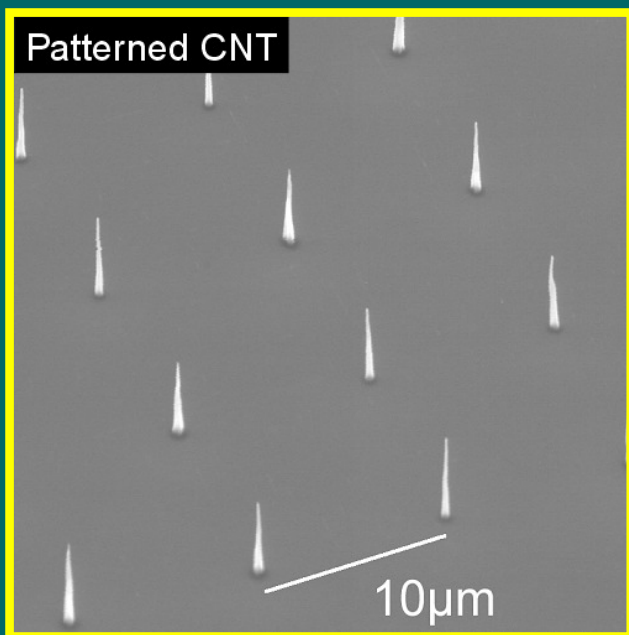
Scanning Anode Field Emission Microscopy (SAFEM)

1ère approche: nanotube de carbone individuel par CVD

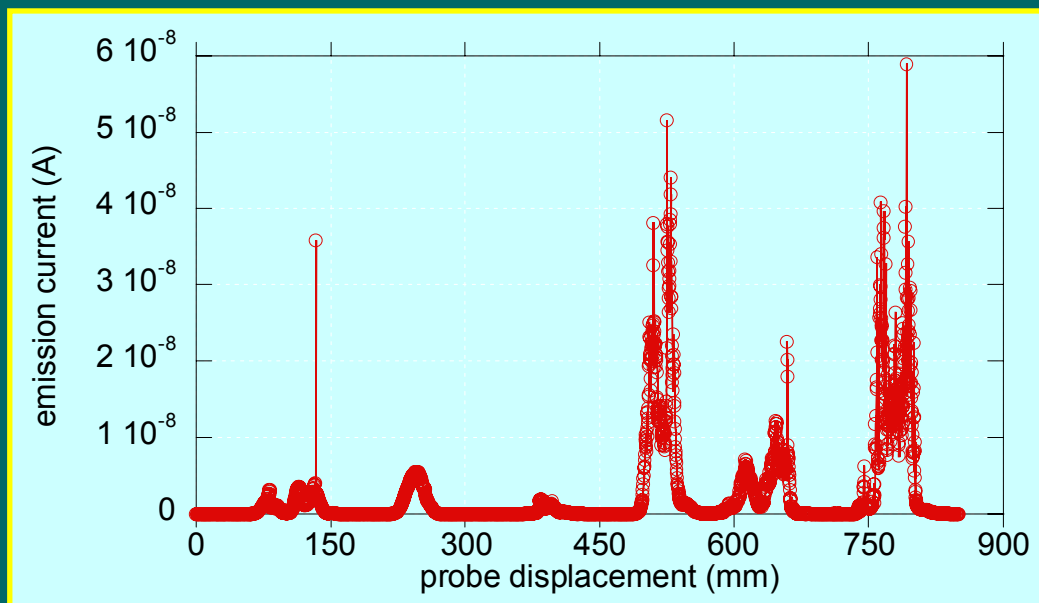
Etat de l'art: émission de champ des nanotubes individuels

✓ émission contrôlée et stable

après uniquement un processus de rodage par émission de champ



Nanolith project



Avant rodage: émission

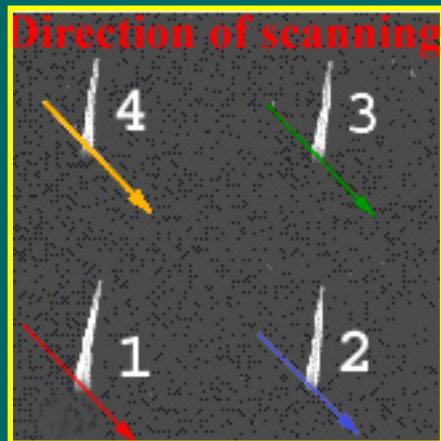
- * aléatoire de chaque nanotube ,
- * non contrôlable et avec aucune stabilité

1ère approche: nanotube de carbone individuel par CVD

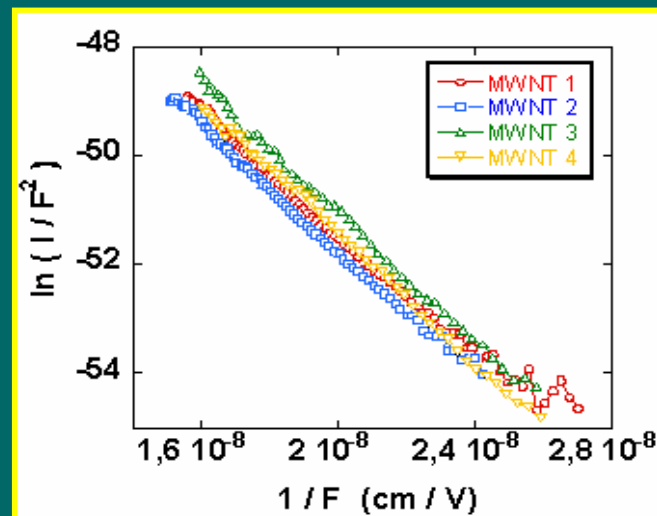
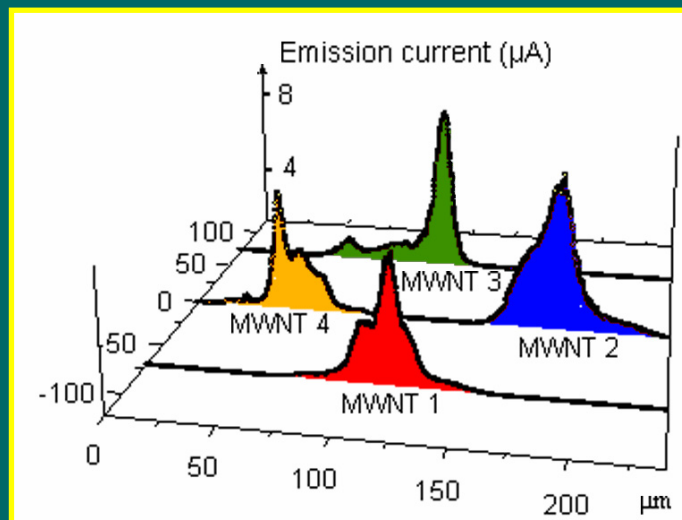
Etat de l'art: émission de champ des nanotubes individuels

✓ émission contrôlée et stable

après uniquement un processus de rodage par émission de champ



Nanolith project



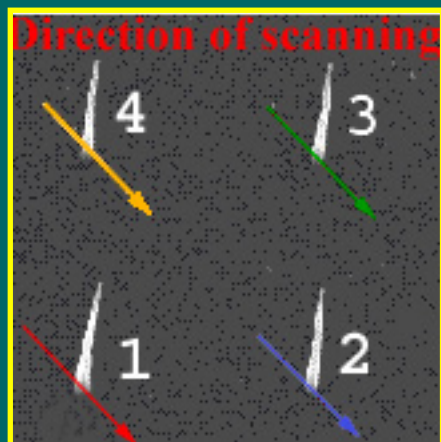
Après rodage chaque NTC * est une pointe cylindrique à émission de champ délivrant un même courant
* avec un même travail de sortie à l'apex de 4 eV

1ère approche: nanotube de carbone individuel par CVD

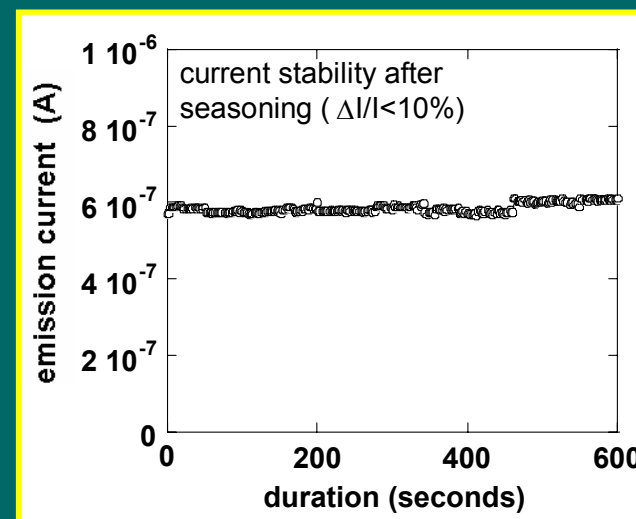
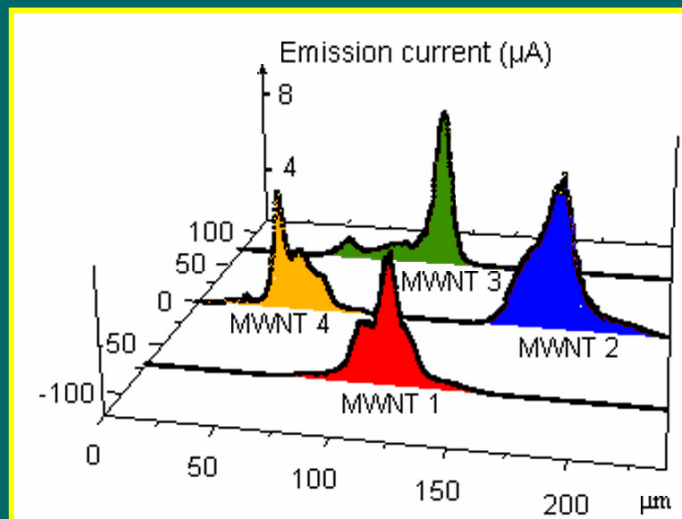
Etat de l'art: émission de champ des nanotubes individuels

✓ émission contrôlée et stable

après uniquement un processus de rodage par émission de champ



Nanolith project



- Après rodage chaque NTC
- * est une pointe cylindrique à émission de champ délivrant un même courant
 - * avec un même travail de sortie à l'apex de 4 eV
 - * et une stabilité remarquable en émission

1ère approche: nanotube de carbone individuel par CVD

Etat de l'art: émission de champ des nanotubes individuels

✓ émission contrôlée et stable

après uniquement un processus de rodage par émission de champ

Qualités intrinsèques des nanotubes pour l'émission de champ:

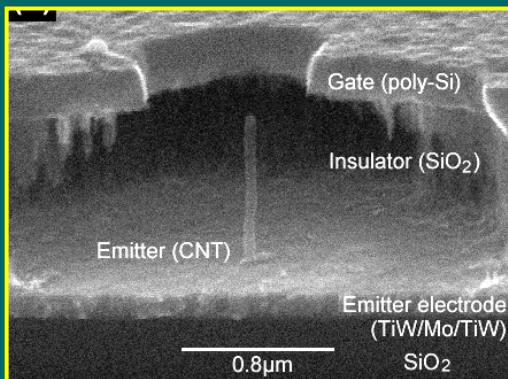
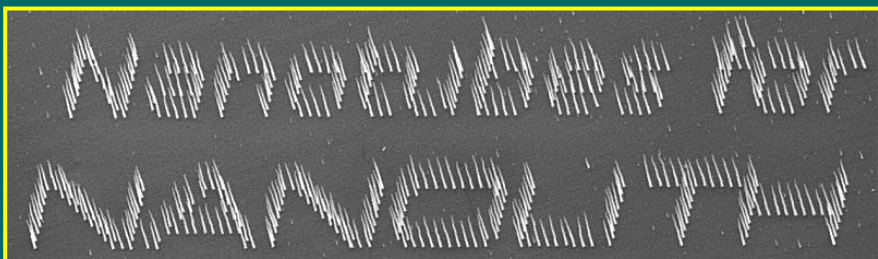
- * Facteur de forme optimal (cylindre / diamètre = nm / longueur = μm)
- * Faible résistance électrique (MWNT = propriétés métalliques)
 - peuvent supporter une densité de courant élevée
 - courant d'émission de champ par nanotube $\leq 10 \mu\text{A}$ en continu
- * Robustes à haute température (pas d'électromigration sous champ)
- * Faible coefficient d'adsorption de surface (état de surface reproductible)

1ère approche: nanotube de carbone individuel par CVD

Etat de l'art: croissance CVD directionnelle des NTC individuels

- ✓ Croissance de nanotubes individuels :
 - * contrôlée par la dimension du catalyseur (\varnothing catalyseur $<$ 100 nm)

- ✓ Dépôt du catalyseur :
par lithographie électronique



“Nanolith”
EU IST project
(Thalès, Cambridge,
ISIT & UCBL)
(Appl. Phys. Letters, 81,
343-345 (2002))

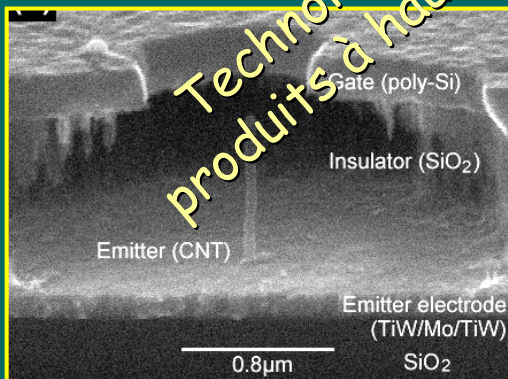
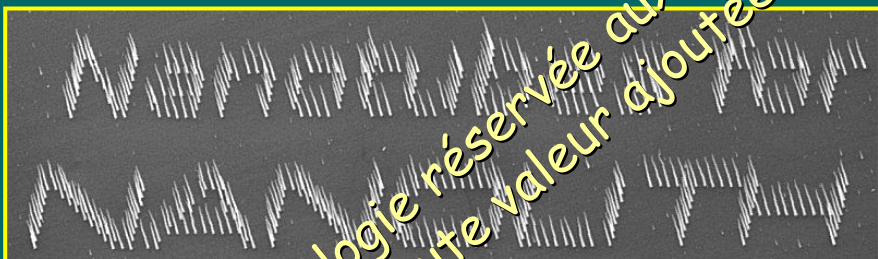
Technologie réservée aux
produits à haute valeur ajoutée

1ère approche: nanotube de carbone individuel par CVD

Etat de l'art: croissance CVD directionnelle des NTC individuels

- ✓ Croissance de nanotubes individuels :
 - * contrôlée par la dimension du catalyseur (\varnothing catalyseur $<$ 100 nm)

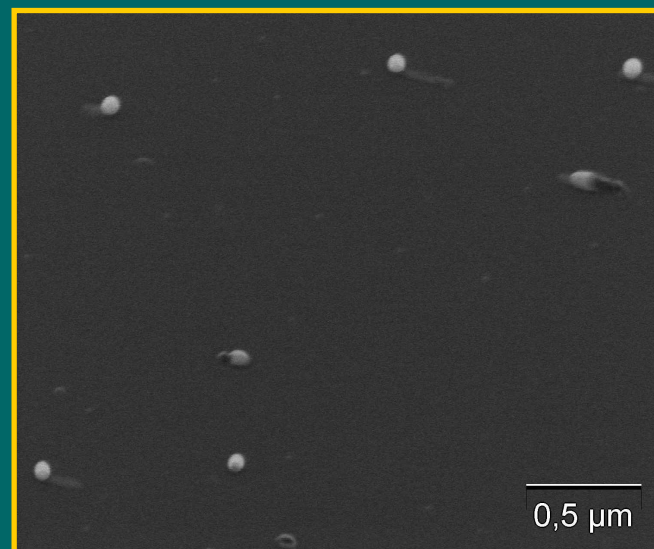
- ✓ Dépôt du catalyseur :
par lithographie électronique



Technologie réservée aux produits à haute valeur ajoutée

“Nanolith”
EU IST project
(Thalès, Cambridge,
ISIT & UCBL)
(Appl. Phys. Letters, 81,
343-345 (2002))

- ✓ Dépôt du catalyseur :
*agrégats de Ni (~100 nm)
obtenus par sol-gel (Lyon)*

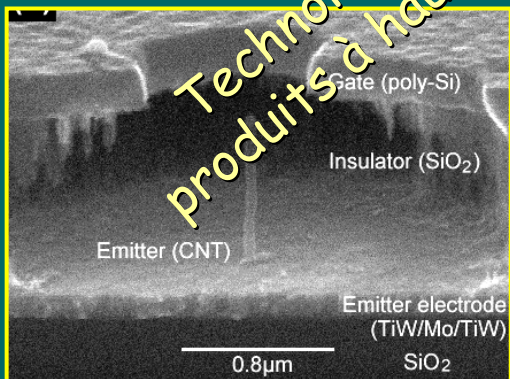
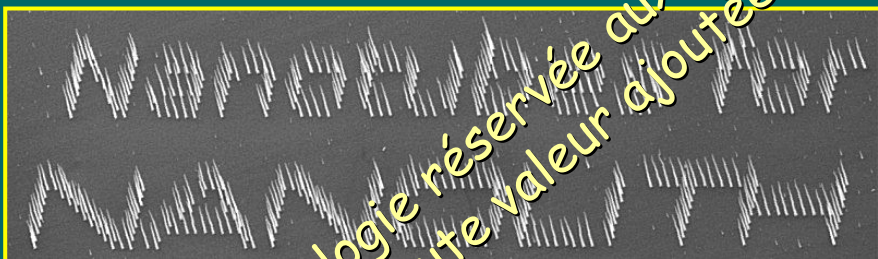


1ère approche: nanotube de carbone individuel par CVD

Etat de l'art: croissance CVD directionnelle des NTC individuels

- ✓ Croissance de nanotubes individuels :
 - * contrôlée par la dimension du catalyseur (\varnothing catalyseur < 100 nm)

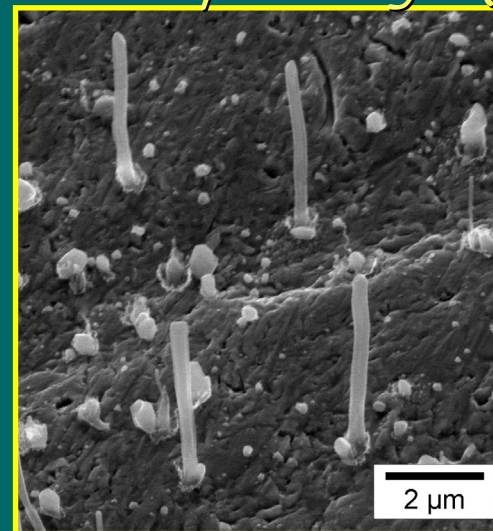
- ✓ Dépôt du catalyseur :
par lithographie électronique



Technologie réservée aux produits à haute valeur ajoutée

“Nanolith”
EU IST project
(Thalès, Cambridge,
ISIT & UCBL)
(Appl. Phys. Letters , 81,
343-345 (2002))

- ✓ Dépôt du catalyseur :
*agrégats de Ni (~100 nm)
obtenus par sol-gel (Lyon)*

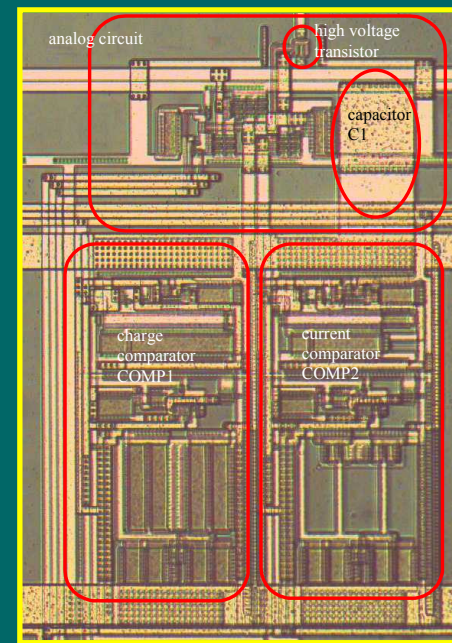
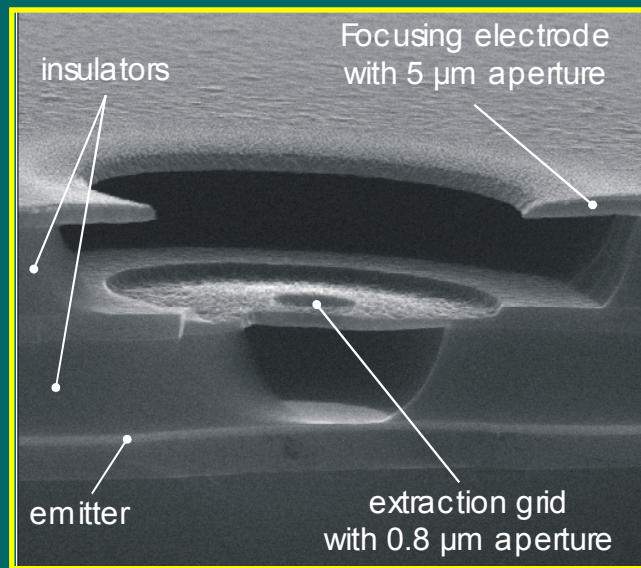
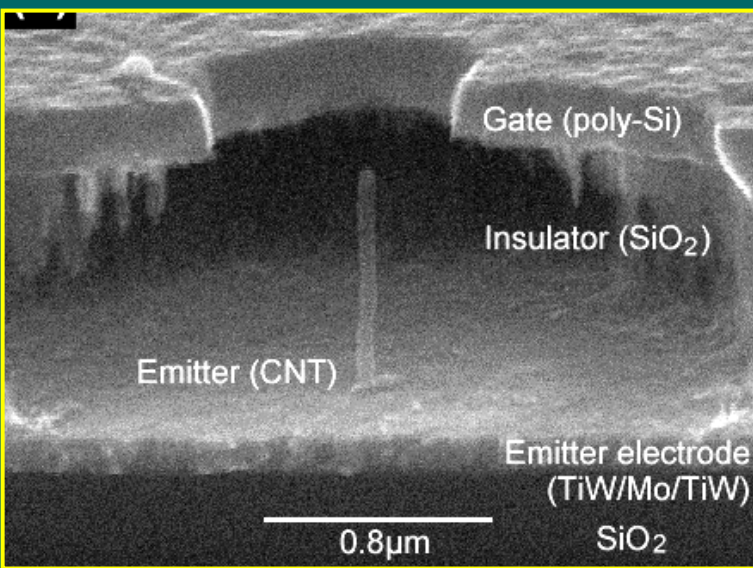
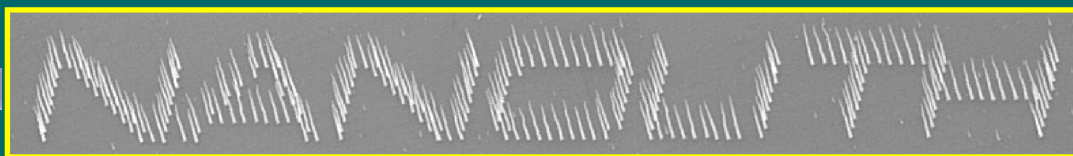


“Nanopage” EU project (Inanov & UCBL)
(Appl. Phys. Letters 85, 305-307 (2004))

1ère approche: nanotube de carbone individuel par CVD

Deux applications industrielles des NTC individuels et directionnels

(1) Lithographie e-beam massivement parallèle par une matrice de microcanons

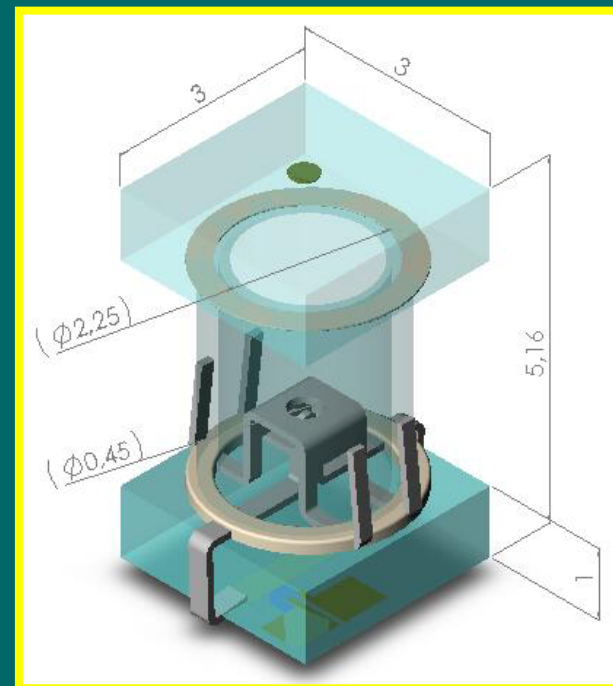
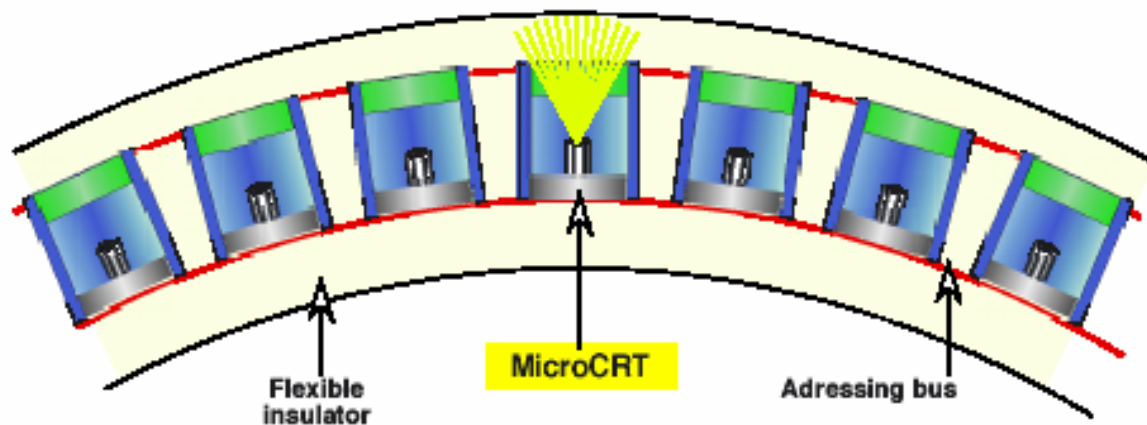


1ère approche: nanotube de carbone individuel par CVD

Deux applications industrielles des NTC individuels et directionnels

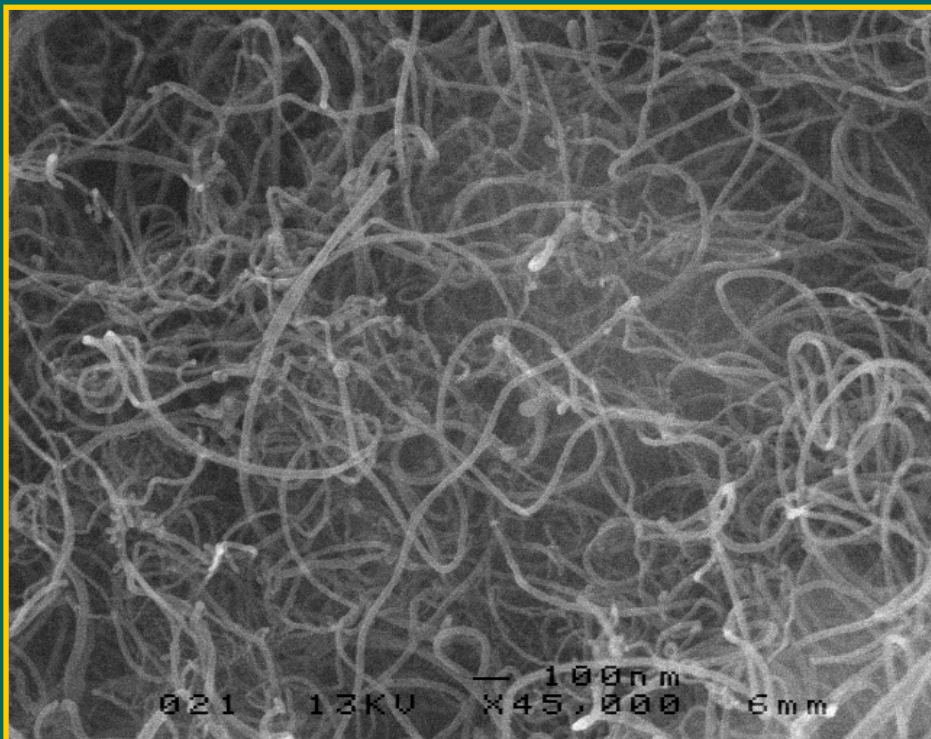
(2) Ecrans plats souples et flexibles de très grandes tailles (4m x 3m)
avec une matrice de micro-CRT (projet européen Nanopage d'Inanov)

Pixels are an array of miniature Cathode Ray Tubes (called microCRT), fitted with carbon nanotubes cold cathode electrons emitters, assembled into a flexible and insulating polymer.



Cathodes planaires en nanotube de carbone

Pour certaines applications industrielles: nécessité de cathodes planaires (i.e. écrans plats à émission de champ)
fabrication par dépôt de mât de nanotubes de carbone



Pour:

✓ Dépôt par sérigraphie sur de grandes surfaces, adapté aux produits de grande série

Contre:

✓ Rendement très faible en émission de champ et non uniformité
* CNT non orientés
* émission est confinée à l'apex des CNT => faible densité

Cathodes planaires en nanotube de carbone

Pour certaines applications industrielles: nécessité de cathodes planaires (i.e. écrans plats à émission de champ)
fabrication par dépôt de mât de nanotubes de carbone

Pour:

✓ Dépôt par sérigraphie sur de grandes surfaces, adapté aux produits de grande série

Contre:

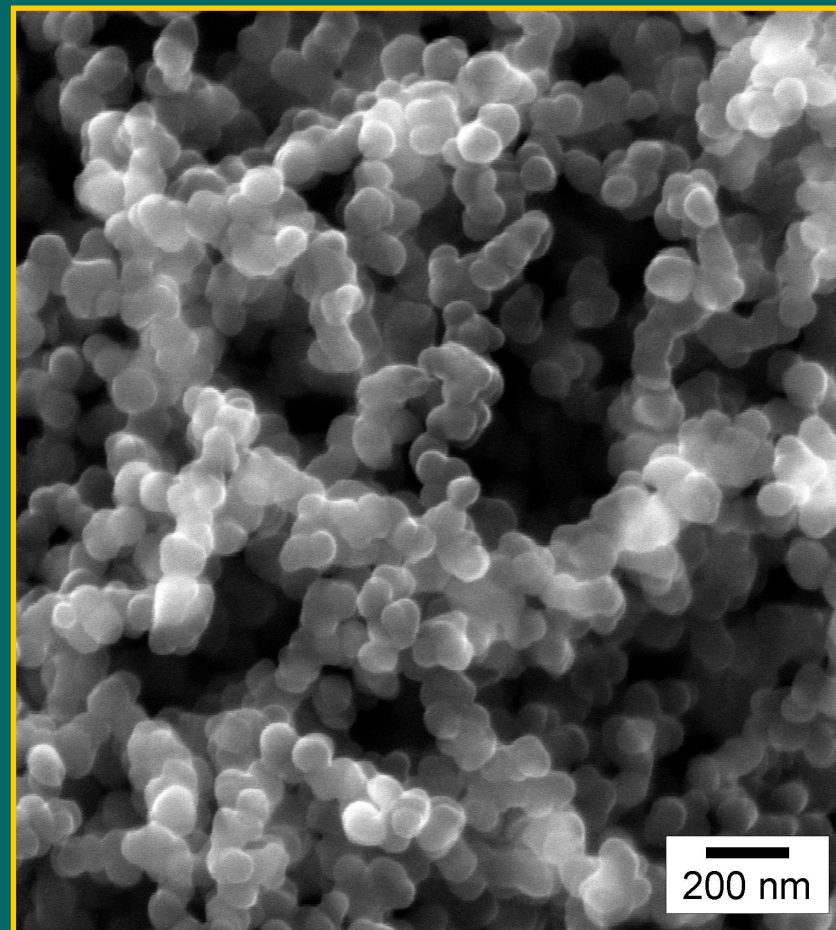
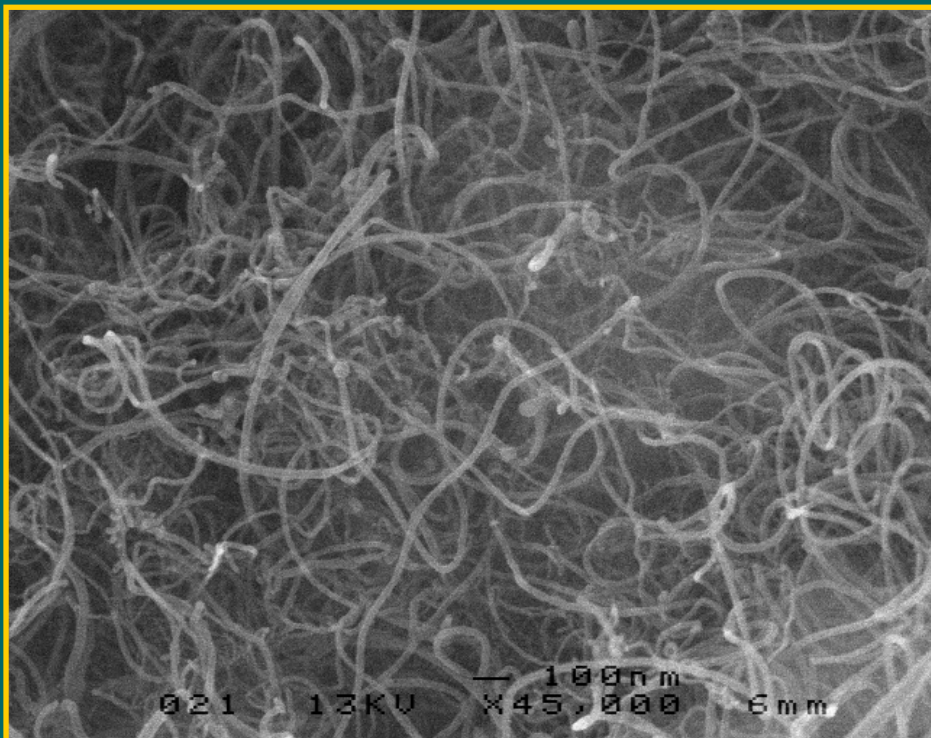
✓ Rendement très faible en émission de champ et non uniformité
* CNT non orientés
* émission est confinée à l'apex des CNT => faible densité



Image of a 6 inches CEA LETI CNT FED, 2004

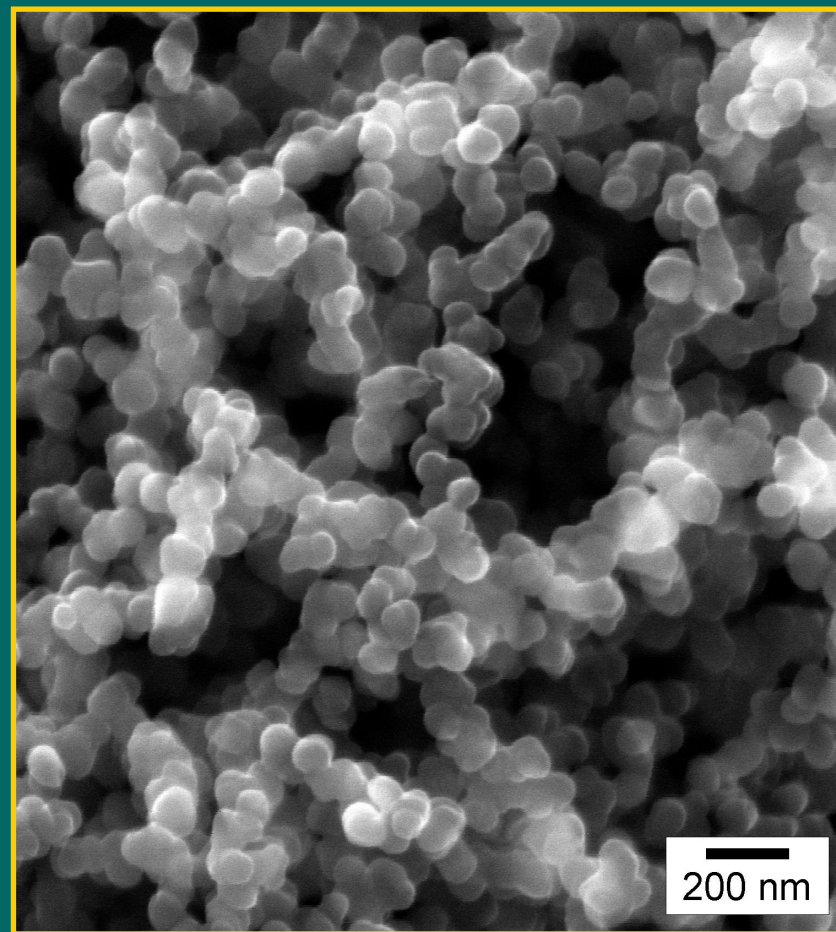
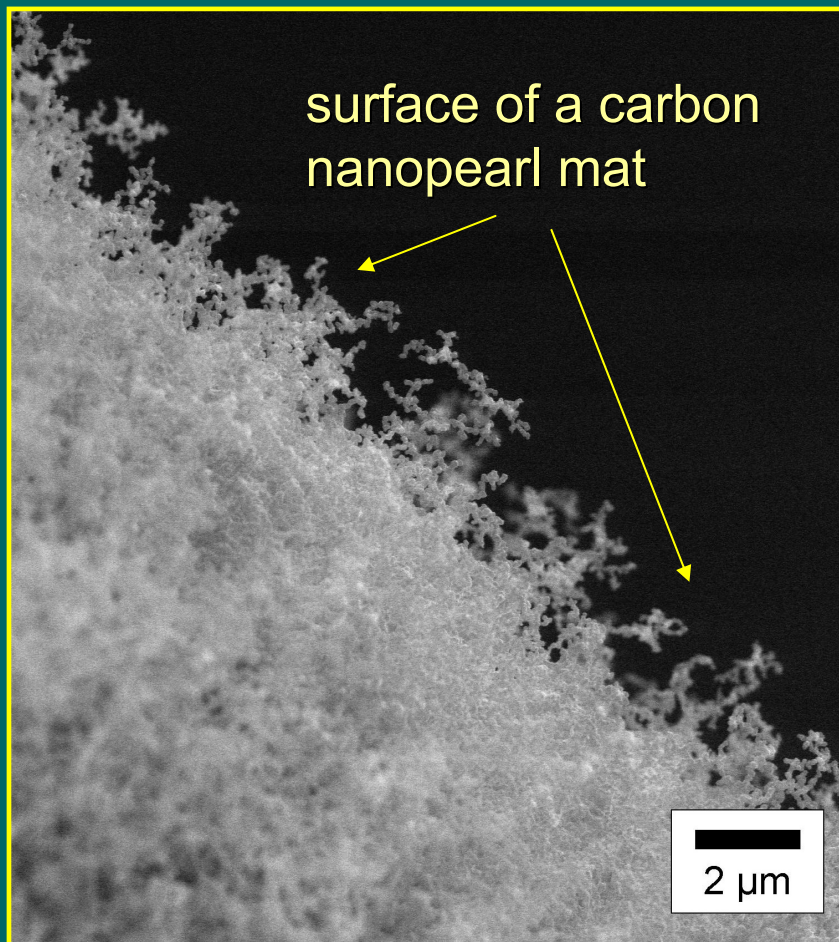
Nanoperles de carbone : une alternative aux cathodes planaires

Mâts de nanopertes de carbone obtenus par CVD catalytique



Nanoperles de carbone : une alternative aux cathodes planaires

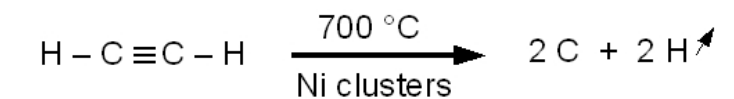
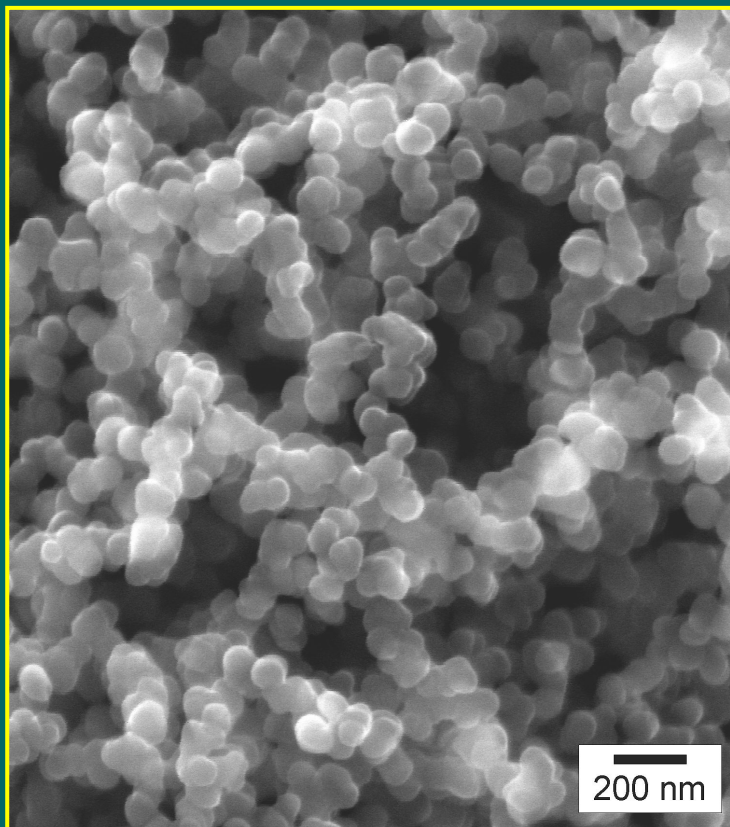
Mâts de nanoperles de carbone obtenus par CVD catalytique



Nanoperles de carbone : une alternative aux cathodes planaires

Mécanisme de croissance par CVD

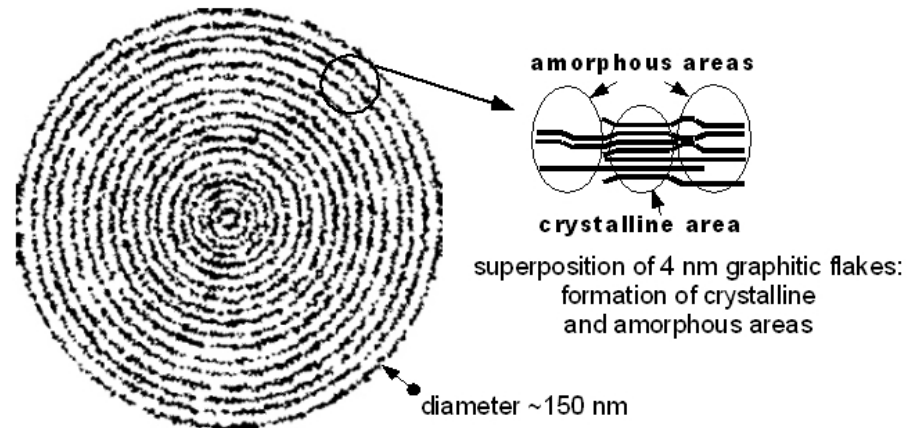
Croissance CVD ($C_2H_2 + N_2$)
700 °C , 100 nm Ni catalyts



dissociation of acetylene with the rupture of C-H bonds



formation of 2-D graphitic nanoflakes
with characteristics dimensions around 4 nm



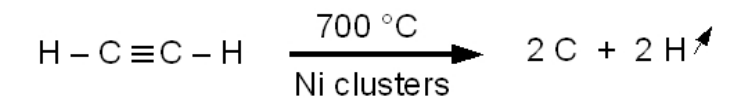
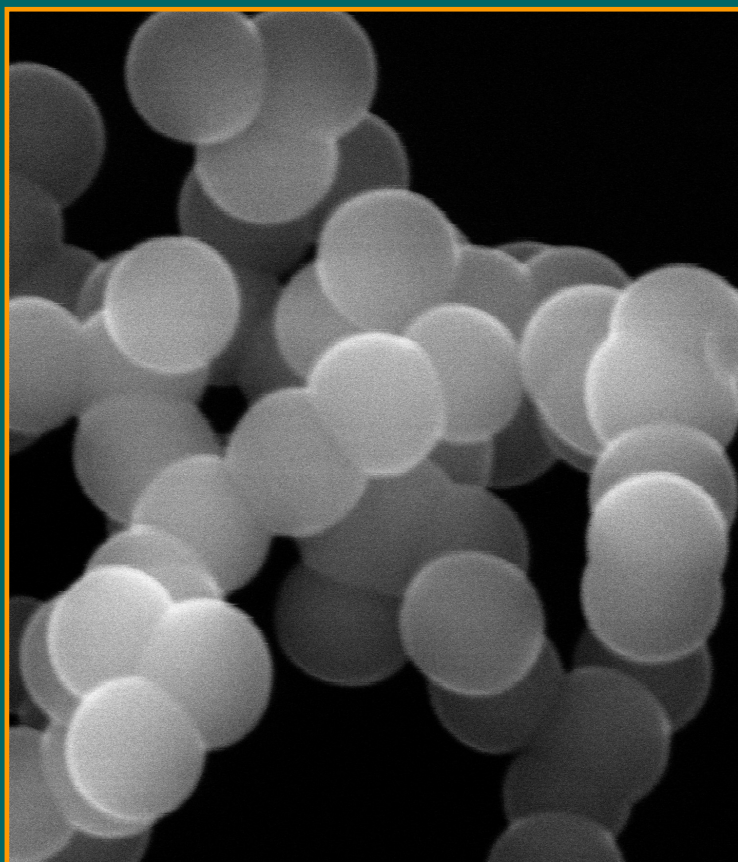
formation of nanopearls with concentric layers of graphitic nanoflakes

Nanoperles de carbone : une alternative aux cathodes planaires

Mécanisme de croissance par CVD

Nanoperles monodisperses

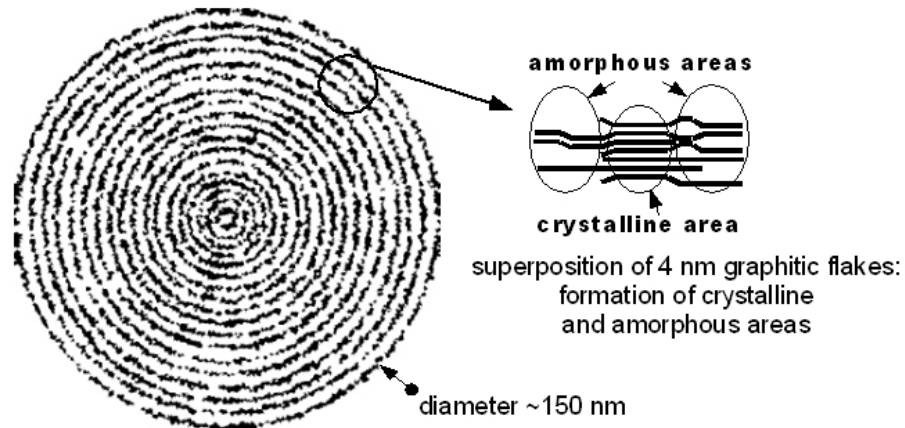
→ colliers → structure spongieuse



dissociation of acetylene with the rupture of C-H bonds



formation of 2-D graphitic nanoflakes
with characteristics dimensions around 4 nm



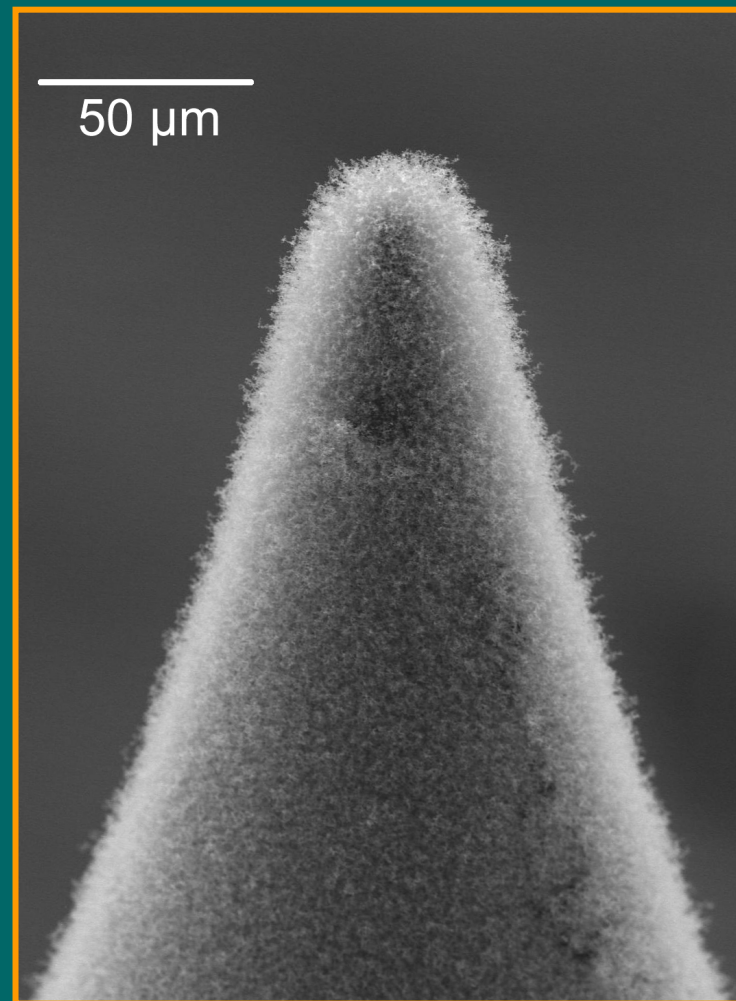
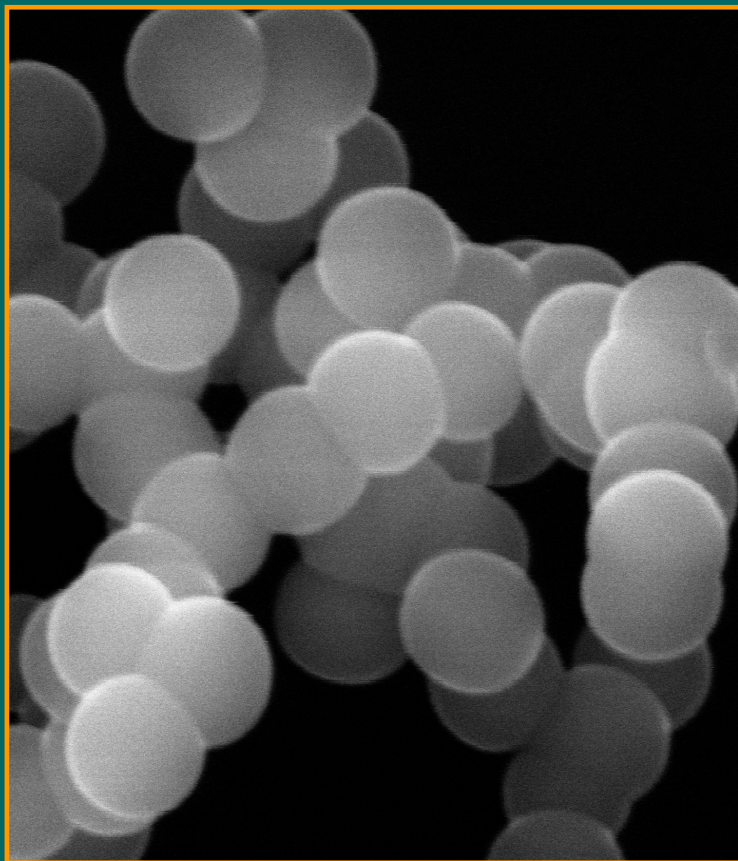
formation of nanoperls with concentric layers of graphitic nanoflakes

Nanoperles de carbone : une alternative aux cathodes planaires

Mécanisme de croissance par CVD

Nanoperles monodisperses

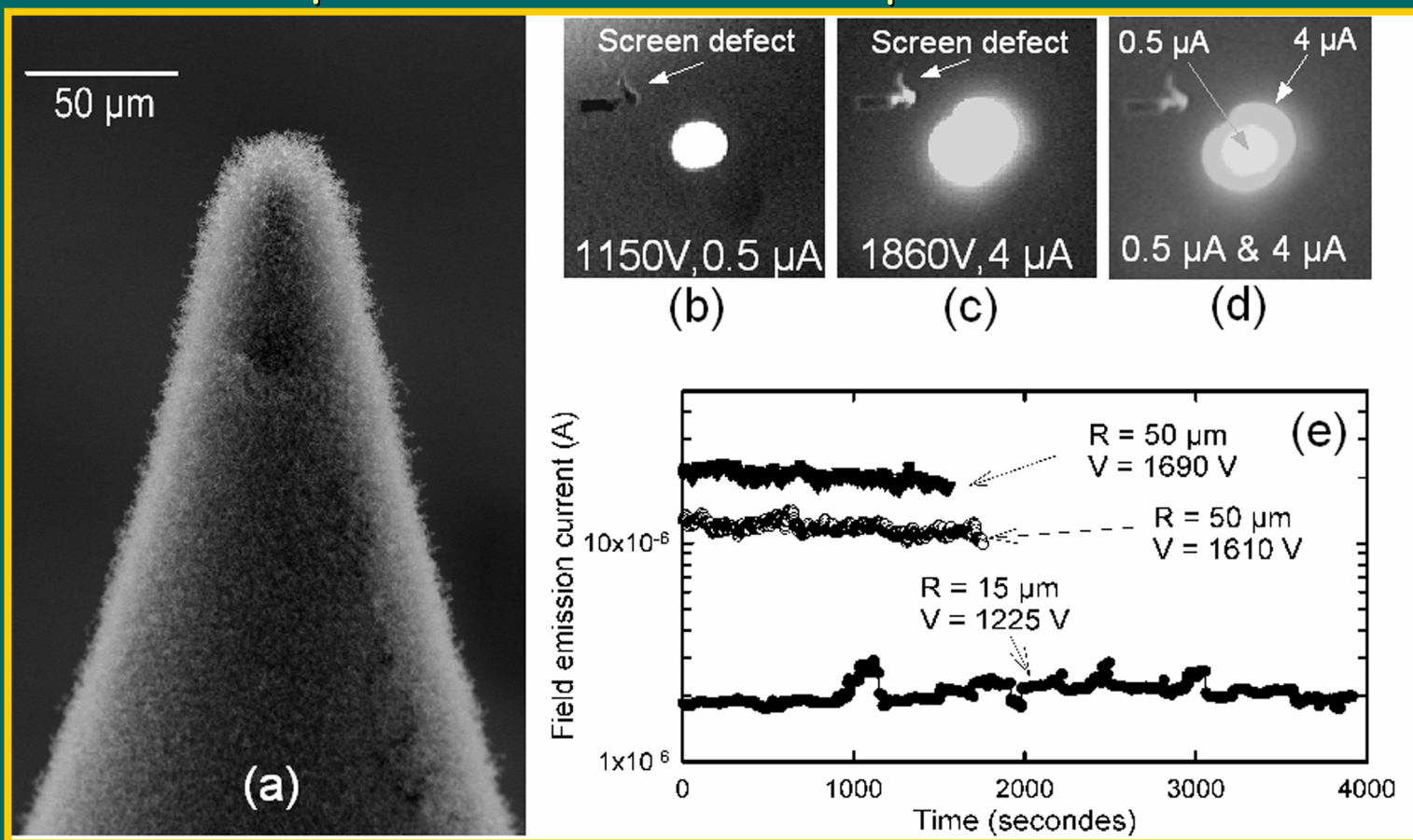
→ colliers → structure spongieuse



Dépôt contrôlé de couches uniformes

Nanoperles de carbone : une alternative aux cathodes planaires

Caractéristiques en émission de champ :



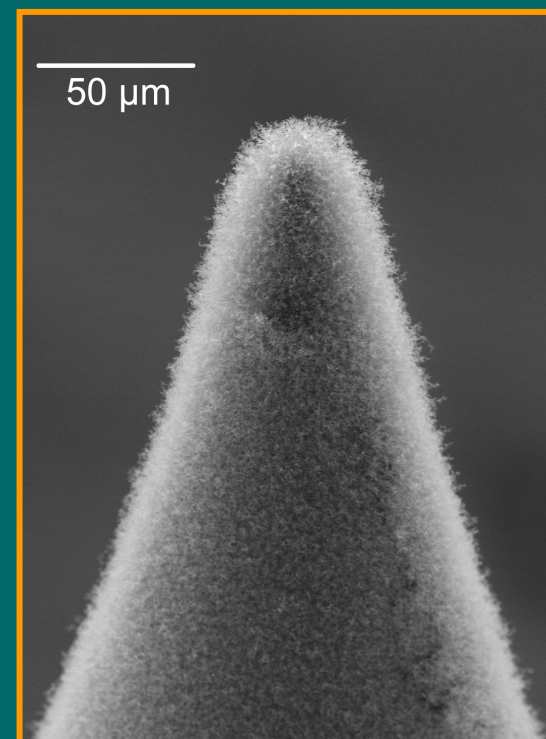
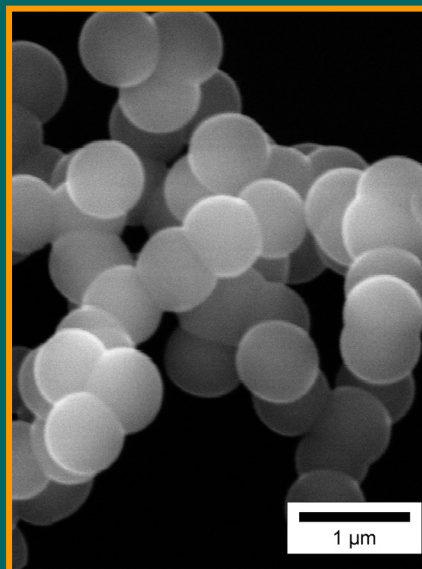
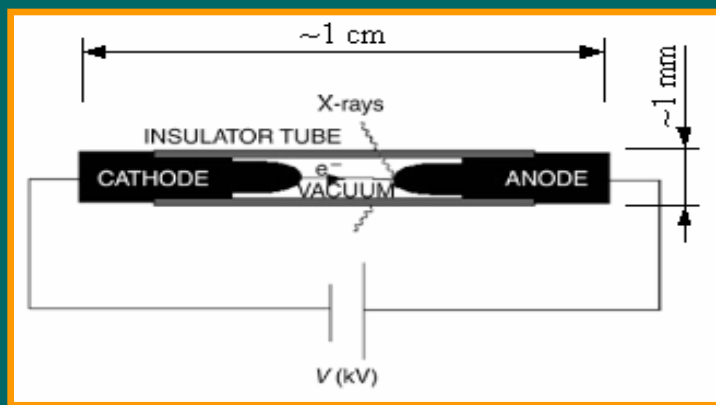
(Thin Solid Film
July 2004)

- * Emission de champ par effet tunnel, identique aux nanotubes de carbone
- * Très bonne stabilité dans un vide médiocre de 10⁻⁶ Torr

Nanoperles de carbone : une alternative aux cathodes planaires

✓ Application à court terme

- source d'électrons pour des générateurs de rayons X miniatures (mm sized) (i.e. applications en radiothérapie endoscopique, imagerie X haute résolution, ...)



Conclusions

Avantages liés à l'utilisation de nanocomposés de carbone

- ✓ Stabilité de la liaison C-C dans une hybridation sp^2 (graphène) ou sp^3 (diamant) → nombreuses configurations géométriques
- ✓ Croissance par procédé CVD
 - * faible coût de fabrication
 - * possibilité de grande série
- ✓ Excellentes propriétés d'émission électronique des surfaces de graphène
- ✓ Très bonne stabilité en émission dans un vide médiocre