



HAL
open science

Dopage de nanostructures de carbone pour l'émission de champ

Rongrong Wang

► **To cite this version:**

Rongrong Wang. Dopage de nanostructures de carbone pour l'émission de champ. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2016. Français. NNT : 2016TOU30358 . tel-01701783v2

HAL Id: tel-01701783

<https://hal.science/tel-01701783v2>

Submitted on 31 May 2017

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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Rongrong WANG

Le 20 Décembre 2016

Titre :

Dopage de Nanostructures de carbone pour l'émission de champ

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Sciences et génie des matériaux - CO034

Unité de recherche :

UPR 8011 CEMES-CNRS - Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales
Laboratorio de Microscopías Avanzadas, Instituto de Nanociencia de Aragón, Zaragoza

Directeur de Thèse :

Raul ARENAL, CR1-HDR, INA

Co-Directeur de Thèse :

Aurélien MASSEBOEUF, CR1, CEMES

Rapporteurs :

Catherine JOURNET-GAUTIER, Professeur, UCB-Lyon1

Florian BANHART, Professeur, UNISTRA

Autre(s) membre(s) du jury :

Emmanuel FLAHAUT

Jean DIJON

Marc MONTHIOUX

Directeur de Recherche, CIRIMAT-LCMIE

Directeur de Recherche, CEA - LITEN

Directeur de Recherche, CEMES

Examineur

Examineur

Invite

Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord remercier mes directeurs de thèse, Raul Arenal et Aurélien Masseboeuf. Je les remercie de me fait confiance sans hésiter ! Leurs multiples conseils et les heures qu'ils ont consacré me permettent de mieux diriger mon projet de recherche. Je bénéficierai de leurs instructions tout au long de ma vie. Particulièrement, je les remercie pour l'énorme travail de correction pour améliorer la qualité de mes manuscrits. J'aimerais également exprimer mes remerciements sincères à Raul pour ses plusieurs aides pour éclairer ma vie en Espagne et pour m'avoir formé afin d'utiliser le MET de manière autonome. En plus, Je tiens à remercier Aurélien pour l'initiation de la recherche consternant le banc de l'émission de champ froide et pour l'organisation BiblioTEM qui m'a amené au sein du monde de MET.

Je remercie cordialement Catherine Journet-Gautier, Florian Banhart, Jean Dijon, Emmanuel Flahaut et Marc Monthieux pour avoir accepté de participer au jury de thèse.

J'apprécie sincèrement Javier Blasco à Université de Saragosse pour m'avoir ouvert les portes de laboratoire sans aucune limite. Par ailleurs, je remercie plusieurs soutiens de Rodrigo Fernandez-Pacheco Chicopn et Alfonso Ibarra Galian pour dénouer les problèmes de MET rencontrés. En outre, je remercie Bastien SARLABOUS qui m'a monté en détail les pièces de MET, ça m'aide de mieux comprendre le MET et le canon de MET avancé.

J'adresse aussi mes remerciements à Florent Houdellier qui diffuse sa passion de MET au cours de la formation et tout le monde peut la ressentir. Mes remerciements vont également à David Neumeyer pour la collaboration amiable. Un merci tout particulier à Sébastien Joulié, Cécile Marcelot, Christophe Deshayes et Robin Cours pour leurs soutiens et formations concernant microscope électronique. Je suis particulièrement reconnaissante à Lionel PETTITI, Abdelouahed LASFAR et Christian PERTEL pour leurs supports concernant le contrôle électronique du banc d'émission de champ froide. J'aimerais exprimer ma gratitude à Abdallah BOUZID pour ses supports du côté de mécanique. J'aimerais remercier notamment Mireille Trupin, Aurore Pruvost, Joël Douin, Elodie Jean-Alphonse. Pour ce qui je ne peux pas lister en détail, j'aimerais remercier la génération du dessus au laboratoire pour avoir passé une belle vie quotidienne au CEMES, je n'oublie jamais ce souvenir.

Je remercie considérablement mes parents de m'avoir soutenu tout au long de mes études. Enfin, j'aimerais exprimer mes remerciements infinis à ma chère femme Qian ZHENG pour me motiver dans les moments de doute.

Résumé

Ce travail de thèse a porté sur l'étude des nanostructures (fondamentalement des nanotubes (NTs)) à base de carbone pour leurs applications sur l'émission de champ, en particulier, sur leur potentielle utilisation dans les canons d'émission de champ froide (C-FEG, d'après son acronyme anglais). Nous nous sommes intéressés à l'incorporation des atomes dopants (l'azote et/ou le bore) dans la structure de ces nanomatériaux pour pouvoir moduler les propriétés électroniques (d'émission de champ).

Pour doper ces nanostructures, nous avons développé la voie carbo-thermique. Elle est basée sur la réduction thermique de l'acide borique en employant du carbone, en tant qu'agent réducteur, et en présence de l'azote. Nous avons donc exposé des NTs multi-parois de carbone, en présence d'un mélange de poudres de nitrure de bore et de l'acide borique, à des températures entre 1350-1500 °C, sous différentes atmosphères (hydrogène/argon et/ou de l'azote). Nous avons également proposé et exploré une nouvelle voie de dopage via la réaction d'un précurseur d'azote (le nitrure de fer) avec les nanotubes de carbone, sous azote et à des températures entre 1000-1200 °C.

Nous avons combiné des études par microscopie électronique en transmission (imagerie d'haute résolution (HRTEM) et spectroscopie des pertes d'énergie (EELS, d'après son acronyme anglais) en mode balayage (STEM)) dans des microscopes corrigés d'aberrations avec des mesures de spectroscopie photo-électronique par rayons X (XPS). L'ensemble de ces analyses nous a permis d'étudier la structure de ces nano-objets ainsi que d'identifier et de connaître précisément leur composition élémentaire, même locale, au niveau sous-nanométrique (à l'échelle de ~ 2 angströms). Nous avons montré qu'il est possible de doper ces nanotubes de carbone en incorporant du nitrure de bore dans leur structure originale. Deux systèmes différents ont été observés : 1) la substitution des feuillets/parois internes de carbone des nanotubes par du nitrure de bore, en faisant des nanotubes hybrides carbone/nitrure de bore/carbone, à ne pas exclure de phases mixtes $B_xC_yN_z$ dans ces parois ; 2) la présence de nano-domaines de nitrure de bore, de quelques nanomètres (entre 2-10 nm) dans la structure des nanotubes de carbone.

Nous avons aussi développé un banc d'émission de champ pour étudier ces propriétés des différentes nanostructures. Le banc équipé avec un canon d'un microscope électronique en transmission (MET) permet d'évaluer les performances émettrices de ces nanostructures dans des conditions réelles de fonctionnement (dans un vide de 10^{-7} Pa) et en permettant des flashes de dégazage. Nous avons également étudié l'influence des flashes dans un microscope électronique à balayage (MEB). D'après ces résultats, nous avons conclu que le point d'équilibre des flashes est de 4 A. Deux situations différentes ont été observées : 1) un flash insuffisant entraîne des instabilités du courant d'émission dû à la présence d'impuretés ; 2) un flash excessif provoque la réduction des performances d'émission dû à l'arrondissement de la pointe émettrice.

Mots-clés : Dopage, émission de champ froide, nanotube de carbone

Abstract

This research work concerns the study of carbon-based nanostructures (mainly nanotubes (NTs)) and their field emission properties, for their potential use in cold field emission guns (C-FEG). We focus on the incorporation of dopant atoms (nitrogen and/or boron) in the structure of these nanomaterials in order to modulate the electronic (field emission) properties.

The doping of these nanostructures has been achieved using the carbothermal method. This technique consists in the thermal reduction of boron oxide using carbon as reducing agent and in presence of nitrogen. Thus, a mixture of multi-walled carbon NTs, boron nitride and boric acid powders have been heated at temperatures between 1350-1500 °C, under different atmospheres (hydrogen/argon and/or nitrogen). In addition, we have also proposed and explored a new way for achieving the doping of such nanostructures via the reaction of a precursor of nitrogen (iron nitride) with the carbon nanotubes, under nitrogen and at temperatures ranging 1000-1200 °C.

We present a detailed characterization study combining transmission electron microscopy (high-resolution imaging (HRTEM) and electron energy-loss spectroscopy (EELS) in scanning mode (STEM), all these techniques developed using aberration-corrected microscopes) investigations, with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements. These studies allow us to study the structural modification after thermal treatments as well as the incorporation of hetero elements of these nanostructures, at local (sub-nanometer level $\sim 2 \text{ \AA}$) and macro scales. We have demonstrated the doping of these nanostructures via the incorporation of boron nitride in the pristine structure of the carbon nanotubes. Two different systems were observed: 1) the substitution of the inner walls of carbon nanotubes by boron nitride, producing hybrid nanotubes (carbon/boron nitride/carbon), it is worth to mention that $B_xC_yN_z$ mixed phases in these walls cannot be excluded; 2) the presence of boron nitride nano-domains of few nanometers (2-10 nm) incorporated in the structure of the carbon nanotubes.

We also developed a field emission bench to study the properties of individual nanostructures. This bench, which is equipped with the gun of a transmission electron microscope (TEM), allows to evaluate the emission performances of these nanostructures under real work conditions (vacuum of 10^{-7} Pa), including the flashing. In addition, we have also studied the influence of these flashes via scanning electron microscopy (SEM). From these studies, we have concluded that the equilibrium point of the flashes is 4 A. Two different situations have been observed: 1) a deficient flash leads to instable emission currents due to the presence of impurities; 2) an excessive flash leads to a reduction of the emission performances due to the modification of the tip's morphology.

Keywords: Doping, cold field emission, carbon nanotube

Table des matières

TABLE DES MATIÈRES	I
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	V
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I - FAISCEAUX D'ÉLECTRONS : UTILISATION, PRODUCTION ET OPTIMISATION ..3	
1. INTRODUCTION	3
2. LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION	5
<i>A. Origine du contraste en MET</i>	<i>5</i>
1) Diffusion.....	5
2) Contraste de masse-épaisseur.....	6
3) Contraste de diffraction.....	7
4) Contraste de phase.....	8
5) Notion de Cohérence.....	9
<i>B. Imagerie Cohérente</i>	<i>10</i>
1) Haute Résolution.....	10
2) Holographie électronique.....	11
<i>C. Imagerie Incohérente et Spectroscopie.....</i>	<i>13</i>
1) Origine et détection du signal.....	14
2) Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS).....	14
3) Analyse dispersive en énergie (EDX).....	16
<i>D. Améliorations instrumentales pour la microscopie</i>	<i>17</i>
3. SOURCES ÉLECTRONIQUES.....	17
<i>A. L'émission thermoionique.....</i>	<i>17</i>
<i>B. L'émission de champ</i>	<i>19</i>
1) La barrière de potentiel	19
2) L'équation de Fowler-Nordheim (F-N).....	20
3) Le facteur d'exaltation du champ.....	21
4) Le travail de sortie.....	23
5) L'affinité électronique et la courbure de bande.....	23
6) Dispersion énergétique et brillance.....	24
<i>C. Applications de l'émission de champ</i>	<i>25</i>

1)	Ecrans FED	25
2)	Le tube fluorescent à cathode froide (CCFL).....	27
3)	OLED à émission de champ (FEOLED).....	27
4)	Tubes à rayons X.....	28
<i>D.</i>	<i>Canons à émission de champ</i>	28
1)	Evaluation des sources d'électrons	28
2)	Canon à émission de champ Schottky (S-FEG).....	29
<i>E.</i>	<i>Emetteurs pour l'émission de champ</i>	31
1)	Pointe de tungstène monocristallin	31
2)	Pointe de tungstène couverte.....	31
3)	La pointe carbonée	32
4)	Les émetteurs à base de borures.....	34
5)	Conclusions	35
4.	DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	35
<i>A.</i>	<i>Aperçu du banc d'émission</i>	35
<i>B.</i>	<i>Canon et électronique</i>	36
<i>C.</i>	<i>Système de vide</i>	38
<i>D.</i>	<i>Détection du faisceau d'électrons</i>	39
5.	CONCLUSION	40

CHAPITRE II - NANOSTRUCTURES À BASE DE CARBONE : APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE DOPAGE ET LES PROPRIÉTÉS D'ÉMISSION DE CHAMP43

1.	INTRODUCTION	43
2.	BRÈVE INTRODUCTION AUX NANOSTRUCTURES DE CARBONE	43
3.	LES NANO-CÔNES DE CARBONE	45
<i>A.</i>	<i>Synthèse des nano-cônes</i>	45
<i>B.</i>	<i>Caractéristiques structurales des nano-cônes</i>	47
4.	DISCUSSION SUR LE DOPAGE DES NANOTUBES DE CARBONE.....	52
<i>A.</i>	<i>Dopage par incorporation – Cas de l'azote</i>	52
1)	Azote dans la configuration « graphitique »	53
2)	Azote dans la configuration « pyridinique »	54
3)	Azote dans la configuration « pyrrolique ».....	56
<i>B.</i>	<i>Dopage par incorporation – Cas du bore</i>	57
5.	L'AFFINITÉ ÉLECTRONIQUE ET LA COURBURE DE BANDE – CAS DU DOPAGE.....	58
6.	LES VOIES DE DOPAGE DES NANOTUBES DE CARBONE	60
<i>A.</i>	<i>Le dopage pendant la croissance des nanotubes</i>	60
<i>B.</i>	<i>Le dopage après la croissance des nanotubes</i>	64
7.	CONCLUSION	67

CHAPITRE III - HÉTÉRO-NANOTUBES MULTI-PAROIS - $B_xC_yN_z$69

1.	INTRODUCTION	69
2.	DESCRIPTION DES EXPÉRIENCES	70
<i>A.</i>	<i>Description des échantillons et des traitements thermiques :</i>	70
1)	Traitements thermiques - source d'azote : nitrure de fer.....	70
2)	Réaction carbothermique :	71
<i>B.</i>	<i>Analyses macroscopiques - XPS</i>	72

C. <i>Analyses locales</i>	73
1) Etudes structurales/morphologiques - HRTEM	74
2) Analyses chimiques (sub-)nanoscopiques – STEM-EELS	74
3. ANALYSES APRÈS LES TRAITEMENTS THERMIQUES	74
A. <i>Traitements thermiques - source d'azote : nitrure de fer</i>	74
A. <i>Traitement Carbothermique</i>	76
1) Analyses structurales.....	76
2) Analyses XPS.....	82
3) Analyses locales STEM-EELS.....	89
2. CONCLUSIONS.....	93
CHAPITRE IV - CANON À ÉMISSION DE CHAMP FROIDE : FABRICATION ET	
CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS DE L'ÉMETTEUR ÉLECTRONIQUE	95
1. FABRICATION DE POINTES ULTRAFINES	95
A. <i>Pointes métalliques</i>	95
B. <i>Pointes à nano-cônes de carbone (CCnT)</i>	98
2. NETTOYAGE DES POINTES	99
A. <i>Le recuit rapide à haute température (Flash)</i>	99
B. <i>Analyse du traitement thermique</i>	101
1) L'élimination de contaminations.....	101
2) Le rayon de courbure d'apex.....	102
C. <i>Flash et longueur de fil</i>	105
D. <i>Flash et CCnT</i>	106
3. SIMULATION DE CFE	107
A. <i>Modélisation</i>	107
B. <i>Distance Cathode-Anode (D_{C-A})</i>	108
C. <i>Aire d'émission</i>	109
D. <i>Rayon de l'apex</i>	110
E. <i>Rayon de source virtuelle</i>	111
F. <i>Conclusions</i>	111
4. ÉTUDES EXPÉRIMENTALES	112
A. <i>Le flash optimal</i>	113
B. <i>Effet de flashes répétés</i>	115
C. <i>Digression : Arc électrique</i>	115
5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	118
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	121
ANNEXE A.....	123
RÉFÉRENCE.....	127

Liste des abréviations

ABF	Champ Clair Annulaire
ADF	Champ Sombre Annulaire
ADN	Acide Désoxyribonucléique
AES	Spectroscopie d'Électrons Auger
BF	Champ Clair
BN	Nitrure de Bore
BNNT	Nanotube de Nitrure de Bore
BSD	Dispositifs à électrons Balistiques de Surface
C-FEG	Canon à Emission de Champ Froide
C-QD	Boîtes Quantiques de Carbone
CBM	Minimum de Bande de Conduction
CCFL	Tube Fluorescent à Cathode Froide
CCnT	Pointe de Nanocône de Carbone
CNF	Nanofibre de Carbone
CNL	Niveau de Neutralité de Charge
CNT	Nanotube de Carbone
CRT	Tubes Cathodiques
CVD	Dépôt en phase Vapeur Chimique
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
DOS	Densité Totale d'États
DSC	Calorimètre Différentiel à Balayage
DWNT	Nanotube de carbone Double-parois
EA	Affinité Électronique
EDX	Spectroscopie à rayons X à Dispersion d'énergie
EELS	Spectroscopie de Pertes d'Énergie des Électrons
ELNES	Structures Fines Près des Seuils d'Absorption

F-N	Fowler-Nordheim
FED	Écrans à Émission de Champ
FEG	Canon à Emission de Champ
FEM	Microscope à Emission de Champ
FEOLED	Diode Électroluminescente Organique à Émission de Champ
FET	Transistor à Effet de Champ
FIB	Faisceau Ionique Focalisé
FIM	Microscope Ionique à effet de Champ
FWHM	Largeur à Mi-hauteur
FWNT	Nanotube de carbone Peu de Parois
GIF	Filtre d'Imagerie du Gatan©
HAADF	Champ Sombre Annulaire à Grand Angle
HAPs	Hydrocarbures Polyaromatiques
HRTEM	Microscope Electronique en Transmission Haute Résolution
LED	Diode Électroluminescente
LCD	Écrans à Cristaux Liquides
MCP	Galette de Microcanaux
MEB	Microscope Electronique en Balayage
MET	Microscope Electronique en Transmission
MWNT	Nanotube de carbone Multi-parois
NEA	Affinité Électronique Négative
OLED	Diode Électroluminescente Organique
PHAST	Pointe de Schottky Assisté par Photo
S-FEG	Canon à Emission de Champ de type Schottky
SED	Écrans à Émission par conduction de Surface
SOC	Sphère Sur Cône
SPIM	Spectre-Image
SPLI	Spectre-Ligne
STEM	Microscope Electronique en Transmission à Balayage
TFT	Transistors en Film Mince
UPS	Spectrométrie Photoélectronique Ultraviolet
VBM	Maximum de Bande de Valence
WBGs	Semi-conducteurs à Large Bande Interdite
X-FEG	Canon à Emission de Champ Extrême
XPS	Spectroscopie photoélectronique par rayon X

Introduction Générale

La microscopie électronique est l'un des outils incontournables dans l'étude des nano-objets. En effet, la limite de résolution spatiale de la microscopie photonique inhérente à la longueur d'onde de la lumière visible (entre $380 - 780 \text{ nm}$) est de l'ordre de 200 nm (même si cette limite de résolution est descendue jusqu'à $\sim 2 \text{ nm}$ en 2012 avec la microscopie par déplétion pour de l'imagerie dédiée). Le MET¹ a été développé pour atteindre une résolution bien plus élevée. Théoriquement, la résolution du MET peut atteindre un niveau picométrique (longueur d'onde des électrons à 100 kV). Mais les premières machines (bien que très performantes par rapport aux microscopes photoniques) n'avaient des résolutions que de l'ordre de 10 nm [Egerton, 2016]. Même si les premiers correcteurs d'aberration ont permis de briser la limite du nanomètre [Haider et al., 2009], la résolution est encore aujourd'hui limitée à 20 fois la longueur d'onde pour certaines machines dédiées². L'optique a bien sûr été grandement améliorée depuis les idées de Scherzer mais il devient de plus en plus important de corriger les imperfections de la source électronique elle-même.

Dans les premières générations de canons d'électrons pour un MET, les électrons étaient émis par voie thermoïonique. C'est dans les années 70 que Philips (EM400) et Hitachi (HU-12) ont commercialisé les premiers MET équipés d'un FEG. Ces canons proposaient alors des brillances (qualité du faisceau, à la manière du laser pour les photons) plus de 1000 fois supérieures aux traditionnels LaB₆. Ce type de canon (à émission Schottky ou de champ « froid ») a notamment permis de descendre la résolution des microscopes à l'ångström et en-dessous. A ce jour, les canons S-FEG et C-FEG sont les plus largement utilisés dans les MET « haute résolution » faisant cohabiter deux approches différentes : des canons à très fort courant (S-FEG) dont la cohérence temporelle est améliorée par l'utilisation d'un monochromateur ; des canons à très forte brillance (C-FEG) qu'il faut régulièrement régénérer pour garder un courant suffisant.

C'est dans ce contexte que se place cette étude : optimiser les cathodes froides pour obtenir une émission de champ la plus brillante et la plus stable possible. Pour l'émission de champ, il faut considérer l'équation de F-N qui repose sur 3 paramètres modulables qui fixent la

¹ Tous les acronymes utilisés dans ce manuscrit sont expliqués dans la « Liste des abréviations ».

² <http://www.salve-project.de/home.html>

performance de l'émission électronique : (i) l'aire d'émission, (ii) le facteur d'exaltation du champ et (iii) le travail de sortie. Actuellement, les pointes de tungstène orienté (310) sont les cathodes froides les plus largement utilisées dans les canons C-FEG. Grâce à une aire d'émission petite (~10% de celles employées en S-FEG) et à la faible température de fonctionnement (300 K), la brillance du faisceau d'électron ainsi que la dispersion en énergie des électrons sont déjà grandement améliorées par rapport au S-FEG. Avec le développement des nanomatériaux, de nouvelles cathodes froides sont explorées (W(111), LaB₆, nanostructures de carbone,...). Parmi ces nouvelles cathodes, les cathodes basées sur le réseau graphitique constitutif des nanotubes sont considérées comme faisant partie des candidats les plus crédibles. La présence de liaisons σ orientées plus ou moins selon l'axe du tube leur confère une haute performance mécanique et ceux-ci peuvent résister à la force électrostatique très importante dans les C-FEG. La haute mobilité des porteurs dans le réseau graphitique autorise également d'utiliser de hautes densités de courant lors de l'émission d'électrons. La haute température de dégradation leur permet également de subir de hautes températures. Enfin, leurs surfaces, inertes chimiquement, permettent de conserver des surfaces très propres même en présence de molécules absorbables (et donc leur confère un courant d'émission plus stable). En plus de ces propriétés indispensables pour l'émission de champ à forte brillance, les pointes basées sur les structures à CCnT, proposent une résistance à la vibration perpendiculaire avec le maintien du nanotube ainsi qu'une plus grande facilité de manipulation.

Cette thèse part de la possibilité d'utiliser ces CCnTs comme cathode dans un canon de MET. La structure de bande modulable des nanotubes de carbone permet l'incorporation d'atomes étrangers adéquats pour améliorer leurs performances d'émission électronique. En effet, le bore et l'azote sont deux dopants fréquemment utilisés car leur masse atomique est similaire à celle du carbone. Cette structure de bande dépendant fortement de la configuration atomique, l'azote peut avoir divers effets en tant que dopant : l'azote graphitique peut par exemple augmenter le niveau de Fermi grâce à une contribution d'électrons excessive dans les liaisons délocalisées tandis que l'azote pyrrolique ou pyridinique créent des états accepteurs près du niveau de Fermi. Par ce biais, il est possible de jouer sur le travail de sortie et/ou l'affinité électronique pour maximiser la performance d'émission de champ avec le dopage adéquat.

Dans cette thèse, nous allons présenter nos travaux sur le dopage des nanostructures de carbone et la méthode pour évaluer les performances d'émission de champ. Le Chapitre I est consacré à la théorie de l'émission, de l'utilisation et de la génération d'électrons dans un MET. Une revue exhaustive des différentes cathodes sera détaillée. Le banc que nous avons développé pour évaluer la performance du canon sera également présenté. Le Chapitre II permettra de discuter de la propriété des nanostructures de carbones utilisées (CCnT) ainsi que des diverses méthodes de dopage envisagées. L'influence des dopants sur différentes configurations seront également détaillées. Le Chapitre III sera dédié à notre étude sur le dopage des CNTs avec une source d'azote et/ou de bore par des voies de traitement thermique différentes. Les nanotubes dopés seront analysés par microscopie électronique (HRTEM et STEM-EELS) et XPS. Dans le Chapitre IV, nous détaillerons l'état actuel des études sur la fabrication, le nettoyage et l'évaluation de la performance d'émission de pointes métalliques ainsi que le montage des CCnTs sur ces pointes.

Chapitre I - Faisceaux d'Électrons : Utilisation, Production et Optimisation

1. Introduction

La microscopie est une méthode permettant d'observer les petits objets qui ne peuvent pas être observés avec les photons. Dans un microscope optique conventionnel, l'objet est éclairé par la lumière visible. Et c'est grâce à la diffusion de la lumière sur les objets que l'on peut les voir dans le microscope. La longueur d'onde de la lumière visible varie de 390 à 700 nm . Il y a donc une limite de résolution liée au fait que la lumière ne peut plus être diffusée par des objets de taille inférieure à la longueur d'onde. Cette limite de résolution a été donnée par Lord Rayleigh [F.R.S, 1879].

$$r = \frac{0,61\lambda}{NA} \quad (1.1)$$

Où λ est la longueur d'onde de la lumière (m), NA est l'ouverture numérique qui varie de 0 à $1,4$ en fonction des lentilles utilisées et est représentative de la focale utilisée et de l'ouverture de la lentille – plus la distance focale est faible plus l'ouverture numérique sera grande et donc le pouvoir de résolution élevé (r petit). La valeur $0,61$ correspond à la capacité d'accommodation de l'œil humain (cf. Fig. 1).

La résolution d'un microscope optique est donc limitée à environ 200 nm . Afin de surmonter cette limite, des sources de lumière avec une longueur d'onde plus courte ont été utilisées comme par exemple la lumière ultra-violette ou les rayons X. Des travaux récents en microscopie de fluorescence par déplétion (récompensés par le prix Nobel de Chimie en 2014) ont également démontré un pouvoir de résolution avec des photons jusqu'à $2,4\text{ nm}$ [Wildanger et al., 2012].

La source de lumière développée pour améliorer la résolution spatiale a été le faisceau d'électrons. Un faisceau d'électron permet théoriquement d'atteindre une résolution de l'ordre du picomètre en minimisant la longueur d'onde. La dualité onde-corpuscule d'une particule a été établie par Louis de Broglie en 1924 (et surtout les travaux ultérieurs de Thomson et

Davison sur la diffraction des électrons) et donne l'expression de la longueur d'onde d'un faisceau d'électrons accélérés :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV \left(1 + \frac{eV}{2m_e c^2}\right)}} \quad (1.2)$$

La correction relativiste est utilisée ici car les électrons accélérés sont très rapides (les électrons atteignent une vitesse proche de 80% de la vitesse de lumière quand ils sont accélérés avec une haute tension de 300 kV). h est la constante de Planck, m_e est la masse de l'électron (kg), e est la charge élémentaire (Coulomb), V est la tension d'accélération (V) et c est la vitesse de lumière (m/s). Avec une tension d'accélération de 80 kV, la longueur d'onde électronique est de 4 pm. Pour une tension d'accélération de 300 kV, la longueur d'onde descend à 1,9 pm (et descend à 0,8 pm pour les électrons produits dans l'ancien accélérateur de 1,5 MV encore présent dans la Boule du CEMES).

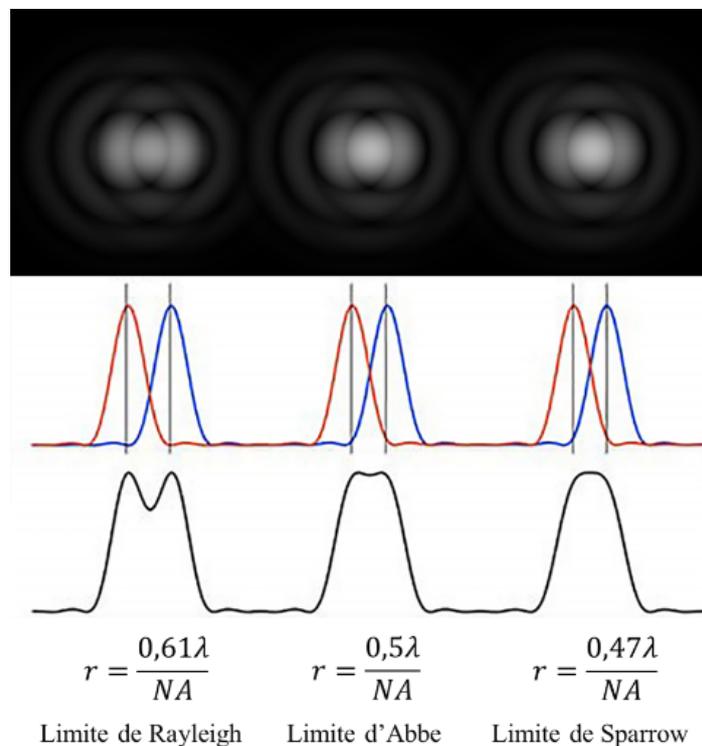


Figure 1.1 Différents critères (dont celui de Rayleigh) utilisés pour définir une résolution spatiale en microscopie [F.R.S, 1879 ; Abbe, 1873 ; Sparrow, 1916].

Le premier MET a été construit par Max Knoll et Ernst Ruska en 1931. Le MET a très vite démontré une résolution beaucoup plus élevée que celle du microscope optique. C'est dans ce contexte instrumental que le Laboratoire d'Optique Electronique (LOE) a été fondé en 1957 par Gaston Dupouy afin de mettre au point des METs à très haute tension (1,5 et 3 millions de volt), permettant de repousser encore plus cette limite de résolution. Néanmoins, cette course à la haute tension a été délaissée avec l'apparition des correcteurs d'aberration au début du 21^{ème} siècle et au laboratoire (devenu CEMES, qui a remplacé le LOE en 1989) a laissé la place aux

travaux sur les sources d'électrons (haute-brillance et pulsées). Notons tout de même que le dernier microscope à très haute tension fabriqué au LOE (1,6 MV) était équipé d'une source à émission de champ [Denizart, 1981].

2. La Microscopie Electronique en Transmission

A. Origine du contraste en MET

1) Diffusion

La diffusion de la lumière est indispensable pour voir les objets. Comme nous venons de le mentionner, sans diffusion des photons il n'y aurait pas d'observation dans un microscope optique. Dans un MET, la source de lumière est le faisceau électronique et de la même manière que pour les photons, le faisceau d'électrons va être diffusé lors de sa traversée d'un objet. Cette diffusion d'électrons par la matière peut être divisée en deux catégories : élastique et inélastique (on ne considérera dans le contexte du MET que la diffusion vers l'avant).

Dans le cas de la diffusion élastique, il n'y a pas de perte d'énergie pour les électrons qui sont défléchis par les noyaux et les nuages électroniques des atomes dans la matière via l'interaction coulombienne. Le demi-angle de déflexion est donné par :

$$\theta = \frac{Ze}{E} \sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} \quad (1.3)$$

Où Z est le numéro atomique, E est l'énergie des électrons incidents (eV) et σ est la section efficace du matériau pour les électrons (m^2) [Williams, Carter, 2009]. La trajectoire d'un électron diffusé élastiquement est schématisée dans la Figure 1.2 en ligne bleu.

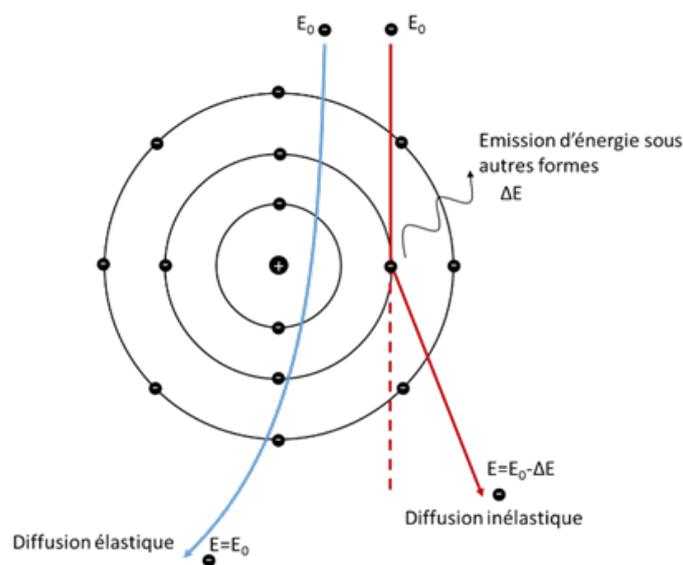


Figure 1.2 Illustration schématique de l'interaction entre un électron incident et un atome.

La diffusion inélastique correspond à une perte d'énergie significative pour l'électron incident. L'énergie perdue peut être convertie en rayons X (« bremsstrahlung » ou rayonnement de freinage), en phonons (vibration du réseau cristallin), en plasmons (vibration des nuages électroniques), en paire électron-trou dans le cas des semi-conducteurs... Toutes ces conversions donnent lieu à des études analytiques de l'interaction électron-matière qui seront présentées plus tard.

Cette diffusion induit des variations de l'intensité quand les électrons sont détectés : c'est l'origine du contraste que l'on observe. Mais la description ne peut se limiter à une approche classique, il nous faudra utiliser une description ondulatoire de l'électron. Selon l'équation de Schrödinger, la fonction d'onde électronique peut être décrite comme :

$$\psi = Ae^{i\varphi} \quad (1.4)$$

Il y a différentes approches pour décrire le contraste dans une image MET suivant qu'il s'agisse d'un contraste d'amplitude ou de phase. Nous en avons choisi trois distinctes (contraste de masse-épaisseur, de diffraction et de phase) que nous détaillons dans la suite.

2) Contraste de masse-épaisseur

Nous avons décrit dans le paragraphe précédent comment les électrons sont diffusés quand ils rencontrent les atomes de la matière : plus il y aura d'atomes rencontrés et plus ils seront lourds, plus importante sera la diffusion. Les variations dans l'épaisseur ou dans la chimie des objets observés vont faire varier l'intensité des signaux collectés par la caméra. Selon la description que nous avons utilisée pour la diffusion élastique, l'angle de déflexion est plus important pour des atomes lourds. L'intensité de l'image obtenue peut être exprimée simplement comme :

$$I_d = I_0 e^{(-\mu t)} \quad (1.5)$$

Où t est l'épaisseur (m), I_0 est l'intensité du faisceau d'électrons non défléchi (i.e. non concerné par la diffusion) et μ est le coefficient d'atténuation qui s'exprime par

$$\mu = \frac{\sigma \rho N_A}{Z} \quad (1.6)$$

avec ρ est la densité de l'objet (kg/m^3), Z est le numéro atomique et N_A est la constante d'Avogadro, σ et Z ont été décrits plus haut [Yamasaki et al., 2014].

La Figure 1.3 montre la variation d'intensité issue d'une simple variation d'épaisseur. L'échantillon montré dans la figure est du nitrure de bore hexagonal (h -BN). Les liaisons entre les atomes de bore et d'azote sont covalentes dans le plan de chacune des couches ou feuillets hexagonales et régies par les forces de van der Waals entre les couches, comme c'est le cas pour le graphène/graphite. L'épaisseur totale de h -BN dépend du nombre de couches espacées entre elles de $0,332 \text{ nm}$. Les sections efficaces du bore et de l'azote sont de $8,50E-23 \text{ m}^2$ et $1,03E-22$

m^2 respectivement pour un faisceau d'électrons accéléré à 80 kV^1 . A partir des équations 1.5 et 1.6, il est possible donc d'estimer l'épaisseur de l'échantillon (en excluant toute autre forme d'origine du contraste) dans les zone 1 et zone 2, à partir de l'intensité dans le vide. Les valeurs respectives de $2,4$ et 4 nm nous renseignent qu'il y a environ 7 couches de BN dans la zone 1 et 12 dans la zone 2.

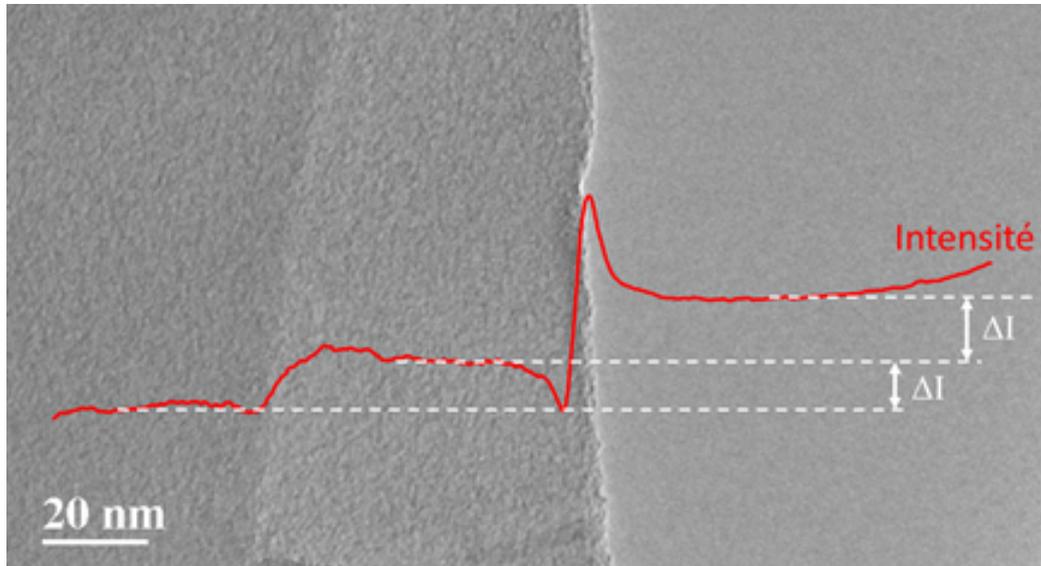


Figure 1.3 Image d'un échantillon de h-BN, la ligne rouge est le profil d'intensité extrait de l'image.

Il est intéressant de mentionner que le pic observé au bord de l'échantillon provient d'un autre type de contraste que nous présenterons plus loin : le contraste de phase.

3) Contraste de diffraction

Tel que mentionné ci-dessus, les atomes vont diffuser l'onde électronique lors de la traversée du matériau. Dans un cristal, ces ondes diffusées par un réseau périodique vont interférer entre elles. C'est l'origine du contraste de diffraction. La relation entre l'angle de diffusion θ et la distance entre les plans d est décrite par la loi de Bragg (cf. Fig. 1.4) :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.7)$$

où n est un nombre entier : quand la différence de marche est un multiple de la longueur d'onde, on va observer un faisceau d'électrons diffractés à l'angle θ . Si ce faisceau est ensuite focalisé par l'optique de la même manière que le faisceau non-diffracté (transmis), on va pouvoir obtenir un contraste reflétant la périodicité du réseau cristallin (et surtout la rupture de périodicité : les défauts). Le contraste de diffraction est donc très utile pour étudier les échantillons cristallins.

¹ d'après NIST Electron Elastic-Scattering Cross-Section Database

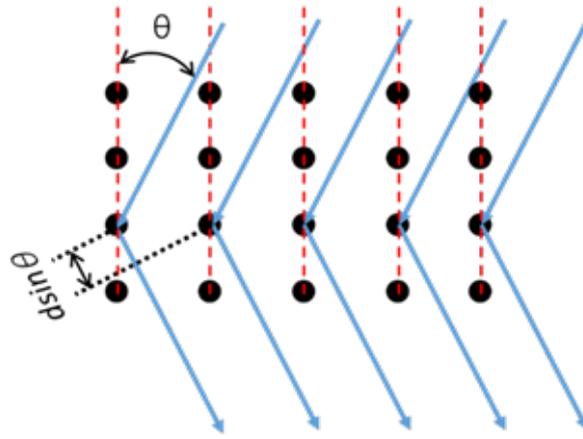


Figure 1.4 Illustration schématique de la loi de Bragg.

4) Contraste de phase

Dans la section précédente, nous avons vu très brièvement le processus de diffraction électronique, où l'on s'intéresse à l'interférence entre les ondes diffractées par des plans périodiques dans un cristal et l'onde transmise. Le déphasage lu dans cet interférence reflète la différence de distance angulaire parcourue. Mais il existe de nombreuses autres sources de différence de marche qui peuvent donner lieu à un déphasage différent pour les multiples ondes générées par l'onde incidente dans la matière : c'est le contraste de phase. La Figure 1.5 illustre schématiquement la source de ce déphasage après la transmission.

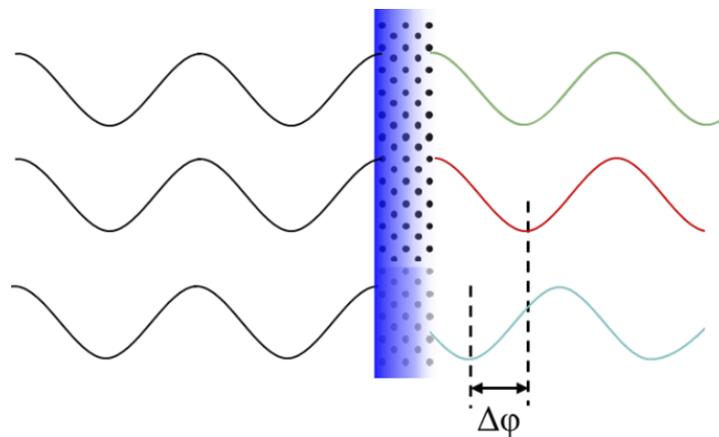


Figure 1.5 Ondes déphasées à la traversée de l'échantillon.

On observe donc l'onde qui traverse directement l'échantillon sans interaction notable et donc sans déphasage (onde rouge) avec l'onde incidente. D'autres ondes sont générées avec une interaction due aux champs électromagnétiques dans l'échantillon [Aharonov, Bohm, 1959], comme par exemple, le potentiel électrique des atomes de l'échantillon (onde bleue). Le déphasage ($\Delta\varphi$) qui existe avec l'onde incidente va produire un contraste quand ces ondes vont interférer : c'est le contraste de phase. Il est important de noter que ce type de contraste est directement lié aux aberrations du microscope, et donc qu'un contraste de phase est d'autant plus important que les aberrations (la défocalisation en premier lieu) sont importantes.

5) Notion de Cohérence

Comme nous l'avons mentionné, la résolution d'un microscope électronique est actuellement encore loin de la résolution théorique à cause notamment de l'imperfection de la source et des nombreuses aberrations dont souffrent les lentilles : l'astigmatisme, l'aberration de coma, l'aberration sphérique et l'aberration d'étoile sont les plus importantes. L'invention des correcteurs d'aberrations a fortement limité l'influence des aberrations sur la résolution, qui est désormais en dessous de l'angström (mais toujours bien supérieure au critère de Rayleigh). La source d'électrons devient de plus en plus un enjeu majeur pour atteindre de meilleures résolutions. La Figure 1.6 illustre l'influence d'une source imparfaite sur la formation d'image.

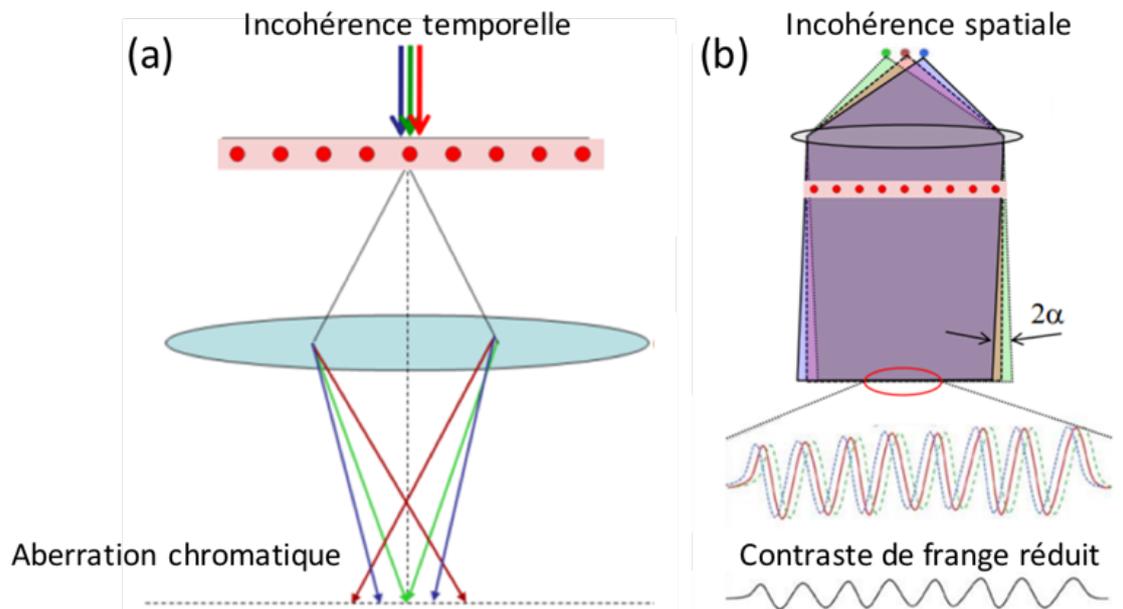


Figure 1.6 Influence sur la formation d'image de la cohérence temporelle (a) et spatiale (b) [Koch, 2012].

Une cohérence temporelle faible de la source est identifiée comme la limite principale pour le transfert d'information (cf. Fig. 1.6 (a)), une source avec incohérence temporelle (la longueur d'onde différente des électrons) peut induire une aberration chromatique dans le système optique, surtout pour les METs à basse tension d'accélération [Kabius et al., 2009 ; Kimoto et al., 2013]. Le monochromateur est actuellement la solution technique la plus utilisée pour améliorer cette cohérence temporelle du faisceau d'électrons. Le monochromateur agit comme un filtre en énergie (à l'aide d'un prisme magnétique qui disperse les électrons en fonction de leur énergie et d'une fente de sélection) pour ne laisser passer qu'un faisceau très cohérent temporellement (ou monochromatique). L'aberration chromatique est donc réduite lors de la formation d'image. Cependant, la brillance du faisceau est très diminuée après le passage à travers le monochromateur [Tiemeijer et al., 2012]. L'amélioration de la cohérence temporelle de la source est donc une voie plus évidente pour amplifier la résolution du MET et plus spécifiquement à basse tension.

Le manque de cohérence spatiale peut également réduire le contraste obtenu (cf. Fig. 1.6 (b)), l'effet « dumping » à l'origine une source avec incohérence spatiale permet de diminuer la sensibilité du microscope. Tel que mentionné dans les sections précédentes, la formation du contraste dépend fortement de la capacité de l'onde à interférer avec elle-même (contrastes de diffraction et de phase). En vue d'optimiser le contraste et la résolution, une source à haute cohérence spatiale est également un enjeu d'importance pour améliorer la performance des MET.

B. Imagerie Cohérente

Nous allons dans cette partie introduire brièvement les 2 types d'imagerie principaux qui reposent sur les notions établies ci-dessus : l'imagerie haute résolution et l'holographie électronique.

1) Haute Résolution

En vue d'atteindre la haute résolution au niveau atomique, le contraste de phase a tout d'abord été utilisé. Dans le mode d'imagerie haute résolution traditionnel, les ondes diffusées par les atomes interfèrent entre elles et forment un réseau de franges d'interférence (cf. Fig. 1.7). C'est la somme de ces franges (série de Fourier) qui représente alors le réseau cristallin de l'échantillon. Néanmoins, le contraste obtenu est difficile à interpréter car étant un contraste de phase, il est très dépendant des aberrations du microscope. Une étude par simulation est donc nécessaire pour d'identifier/indexer la relation entre le contraste et le réseau cristallin.

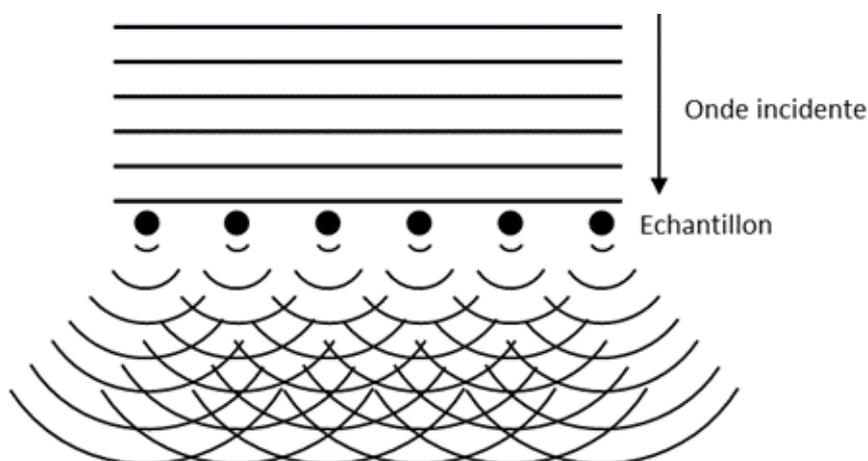


Figure 1.7 Illustration schématique de l'interférence entre les ondes secondaires émises par l'échantillon.

Avec l'apparition des correcteurs d'aberrations, il est désormais possible de former l'image à haute résolution avec le contraste d'amplitude car la résolution s'est grandement améliorée. Une telle image est directement interprétable car elle représente la projection de la structure cristalline de l'échantillon. La Figure 1.8 illustre une image à haute résolution corrigée par un correcteur d'aberration sphérique sur un CNT. Le long de la paroi du CNT, comme indiqué par la flèche, la projection d'une colonne d'atomes de carbone est bien formée par un contraste

d'amplitude. Au milieu du CNT, la « colonne » atomique est bien moins claire, notamment à cause du moiré qui intervient entre la partie supérieure et inférieure du tube et qui est représentatif de la chiralité de ce CNT [Warner et al., 2011].

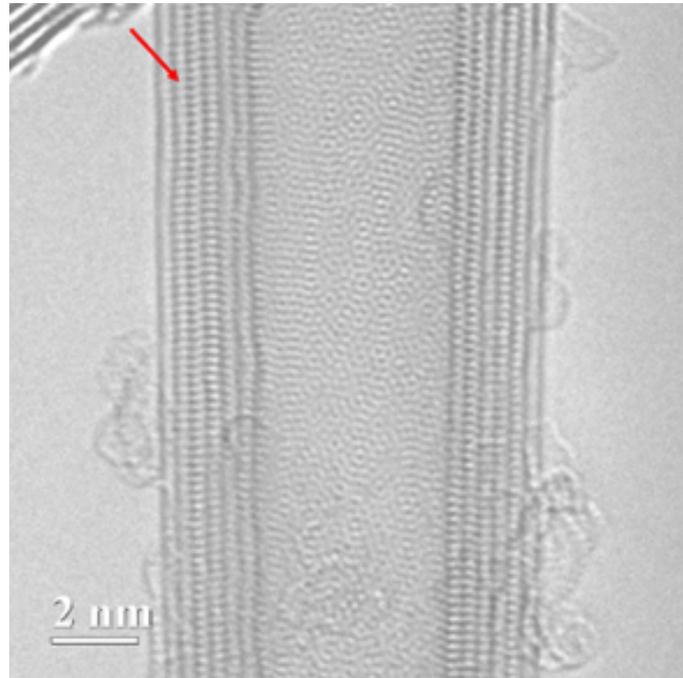


Figure 1.8 Image à résolution atomique (corrigée en aberrations) d'un CNT

2) Holographie électronique

En vue d'augmenter la résolution des microscopes électroniques, D. Gabor a proposé une méthode interférométrique : l'holographie [Gabor, 1948]. L'idée de l'holographie est de reconstruire intégralement l'onde (amplitude et phase) qui a traversé l'échantillon pour plus facilement découpler l'effet des aberrations sur la phase. Le développement de l'holographie n'a pu aboutir rapidement avec les électrons par manque notamment d'une source d'électrons suffisamment cohérente. L'interférométrie a été largement développée avec les photons (et Gabor a été récompensé pour son idée avec le prix Nobel de physique en 1971) le temps qu'une source d'électrons suffisamment brillante (un équivalent du laser) voit le jour. L'invention du FEG a permis les premières expériences d'holographie électronique à la fin des années 70 [Tonomura et al., 1979]. L'holographie électronique n'est finalement que peu employée pour limiter l'effet des aberrations [Yuanming Wang et al., 2002], mais plus dans les recherches sur les matériaux électromagnétiques [Gatel et al., 2015 ; Einsle et al., 2014 ; Cooper et al., 2010 ; Gatel et al., 2013 ; Snoeck et al., 2008], pour étudier les champs de déformation [Stetson, 2015 ; Béché et al., 2011] et le dopage [Midgley, Dunin-Borkowski, 2009 ; Thesen et al., 2002 ; Gribelyuk et al., 2009].

La cohérence spatiale est un facteur critique pour l'holographie (cf. Fig. 1.9). De la qualité de l'hologramme découlera la sensibilité de la mesure. L'utilisation de l'émission de champ est donc nécessaire et l'amélioration de la cathode avec un apex fin permettra d'augmenter la

cohérence (les électrons issus du même endroit sont cohérents spatialement entre eux) et donc la sensibilité de l'holographie.

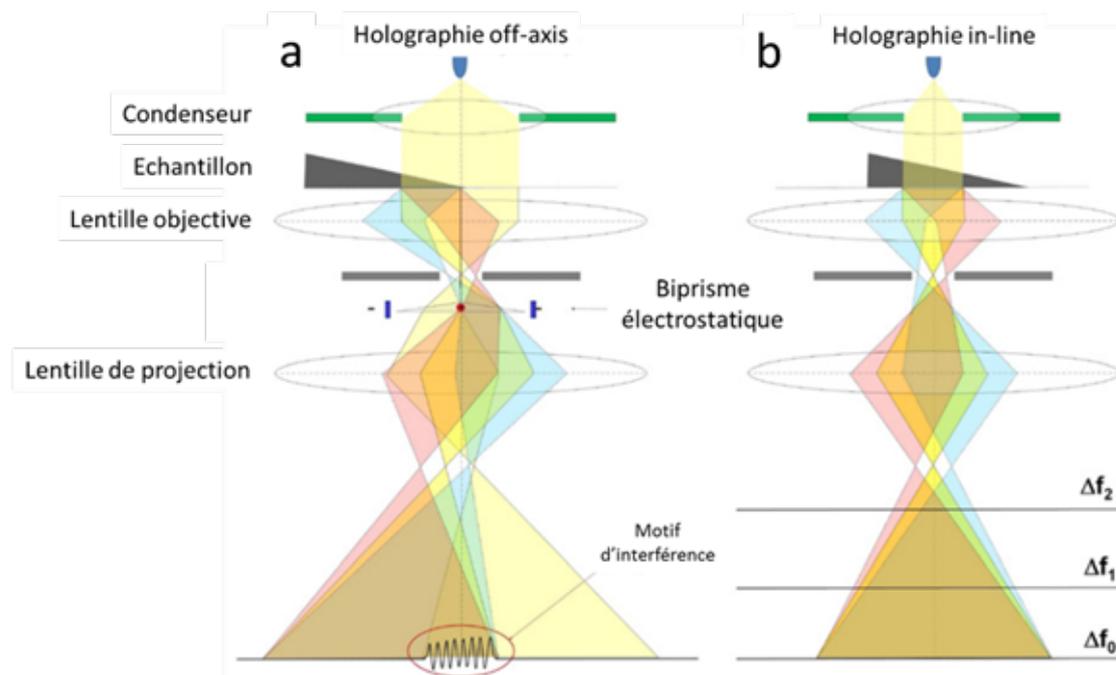


Figure 1.9 Illustration schématique de l'holographie off-axis (a) qui utilise un biprisme pour séparer le front d'onde en 2 afin de produire un hologramme servant à la reconstruction de l'amplitude et de la phase. Holographie in-line (b) où la phase est calculée directement à partir d'une série focale [Koch, Lubk, 2010].

La Figure 1.10 illustre un exemple d'étude par holographie off-axis sur *h*-BN. L'hologramme est obtenu après la superposition du faisceau transmis à travers l'échantillon et du faisceau de référence traversant le vide (cf. Fig. 10 (a)). A partir de l'hologramme, un traitement de Fourier permet de remonter à la phase de l'onde ayant traversé l'objet (cf. Fig. 10 (c)). Dans cette étude, le déphasage résulte de la somme des potentiels électrostatiques de monocouches de *h*-BN. Celui-ci est identifié proche d'un trou à 60 mrad (cf. Fig. 1.10 (d)), et peut être comparé au déphasage d'un graphène de 50 mrad [Cooper et al., 2014]. En faisant l'hypothèse d'une relation linéaire entre le nombre de couches et le déphasage (si ces couches sont électriquement découplées), il est possible d'identifier le nombre de monocouches des zones rouge (3), verte (6) et bleue (10) utilisées pour le tracé du profil dans la Figure 1.10 (c). Cette méthode est bien plus précise que celle du contraste d'amplitude présentée en introduction à cette section. Nous pouvons noter qu'à la fin de l'étude, le ruban de *h*-BN, indiqué par la flèche rouge, s'est cassé sous l'effet de l'irradiation électronique (cf. Fig. 1.10 (b)).

Il existe d'autres méthodes d'imagerie cohérente dans le MET qui utilisent notamment le contraste de phase afin d'extraire l'information. Nous ne les aborderons pas en détail ici : l'imagerie en champ sombre par exemple se base sur le contraste de diffraction ; la tomographie permet de reconstruire un objet en 3D par différentes projections ; la microscopie filtrée en énergie permet de cartographier chimiquement (ou des propriétés optoélectroniques) l'échantillon à partir de la diffusion inélastique ; ou encore la microscopie résolue en temps qui

permet d'allier la résolution temporelle à la résolution spatiale. La prochaine section va être dédiée à l'utilisation du faisceau d'électrons de façon non cohérente pour l'imagerie mais très utile pour la spectroscopie.

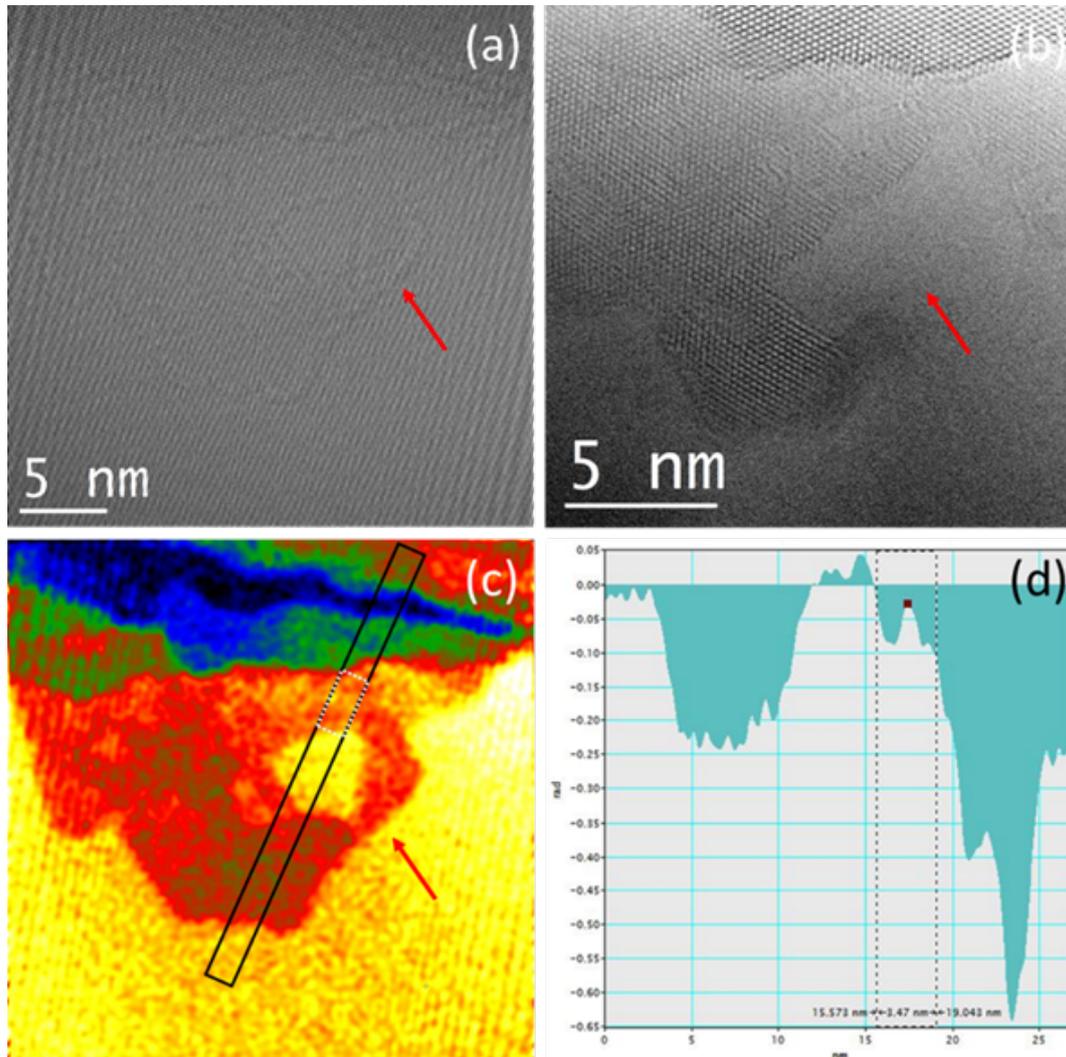


Figure 1.10 (a) L'hologramme de h-BN à 80 kV, la flèche indique un ruban de h-BN monocouche. (b) Image HRTEM de la même zone du h-BN. Le ruban de h-BN est découpé à cause d'irradiation électronique. (c) La carte de déphasage reconstruit qui est ici représentatif de l'épaisseur. (d) Le profil de phase correspond au cadre noir solide dans (c), la région sélectionnée dans ce profil correspond au cadre blanc pointillé dans (c), et correspond au déphasage d'une monocouche de h-BN.

C. Imagerie Incohérente et Spectroscopie

Dans la partie précédente, nous avons vu l'utilisation d'électrons élastiques dans la formation d'image, les chocs inélastiques étant pour l'instant simplement considérés comme pourvoyeur d'un contraste. Or les mécanismes de transfert d'énergie des électrons inélastiques sont connus et quantifiables. L'énergie perdue (par les électrons) ou émise (par les rayons X) dépend fortement des différents atomes excités lors du choc. Il est donc courant dans un MET

de faire de l'imagerie analytique en effectuant une reconstruction d'image à partir d'un balayage du faisceau sur l'échantillon. En chaque point on obtient une information sur la chimie (ou d'autres propriétés physiques) de la matière jusqu'à sa structure fine (type de liaison, valence, état d'oxydation, ...) qui est alors reconstruite sous la forme d'une image avec le balayage. L'optique est alors concentrée avant l'échantillon pour former la sonde la plus petite possible avec le plus de courant possible et nous ferons un rapide aperçu des développements dans ce domaine.

1) Origine et détection du signal

Quand l'électron accéléré bombarde les nuages électroniques des atomes de la matière, si un électron des couches internes est éjecté par l'un de ces électrons incidents, le trou formé va être rempli par un électron d'une couche électronique externe. L'électron qui a subi ce choc inélastique continue sa course en portant une information relative à l'énergie qu'il a perdue. L'énergie gagnée par l'atome est très vite reperdue par un retour à un état plus stable et émise sous la forme d'un rayonnement dont la longueur d'onde est caractéristique des couches électroniques et donc de l'atome considéré. Ce rayonnement induit par le faisceau d'électrons incidents (rayon X, photons ou électrons) est appelé rayonnement secondaire.

Notons ici que des dommages dans la matière apparaissent souvent suite à ce bombardement et que ces dommages peuvent être très importants pour certains matériaux comme le carbone graphénique même à faible tension d'accélération. A titre d'exemple, un trou se forme dans le réseau graphénique sous une tension de 100 kV [Meyer et al., 2012]. Une forme triangulaire de dommages dus au faisceau d'électrons peut ainsi être observée dans les *h*-BN sous une tension de 80 kV [Kotakoski et al., 2010]. Il est important de choisir une tension adaptée lors de l'observation au MET [Banhart, 2008].

L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'objet donne également lieu à de nombreuses diffusions inélastiques, comme la génération d'électrons secondaires (utilisés pour la MEB), d'électrons d'Auger, de plasmons [Nelayah et al., 2007] et de phonons [Krivanek, Lovejoy, Dellby, et al., 2014]. La génération de paires électron-trous dans un matériau semi-conducteur peut également conduire à une cathodoluminescence lors de la recombinaison de ces porteurs [Tizei, Kociak, 2012]. Selon l'énergie émise ou perdue nous pouvons donc extraire l'information sur la nature des atomes ou des liaisons interatomiques dans la matière. Nous ne nous attarderons ici que sur la perte d'énergie du faisceau primaire et sur les rayons X émis.

2) Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS)

L'information chimique gagnée par la perte d'énergie cinétique des électrons peut être reconstruite en analysant l'énergie des électrons en bas de la colonne. Cette analyse couplée au STEM permet d'obtenir des cartographies chimiques de résolution subatomique.

Le mode d'imagerie en STEM est différent de l'imagerie cohérente. Dans ce mode d'imagerie le faisceau d'électrons est donc focalisé sous la forme d'une sonde la plus petite possible : avec un canon C-FEG, la taille de sonde peut être de l'ordre de 1 \AA tout en conservant

un courant de $100\text{ pA @ }60\text{ kV}$ [Krivanek et al., 2013]. Celle-ci est ensuite balayée sur la surface à l'aide de déflectrices et à chaque point peuvent être associés plusieurs signaux. La Figure 1.11 illustre schématiquement les différents détecteurs utilisés lors d'une caractérisation en STEM-EELS.

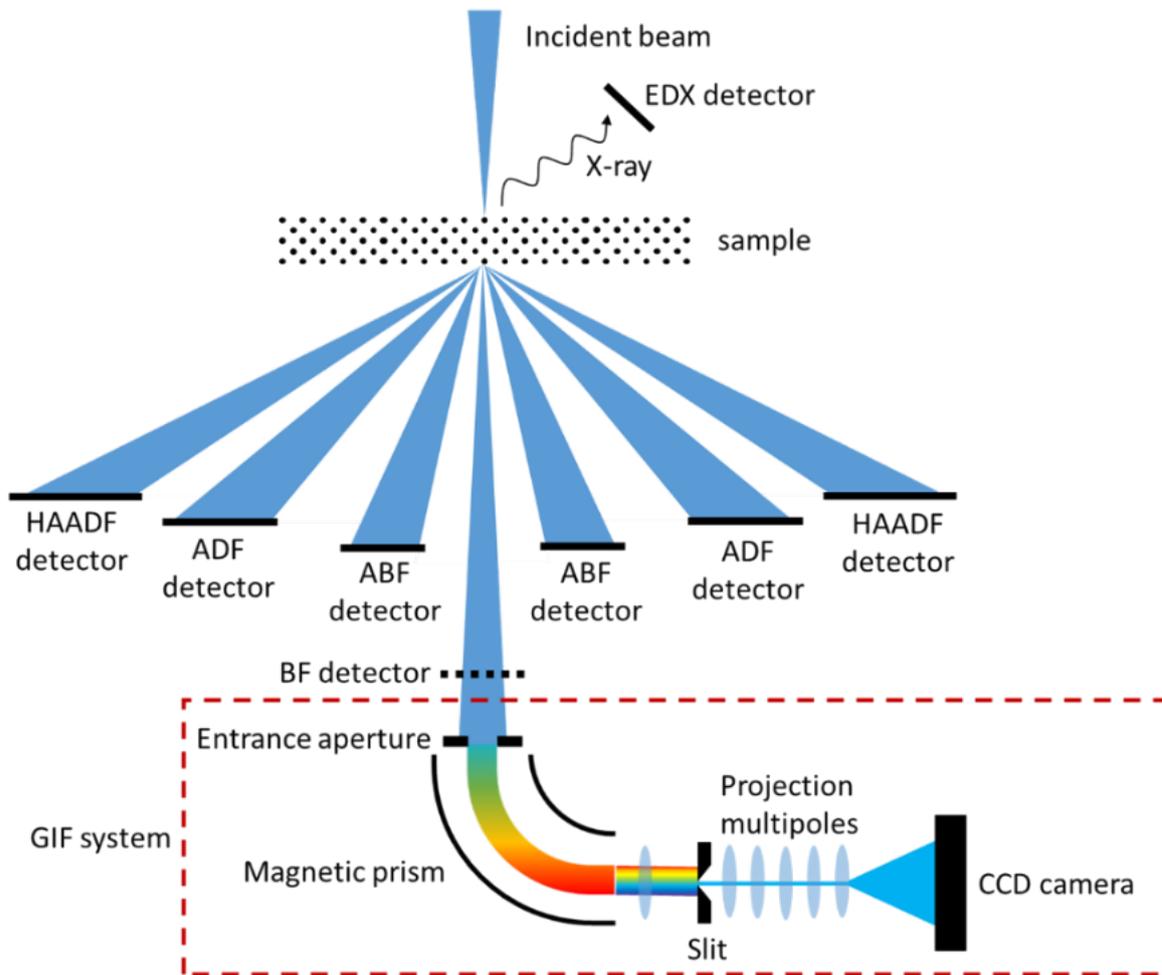


Figure 1.11 Les positions des détecteurs utilisés et le système du GIF dans un STEM.

Les détecteurs de HAADF, d'ADF, d'ABF et de BF sont employés pour former l'image directe, en donnant un signal pour chaque position du faisceau. Le détecteur HAADF permet de former une image à fort contraste chimique, car le signal collecté est en rapport au numéro atomique Z des éléments rencontrés (diffusion de Rutherford) : plus un élément est lourd, plus intense est le signal HAADF. Le détecteur ADF collecte non seulement les électrons incohérents de la diffusion Rutherford, mais aussi les électrons diffractés par le cristal. Le détecteur ABF permet de collecter les électrons diffusés légèrement par l'échantillon et donc de détecter les éléments légers [Findlay et al., 2009 ; Okunishi et al., 2012]. Le détecteur BF est utilisé pour collecter les électrons transmis (non diffusés). C'est ce signal qui peut être utilisé pour former le contraste de masse-épaisseur [Patel et al., 2014] présenté auparavant. Les électrons qui entrent dans le filtre en énergie (GIF pour Gatan© Imaging Filter), en l'absence de détecteur BF donc, passent d'abord à travers un prisme magnétique qui les disperse suivant leur énergie et leur position sur la caméra CCD correspond donc à l'énergie perdue. On obtient donc un spectre de perte d'énergie qui peut être quantifié en énergie à partir de la position des

électrons élastiques (pic de « pertes nulles » ou zero-loss peak, ZLP) (cf. Fig. 1.12 (a)). Si la forme du pic sans pertes nous informe sur la source d'électrons, l'intensité des autres pics correspond à la densité de chocs correspondant à cette perte d'énergie spécifique. A titre d'exemple, la Figure 1.12 (b) illustre deux spectres du seuil C-K du graphite et du diamant. La transition de $1s-\pi^*$ est clairement exposée dans le spectre du graphite à ~ 285 eV.

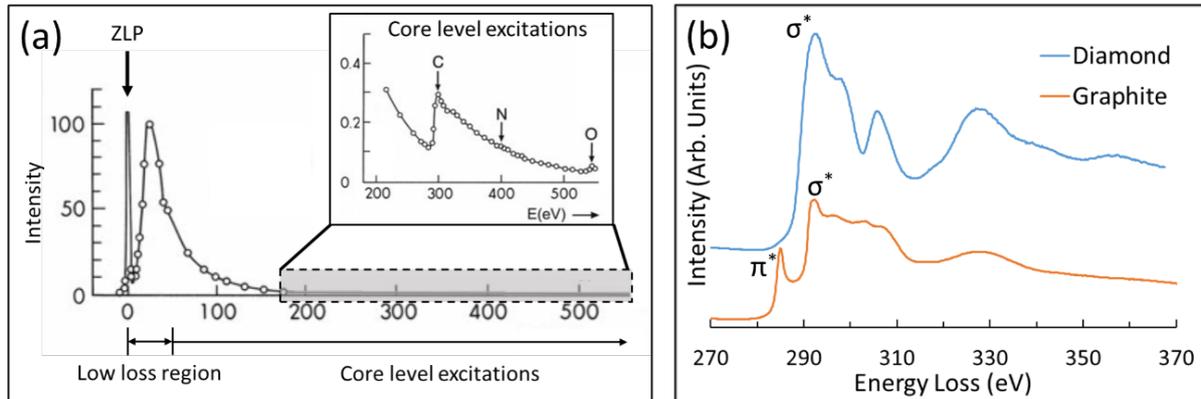


Figure 1.12 (a) Spectre d'un film mince de collodion comprenant le ZLP, les pertes proches et les pertes lointaines (pertes de cœur). L'insert illustre le détail des pertes lointaines [Ruthemann, 1941]. (b) Spectre du diamant et du graphite [Ewels et al., 2016].

En balayant progressivement la sonde électronique sur l'échantillon, un spectre est obtenu en chaque point et permet de construire un « data cube » (les coordonnées spatiales dans deux dimensions (X et Y), et où la troisième dimension est l'énergie). Notons qu'il existe un moyen de construire un data cube dans un MET à partir de l'imagerie cohérente et la capacité du GIF de reconstruire l'image après dispersion, c'est le principe de l'EFTEM (microscopie électronique à transmission filtrée en énergie). Une fente positionnée après le prisme permet de filtrer en énergie les électrons avant de reformer l'image. On construit alors le data cube « couche par couche » (par énergie) plutôt que « colonne par colonne » (par position) dans le cas du STEM-EELS.

Pour la comparer à d'autres méthodes d'analyse chimique, le STEM-EELS permet d'atteindre une très bonne résolution spatiale, jusqu'à 63 pm [Kohno et al., 2013], couplée à une très haute résolution en énergie, jusqu'à 7 meV [Krivanek, Lovejoy, Murfitt, et al., 2014]. Les principaux développements autour du STEM visent à réduire la taille de la sonde tout en y conservant un très fort courant pour augmenter le rapport signal sur bruit des spectres. De même la cohérence temporelle et donc la dispersion énergétique de la source d'électrons limitent directement la résolution énergétique qu'il est possible d'atteindre avec le microscope. Comme pour l'imagerie cohérente, le STEM et l'EELS sont demandeurs d'une source la plus brillante possible avec une dispersion énergétique la plus faible possible.

3) Analyse dispersive en énergie (EDX)

L'énergie des rayons X émis est caractéristique de l'écart entre les 2 états électroniques qui sont à l'origine de son émission. Si l'EELS nécessite une transmission des électrons (et donc des échantillons fins) cette spectroscopie n'est pas utilisable pour les échantillons épais.

Les rayons X émis sont en général très proche de la surface d'entrée des électrons ($< 3 \mu m$), donc l'EDX est adapté à toute épaisseur d'échantillon et possède en plus un meilleur rapport signal sur bruit. Néanmoins la résolution en énergie de l'EDX est plus faible que celle de l'EELS, et l'EDX est moins sensible aux éléments légers. La résolution et la sensibilité de l'EDX sont liées à 3 facteurs importants : la tension d'accélération, le courant du faisceau d'électrons et l'efficacité du détecteur [Zaluzec, 2009]. De ce fait, une source très brillante est là encore parfaitement adaptée pour l'amélioration des performances de l'EDX.

D. Améliorations instrumentales pour la microscopie

Actuellement, la plus haute résolution spatiale qu'il est possible d'atteindre en HRTEM et STEM sont respectivement de $43 pm$ sous une tension de $1,2 MV$ et de $47 pm$ sous la tension de $300 kV$ [Akashi et al., 2015 ; Takayanagi et al., 2011]. Dans un microscope électronique, la source et les aberrations sont les deux facteurs critiques afin d'améliorer la résolution. Après le développement des correcteurs d'aberration, la résolution des microscopes a été considérablement renforcée. La source électronique devient de plus en plus le facteur limitant de la MET. Une source imparfaite diminue la cohérence spatiale qui réduit les capacités interférométriques lors de la formation d'image. L'holographie et la HRTEM à basse tension ($< 80 kV$) sont donc demandeuses d'une source fortement cohérente, tandis que le rapport signal sur bruit du STEM-EELS est directement lié à la quantité de courant qu'il est possible de mettre dans une sonde ponctuelle (la brillance). De plus, une cohérence temporelle faible augmente significativement l'aberration chromatique dans le système optique ce qui a un impact direct sur directement la résolution de la microscopie électronique, surtout pour la microscopie électronique à basse tension. Quant à la spectroscopie, une cohérence temporelle faible induit une large dispersion en énergie d'électron ce qui limite de fait la résolution en énergie.

L'emploi de la CFE (émission de champ froide) permet d'améliorer la résolution du microscope électronique. Une comparaison des différents types d'émission électronique sera illustrée plus tard dans ce manuscrit. Grâce à la réduction de l'aire et de la température d'émission, la cohérence spatiale et temporelle est bien plus élevée. Cependant les performances de la cathode froide de tungstène sont limitées notamment à cause de l'absorption des molécules du gaz sur la pointe et le vide extrême qu'il faut atteindre pour minimiser cet effet. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles cathodes froides afin d'améliorer les performances des microscopes électroniques C-FEG.

3. Sources électroniques

A. L'émission thermoionique

En 1983, F. Guthrie a rapporté que le fer était négativement chargé quand il était chauffé à haute température. C'est ce phénomène qui est maintenant connu sous le nom d'émission thermoionique depuis les travaux de O. Richardson [Richardson, 1916]. Pour ses travaux notamment sur la loi qui décrit le courant d'émission thermoionique (« loi de Richardson »), il a reçu le prix Nobel en 1928.

Le courant d'émission I est donc défini par la loi de Richardson à partir de la température T , d'un coefficient dépendant du matériau A et de la constante de Boltzmann k :

$$I = AT^2 e^{\frac{-W}{kT}} \quad (1.8)$$

Où le W est le travail de sortie (eV) est défini par :

$$W = -e\phi - E_F \quad (1.9)$$

E_F est le niveau de Fermi, ϕ est le potentiel électrostatique dans le vide à proximité de la surface et e est la charge élémentaire. Le travail de sortie correspond à l'énergie minimale nécessaire pour extraire un électron du métal vers le vide. Le travail de sortie et le coefficient A sont considérés comme dépendants uniquement du matériau. La variation du courant d'émission ne dépend donc que de la température de l'émetteur.

La distribution électronique $\kappa(\varepsilon)$ en fonction de la température est donnée par la statistique de Fermi-Dirac :

$$\bar{\kappa}(\varepsilon) = \frac{g(\varepsilon)}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \quad (1.10)$$

Où $g(\varepsilon)$ est la dégénérescence avec l'énergie, $\varepsilon - \mu$ est le potentiel chimique total [Reif, 2008]. La Figure 1.13 illustre schématiquement la sortie d'un électron quand la température est élevée. Quand la température est basse, comme illustré dans la figure à gauche, la distribution électronique (à droite de l'axe vertical) dans la matière est étroite. L'énergie des électrons est plus faible que la barrière de potentiel (la ligne à droite de l'axe vertical) à la surface. Quand la température est assez élevée, la distribution électronique va s'élargir fortement (cf. Fig. 1.13 à droite). Le potentiel de certains électrons est alors plus haut que la barrière de potentiel, et ces électrons peuvent donc s'échapper de la matière vers le vide.

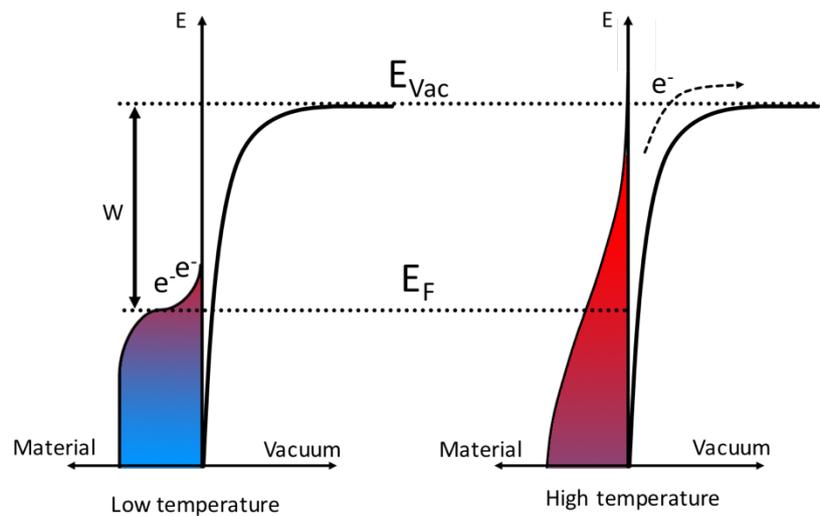


Figure 1.13 Distribution énergétique des électrons dans l'émetteur à différentes températures.

Une méthode générale pour chauffer les métaux est d'appliquer un courant. Lors de l'application de ce courant le métal est chauffé à haute température par effet Joule. Le métal chauffant le plus utilisé dans l'émission thermoïonique est le tungstène. Dans un canon thermoïonique, le tungstène est chauffé jusqu'à 2800 K (ce type de canon est également connu sous le nom de « cathode chaude »). La capacité à supporter une si haute température est donc un facteur critique pour le choix et la forme de l'émetteur dans l'émission thermoïonique. Outre le point de fusion, le travail de sortie est également important en vue d'obtenir un fort courant à une température raisonnable. Les canons thermoïoniques actuels sont basés sur une pointe de LaB_6 , avec un travail de sortie inférieur à celui du W , montée sur un filament de tungstène pour le chauffage.

Largement utilisée dans les premières générations de microscopes électroniques, la cathode chaude n'est plus adaptée aux demandes de développement des nouveaux microscopes (résolution, sensibilité). La haute température de fonctionnement induit une distribution d'énergie d'électron très large (de l'ordre de l' eV) et la cohérence temporelle est donc très faible. Une si haute température de fonctionnement augmente aussi naturellement l'aire d'émission des électrons, la cohérence spatiale est donc également limitée. En outre, le temps de vie de l'émetteur est court. Tous ces problèmes limitent désormais l'application de l'émission thermoïonique pour les nouveaux microscopes électroniques même si ce type de canon, peu onéreux vis-à-vis des autres types, reste très prisé pour la microscopie conventionnelle, notamment quand beaucoup de courant est nécessaire.

B. L'émission de champ

1) La barrière de potentiel

Avec l'interruption de la continuité à la surface de la matière, une barrière de potentiel se forme afin de garder les électrons à l'intérieur de celle-ci. En considérant l'interface de manière uniquement unidimensionnelle, la barrière de potentiel à la surface est considérée comme rectangulaire (cf. Fig. 1.14). Pour extraire les électrons de la matière vers le vide, on peut, au lieu de chauffer le matériau, appliquer un champ électrostatique externe pour modifier ce potentiel. Grâce à l'effet du champ, la barrière se courbe et sa hauteur diminue également légèrement. Ce phénomène de diminution s'appelle « l'effet Schottky » nommé d'après W. Schottky.

Selon la mécanique quantique, les électrons à l'intérieur de la matière ont une probabilité non nulle de traverser la barrière de potentiel même si leur énergie est inférieure au niveau du vide. Ce phénomène est connu sous le nom « d'effet tunnel ». La possibilité de traverser la barrière de potentiel se formule via un coefficient de transmission, calculé à partir de l'énergie des électrons E , de la hauteur de la barrière U_0 et de sa largeur L [Orloff, 1997].

$$T = \exp\left(-2L\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - E)}\right) \quad (1.11)$$

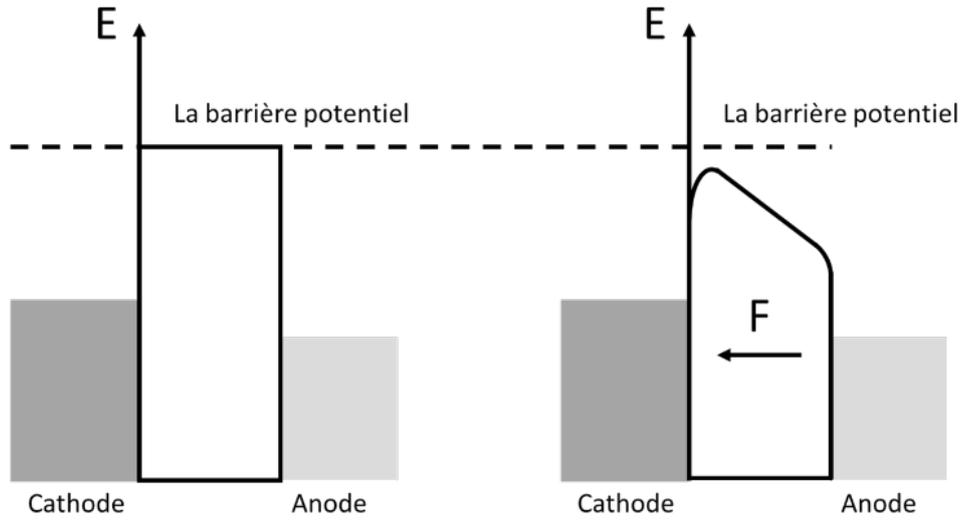


Figure 1.14 Influence du champ électrostatique externe F sur la barrière de potentiel.

La possibilité de traverser la barrière va donc augmenter exponentiellement lorsque la largeur de la barrière de potentiel diminue. Si l'intensité du champ électrostatique est suffisamment forte, la possibilité de traverser peut approcher 1, surtout dans la région haute de la barrière de potentiel. Les électrons peuvent donc être extraits de la matière à température ambiante pourvu qu'un champ électrique suffisamment fort soit appliqué.

2) L'équation de Fowler-Nordheim (F-N)

En considérant l'effet Schottky, R.H. Fowler et L. Nordheim ont proposé une équation pour exprimer le courant émis à partir du champ électrostatique externe appliqué [Fowler, Nordheim, 1928].

$$I = \frac{aAF_{loc}^2}{Wt^2(y)} \exp\left(\frac{-bf(y)W^{\frac{3}{2}}}{F_{loc}}\right) \quad (1.12)$$

$$F_{loc} = \beta V \quad (1.13)$$

$$t(y) = f(y) - \frac{2}{3}y \frac{df(y)}{dy} \quad (1.14)$$

$$f(y) = 2^{-\frac{1}{2}} \left[1 + (1 - y^2)^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{1}{2}} \left\{E(k) - \left[1 - (1 - y^2)^{\frac{1}{2}}\right]K(k)\right\} \quad (1.15)$$

$$y = \frac{(e^3 E)^{\frac{1}{2}}}{\phi} \quad (1.16)$$

$$k^2 = 2(1 - y^2)^{\frac{1}{2}} \left[1 + (1 - y^2)^{\frac{1}{2}}\right]^{-1} \quad (1.17)$$

Dans ces équations, a et b sont les facteurs premier et secondaire de Fowler-Nordheim (F-N), $f(y)$ et $t(y)$ sont des facteurs de correction et A est l'aire d'émission. F_{loc} est l'intensité du champ électrostatique local à la surface de l'émetteur, il peut être exprimé à partir de la tension appliquée sur l'émetteur V et le facteur d'exaltation du champ β (field-enhancement factor). $E(k)$ et $K(k)$ sont des intégrales elliptiques de première et de seconde espèce.

Si cette équation décrit très bien les résultats expérimentaux, des problèmes persistent néanmoins. Un des problèmes est la définition mathématique de l'aire d'émission. Jusqu'à aujourd'hui, l'aire d'émission n'est pas encore résolue mathématiquement [Kyritsakis, Xanthakis, 2015]. Afin d'estimer cette aire dans les études expérimentales, il est donc nécessaire d'employer de FEM [Heeres et al., 2012 ; Zhang et al., 2016] ou la simulation [Ravi et al., 2011]. Par ailleurs, dans les études expérimentales, l'émetteur est souvent sous la forme d'une pointe en vue d'obtenir un courant à une tension macroscopique suffisamment faible. La forme de pointe permet d'exalter le champ électrostatique local à son apex mais le degré du renforcement local ne peut être correctement quantifié mathématiquement. Ce facteur est très sensible aux changements géométriques locaux (à l'apex) et, étant donné la forme de pointe, cet apex n'est par définition pas uniforme. Il est donc difficile de définir un facteur d'exaltation de champ universel. Du point de vue expérimental, la difficulté de cette définition se retrouve dans deux aspects : 1) La comparaison entre des études différentes est difficile car ce facteur est sensible à l'environnement même si une étude sur les nanotubes, dans une même configuration expérimentale, semble pertinente [Bonard et al., 2002]. 2) La mesure du champ local est également difficile à cause de la taille nanométrique de l'apex. Une étude récente du CEMES a réalisé la mesure d'intensité du champ électrostatique à la surface d'un CCnT via l'holographie électronique *in-situ* [De Knoop et al., 2014]. Une présentation plus détaillée de ce facteur sera faite dans la section suivante.

En outre, la définition des facteurs premier et secondaire n'est pas claire. D'après la définition du $f(y)$ et du $t(y)$ donnée dans l'équation 1.14 et 1.15, les fonctions s'interrompent quand l'intensité du champ électrostatique local atteint 100 V/nm . Des études doivent encore être effectuées afin de clarifier ces deux facteurs [Forbes, Deane, 2007].

Une équation FN semi-empirique et largement adoptée depuis a été proposée par I. Brodie et al. avec une approximation $t(y) \approx 1,1$ et $f(y) = 0,95-y^2$ [Brodie, Schwoebel, 1994]. L'équation F-N peut donc être exprimée comme :

$$I = \frac{aAF_{loc}^2}{W} \exp\left(\frac{10,4}{\sqrt{W}}\right) \exp\left(\frac{-bW^{\frac{3}{2}}}{F_{loc}}\right) \quad (1.18)$$

Avec l'élévation de la puissance des ordinateurs, l'étude par simulation peut rendre cette théorie plus concrète. Avec les corrections du $f(y)$ et du $t(y)$, l'équation F-N deviendra de plus en plus complète. Manquera toujours une définition universelle du facteur d'exaltation du champ. C'est l'objet de la section suivante.

3) Le facteur d'exaltation du champ

Étant donné que le champ électrostatique local n'est pas uniforme à l'apex de la pointe, il ne peut être défini simplement comme dans le cas uniforme des électrodes planes $F=V/D_{C-A}$ (D_{C-A} est la distance entre l'anode et la cathode). La différence entre les deux configurations est présentée dans la Figure 1.15.

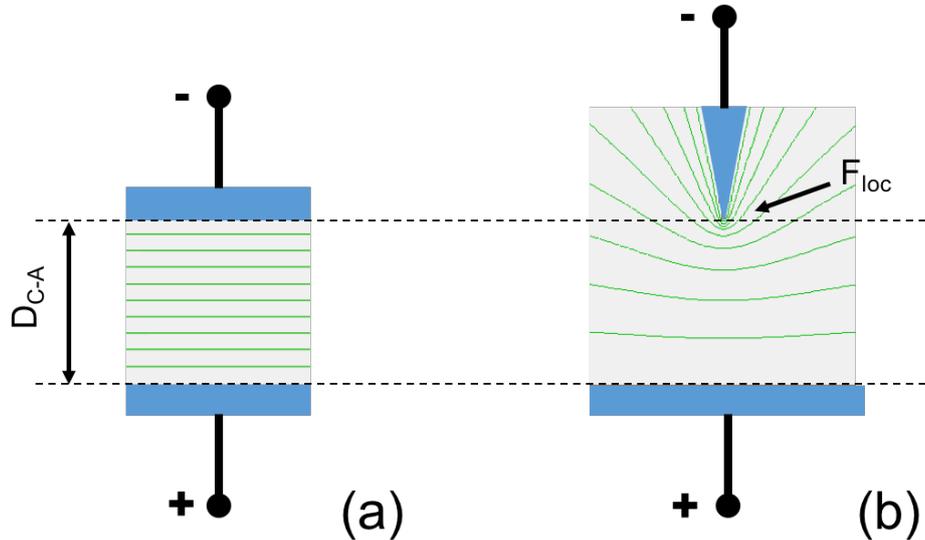


Figure 1.15 Configurations et iso-potentielles pour des électrodes planes et pour une électrode en pointe.

Le facteur d'exaltation du champ a été proposé par W.P. Dyke et W.W. Dolan en 1956, dont l'expression est donnée dans l'équation 1.13 [Dyke, Dolan, 1956]. L'unité de β est le m^{-1} . Cette définition servait originellement à estimer l'influence de l'environnement et la géométrie de la pointe. Dans des travaux ultérieurs, ce facteur d'exaltation du champ a mobilisé beaucoup d'attention pour estimer et comparer la performance de différents émetteurs. Une autre forme (cf. Eq. 1.19) largement acceptée de ce facteur d'exaltation du champ a été proposée par C. J. Edgcombe et U. Valdrè en 2001 [Edgcombe, Valdrè, 2001].

$$F_{loc} = \gamma \frac{V}{D_{C-A}} \quad (1.19)$$

Où D_{C-A} est la distance entre cathode et anode. γ est un facteur adimensionnel. A partir de cette équation, on peut comparer la performance d'émission en prenant en compte des distances entre électrodes différentes. Une fois cette influence de la distance entre les électrodes mise à part, il est possible de réfléchir à l'influence de la géométrie de la pointe et surtout de la géométrie locale de l'apex. Comme il a été mentionné dans la partie précédente, à cause de cette géométrie variable, il est difficile de déterminer le facteur d'exaltation du champ dans les études expérimentales. Afin d'obtenir une expression générale, E. G. Pogorelov et al. ont essayé de déterminer ce facteur à partir d'une géométrie elliptique au lieu d'une sphère [Pogorelov et al., 2009]. Dans d'autres études, la longueur de la pointe ainsi que le diamètre de l'émetteur ont été considérés en vue de mieux le déterminer [Edgcombe, Valdrè, 2001 ; Huang et al., 2005 ; Smith et al., 2005 ; Podenok et al., 2006 ; Andrianiazy et al., 2015 ; Wang et al., 2004]. Dans

le cas expérimental, la configuration géométrique est bien sûr complexe et unique ; pour mieux quantifier l'exaltation du champ, nous devons considérer les autres paramètres géométriques (inclinaison et symétrie de la pointe, géométrie du filament support).

4) Le travail de sortie

Outre l'influence de la géométrie de la pointe, le travail de sortie détermine également la performance d'un émetteur. D'après l'équation de F-N, un travail de sortie faible conduit à une augmentation du courant d'émission. Il est donc possible de renforcer la performance d'émetteur si l'on peut jouer sur ce travail de sortie. Étant donné qu'il dépend uniquement du matériau, un moyen d'amélioration efficace est l'incorporation d'impuretés. Cette incorporation permet alors de modifier la structure de bande électronique et conduit au décalage du niveau de Fermi du matériau considéré. Le dopage des matériaux peut produire ces effets. Nous verrons les diverses possibilités de dopage en vue de modifier la structure électronique de la matière (et des nanotubes en particulier) dans le Chapitre II de ce manuscrit. Dans un émetteur métallique, la superposition de la bande de conduction et de la bande valence rend la conception du travail de sortie relativement simple. Pour les semi-conducteurs en revanche, le niveau de Fermi se situant dans une bande interdite, cette conception est moins adaptée à la détermination de l'énergie nécessaire pour arracher un électron vers le vide. Il nous faut donc introduire un nouveau concept : l'affinité électronique.

5) L'affinité électronique et la courbure de bande

Étant donné la bande interdite des semi-conducteurs et la présence du niveau de Fermi dans cette bande interdite, il faut prendre en compte le CBM pour préciser le mécanisme d'émission de champ [Bell, 1973]. L'affinité électronique est définie comme la différence entre le CBM et le niveau du vide. Elle peut être exprimée comme suit :

$$E_{EA} = E_{vac} - E_{CBM} \quad (1.20)$$

Où le E_{vac} et le E_{CBM} sont respectivement le niveau d'énergie de vide et de CBM. Cette affinité électronique est illustrée dans la Figure 1.16. En fait, le courant d'émission de champ consiste en des courants tunnels divers qui viennent des différents niveaux d'énergie qui se localisent principalement au fond de la bande de conduction [Kyrtsakis, Xanthakis, 2015 ; Khazaei et al., 2005 ; Forbes, Deane, 2011]. D'après l'effet Zener, les électrons dans la bande de valence peuvent être excités dans la bande de conduction sous l'action d'un champ électrostatique fort. Or la possibilité de transmission (tunnel vers le vide) des électrons dans la bande de conduction est plus élevée que dans la bande de valence. L'affinité électronique est donc plus adaptée pour décrire les émetteurs à semi-conducteur que le travail de sortie.

L'affinité électronique peut, de plus, être négative après un traitement sur les WBGS. Le WBGS le plus connu est le diamant. Après un traitement de surface, une couche d'hydrogène peut être liée à la surface du diamant, en conséquence de quoi, la bande interdite du diamant s'élargit [Kono et al., 2007, p. 200]. Grâce à cet élargissement, la CBM peut alors être légèrement plus élevée que le niveau du vide et l'on obtient dans ce cas une NEA. Divers

matériaux à NEA pour l'émission de champs ont été développés dans la littérature [Vergara et al., 1999 ; Ohshima, Kudo, 2004 ; Zhang et al., 2014 ; Prins, 2003].

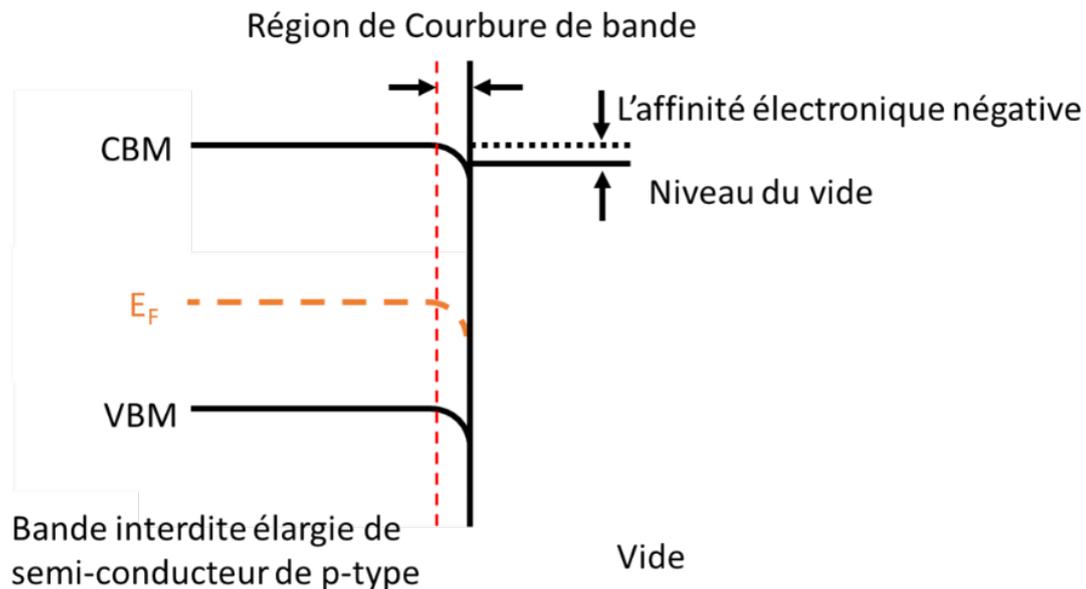


Figure 1.16 Diagramme de bande d'une structure semi-conductrice de type p.

Cette structure électronique peut sembler étrange, notamment une CBM supérieure au niveau du vide : pourquoi alors les électrons ne s'écoulent pas directement vers le vide ? Il y a en fait une région de courbure de bande. La présence d'impuretés dans le semi-conducteur de type p conduit par exemple à la formation d'un champ intrinsèque à la surface. Les bandes à la surface sont alors courbées vers le bas et donc légèrement moins élevées que le niveau de vide à l'interface et les électrons restent dans le matériau.

6) Dispersion énergétique et brillance

Nous avons vu que la dispersion en énergie et la brillance de la source sont deux facteurs critiques pour la performance des sources électroniques. Nous allons donc présenter ici l'émission de champ à l'aune de ces deux paramètres.

Le courant d'émission consiste en un flux d'électrons aux différents niveaux d'énergie dans la matière, leur contribution au courant d'émission peut donc refléter leur dispersion énergétique. La densité de courant à l'origine du niveau d'énergie est :

$$J(\varepsilon) = J \frac{\exp\left(\frac{p(\varepsilon + \phi)}{kT}\right)}{\frac{kT}{p} \left[1 - \exp\left(\frac{\varepsilon + \phi}{kT}\right)\right]} \quad (1.21)$$

Où J est la densité de courant ($\text{I}\cdot\text{m}^{-2}$), ε est l'énergie des électrons par rapport au niveau de Fermi, et p est un facteur adimensionnel [Schwind et al., 2006]. Selon cette équation, quand la température est élevée, les électrons, à un plus faible niveau d'énergie, peuvent traverser la

barrière par effet tunnel et participer au courant d'émission. De ce fait, la distribution énergétique est élargie. Afin d'obtenir une distribution d'énergie étroite, une basse température est donc nécessaire. Les études expérimentales ont confirmé ce résultat : dans l'étude de S. A. Pshenichnyuk et al., la FWHM de la distribution d'énergie électronique a été rapportée à $0,28 \text{ eV}$ à 300 K [Pshenichnyuk, Yumaguzin, 2004]. Pour une émission vers 1600 K , cette valeur a été rapportée à $0,4 \text{ eV}$ [Sakawa et al., 2003 ; Wells, El-Gomati, 2014]. L'émission de champ à la température ambiante permet donc d'offrir une meilleure dispersion en énergie.

La difficulté d'estimer mathématiquement l'aire d'émission ne permet pas d'exprimer la brillance simplement. Néanmoins, expérimentalement, l'aire d'émission des électrons est souvent donnée autour de quelques nm^2 : l'aire d'émission de MWNT a par exemple été rapportée à 3 nm^2 [Heeres et al., 2012 ; Smith, Silva, 2008], l'aire d'émission d'un nanofil de LaB_6 a été rapportée à $0,12 \text{ nm}^2$ [Zhang et al., 2016]. Pour comparaison une aire d'émission thermoionique se situe autour de *quelques* μm^2 . Nous étudierons la brillance du canon C-FEG dans la dernière section de ce chapitre.

C. Applications de l'émission de champ

1) Ecrans FED

A cause de leur volume trop important, les CRTs ont peu à peu été remplacés par les LCDs dans notre vie quotidienne durant la dernière décennie. Malgré tout l'idée d'employer une source d'électrons unique implique d'avoir une source à très forte brillance et très fort courant. Dans le FED, les pixels ont chacun leur propre source d'électrons individuelle. Par ce système, la luminosité de l'écran est extrêmement renforcée.

La luminosité du LCD est aux alentours de 800 cd/m^2 . Pour un FED, la luminosité pourrait atteindre jusqu'à 16000 cd/m^2 [Kim et al., 2015]. L'efficacité énergétique du FED est corrélativement plus haute que celle du LCD. Grâce à la haute luminosité, le contraste de l'écran est également amélioré pour un FED. Enfin le temps de réponse est beaucoup plus court que pour les LCD conventionnels, mais avec l'émergence des OLEDs, le temps de réponse pour les LCD devient similaire avec celui que l'on peut obtenir en technologie FED [Fursey, 2007].

Des sources d'émission de champ à aire large ont été développées pour l'application FED. Le réseau d'émission le plus connu est le type Spindt inventé par C.A. Spindt en 1968 [Spindt, 1968]. Ce réseau d'émission de champ typique est présenté dans la Figure 1.17.

Le réseau de Spindt est fabriqué par lithographie, le cône et la grille en haut sont en silicium et il est possible de les doper voire d'utiliser d'autres matériaux [Sigh et al., 2013].

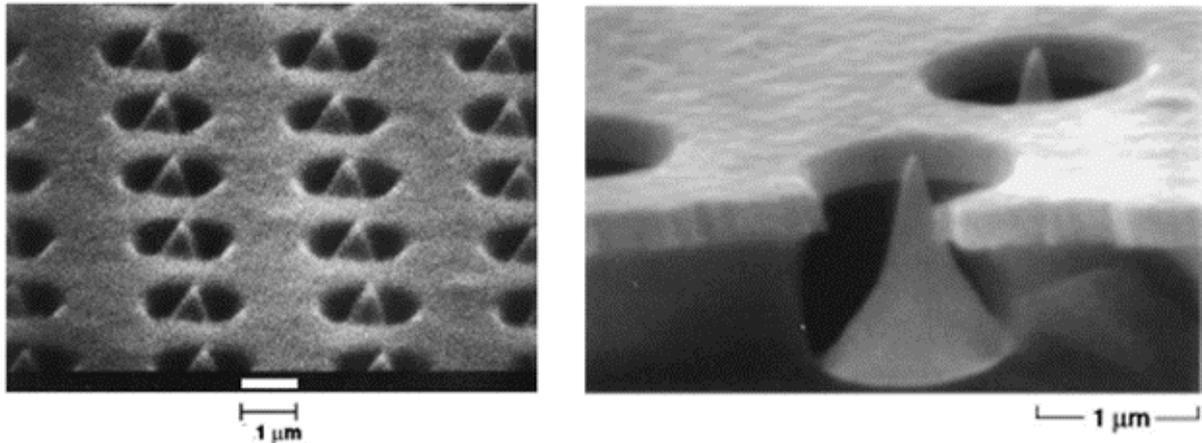


Figure 1.17 Réseau de type Spindt pour les FED.

Les nanotubes de carbone sont considérés comme le meilleur émetteur potentiel pour les applications FED. Les réseaux d'émission de champ de CNT ont donc été développés à partir de « forêts » de CNT. Comme montré dans la Figure 1.18, tous les CNTs sont alignés et perpendiculaires à la matrice. En vue d'améliorer la performance des forêts de CNTs, il est possible de les doper avec des éléments étrangers. La décoration des CNTs par du cuivre ou de l'aluminium a par exemple permis de diminuer la tension seuil d'émission jusqu'à $1,4 \text{ V}/\mu\text{m}$ [Sridhar et al., 2014].

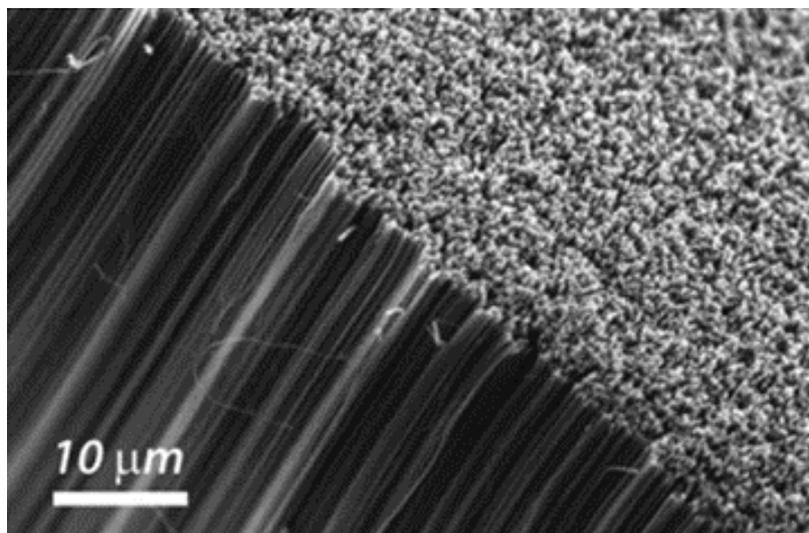


Figure 1.18 Forêt de CNTs où les nanotubes sont bien orientés entre eux [Miller et al., 2012].

Pour aller encore plus loin que la forêt de CNTs, un autre type de réseau d'émetteurs a été proposé : une couche de CNTs structurée sous une forme pyramidale et recouverte par une couche de diamant microcristallin. Un schéma de synthèse ainsi qu'une image MEB du réseau de pyramides de diamant est montré dans la Figure 1.19. La couche de diamant microcristallin permet d'obtenir une stabilité de courant d'émission bien meilleure [Tsai, Tsai, 2015].

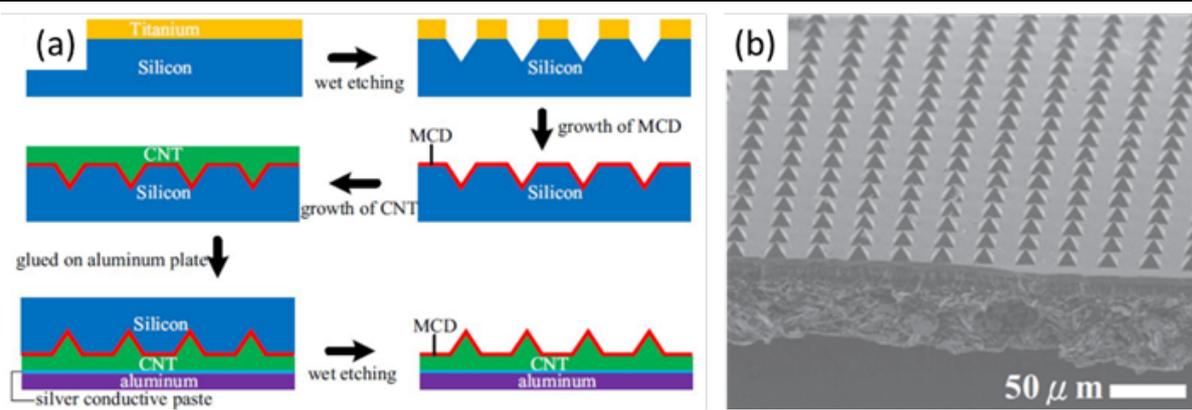


Figure 1.19 Schéma des étapes de fabrication d'un réseau de pyramides de diamant microcristallin (a) ainsi que l'image MEB (b) [Tsai, Tsai, 2015].

D'autres types d'écrans basés sur l'émission de champs comme les BSDs ont été développés par Panasonic Ltd. ou les SEDs par Canon Ltd. et Toshiba Ltd..

Les écrans basés sur la technique d'émission de champs sont considérés comme la prochaine génération d'écrans plats.

2) Le tube fluorescent à cathode froide (CCFL)

Les tubes fluorescents conventionnels utilisent une cathode chaude pour ioniser le gaz dans le tube. Due à la structure de la cathode chaude, la taille ne peut pas être réduite. En utilisant une cathode froide, la taille du tube fluorescent pourrait alors être extrêmement réduite. C'est grâce à cette réduction de taille que les CCFL ont été largement utilisés comme source de lumière dans les écrans à matrice de TFT qui ont été un des enjeux déterminant pour le domaine de l'écran portable. Avec l'apparition des LED, son rôle a peu à peu été marginalisé depuis 2010.

3) OLED à émission de champ (FEOLED)

Le remplacement des écrans TFT-LCD est actuellement majoritairement réalisé par les LED-LCD, principal compétiteur des FED. Cependant, comme mentionné dans la partie précédente, la restriction principale des LED-LCD est la luminosité : étant donné que la LED est un appareil à courant d'injection, l'efficacité de la luminescence dépend fortement de l'efficacité d'injection des électrons [Yokoyama, 2012]. Un des moyens d'améliorer cette efficacité est l'utilisation de la technique d'émission de champ. L'insertion d'une couche où se produit une émission de champ (comme indiqué dans la Figure 1.20) permet d'améliorer l'efficacité de luminescence de LED [Guan-Ting Chen et al., 2007].

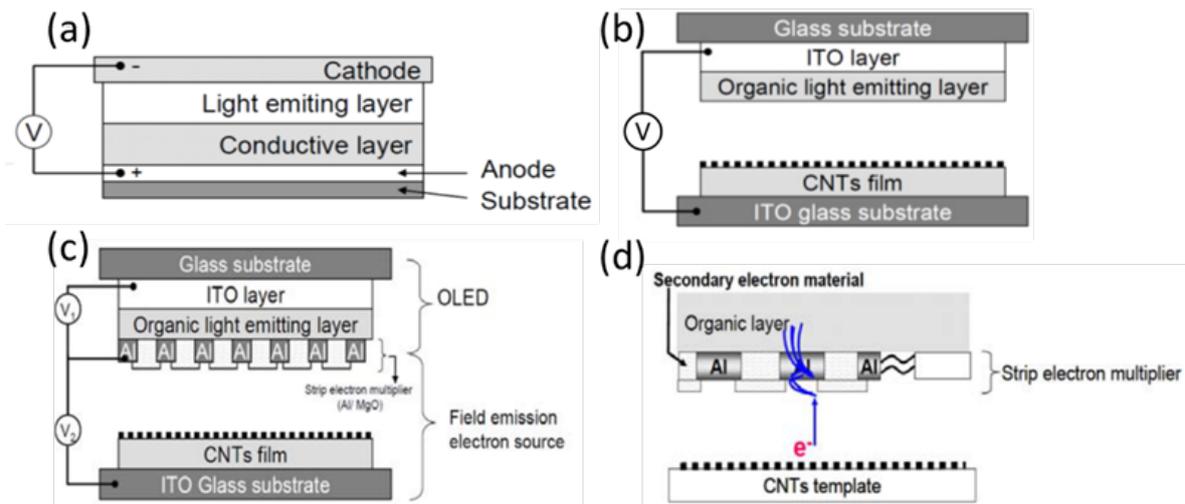


Figure 1.20 (a) structure OLED conventionnelle (b) FEOLED avec couche de CNTs (c) FEOLED avec couche d'amplification d'électrons et (d) mécanisme d'amplification.

De plus, l'utilisation d'une couche d'amplification avec des matériaux à électrons secondaires permet d'amplifier l'efficacité d'injection d'électrons dans la couche d'émission organique (cf. Fig. 1.20 (d)).

4) Tubes à rayons X

Les rayons X sont générés par le bombardement d'un faisceau d'électrons sur une anode métallique. La source d'électrons joue donc un rôle important dans le tube à rayon X. De la même manière que pour les tubes fluorescents, le remplacement de la cathode chaude par une cathode froide permet de diminuer la taille de la source [Choi et al., 2006]. De plus, l'efficacité énergétique est bien plus haute que pour la cathode chaude [Zhang et al., 2005 ; Cheng, Zhou, 2003 ; Yue et al., 2002]. Un autre problème technique de la cathode chaude est l'adsorption d'électrons à la surface intérieure de la paroi du tube : l'accumulation des électrons sur les parois peut conduire une décharge par arc électrique qui va casser le tube. Enfin l'utilisation d'une cathode froide permet une bonne orientation du faisceau d'électrons via le champ électrostatique pour une émission bien mieux collimatée vers l'anode [Yue et al., 2002].

D. Canons à émission de champ

1) Evaluation des sources d'électrons

Le faisceau d'électrons est la source de « lumière » dans le microscope électronique, sa figure de mérite sera donc similaire à l'évaluation des qualités d'un faisceau laser. La brillance et la monochromaticité (la dispersion en énergie de la source) sont les deux paramètres principaux. La brillance de la source est définie par la densité de courant $dI/\pi r^2$ par unité d'angle solide Ω (sr). Pour comparer les canons indépendamment de l'énergie des électrons (et donc de

la tension d'accélération), la brillance est divisée par la tension d'accélération V (V) [De Jonge et al., 2002] :

$$B_r = \frac{dI}{d\Omega V \pi r^2} \quad (1.22)$$

pour donner la brillance réduite B_r ($A \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1} \cdot V^{-1}$). C'est notamment la brillance qui nous renseigne sur la capacité de l'onde à interférer avec elle-même (cf. Tableau 1.1). Pour améliorer la brillance, il faut donc tenter d'augmenter le courant d'émission, tout en minimisant l'angle solide et l'aire d'émission dans la conception de l'émetteur. L'angle solide d'émission dépend de la géométrie de la pointe, car la direction de l'électron quand il est extrait de l'émetteur dépend fortement de la distribution du champ électrostatique local pour le canon à émission de champ (le design de l'anode est donc également d'importance). L'aire d'émission dépend de la configuration atomique locale à la surface. Les régions émissives et non-émissives doivent donc être distinctes d'une différence de potentiel significative. Ceci est par exemple réalisé artificiellement dans les canons S-FEG par l'utilisation d'une supresseuse qui coupe l'émission des zones périphériques. Le courant d'émission dépend lui très fortement des propriétés du matériau de l'émetteur.

Source d'électrons	TE		CFE
	Filament W	Pointe W	Pointe W
Brillance ($A/cm^2 \cdot sr \cdot kV$)	5×10^3	2×10^4	3×10^6
Nombre de franges observables	150	300	4000
Nombre de franges observés	100	300	3000
Dispersion en énergie (eV)	3	1.3	0.3

Tableau 1.1 Brillance et capacité interférométrique des émetteurs de tungstène pour divers modes d'émission [Tonomura, 1999].

La dispersion en énergie dépend fortement de la température (cf. équation 1.21). Le mode d'émission est donc très important en vue d'améliorer la sensibilité en énergie. Cette dispersion pour les divers modes d'émission est donnée dans le tableau 1.1. Étant donné que la CFE utilise la température la plus basse parmi les trois types de canons, le C-FEG est donc le plus adapté aux spectroscopies fines. Sur un STEM commercial à haute performance comme le JEOL ARM200F, la résolution en énergie peut descendre jusqu'à $0,26 eV$. Avec une telle sensibilité, l'existence d'hélium dans une nano-bulle d'euxénite a par exemple pu être identifiée [Seydoux-Guillaume et al., 2016].

2) Canon à émission de champ Schottky (S-FEG)

Aujourd'hui beaucoup de microscopes électroniques sont équipés de canons de type S-FEG. L'émetteur en pointe est chauffé à haute température en même temps qu'un champ

électrostatique externe est appliqué. Le champ électrostatique permet à la fois de baisser légèrement la hauteur de la barrière (par effet Schottky) et de la plier. Certains électrons peuvent passer au-dessus de la barrière de potentiel plus basse qu'avec une simple haute température (émission thermoïonique assistée par un champ électrique), et une autre partie des électrons peut passer la barrière de potentiel par courant tunnel (émission de champ assistée thermiquement) (cf. Fig. 1.21).

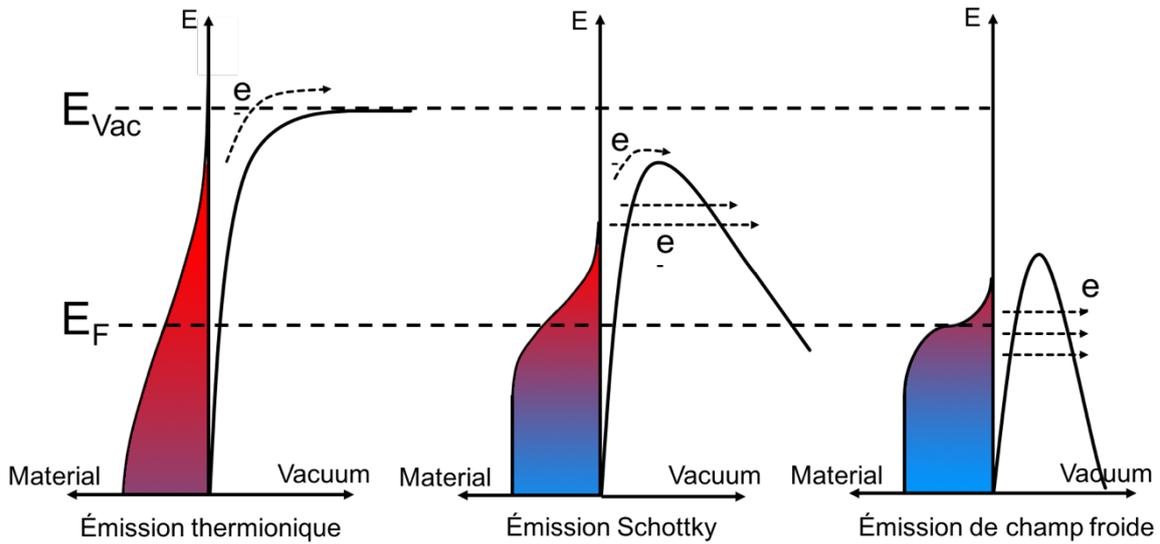


Figure 1.21 Diagramme schématique pour illustrer la différence entre les trois types d'émission dans un canon à électrons.

Un paramètre adimensionnel q est utilisé afin d'estimer le ratio des électrons thermoïoniques et les électrons tunnels [Orloff, 1997].

$$q = \frac{h(4\pi\epsilon_0 e)^{\frac{1}{4}} F^{\frac{3}{4}}}{2\pi^2 m_e^{1/2} kT} = 1,656 \times 10^{-4} \frac{F^{\frac{3}{4}}}{T} \quad (1.23)$$

h est la constante de Planck, ϵ_0 est la permittivité du vide, m_e est la masse de l'électron, k est la constante de Boltzmann, F est l'intensité du champ électrique local et T est la température de l'émetteur. Si $q=0,5$, alors 50% des électrons émis l'ont été par effet tunnel. Quand $q>0,5$, le régime devient une émission de Schottky « prolongée » (*extended Schottky*). A partir de ce point, le mélange des électrons thermoïoniques et des électrons tunnels permet d'obtenir un fort courant tout en conservant une brillance et une dispersion en énergie bien meilleure que l'émission thermoïonique (mais toujours moins bonne que la CFE).

Afin d'améliorer la performance de ses canons, FEI a développé le X-FEG qui est une amélioration du S-FEG avec une pointe de taille réduite, usinée par FIB permettant d'accroître le courant tunnel (en maximisant le champ local). L'intégration d'un monochromateur de type Wien dans le module du canon permet alors d'obtenir une dispersion en énergie de $0,1 \text{ eV}$ (en lieu et place des $0,7 \text{ eV}$ du S-FEG). La brillance atteint $7 \times 10^7 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ pour un courant d'émission de 50 nA . Néanmoins, ce courant d'émission diminue à 20 nA à cause du filtrage du monochromateur.

Récemment, Pieter Kruit et al. ont rapporté un autre type de canon nommé PHAST pour améliorer la performance des S-FEG [Cook et al., 2009]. L'utilisation d'un laser pour illuminer l'émetteur permet d'exciter les électrons à un niveau d'énergie plus élevée. De ce fait, l'électron peut être extrait de la matière par 3 voies : 1) extraction directe de la cathode parce qu'il a acquis assez d'énergie ; 2) en franchissant la barrière de potentiel en combinant l'énergie du photon et l'énergie thermique ; 3) en passant par effet tunnel quand le coefficient de transmission est assez haut. En optimisant la puissance du laser, l'intensité du champ électrostatique et la température, les auteurs indiquent que la brillance et la dispersion en énergie peuvent être extrêmement renforcées.

E. Emetteurs pour l'émission de champ

L'utilisation d'un C-FEG est donc nécessaire pour repousser les limites de résolution spatiale et de sensibilité spectrale. Avec le développement des nanomatériaux, il est désormais possible d'obtenir des pointes de taille nanométrique dans de très nombreux types de matériaux, chacun ayant des propriétés intrinsèques intéressantes pour l'émission d'électrons.

1) Pointe de tungstène monocristallin

Le tungstène (W) a toujours été un métal de choix pour l'émission électronique de par son travail de sortie peu élevé ($\sim 4,5$ eV). Mais ce travail de sortie est fortement dépendant de la direction cristallographique considérée et des études ont été effectuées en vue de minimiser celui-ci pour optimiser l'émission de champ [Kawano, 2008]. Le travail de sortie le plus faible a été trouvé expérimentalement sur les facettes (310). Mais une étude théorique de C. J. Fall, a démontré que la facette (111) pouvait présenter un travail de sortie 2 meV plus faible que la facette (310) [Fall et al., 2001]. Un tableau des différents travaux de sortie de chaque facette de tungstène est présenté dans le tableau 1.2.

Facette	$W_{\text{théorique}}^1$	$W_{\text{expérimental}}^2$	$W_{\text{expérimental}}^3$	$W_{\text{expérimental}}^4$
W(110)	5,26	5,25	5,23	5,25
W(100)	4,56	4,65	4,60	4,63
W(211)	4,72	4,76	4,72	
W(310)	4,46	4,25		
W(111)	4,44	4,47	4,53	4,47
W(321)	4,77			

Tableau 1.2 Travail de sortie de différentes facettes du tungstène en eV, ¹[Fall et al., 2001] ; ²[Yamamoto, Miyokawa, 1998] ; ³[Gardiner et al., 1981] ; ⁴[Strayer et al., 1973].

2) Pointe de tungstène couverte

La couverture de pointe de tungstène la plus largement utilisée est la Zirconie (ZrO) et ce type de pointe est principalement employé dans les canons de type S-FEG.

En marge des pointes en ZrO/W, diverses pointes recouvertes ont été développées pour l'émission de champ : polymère, ZnO et MgO sont les principaux matériaux envisagés pour la couverture, mais le tungstène reste le principal support car sa fabrication en forme de pointe est parfaitement maîtrisée. Grâce à la couche de couverture, le travail de sortie est significativement diminué et surtout ce type de pointes couvertes affiche également un courant d'émission très stable. Le problème critique pour ce type de pointe est l'élargissement significatif de l'aire d'émission à cause de la présence de la couche de couverture [Mousa, Al Share', 1999 ; Mousa, 2007 ; Mousa et al., 1999 ; Mussa et al., 2013 ; Forbes, 2001].

3) La pointe carbonée

Depuis les années 90 et les travaux d'Iijima [Iijima, 1991], les CNTs ont attiré beaucoup l'attention, et notamment, en ce qui nous concerne, pour l'émission de champ. La structure spécifique 1D de ces objets a rapidement amené à le considérer comme l'émetteur idéal. En effet les propriétés du CNT sont bien adaptées aux exigences de la CFE. La très haute mobilité des porteurs de charge leur permet de supporter une haute densité de courant [Dürkop et al., 2004]. Le travail de sortie autour de 5 eV autorise d'obtenir un fort courant d'émission [Gröning et al., 2000 ; De Jonge et al., 2002]. Actuellement, le faisceau le plus brillant obtenu à partir d'un CNT a été rapportée à $9 \cdot 10^{11}\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$. Une telle brillance est 20 000 fois plus grande qu'une pointe W(310) conventionnelle [Pascale-Hamri et al., 2014].

La performance mécanique est aussi un aspect très important pour les émetteurs puisqu'il leur faut supporter un champ électrostatique très important à l'apex. Les liaisons σ , étant bien orientées avec l'axe du nanotube, la résistance à la traction des CNT peut leur permettre de supporter des contraintes supérieures à 1000 GPa [Salvetat et al., 1999 ; Treacy et al., 1996], ce qui est beaucoup plus haut que le tungstène (autour de 1500 MPa). Une bonne résistance à la traction permet d'éviter la rupture d'émetteur à cause de la force électrostatique pendant l'émission de champs¹. En outre, grâce à la stabilité du réseau hexagonal, le CNT est capable de résister à la haute température induite par effet Joule lors de l'émission d'un courant par effet de champ [Purcell et al., 2002]. Enfin le grand rapport d'aspect (longueur/diamètre) permet d'obtenir un très haut facteur d'exaltation du champ [Andrianiazy et al., 2015 ; Wang et al., 2004]. Deux facteurs limitent cependant l'application des CNTs dans les canons à électrons des MET. La première est la taille des CNTs. Leur taille nanométrique les rend difficile à manipuler et à installer de manière reproductible. La deuxième est la vibration de tels objets. En effet il n'y a pas de base de soutien pour un CNT seul (cf. Fig. 1.22), la résistance à une vibration perpendiculaire à l'axe du nanotube n'est donc pas suffisante [Ribaya et al., 2008]. Le CNT étant attaché très sommairement à sa base sur la pointe (par collage ou uniquement par les forces de Van der Waals) il peut être éjecté de sa base durant l'émission [Purcell et al., 2006].

¹ Une rupture de pointe de tungstène pendant l'émission de champs est illustrée dans le Chapitre IV-4-C.

Récemment, un nouveau type de pointe de carbone a été proposée comme nouvelle source d'électrons dans un MET [Houdellier et al., 2012]. Grâce à sa structure en cône, ces deux problèmes sont résolus : une bonne résistance à la vibration perpendiculaire avec l'axe du cône et d'autre part une base micrométrique rendant la manipulation plus aisée. Ayant la structure atomique du MWNT de type concentrique sur toute leur longueur, les CCnTs offrent des faisceaux d'électrons de très haute brillance et surtout très stables et peu sujets aux vibrations mécaniques [Houdellier et al., 2015]. Ces propriétés seront discutées dans le chapitre suivant.

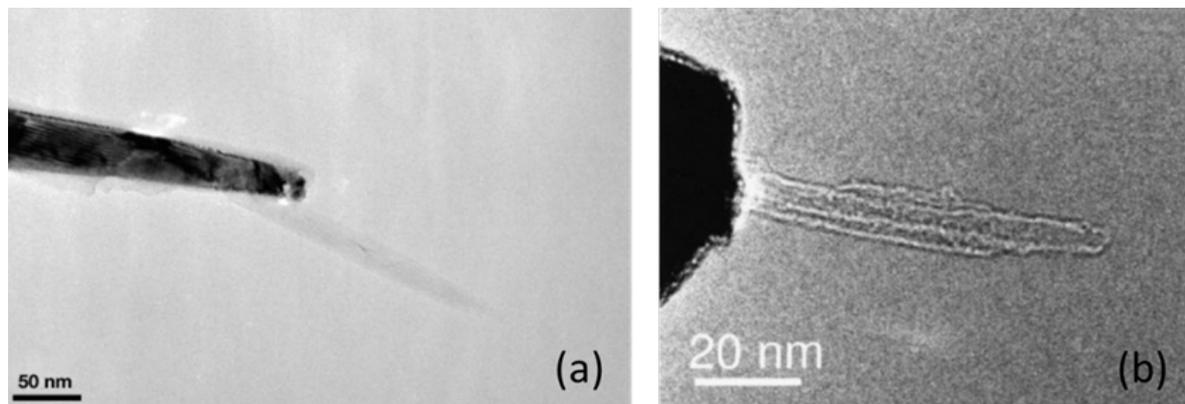


Figure 1.22 Nanotubes suspendus pour l'émission des électrons [De Jonge et al., 2002, 2004].

Une pointe usinée dans une fibre de carbone a également été obtenue par attaque électrochimique [Morán Meza et al., 2015]. La taille de cette pointe est légèrement plus petite que celle d'une pointe de tungstène standard, comme présenté dans la Figure 1.23. Cette pointe a montré de meilleures performances d'émission de champ que les pointes métalliques [Mousa et al., 2015]. Un autre émetteur carboné naturel est le diamant [Kang et al., 2004]. Comme vu dans la partie précédente, grâce à sa large bande interdite, la NEA permet d'obtenir de hautes performances d'émission électronique. Mais ce type d'émetteur est limité principalement par la taille d'apex qu'il est possible d'obtenir.

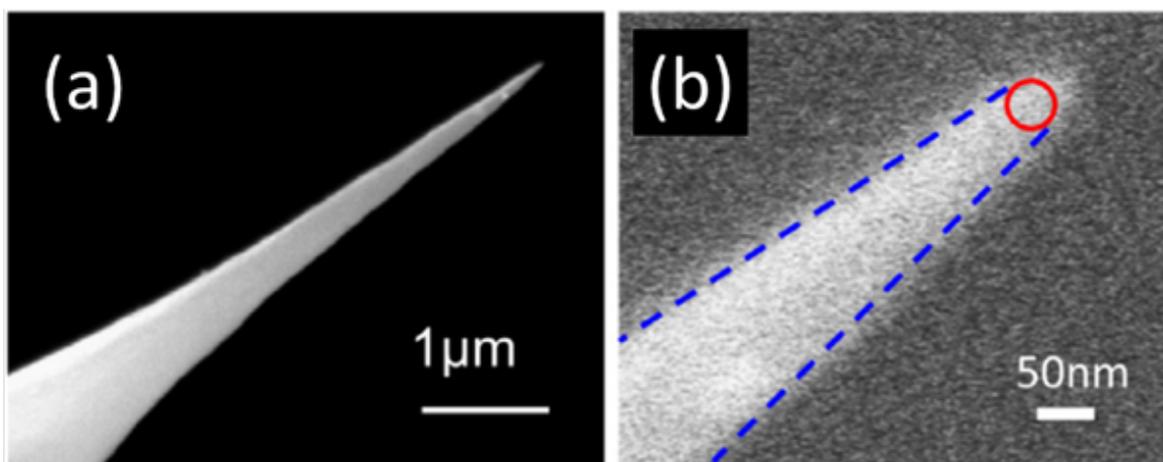


Figure 1.23 Pointe en fibre de carbone avec un rayon d'apex de 22,4 nm [Morán Meza et al., 2015].

4) Les émetteurs à base de borures

L'émetteur à base d'un borure le plus connu est le LaB_6 . Grâce à son travail de sortie très faible ($2,66 \text{ eV}$) et son haut point de fusion (2480 K), il est majoritairement utilisé dans les canons à émission thermoïonique [Yamauchi et al., 1976].

Il est difficile de diminuer la taille de l'apex de LaB_6 pour l'utiliser comme émetteur à émission de champ, mais dans une étude récente, une CFE a été effectuée à partir d'une pointe créée par un nanofil de LaB_6 [Zhang et al., 2016]. Après un traitement d'évaporation via un champ électrostatique, une extrémité demi-sphérique est formée à l'apex du nanofil (cf. Fig. 1.24 (a)). Le champ électrostatique permet, de plus, de former une couche d'atomes de Lanthane à la surface de la pointe. Dans la Figure 1.24 (c), obtenue par FEM, cette couche supérieure consiste en 16 atomes de lanthane sous une forme carrée. L'aire d'émission est ainsi mesurée à seulement $0,12 \text{ nm}^2$.

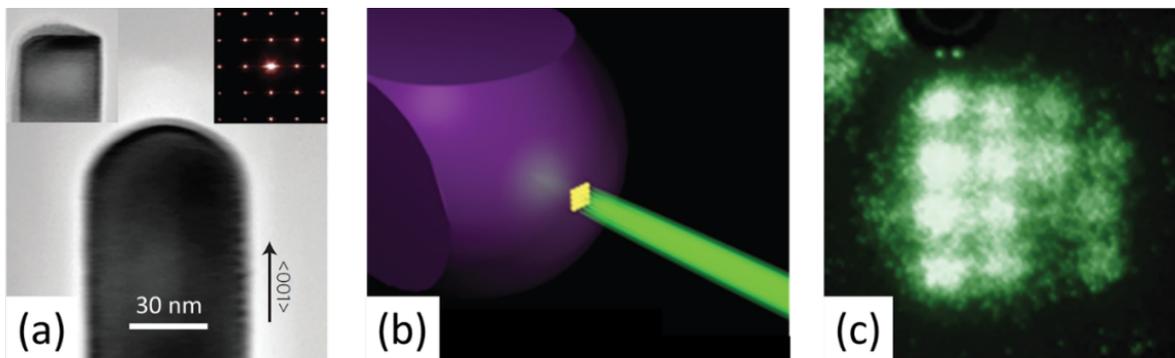


Figure 1.24 (a) Une image MET de l'émetteur de LaB_6 avec une extrémité demi-sphérique, l'insert à gauche est le nanofil avant sa mise en forme en émetteur, l'insert de droite est la diffraction du nanofil de LaB_6 . (b) Une image schématique de l'émission de champ par la pointe. (c) Le motif de l'aire d'émission observé par FEM [Zhang et al., 2016].

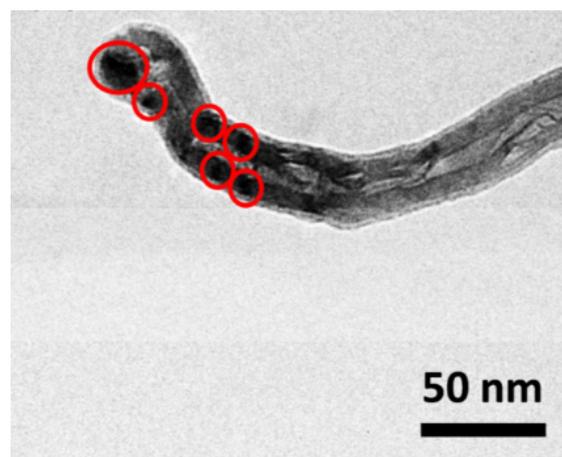


Figure 1.25 Nanotube de carbone recouvert avec du LaB_6 polycristallin (cercles rouges) [Patra et al., 2014].

En outre, R. Patra et al. ont étudié des CNTs recouverts par du LaB₆ polycristallin (cf. Fig. 1.25) [Patra et al., 2014]. Grâce au LaB₆, le travail de sortie des CNTs est ainsi diminué de ~ 5 eV à $\sim 4,1$ eV. Ces CNTs couverts démontrent une augmentation significative du courant d'émission tout en renforçant sa stabilité.

5) Conclusions

Les performances des différents types d'émetteurs présentés dans cette partie sont comparées dans le tableau 1.3.

Emitter	W (310)	Single atom W(111) tip ¹	LaB ₆ nanowire (100) ²	CCnT ³	Suspended CNT ⁴
Apex radius (nm)	<100	0,1	~ 40	<5	$\sim 2,1$
Emission area (nm ²)	<31400	0,03	0,12	<78,5	<14
Work function (eV)	4,25	4,47	2,66	5,1	5,1
Working vacuum (Pa)	<10 ⁻⁸	<10 ⁻⁸	<10 ⁻⁷	<10 ⁻⁹	<2x10 ⁻⁸
Reduced brightness (A/m ² ·sr·V)	$\sim 4 \times 10^7$	1x10 ¹¹ (at 10 nA)	2,7x10 ¹¹ (at 21 nA)	1,6x10 ⁹ (at 30000 nA)	3x10 ⁹ (at 1100 nA)

Tableau 1.3 Comparaison entre les différents émetteurs ¹ [Oshima et al., 2005] ; ² [Zhang et al., 2016] ; ³ [Houdellier et al., 2012] ; ⁴ [De Jonge et al., 2002].

Parmi ces émetteurs, malgré la haute brillance de la pointe de W (111) et de LaB₆, il est nécessaire dans une configuration canon d'avoir un courant d'émission de l'ordre du microampère pour atteindre le nA dans la sonde. La pointe CCnT fait donc montre de propriétés excellentes même avec un grand courant d'émission. Les détails autour de cette pointe seront présentés dans le Chapitre II.

4. Dispositif expérimental

Ces travaux ont pour but l'optimisation des canons de la MET. En vue d'approcher la situation réelle du canon du MET, l'estimation de la performance de nos émetteurs sera effectuée dans un dispositif avec une anode trouée pour laisser passer un courant de sonde qui sera le principal objet d'étude. Nous n'avons pas pu pousser aussi loin que prévu nos études sur les propriétés émissives des CCnT, notamment à cause de nombreux problèmes expérimentaux que je vais présenter ici.

A. Aperçu du banc d'émission

Notre banc de test est présenté de manière générale dans la Figure 1.25. Il consiste en une enceinte multi-bridés permettant d'accueillir : le canon, un système d'ultra vide (pompage et mesure), et des détecteurs spécifiques à notre configuration canon. Une électronique dédiée a été spécialement dessinée pour cette expérience.

Nos spécifications impliquent d'obtenir un vide inférieur à 10^{-7} Pa. Le système électronique doit nous permettre d'observer les différents types d'émission électronique et donc contenir à la fois une source de courant (chauffage), une haute tension jusqu'à 10 kV par pas de 10 V et la détection de courant de l'ordre du microampère sur l'anode. En vue d'observer les modes et surfaces d'émission du faisceau d'électrons représentatifs de la structure de la source, une MCP est installée en face du canon à une distance suffisante et réglable pour obtenir un grandissement suffisant (Point Projection Microscopy – PPM). Un porte objet, équipé d'une cage de Faraday est également prévu pour pouvoir observer les capacités interférométriques de la source en insérant sur le trajet des électrons un bord épais. Ce porte-objet est manipulable dans les 3 directions de l'espace.

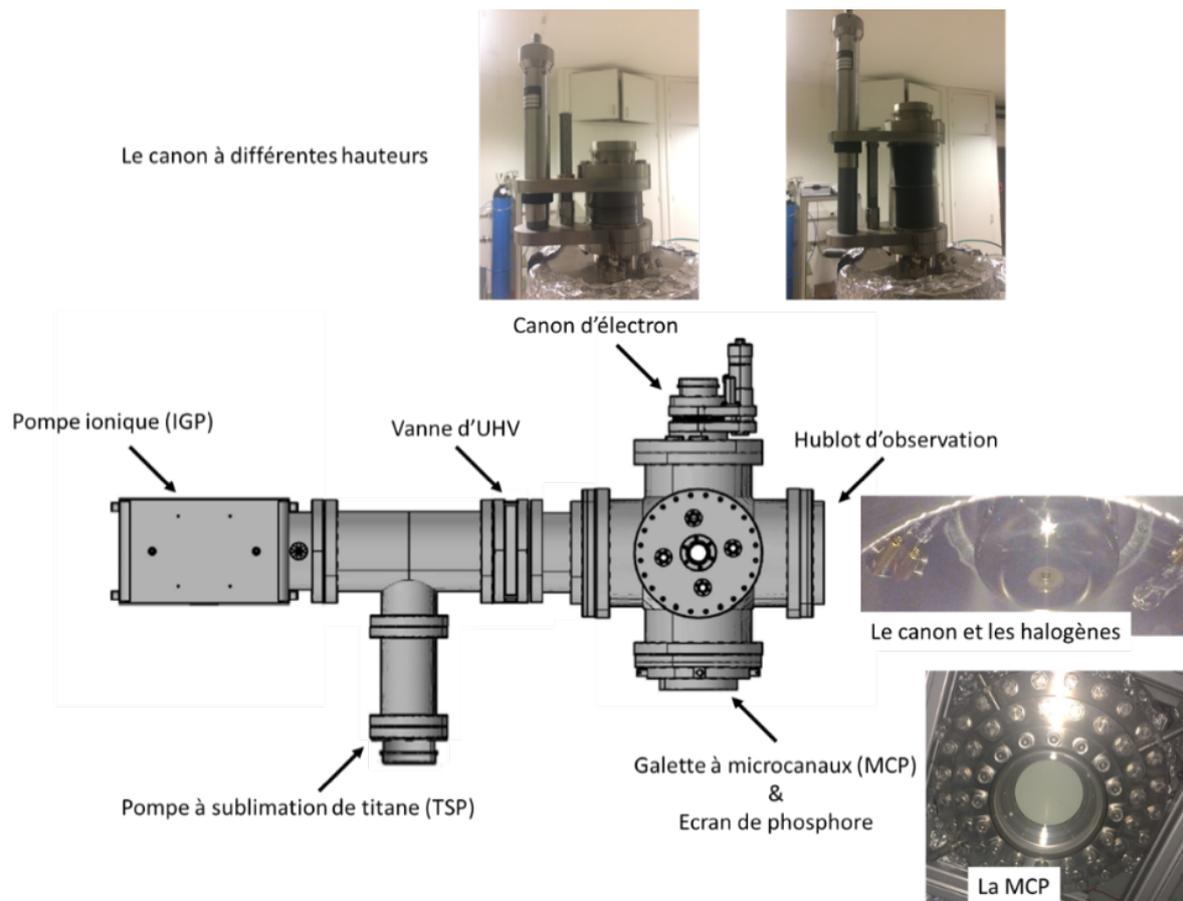


Figure 1.26 Banc d'émission "LASCAR" qui a été dessiné au CEMES

B. Canon et électronique

Afin de caractériser la performance de la cathode froide dans une situation d'utilisation réelle, nous avons utilisé le canon d'un ancien MET (EM400 de Philips). Ce canon consiste en 4 anodes comme indiqué dans la Figure 1.26. La cathode est soutenue sur un disque céramique de modèle standard Philips. Quand la haute tension est appliquée sur la 1^{ère} anode, les électrons sont extraits de la cathode. Les électrons passent alors par le trou de cette anode extractrice puis sont poussés par la 2^{ème} anode (potentiel de la cathode) vers la 3^{ème} anode (HT) puis extraits du canon (4^{ème} anode à la masse).

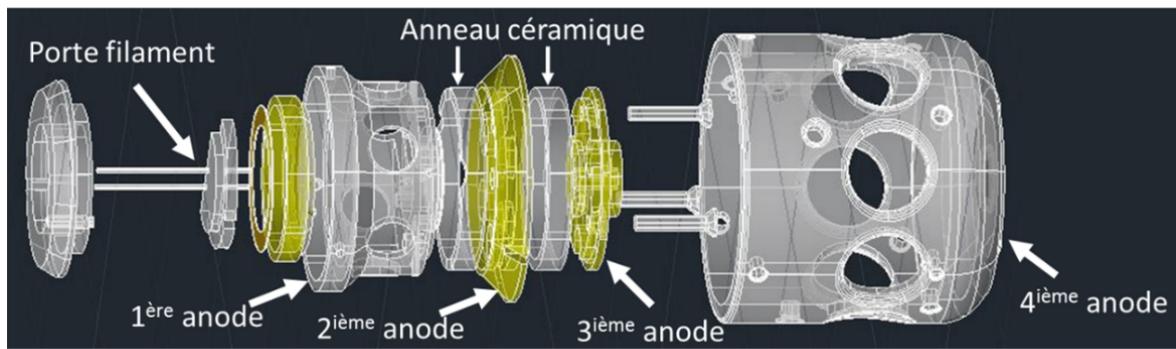


Figure 1.27 Les composants du canon à électrons EM400 de Philips.

Les configurations électroniques des trois modes d'émission peuvent être réalisées comme indiqué dans la Figure 1.27. Si notre étude porte principalement sur la CFE, le mode thermoïonique ou Schottky nous permettra tout d'abord de nettoyer la pointe par une opération thermique (Flash) qui sera discutée en profondeur dans le Chapitre IV. Pendant toute opération un micro-ampèremètre est utilisé pour détecter le courant d'émission (thermoïonique ou effet de champ) et la mesure doit pouvoir être synchronisée et intégrative avec la source de courant (pour le Flash par pulse de courant). Cette mesure de courant est indispensable pour estimer la température obtenue lors des opérations de nettoyage.

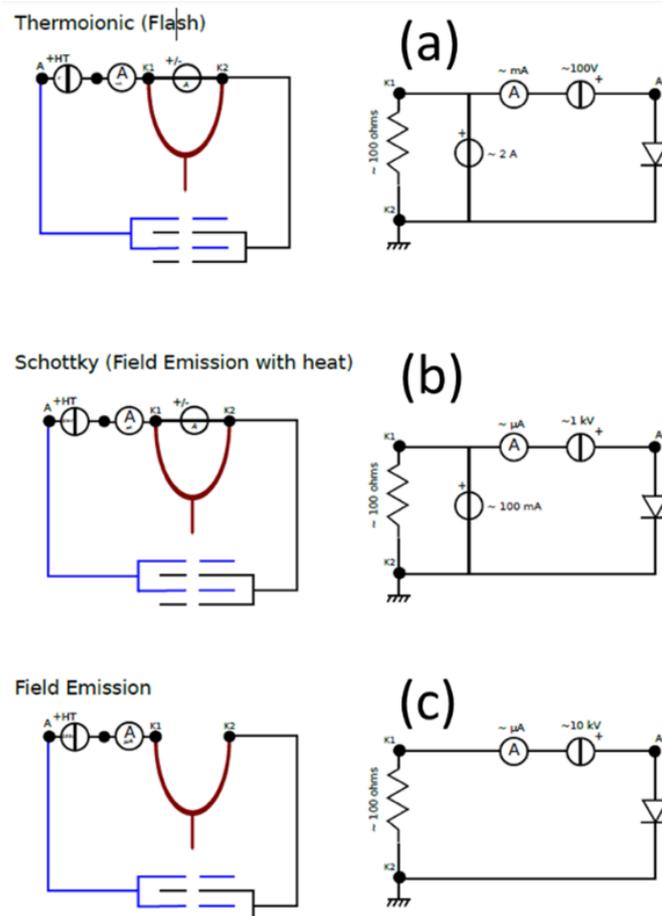


Figure 1.28 Trois configurations électroniques différentes pour le canon.

Malgré la phase de conception importante réalisée préalablement à mon arrivée, de nombreux problèmes techniques se sont révélés pendant nos études expérimentales. L'un des plus importants est l'impact de la décharge par arc électrique sur l'électronique.

Si une telle décharge est destructive pour la cathode froide (cf. Fig. 1.29) elle s'est avérée également destructive pour l'électronique du système. En effet quand le courant d'émission est élevé, une décharge par arc électrique peut surgir entre la cathode et l'anode (par exemple, quand le courant d'émission est $\sim 40 \mu A$ et la distance entre la cathode et l'anode est à 7 mm , pour un vide $\sim 10^{-6} \text{ Pa}$). Outre l'impact désagréable pour l'expérience (la pointe est à refaire) il s'est avéré qu'une telle décharge faisait griller totalement notre micro-ampèremètre (qui nécessitait alors un renvoi à l'usine pour recalibration).

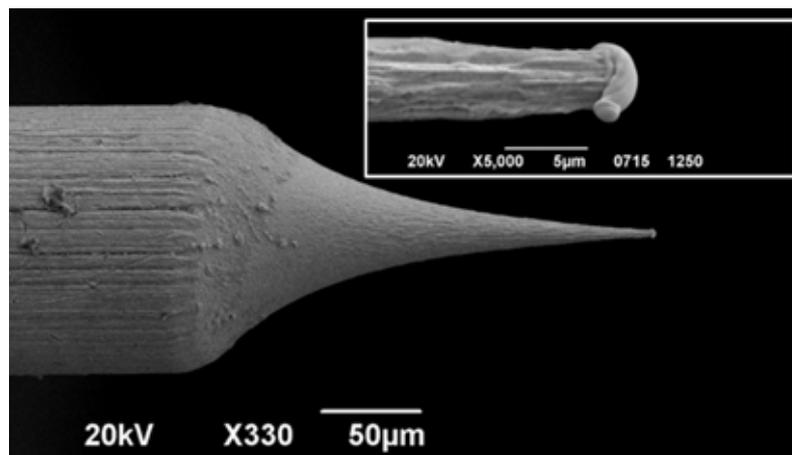


Figure 1.29 Pointe endommagée par la décharge par arc électrique.

Afin de minimiser les dommages lors d'une telle décharge, l'ampèremètre a été très vite remplacé par un amplificateur transimpédance (convertisseur courant-tension) pour ne griller « qu'un » amplificateur opérationnel à chaque décharge. Une protection contre la surintensité a également été développée. Mais à la suite d'une nouvelle décharge, le transimpédance a une nouvelle fois été endommagé malgré l'utilisation de la protection contre la surintensité. Nous avons donc finalement attribué ce dommage à une surtension instantanée plutôt qu'à une surintensité. Un éclateur à gaz a donc été installé dans le circuit du transimpédance (en plus de la protection en surintensité) pour le protéger : les deux électrodes de l'éclateur sont isolées par de l'air. En présence d'une surtension aux bornes de l'éclateur, le gaz est ionisé et l'éclateur devient conducteur. Le courant de surcharge passe donc par l'éclateur plutôt que dans le circuit.

C. Système de vide

Le niveau de vide est important pour la CFE. A température ambiante, l'adsorption de molécules ionisées des gaz résiduels à la surface de la cathode peut inhiber l'émission d'électron (cf. Chapitre IV). Le niveau du vide exigé est la gamme d'ultravide (UHV, $< 10^{-7} \text{ Pa}$). A ce niveau de vide, le libre parcours moyen des molécules du gaz peut être supérieur à 1 km et le temps de formation d'une monocouche est supérieur à 1 h . La propreté de la cathode froide est ainsi préservée et la stabilité du courant renforcée.

Nous utilisons une pompe à palette (Alcatel 2008A de Franklin Electric) avec système anti-remontée d'huile couplée à une pompe Turbomoléculaire (STP301 d'Edwards) pour le pompage secondaire (mesuré par une jauge de Pirani PKR 251 de Pfeiffer). Une pompe ionique (Titan 300T de Gamma Vacuum) est ensuite couplée à un sublimateur de Titane Varian pour atteindre l'UHV (mesuré par une jauge Bayard Alpert UHV-24 d'Agilent Technologies). Le « baking » du banc d'émission est effectuée avec les rubans chauffants couplés à un contrôleur de température ($140\text{ }^{\circ}\text{C}$) en vue de désorber les surfaces de l'enceinte et deux lampes halogène de 50 W sont installées sous vide, à côté du canon afin de pouvoir dégazer au mieux l'anode extractrice directement responsable des décharges par arc électrique (cf. Fig. 1.26).

D. Détection du faisceau d'électrons

Dans la conception de notre banc, la cage de Faraday et la MCP sont utilisées pour analyser le faisceau d'électrons. La cage de Faraday (FC-70C de Kimball physics) permet de déterminer précisément le courant qui passe par l'ouverture de 2 mm en diamètre (cf. Fig. 1.30 (a)). Une fois connue l'intensité du courant de sonde, il sera possible de calculer la brillance selon la configuration géométrique (avec une mesure supplémentaire de confirmation donnée par la face d'entrée de la MCP).

La MCP (F2226-P14 de Hamamatsu) est opérée à haute tension (T2DP 060 d'Iseg) afin d'observer le faisceau d'électrons. Un écran au phosphore est disposé après les deux galettes de microcanaux (cf. Fig. 1.30 (b)). Le courant émis par le canon est faible (dans la gamme du picoampère) qui plus est de faible énergie (tension d'extraction de quelques centaines à quelques milliers de volts). Les microcanaux permettent d'amplifier le signal en créant une avalanche d'électrons tout en leur donnant une plus haute énergie (cf. Fig. 1.30 (b)) détectables sur l'écran par phosphorescence.

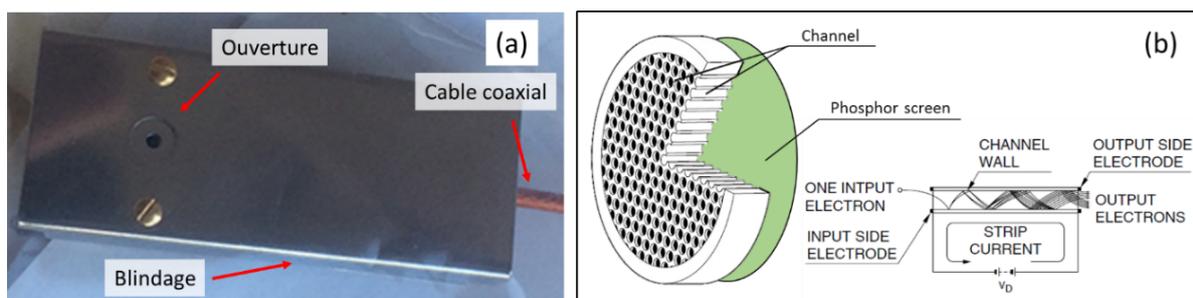


Figure 1.30 Cage de Faraday (a) et structure de la MCP (b) [Hamamatsu Photonics, 2016].

Il me semble important ici de souligner l'influence de champ magnétique terrestre sur le faisceau. Au début de notre étude, l'intensité observée sur l'écran au phosphore était très faible même avec une haute-tension maximale sur la MCP. C'est uniquement à la suite d'une série de vérifications, que nous avons finalement confirmé l'influence de champ magnétique terrestre qui résulte en une déviation du faisceau d'électron non négligeable pour notre configuration. Selon la formule [Chapman, 1984]:

$$\beta = \frac{e\lambda}{h} \int B dz \quad (1.24)$$

avec β l'angle de déflexion de Lorentz, e la charge élémentaire, h la constante de Planck, λ la longueur d'onde d'électron et B l'intensité du champ magnétique (T). Avec une tension d'accélération de $500 V$ et une distance entre la MCP et le canon de $30 cm$, le champ magnétique terrestre de $50 \mu T$ (perpendiculairement au trajet des électrons) induit un angle de déflexion total de $0,2 rad$, soit une déviation de $6 cm$ par rapport au centre de la MCP. Une telle déviation est considérable pour notre MCP de $7 cm$ de diamètre. C'est en appliquant un champ magnétique avec un aimant permanent que nous avons pu enfin « voir » le faisceau d'électron sur la MCP (cf. Fig. 1.31). Nous sommes donc actuellement en train de créer des bobinages pour compenser ce champ magnétique par déflexion électromagnétique.



Figure 1.31 Faisceau d'électron apparaissant sur la MCP en réponse au champ magnétique d'un aimant permanent. Ce faisceau est déformé par le champ de fuite non homogène de l'aimant.

5. Conclusion

Ce chapitre était dédié à la mise en place du contexte de notre étude autour du canon d'un microscope électronique en transmission. Selon la théorie d'imagerie MET (cohérente et incohérente), la qualité de la source d'électrons, i.e. la brillance et la dispersion en énergie, est d'une importance primordiale pour atteindre de meilleures résolution et sensibilité. L'amélioration des sources est donc un enjeu majeur, et encore plus spécifiquement pour la HRTEM à basse tension, l'holographie et l'EELS, principales techniques qui sont utilisées dans cette thèse.

Les canons basés sur l'émission de champ ont peu à peu pris une place très importante dans le marché de la MET grâce à leurs meilleures performances. Le mécanisme d'émission de champ a été établi dès les années 1920 par les études de R. H. Fowler, L. W. Nordheim et W. H. Schottky. Cependant, certaines zones d'ombre demeurent et il est aujourd'hui nécessaire de pouvoir appréhender certains détails comme l'aire d'émission ou le facteur d'exaltation du champ qui ne sont pas modélisés parfaitement à ce jour. Ces grandeurs ne peuvent être déterminées que par des études expérimentales. C'est à cause de cette limitation théorique mais aussi à cause de limites techniques que les canons de type S-FEG se sont beaucoup développés

durant les 20 dernières années. Le développement des techniques de l'ultra-vide permet désormais d'utiliser les C-FEG dans les MET « grand public ».

Nous avons développé un banc pour étudier et déterminer la performance de C-FEG en pouvant facilement modifier la cathode. Ce banc est équipé d'un système électronique dédié et fonctionne sous UHV ($< 10^{-7} Pa$). Nous espérons atteindre un niveau de vide $< 10^{-9} Pa$ dans un futur proche. Divers écueils ont dû être surmontés pour que ce banc soit définitivement opérationnel et il ne le sera complètement qu'à la fin des travaux présentés ici. Nos résultats ne pourront donc profiter de toutes les options présentées dans ce chapitre.

Nos développements autour du C-FEG ont été brièvement introduits à la lumière des derniers émetteurs prometteurs comme les nanofil de LaB_6 ou les CNTs. L'émetteur que nous allons présenter dans le chapitre suivant le CCnT est considéré comme un émetteur idéal pour la CFE grâce à son haut point de dégradation, sa haute résistance mécanique, sa surface inerte et son rayon d'apex très réduit. Le chapitre suivant traitera donc des propriétés structurales de ces CCnT ainsi que des méthodes envisagées pour leur dopage afin de renforcer encore un peu plus leur performance pour l'émission de champ.



Chapitre II - Nanostructures à base de Carbone :

Aperçu bibliographique sur le dopage et les propriétés d'émission de champ

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter brièvement les nanostructures de carbone (0D-3D) les plus significatives en décrivant quelques-uns des travaux les plus représentatifs par rapport à leurs caractéristiques/propriétés pour l'émission de champ. Ensuite, nous allons nous focaliser sur les nano-cônes de carbone, objets au cœur de cette thèse, qui ont un grand avenir dans le domaine de l'émission de champ. Nous présenterons leur synthèse et leurs caractéristiques structurales. Enfin, nous verrons les possibilités qu'offre le dopage avec l'incorporation d'atomes dans les structures graphéniques, principalement 1D (nanotubes), mais aussi 2D (graphène), pour moduler les propriétés électroniques de ces nanomatériaux. A la fin du chapitre, nous décrirons succinctement les différentes voies pour doper ces nanostructures.

2. Brève introduction aux nanostructures de carbone

La pléthore de formes allotropiques du carbone, offrant des propriétés chimiques et surtout physiques uniques et très diversifiées, permet d'expliquer l'importance de ces matériaux. En effet, le carbone est la base d'un des matériaux les plus durs (le diamant), l'un des plus résistants (les fibres de carbone), l'un des lubrifiants les plus communs (le graphite), un très bon absorbeur de gaz (charbon actif) ou quasi imperméable (le graphène), l'un des meilleurs isolants électriques solides (à nouveau le diamant) ou encore le matériau de plus forte conductivité électrique et thermique connue (à nouveau le graphène). De plus, le carbone joue un rôle considérable dans les recherches sur les nanomatériaux. Ces nanostructures peuvent être classées en fonction de leur dimensionnalité allant de 0 à 3D. Ci-dessous, nous allons décrire très brièvement les nanostructures les plus représentatives et parmi celles-ci, nous présenterons succinctement leurs propriétés d'émission de champ.

Nanostructures de carbone 0D : le fullerène est une molécule de 60 atomes de carbone de structure sphérique découverte au milieu des années 80 [Kroto et al., 1985]. C'est un possible candidat pour l'émission de champ froide [Tumareva et al., 2002]. En effet, le travail de sortie d'une pointe de tungstène couverte par un fullerène activé par le potassium, en formant des endofullerènes ($K@C_{60}$) et/ou des exofullerènes ($C_{60}@K$), est réduit de $4,5 eV$ à $1,5 - 2,0 eV$. De plus, cette couche de fullerènes peut réduire l'effet du bombardement ionique du gaz à la surface de la cathode, car elle joue un rôle de modérateur lors des chocs [Tumareva, Sominskii, 2013]. La présence de fullerènes dans les nanotubes de carbone ($C_{60}@CNT$ ou peapods) peut également diminuer la tension seuil pour l'émission de champ [Lyashenko et al., 2005].

Les C-QDs sont une autre nanostructure de carbone 0D. Par rapport aux métaux lourds (CdSe, ZnS, GaAs etc.), les C-QDs sont plus adéquates pour la thérapie géniques car leur toxicité est plus faible et elles offrent une meilleure capacité de transfection de l'ADN ainsi qu'une luminescence plus stable [Pierrat et al., 2015]. Le confinement tridimensionnel excitonique dans ces nano-objets est à l'origine de leurs hautes performances photoluminescentes, qui ont, entre autres, des applications dans l'imagerie biologique et la fabrication d'écrans [Frecker et al., 2016 ; Su et al., 2015 ; Liu et al., 2015].

Nanostructures de carbone 1D : Les CNFs et les CNTs sont les deux nanostructures unidimensionnelles de carbone les plus répandues, mais il faut noter qu'une activité émergente et significative s'intéresse actuellement aux chaînes de carbone [La Torre et al., 2015 ; Banhart, 2015 ; Shi et al., 2016 ; Senga et al., 2014]. Les CNFs ont une faible densité et présentent de très bonnes performances mécaniques, elles sont donc de plus en plus utilisées dans la fabrication de produits du quotidien. Les applications des CNTs se trouvent dans la fabrication de processeurs [Wong, 2002], le stockage d'énergie [Wen et al., 2016 ; Choi et al., 2015 ; Portet et al., 2005 ; Barchasz et al., 2012] et le renforcement de matériaux composites [Wu et al., 2016 ; Peigney et al., 2000].

La structure de bandes de ces nano-objets est sensible à la structure atomique du nanotube et la bande interdite peut varier de 0 à $2 eV$ [Kataura et al., 1999 ; Loiseau et al., 2006]. Les CNT semi-conducteurs sont considérés comme les meilleurs candidats pour les futurs FET ce qui renforcera les performances des microprocesseurs [Wong, 2002]. Le CNT est aussi considéré comme un bon émetteur pour l'émission de champ froide. Les liaisons σ entre les atomes de carbone, très fortes, font que la température de dégradation du CNT est supérieure à 1500 °C sous vide [Huang et al., 2003] et que la résistance à la traction dans la direction de l'axe atteint $1000 GPa$ [Salvetat et al., 1999 ; Treacy et al., 1996]. Le CNT satisfait donc les pré-requis d'un canon à émission de champ froide. Par ailleurs, par rapport au graphène (que nous verrons brièvement par la suite), les électrons des orbitales π sont confinés et orientés dans la direction de l'axe du nanotube [Venema et al., 1999]. De plus, les CNTs présentent un comportement de transport balistique avec une haute mobilité des porteurs de charge. De telles propriétés électroniques amplifient les performances des CNTs en tant qu'émetteurs de champ froid [Sridhar et al., 2014 ; Choi et al., 2006 ; Zhang et al., 2005 ; Huang et al., 2003 ; Nakahara et al., 2009 ; Li et al., 2015]. Par ailleurs, d'après les études théoriques sur l'émission de champ [Podenok et al., 2006 ; Wang et al., 2004], cette structure unidimensionnelle possède un des plus grands rapports d'aspect (longueur sur rayon, l/r). De ce fait, le facteur d'exaltation de

champ est élevé, renforçant le champ électrostatique externe à l'extrémité du nanotube et facilitant l'extraction des électrons.

Une autre nanostructure 1D qui présente de très bonnes performances pour l'émission de champ est le nano-cône de carbone [Houdellier et al., 2012]. Dans la section 2.2, nous présenterons plus en détail ces nano-objets constitués de nanotubes coaxiaux [Allouche et al., 2003 ; Jacobsen, Monthieux, 1997]. D'autres types de nano-cônes constitués de graphène/graphite curvé [Ge, Sattler, 1994 ; Karousis et al., 2016] seront également abordés.

Nanostructures de carbone 2D : Andre Geim et Konstantin Novoselov ont obtenu le prix Nobel de Physique en 2010 pour avoir su isoler, identifier et caractériser le graphène. Les études théoriques et expérimentales sur l'observation du cône de Dirac ont montré la présence de la bande interdite à 0 eV dans ce type de matériel bidimensionnel formé d'une couche unique d'atomes de carbone [Castro Neto et al., 2009 ; Nai et al., 2016]. Cette bande interdite de gap nul permet de moduler aisément la structure des bandes, ce qui fait du graphène un matériau très prometteur dans différents domaines. Par ailleurs, il faut mentionner que les possibilités de dopage de ce matériau offrent la possibilité d'élargir ses applications comme le photovoltaïque avec l'utilisation de graphène dopé n [Johannsen et al., 2015], ou pour la catalyse avec également du graphène dopé à l'azote [Liu et al., 2014].

Nanostructures de carbone 3D : Comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre I-3-C-1), le diamant microcristallin est considéré comme un très bon émetteur électronique. Le diamant est un matériau inerte. Cela est dû à l'hybridation sp^3 des atomes qui procure une grande stabilité lors de l'émission du courant. Par ailleurs, grâce à sa grande bande interdite, son affinité électronique est faible [Tsai, Tsai, 2015]. De ce fait, le seuil du champ électrostatique diminue considérablement pour ce qui est l'émission de champ froide. De plus, un traitement sous hydrogène permet de diminuer encore plus l'affinité électronique pour augmenter ses performances émettrices [Kono et al., 2007].

3. Les nano-cônes de carbone

Le but ultime de ces travaux de recherche est d'améliorer les performances de la source d'électrons dans un TEM. Dans le premier chapitre, les caractéristiques/performances et la faisabilité de plusieurs types d'émetteurs ont été comparées. Parmi ces émetteurs, les CCnTs s'adaptent très bien aux requis d'une cathode froide. Dans cette section, nous allons détailler la synthèse, la fabrication/manipulation et les études de caractérisation, en incluant la caractérisation par FIM des CCnTs développés au CEMES.

A. Synthèse des nano-cônes

La formation d'un nano-cône de carbone consiste en deux étapes d'un successives traitement de CVD. Ces étapes sont illustrées dans la Figure 2.1, tandis que la formation du nano-cône proprement dite est détaillée dans la Figure 2.2. La suspension de particules de Fe est pulvérisée sur un substrat de Grafoil. Une fois le substrat sec, il est transféré dans un four tubulaire et chauffé sous atmosphère d'argon jusqu'à $800\text{ }^\circ\text{C}$ à une vitesse de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Dès

que la température arrive à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'argon est remplacé par un mélange des gaz $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ avec un rapport en volume du $1/9$. Dans cette première étape, des MWNTs se forment à partir de la décomposition du CH_4 grâce à l'action catalytique du fer. La température continue d'augmenter pendant la croissance des CNTs. Dès que la température atteint $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, le flux de ce mélange gazeux est remplacé par l'argon.

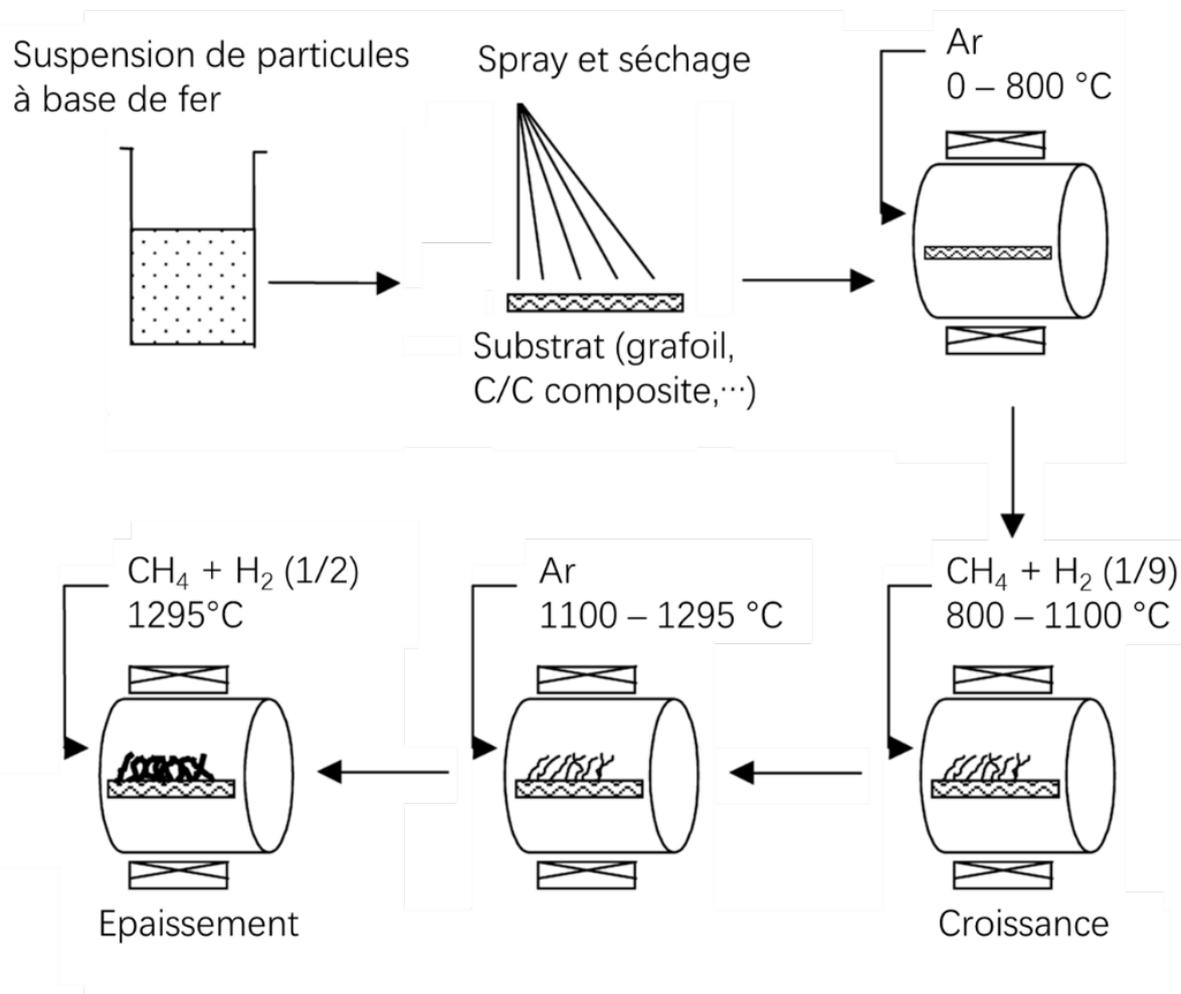


Figure 2.1 Illustration schématique du processus de la synthèse de nano-cône de carbone [Allouche et al., 2003].

Dans une deuxième étape (formation du nano-cônes) le flux de gaz est à nouveau remplacé par un mélange des gaz $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ mais cette fois avec un rapport en volume $1/2$, à une température de $1295\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le temps de croissance des cônes est alors de l'ordre d' 1 h . Dans cette étape, les conditions particulières locales favorisent la formation conjointe d'espèces radicalaires et d'HAPs. Les HAPs forment des gouttes qui vont mouiller le CNT de façon relativement périodique sous forme de double ménisque grâce d'une part à leurs tailles, supposées grandes par rapport au diamètre du CNT, et d'autre part à un phénomène relatif à la physique du mouillage appelé instabilité de Plateau-Rayleigh. Les contraintes capillaires forcent les molécules de HAP à s'aligner parallèlement à la surface du CNT, puis la température provoque la polycondensation puis la carbonisation de ces HAP sous forme de tubes graphéniques concentriques, d'autant plus courts qu'ils sont externes afin de respecter la forme initiale en fuseau du double ménisque, formant un double cône (Figure 2.2b). La partie la plus

large du double cône ne permet plus le même phénomène de mouillage, et les HAPs se déposent à cet endroit de façon plus aléatoire et désordonnée, formant une large partie graphénique à surface rugueuse. La croissance des cônes se poursuit en parallèle en particulier grâce aux espèces radicalaires, les bords de graphènes accessibles étant autant de sites actifs pour leur adsorption. La croissance conjointe des parties rugueuses et coniques finit par générer des morphologies complexes dont la texture interne est schématisée sur les figures 2.2d et 2.2e, pendant que le MWNT central reste identique à ce qu'il était.

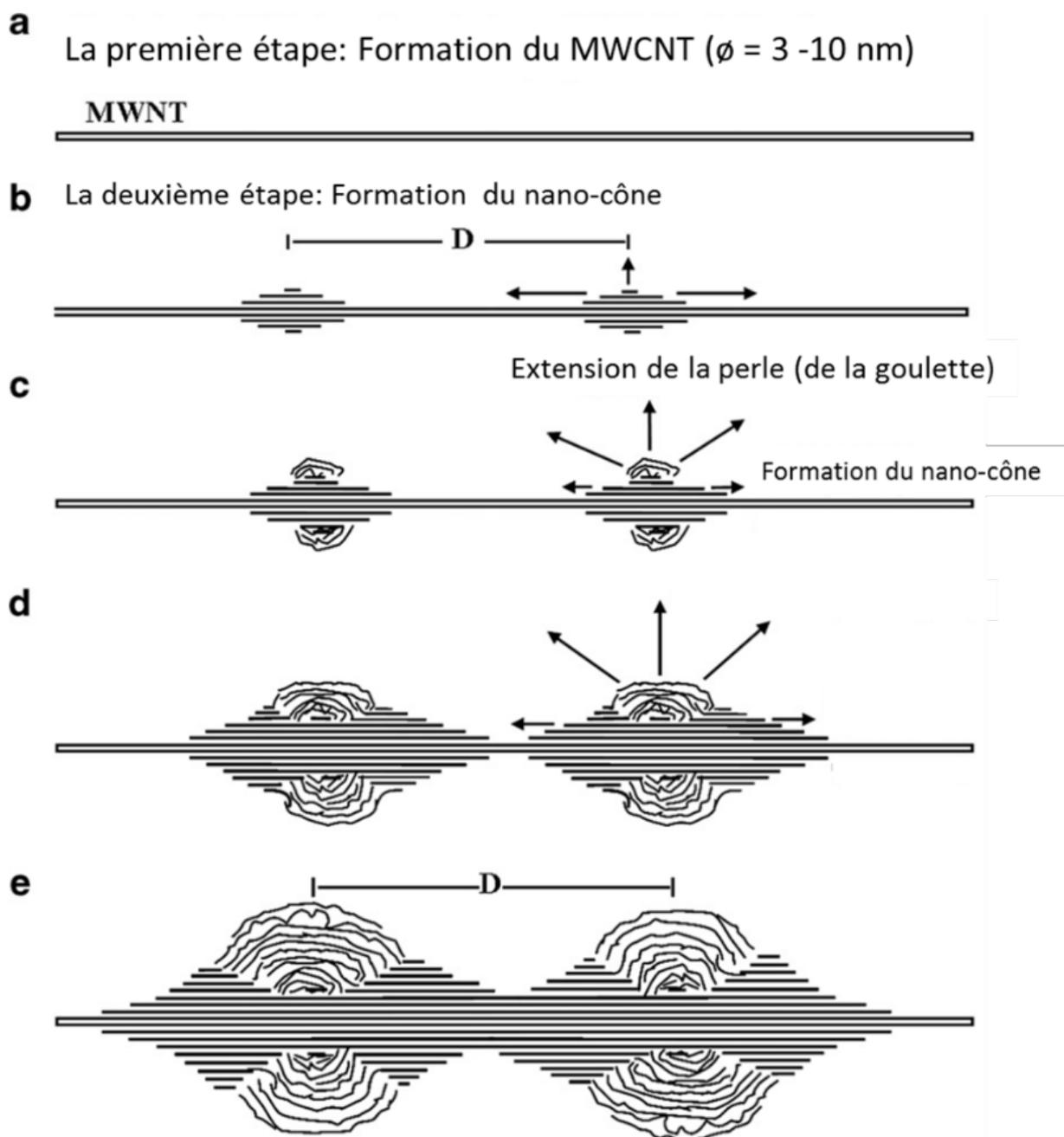


Figure 2.2 Formation du nano-cône [Monthieux et al., 2006].

B. Caractéristiques structurales des nano-cônes

Les nano-cônes de carbone ont un grand potentiel pour être utilisés dans l'émission de champ froide [De Knoop et al., 2014 ; Houdellier et al., 2012, 2015]. Grâce deux caractéristiques de ces nano-objets : leur forme géométrique et leur structure atomique.

L'apex ($R < 5 \text{ nm}$), permet d'obtenir un haut facteur d'exaltation du champ et une petite aire d'émission (cf. Fig. 2.3). Les nano-cônes de carbone peuvent donc fonctionner comme source d'électrons à haute brillance [Houdellier et al., 2015].

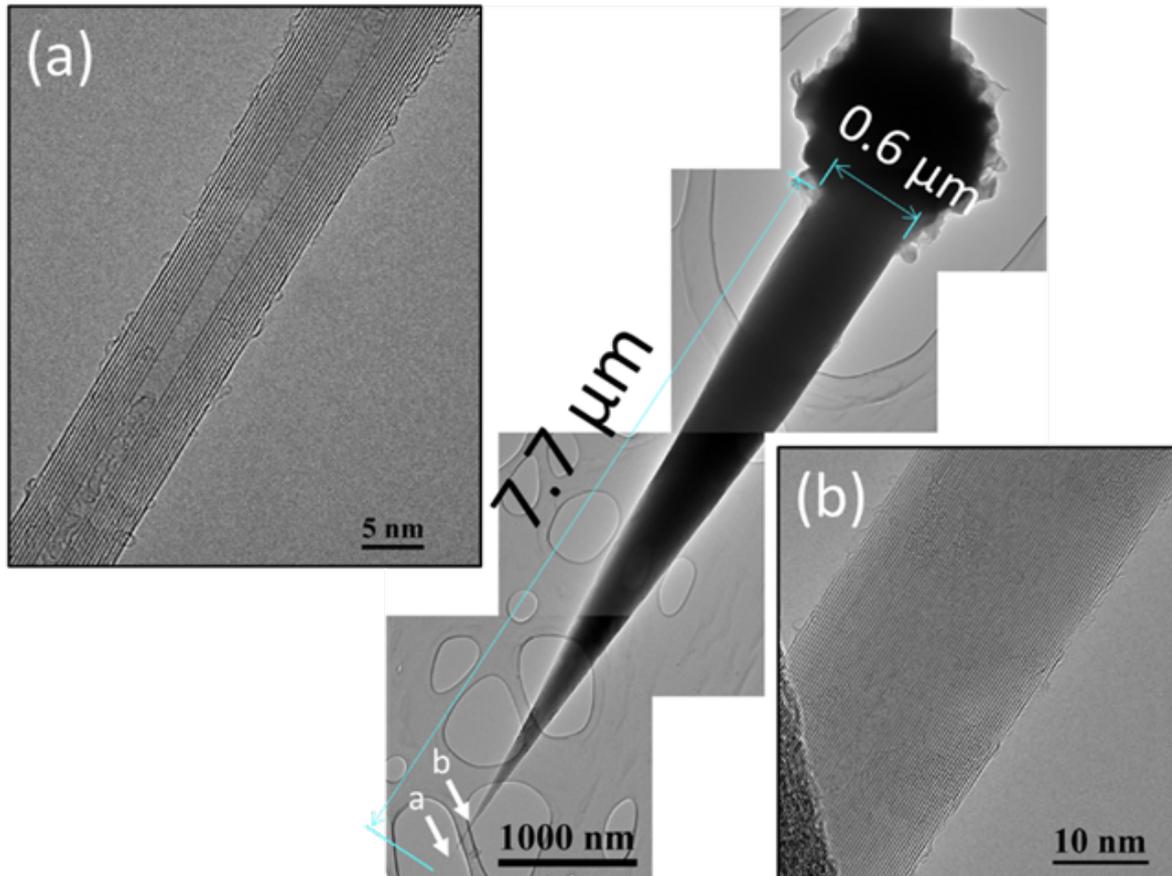


Figure 2.3 Image MET d'un nano-cône de carbone. (a) et (b) correspondent aux images à fort grandissement des positions indiquées par les flèches.

De plus, leur structure conique joue un rôle important. Elle sert de transition progressive de l'apex nanométrique vers la base micrométrique. Par rapport au CNT et au nanofil suspendu de LaB_6 (cf. Fig. 2.4 a (b) et (c)), cette transition progressive dans le cas du CCnT permet de faire un équilibre entre la résistance de vibration perpendiculaire à l'axe et le facteur d'exaltation du champ tout en permettant de manipuler et de positionner le nano-cône de carbone plus aisément que dans le cas des autres émetteurs (cf. Fig. 2.4 (d) et (e)). Il est même possible de manipuler ces CCnTs dans des conditions ambiantes, ce qui réduit clairement le coût de fabrication.

Le deuxième aspect/caractéristique de ces CCnTs est qu'ils ont la structure atomique graphénique des CNTs. Ils bénéficient donc des caractéristiques mentionnées brièvement dans la section précédente pour le cas des CNTs, à savoir : (a) ils ont de très bonnes performances

mécaniques, (b) ils sont stables chimiquement, (c) ils possèdent des mobilités de porteurs importantes, (d) ils présentent un faible travail de sortie et (e) leur structure électronique peut être facilement modifiée. Pour toutes ces raisons, les CCnTs s'adaptent parfaitement aux conditions requises pour une cathode froide [Dürkop et al., 2004 ; Sharma et al., 2006 ; Salvetat et al., 1999 ; Treacy et al., 1996 ; Chen et al., 2005 ; Zhi Xu et al., 2008 ; Liu et al., 2011].

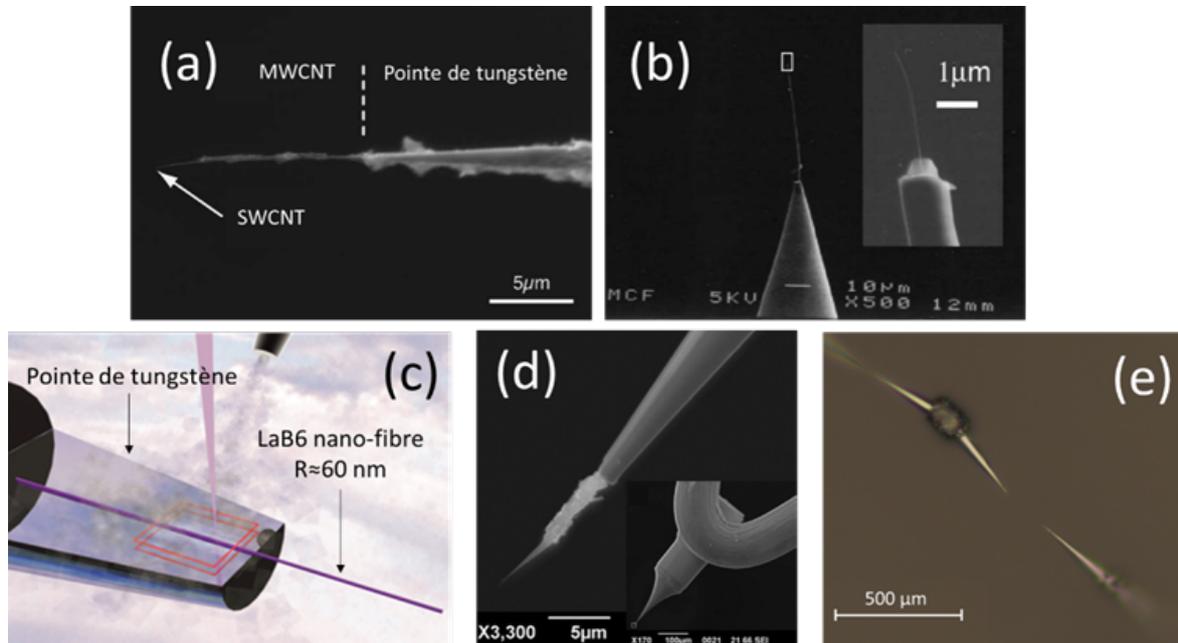


Figure 2.4 Différentes pointes émettrices : (a) SWCNT [Nakahara et al., 2009], (b) MWNT [Chai et al., 2005], (c) fibre de LaB₆ [Zhang et al., 2016], et (d) nano-cône de carbone (CCnT) [Houdellier et al., 2012]. (e) Les nano-cônes de carbone vus dans un microscope optique.

La structure cristalline des CCnTs est constituée de plusieurs nanotubes coaxiaux de longueur différente et le réseau graphénique est parallèle à l'axe du nanotube central. D'autres cônes de carbone avec une structure différente sont présentés dans la Figure 2.5 (a).

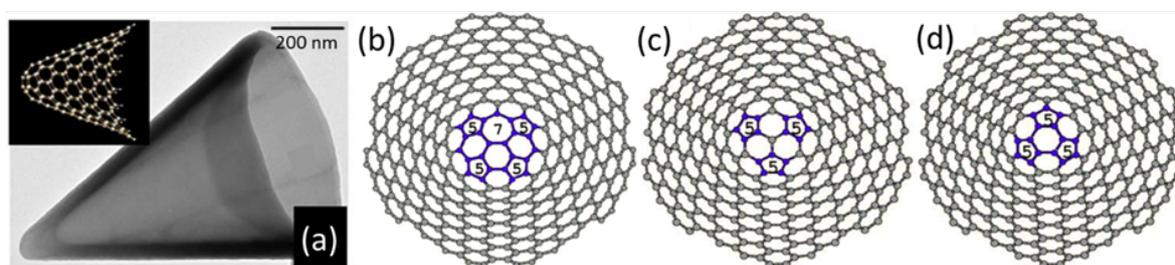


Figure 2.5 Autre type de cône de carbone (a) et différents arrangement atomiques à l'apex (b), (c) et (d) [Naess et al., 2009 ; Muñoz-Navia et al., 2005].

Il y a des pentagones ou/et d'heptagones de carbone dans les feuillets convergents de ces nanostructures. Ces défauts dans le réseau graphénique augmente la diffusion des électrons pendant leur propagation et l'effet de transport balistique devient faible. D'autre part, le grand rayon de leur apex affaiblit le facteur d'exaltation du champ. Finalement, le manque d'une base

manipulable, comme celle des CCnTs, rend difficile leur manipulation et la fabrication de pointes émettrices.

Nous avons tenté des observations MET de ces objets mais l'apex des CCnTs vibre sous le faisceau d'électrons même accéléré à 80 kV , ce qui limite l'imagerie à l'échelle atomique de ces structures. Pour mieux comprendre la morphologie locale de l'apex des nano-cônes, nous avons effectué des observations via le FIM.

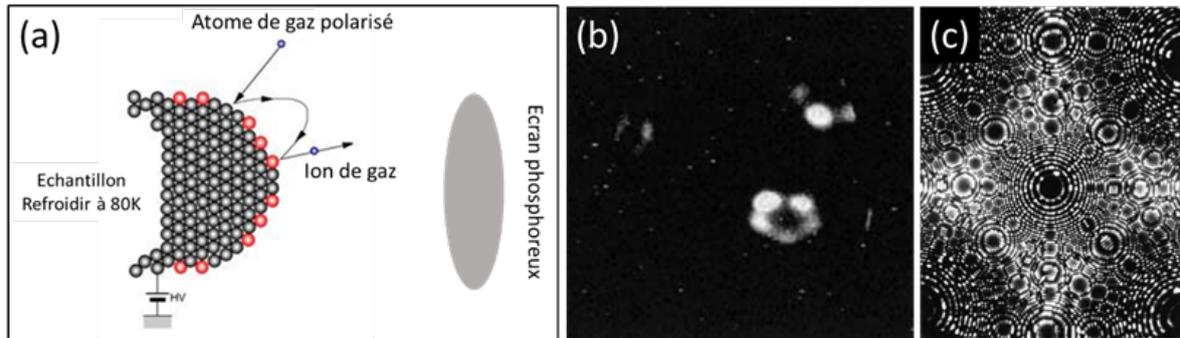


Figure 2.6 (a) Méthode d'imagerie de la structure de l'échantillon par FIM. Les atomes rouges montrent les positions actives à la surface de l'échantillon. (b) Image FIM d'un MWNT avec un pentagone de carbone au bout du nanotube [Saito et al., 2002]. (c) Image FIM d'iridium avec de l'He [Murr, 2014].

La Figure 2.6 illustre schématiquement la méthode de caractérisation FIM. L'échantillon est placé en face d'un écran phosphorescent, dans une chambre à vide (10^{-5} Pa), et une différence de potentiel est appliquée entre l'échantillon et cet écran. Un gaz d'imagerie est introduit dans la chambre et grâce au fort champ électrostatique entre l'échantillon et l'écran, les atomes de gaz se polarisent. Ceux-ci sont attirés par l'échantillon refroidi et chargés positivement, et sont adsorbés à sa surface. Sous l'action du champ électrostatique, l'atome est ionisé et entraîné vers l'écran phosphorescent (MCP). Une image se forme donc sur l'écran dont les points illuminés correspondent aux positions actives à la surface de l'échantillon. Cette technique permet d'observer les atomes à la surface des métaux comme indiqué dans la Figure 2.6 (c) [Müller, Bahadur, 1956], mais également les CNTs [Saito et al., 2002 ; Lovall et al., 2000] comme illustré dans la Figure 2.6 (b).

Dans notre étude FIM, l'échantillon est refroidi à 80 K afin de diminuer le potentiel chimique de l'échantillon. Les gaz H_2 , He et un mélange des 2 ont été utilisés pour la caractérisation par FIM. La tension appliquée entre l'échantillon et l'écran varie de $1,2$ à $2,5\text{ kV}$. Le nombre de points brillants observés sur l'écran phosphorescent augmente selon la tension. De plus, la position des points varie également avec le temps. L'une des images capturées est montrée dans la Figure 2.7 (a). Il est difficile de discerner la morphologie du CCnT à partir des images capturées. Les points brillants varient trop rapidement pour pouvoir les stabiliser. D'après les observations par MEB avant et après la caractérisation par FIM, nous confirmons la forte sublimation du CCnT (cf. Fig. 2.7 (b) et (c)). La réduction de la longueur du cône de $4,9\text{ }\mu\text{m}$ à $3,4\text{ }\mu\text{m}$ indique clairement la forte sublimation pendant la caractérisation

FIM. La cause possible de cette sublimation est la haute réactivité des atomes en bord de réseau graphénique du nanotube.

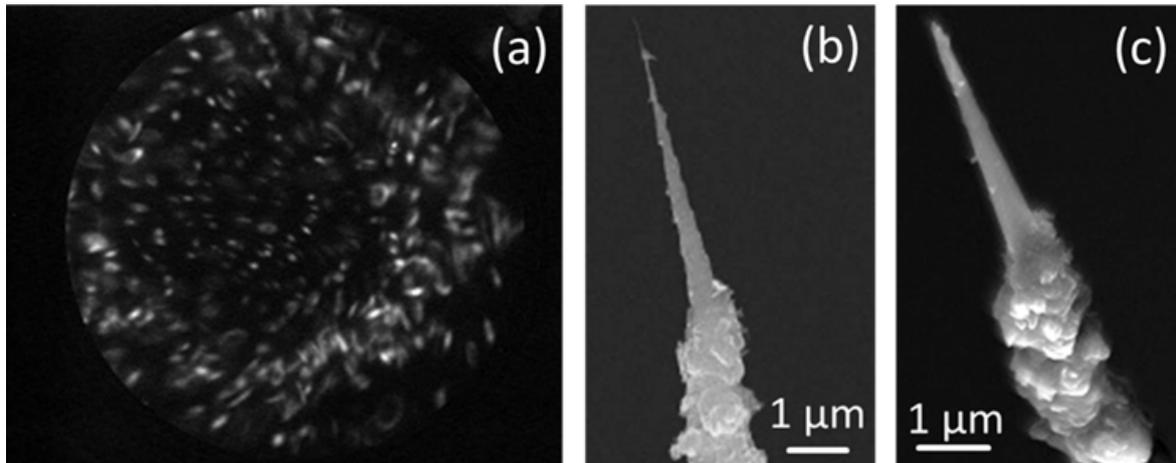


Figure 2.7 (a) Image FIM d'un CCnT. (b) et (c) sont les images MEB de ce CCnT avant et après la caractérisation par FIM.

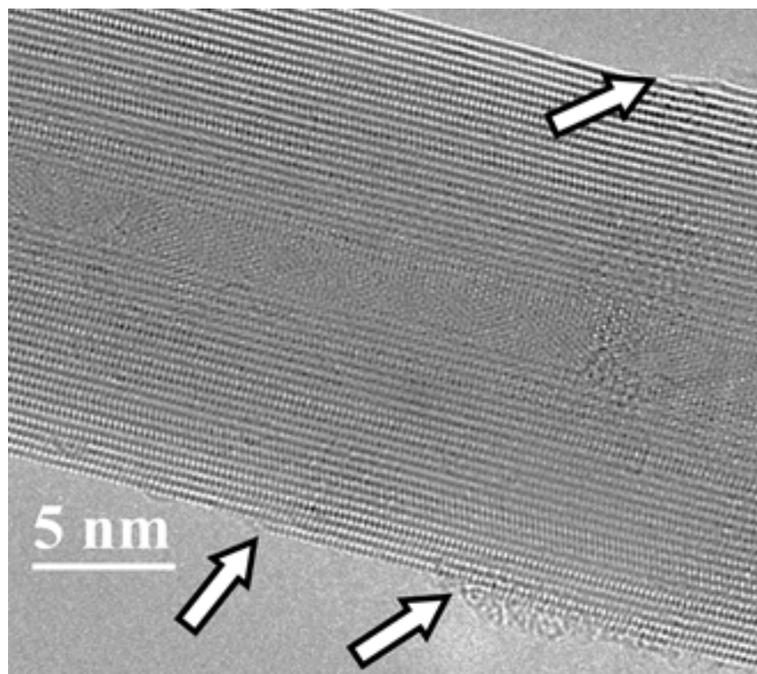


Figure 2.8 Image HRTEM d'un nano-cône.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, un nano-cône est constitué de plusieurs nanotubes ouverts à l'extrémité (cf. Fig. 2.8). Les atomes en bord de réseau graphénique du nanotube sont plus réactifs [Jiang et al., 2007]. Quand le CCnT est positivement chargé dans un champ électrostatique fort, les atomes du bord se subliment plus facilement que les atomes au sein du réseau graphénique. C'est semble-t-il pour cette raison que les points brillants observés sur l'écran phosphorescent ne sont pas stables. Cette sublimation n'a pas seulement été observée pour les nanotubes ouverts à l'extrémité, mais aussi dans le cas des nanotubes avec

une extrémité semi-sphérique [Saito et al., 2002]. Les conditions de caractérisation FIM (gaz utilisé pour l'imagerie, distance entre l'écran et la pointe, pression etc.) sont importantes pour étudier la morphologie des CNTs et donc des CCNTs. Un meilleur contrôle de ces conditions d'observation sera donc nécessaire pour le futur de telles études.

4. Discussion sur le dopage des nanotubes de carbone

Étant donné la grande similarité entre les nano-cônes de carbone qui nous occupent et les CNT et le fait que ce sont ces derniers qui ont été étudiés en profondeur ces 15-20 dernières années, nous allons nous focaliser sur le dopage par incorporation des atomes dopants dans le réseau graphénique des CNTs.

Le dopage est un moyen pour moduler la structure électronique des CNT [Ewels, Glerup, 2005 ; Arenal et al., 2010 ; Paola Ayala et al., 2010 ; P. Ayala et al., 2010 ; Ewels et al., 2014]. L'introduction d'états accepteurs ou donneurs peut décaler respectivement le niveau de Fermi vers le CBM ou vers le VBM. Le travail de sortie et les performances d'émission de champ froid en sont donc modifiés. Wang et al. ont montré avec des calculs *ab initio* de premiers principes que l'incorporation d'azote dans le réseau graphénique constitutif des NTs engendrait l'une augmentation du courant d'émission de 1,5 fois dans un champ 4 fois plus faible [Wang et al., 2009].

En fonction des applications visées, plusieurs types de dopants peuvent être utilisés dans les CNTs [Iyakutti et al., 2009 ; Durgun et al., 2008 ; Mananghaya et al., 2016 ; Konda, Chen, 2016 ; Zendehnam et al., 2014 ; Paek et al., 2014 ; Zhi Xu et al., 2008 ; Liu et al., 2011 ; Chen et al., 2014, 2005 ; Kim et al., 2014]. Parmi ceux-ci, le bore et l'azote sont considérés comme les meilleurs candidats pour l'application des CNTs dans le domaine de la CFE. En effet, la structure électronique des CNTs peut être modifiée efficacement avec l'incorporation du bore ou de l'azote dans le réseau. de plus, étant donné une taille atomique proche de celle du carbone, leur incorporation n'induit pas de modification drastique du réseau atomique [Wang et al., 2009 ; Latil et al., 2004]. De plus, la conservation de la périodicité dans le réseau graphénique peut minimiser la diffusion d'électrons et donc respecter le transport balistique dans les CNTs.

Notons que la structure électronique résultant de l'incorporation des dopants dépend fortement de leur configuration atomique. Nous allons discuter ces différents aspects dans les sections suivantes. Notons que mis à part les dopages usant d'incorporation des dopants dans le réseau constitutif des CNTs mentionnées ci-dessus, il existe d'autres voies pour moduler la structure de bande des CNTs. C'est le cas de la fonctionnalisation à la surface ou à l'intérieur des CNTs [Sommer et al., 2012 ; Luna et al., 2015, p. 201 ; Cha et al., 2009 ; Suenaga et al., 2000 ; Lee et al., 2002 ; Li et al., 2006 ; Chen et al., 2005 ; Zhi Xu et al., 2008 ; Liu et al., 2011]. Même si ces voies de dopage sont très intéressantes et prometteuses, elles sont peu adéquates pour les objectifs que nous poursuivons dans ces travaux et nous ne les détaillerons pas.

A. Dopage par incorporation – Cas de l'azote

La Figure 2.9 illustre schématiquement quelques-unes des configurations atomiques différentes de l'azote quand celui-ci est incorporé dans le réseau graphénique. Les types graphitiques, pyridiniques et pyrroliques sont les configurations principales. Les structures de bande de quelques-unes de ces configurations sont montrées dans la Figure 2.10. Le CNT peut varier du semi-conducteur type p au type n selon la configuration atomique de ces dopants (cf. Fig. 2.9).

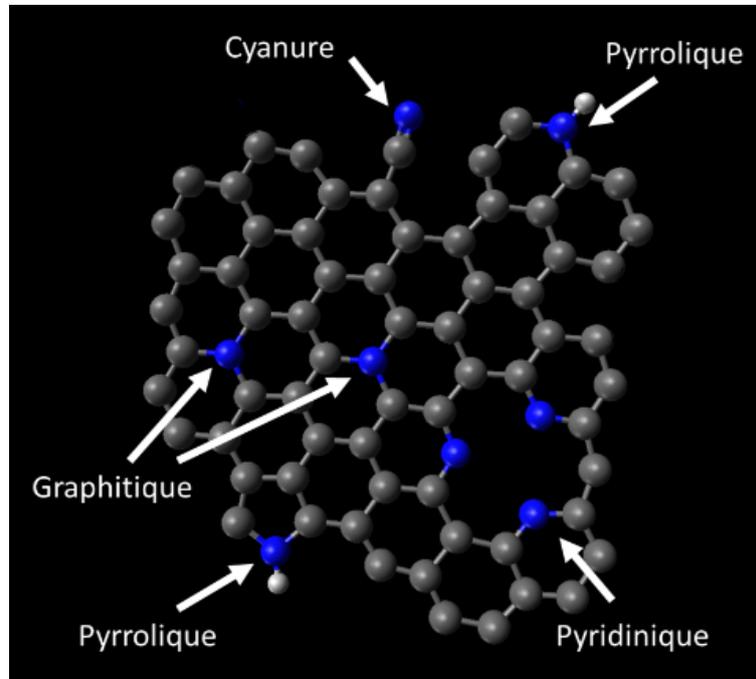


Figure 2.9 Quelques-unes des différentes configurations du dopage d'une structure graphénique par de l'azote (en bleu).

1) Azote dans la configuration « graphitique »

La configuration de dopage la plus simple à considérer est celle de substitution d'un atome du réseau graphénique par rapport à l'un des atomes dopants. Dans le cas de l'azote, cette configuration est connue comme azote en substitution, azote « graphitique » ou azote quaternaire. Dans cette configuration, l'hybridation de l'atome d'azote est sp^2 . Trois de ses cinq électrons de valence forment trois liaisons σ avec les atomes de carbone voisins, un quatrième participe dans la liaison π délocalisée et le cinquième « est forcé » d'occuper un état donneur π^* de la CBM [Jalili, Vaziri, 2011 ; Tison et al., 2015 ; P. Ayala et al., 2010]. Il a été calculé que dans le cas d'un nanotube *zigzag*, cet état était introduit juste en bas de la CBM du nanotube original. Cependant, pour un nanotube *armchair* (chaise), cet état est introduit dans un niveau légèrement supérieur au CBM. Le niveau de Fermi est donc déplacé et le travail de sortie est alors réduit. A. H. Nevidomskyy et al. ont montré théoriquement que cet électron excédentaire de l'azote par rapport au carbone est confiné dans une zone d'environ 3 nm autour de l'azote dans un CNT *zigzag*, mais il est presque complètement délocalisé pour un NT *armchair* [Nevidomskyy et al., 2003].

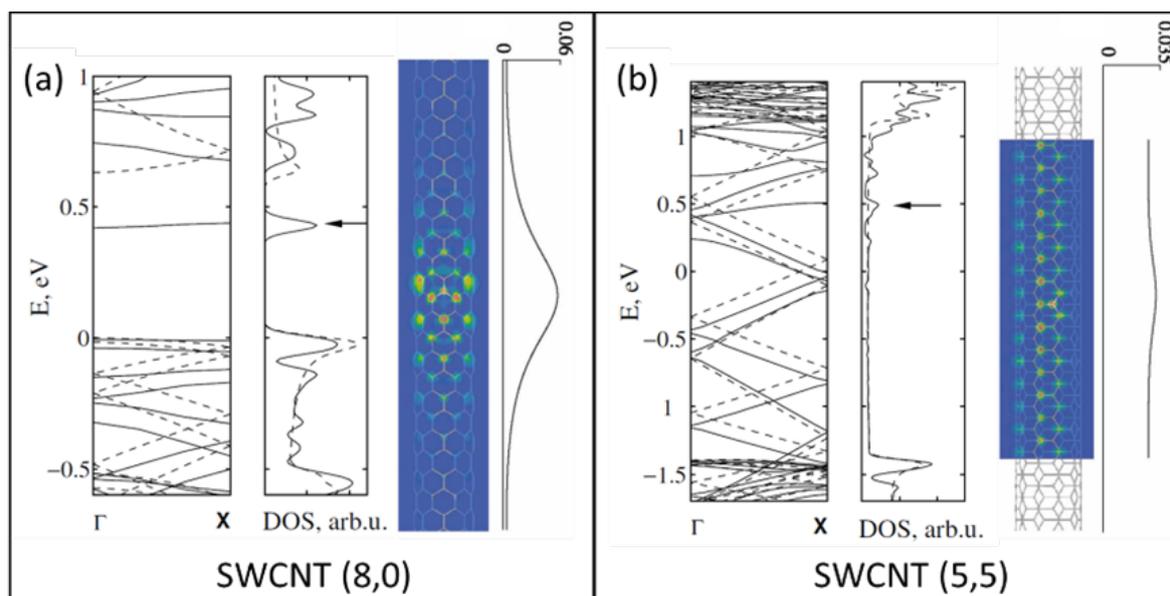


Figure 2.10 Structure de bandes, densité d'états électroniques et densité de spin d'un SWCNT (8,0) à gauche et d'un SWCNT (5,5) à droite. Les lignes solides correspondent au CNT dopé par de l'azote en configuration graphitique et les lignes en pointillés au CNT original. Les flèches indiquent l'état du dopant [Nevidomskyy et al., 2003].

Dans le cas des SWCNT semi-conducteurs, l'augmentation de la concentration des atomes d'azote en configuration graphitique fait que la bande interdite devient de plus en plus étroite, en transformant ces CNTs de semi-conducteurs à métalliques [Mananghaya et al., 2012]. La difficulté de synthétiser des CNTs métalliques ou de les séparer après la synthèse, fait de cette voie un contournement pratique pour élever la conductivité électrique des CNTs.

En outre, les CNTs dopés à l'azote dans cette configuration graphitique présentent une meilleure activité catalytique que les CNTs originaux [Chizari et al., 2010]. Cette augmentation de l'activité catalytique est due à la réduction du travail de sortie. En effet, les études théoriques (DFT) développées par X. Shao et al. dans un SWCNT métal (5,5), ont montré que le travail de sortie se réduisait à $4,1 \text{ eV}$ quand la concentration de dopage atteignait à $10 \text{ at.}\%$ [Shao et al., 2016].

En considérant des émetteurs métalliques, les CNTs dopés par de l'azote dans cette configuration graphitique seraient de très bons candidats pour leur utilisation comme cathode froide. En effet, comme nous venons de le voir, le travail de sortie de ces CNTs serait réduit, et de plus, l'influence sur la diffusion d'électrons est moins important par rapport aux autres configurations de dopage car la structure atomique n'est pas drastiquement modifiée : la longueur de liaison C-N ($0,144 \text{ nm}$) est similaire à celle de C-C ($0,142 \text{ nm}$). En outre, une telle structure permet d'éviter la formation d'une structure de bambou dont nous allons parler dans la section suivante

2) Azote dans la configuration « pyridinique »

Dans la configuration d'azote dite « pyridinique », l'hybridation de l'atome d'azote est également sp^2 . Dans cette configuration, il y a plusieurs possibilités, l'une d'elles est celle où l'azote est lié à deux atomes de carbone créant ainsi une lacune dans le réseau. Une autre des configurations pyridiniques possibles est celle où trois atomes d'azote sont en présence d'une lacune, Figure 2.11 (e). Dans ce cas, deux électrons forment une liaison σ avec les deux atomes de carbone voisins, un troisième électron contribue à la liaison π délocalisée et les deux électrons restants forment un doublet non liant. Les calculs DFT développés par Mananghaya et al. (cf. Fig. 2.11), illustrent l'effet du doublet non liant. Le dopage par l'azote en configuration pyridinique implique l'introduction des états d'accepteurs près du VBM. Le niveau de Fermi se situe alors dans la bande de valence. De plus, l'étude par UPS développée par Luo et al. a révélé le renforcement de la contribution de l'état C-N $2p\pi$ et la diminution de l'état de C-C $2p\pi$, à cause de la formation d'une lacune [Luo et al., 2011].

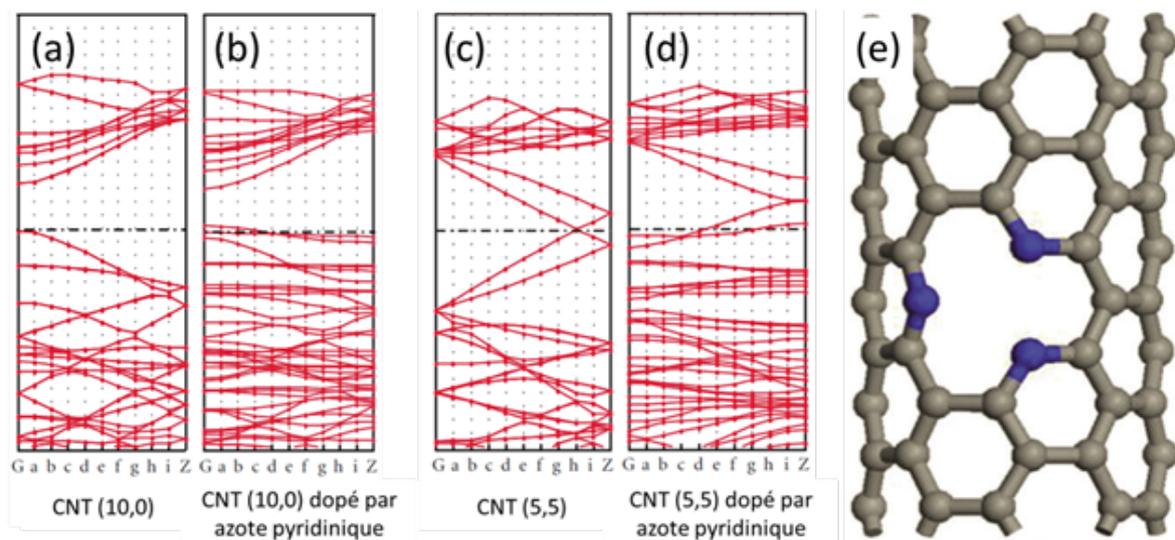


Figure 2.11 Calcul des structures de bande via DFT des NTs « purs » ((a) et (c)) et pour des CNTs dopés dans le cas d'une configuration pyridinique « 3N-Lacune » ((b) et (d)). Cette configuration de dopage est montrée dans la figure (e) [Mananghaya et al., 2012].

Mananghaya et al. ont réalisé des calculs en considérant deux configurations de CNTs en présence d'une lacune, avec ou sans azote (cf. Fig. 2.12). Pour le cas d'un CNT semi-conducteur (10,0), le CNT avec une lacune sans azote reste semi-conducteur. Par contre, le CNT avec une lacune avec de l'azote dans cette configuration pyridinique montre un comportement métallique. S'il s'agit des CNTs métalliques (5,5), les deux types de nanotubes avec lacune (en présence ou pas d'azote) montrent un renforcement du pic au niveau de Fermi par rapport au CNT pur. Ce renforcement est donc relié à l'effet de la présence de la lacune et non pas à l'azote.

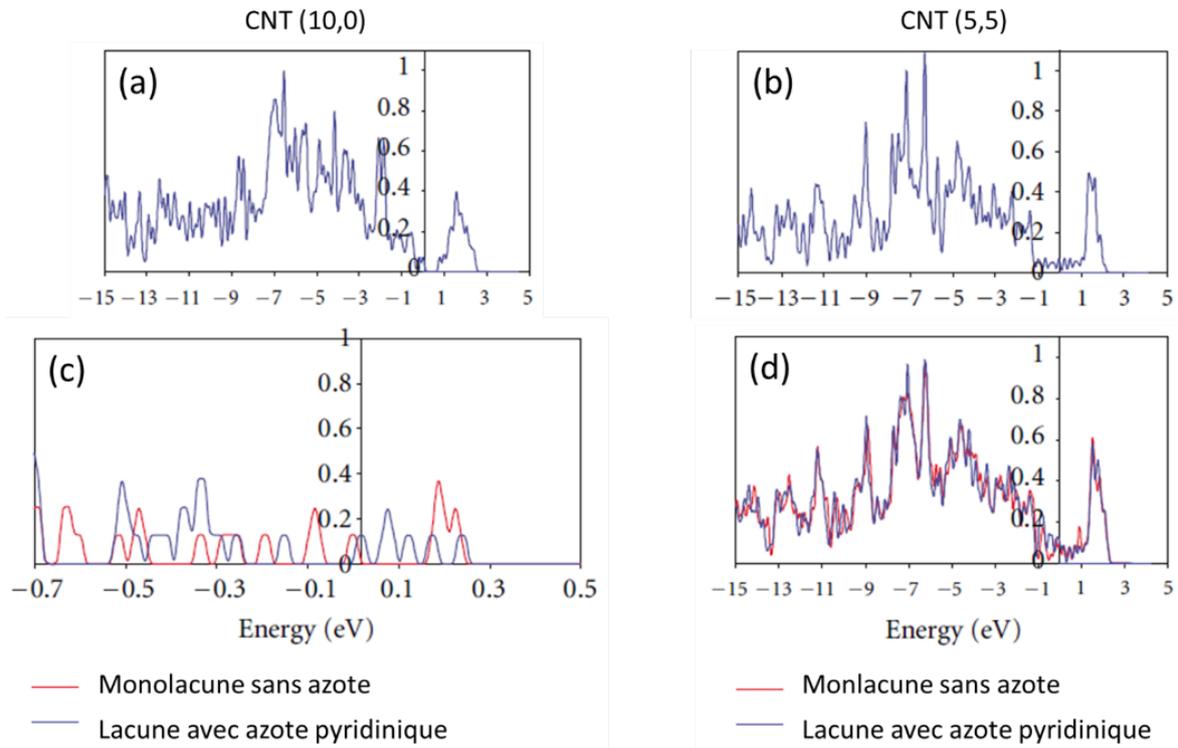


Figure 2.12 DOS des CNTs semi-conducteurs ((a) et (c)) et métalliques ((b) et(d)) contenant une lacune dans le réseau graphénique mais sans azote (ligne rouge) et avec azote (ligne bleu) dans des configurations pyridiniques [Mananghaya et al., 2012].

Par rapport aux autres configurations, la configuration pyridinique est plus dissymétrique que la configuration graphitique, car la longueur de liaison C-N pyridinique est d'environ $0,135 \text{ nm}$. A cause du fort dipôle créé dans cette configuration, l'azote pyridinique est considéré comme un diffuseur de dipôle électrostatique [Krstić et al., 2007]. De ce fait, la mobilité de porteurs dans les NTs dopés par l'azote pyridinique serait réduite en fonction de leur concentration.

3) Azote dans la configuration « pyrrolique »

Nous allons décrire à présent la dernière des configurations d'azote incorporé dans un système graphénique qui est la configuration d'azote « pyrrolique ». Signalons qu'il est peu probable de trouver cette configuration dans des CNTs monoparoi [Arenal et al., 2014], nous allons donc nous focaliser sur les travaux de l'azote pyrrolique dans du graphène.

La Figure 2.13 montre les structures de bandes du graphène « pur » et du graphène dopé par de l'azote pyrrolique et pyridinique. Par rapport à l'azote pyridinique (cf. Fig. 2.13 (b)), le cône de Dirac se déplace vers le niveau de Fermi dans la configuration pyrrolique. De plus, la séparation des deux pics du cône devient moins importante que celle de la configuration pyridinique. Dans le cas de l'azote pyrrolique, l'atome d'azote présente une hybridation sp^3 . Trois électrons forment les liaisons σ avec les carbones voisins. Les deux autres électrons contribuent à la liaison π délocalisée dans le pentagone formé par l'azote et les atomes de C

voisins. Dans cette configuration, il n'y a pas de contribution de l'azote dans π^* , ce qui est différent par rapport à la configuration pyridinique.

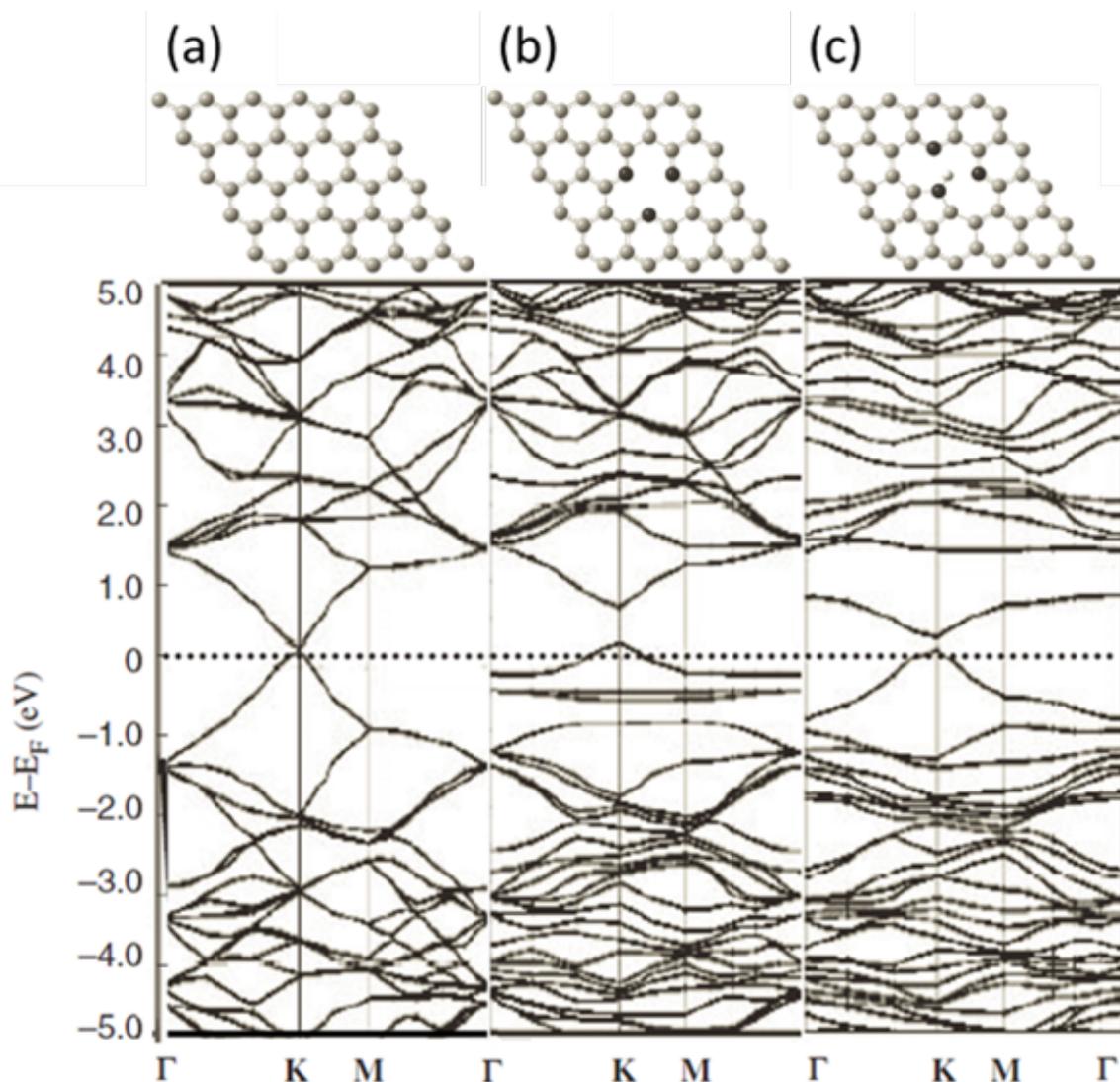


Figure 2.13 Structures de bandes pour : (a) du graphène « pur », (b) du graphène dopé avec de l'azote pyridinique et (c) pyrrolique. En haut de ces structures, on trouve les modèles atomiques de chacune de ces configurations [Jalili, Vaziri, 2011].

B. Dopage par incorporation – Cas du bore

L'atome de bore possède 3 électrons de valence. La configuration substitutionnelle du bore dans le réseau graphénique est énergétiquement favorable [Ponomarenko et al., 2003]. L'atome du bore est hybridé sp^2 dans le réseau graphénique. Les 3 électrons forment la liaison σ avec les carbones voisins. Faute de contribution à l'état π délocalisé, des états accepteurs sont introduits près de la VBM. De plus, la structure de bande peut être modulée progressivement par la concentration du bore (cf. Fig. 2.14). Le résultat des calculs de premiers principes indique que plus la concentration est élevée, plus le décalage du niveau de Fermi est important. Quand

la concentration de bore atteint 25%, le décalage peut être de $2,5 eV$ [Fuentes et al., 2004]. Chaque atome de bore peut introduire $0,5$ trous dans la bande de conduction.

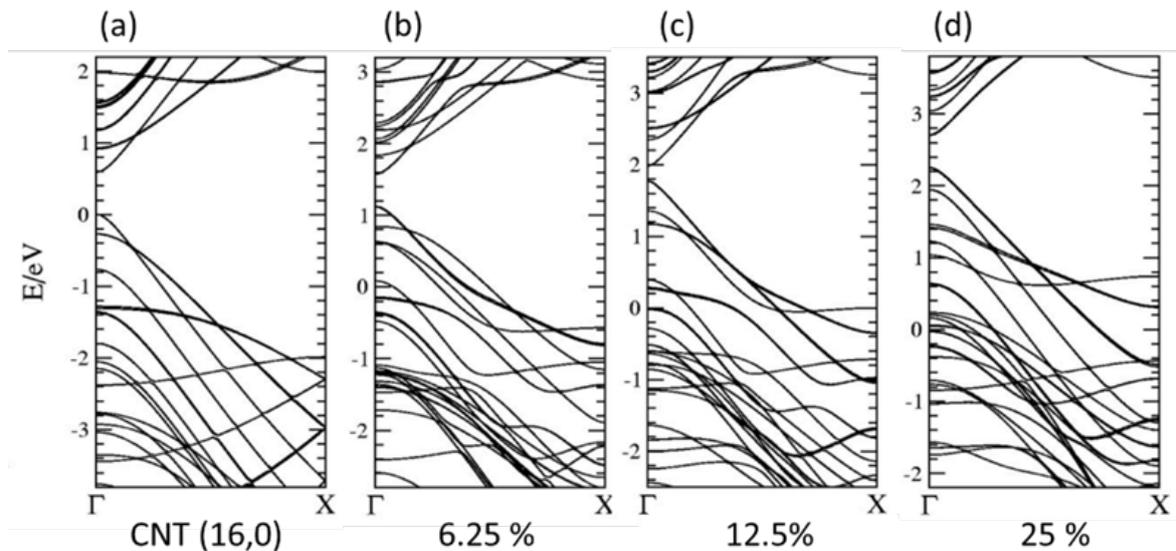


Figure 2.14 Structure de bandes du CNT pur (a) et dopé par du bore avec une concentration à 6.25 % (b), 12.5 (c) et 25 (d) [Fuentes et al., 2004].

Il est intéressant de mentionner que l'effet de la concentration du bore sur la bande interdite est faible, d'environ $0,3 eV$, quand la concentration augmente de 0% à 25% . La réaction de la bande interdite est rapportée dans l'étude de Ponomarenko et al. [Ponomarenko et al., 2003]. Ces auteurs ont indiqué que les NTs *zigzag* et chaise dopés par du bore possèdent une bande interdite plus petite que celle des NTs correspondants « purs ».

Par des études théoriques et expérimentales, Charlier et al. ont confirmé que les performances de CFE des NTs dopés avec du bore sont améliorées par rapport à celles des NTs « purs » [Charlier et al., 2002]. Ils ont trouvé que, pour ces NTs dopés au bore, le travail de sortie est réduit de $1,7 eV$ et le voltage de commutation (« turn-on ») diminue de $1V/\mu m$.

5. L'affinité électronique et la courbure de bande – Cas du dopage

Nos travaux de recherche ont comme but ultime l'amélioration de la source d'électrons dans un TEM. Cette section porte sur l'étude de l'influence du dopage des NTs de carbone sur l'EA et la courbure de bande. Dans le chapitre I, nous avons présenté ces deux aspects et leur rapport avec la CFE. Comme nous l'avons évoqué dans le Chapitre I, le travail de sortie est moins adapté pour décrire les émetteurs basés sur des semi-conducteurs. Cela est confirmé par les travaux de Wang et al. [R. Z. Wang et al., 2002]. Le concept d'affinité électronique est mieux décrit comme l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron de l'émetteur vers le vide.

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, la réduction de l'EA permet de favoriser la CFE. A titre d'exemple et pour illustrer cela, nous allons discuter le cas du diamant

en tant qu'émetteur. En effet, dû à sa large bande interdite ($5,5 \text{ eV}$), le CBM du diamant est plus élevé que le niveau du vide. L'EA du diamant est donc faible ($-I \pm 0,2 \text{ eV}$) ; il est ainsi considéré comme un émetteur à hautes performances [Himpsel et al., 1979]. Cependant, vu son coût, l'application du diamant est limitée. Le nitrure de bore hexagonal ou les CNTs possèdent également une large bande interdite ($5,8 \pm 0,2 \text{ eV}$) [Arenal et al., 2008, 2005]. Le CBM des BNNTs est légèrement plus bas que le niveau du vide [Loiseau et al., 2006]. Même si le BNNT possède une structure tubulaire ressemblant au CNT, il ne peut pas être utilisé comme un émetteur à cause de sa dégradation pendant l'émission [Ghassemi et al., 2012].

Dans le cas des CNTs semi-conducteurs, l'EA est beaucoup plus élevée que celle du diamant. Cependant, notons que l'augmentation de la bande interdite est un moyen efficace pour diminuer l'EA. Donc, comme nous l'avons présenté dans la section précédente, cette augmentation de la bande interdite peut être atteinte par le dopage par incorporation de bore ou d'azote. Dans ce cas, un CNT peut se transformer soit en semi-conducteur de type p , soit de type n . Dans l'étude sur la CFE du diamant, le bore montre une meilleure capacité à diminuer l'EA que l'azote [Diederich et al., 1998], mais nous sommes conscients que le diamant est très différent d'un CNT, pour ce qui est de sa structure électronique et de son dopage. Le co-dopage par BN ainsi que par le dopage simultané par du B et du N sont d'autres manières d'augmenter la bande interdite. Blase et al. ont proposé pour la première fois la possibilité de faire face à des hétérojonctions de $B_xC_yN_z$ [Blase et al., 1997]. Leur étude DFT indique qu'il y a une augmentation de la bande interdite dans les différentes configurations atomiques présentées dans la Figure 2.15. Cela a été aussi confirmé par Mazzoni et al. [Mazzoni et al., 2006] et par nous-mêmes, voir Annexe I [Wang et al., 2016].

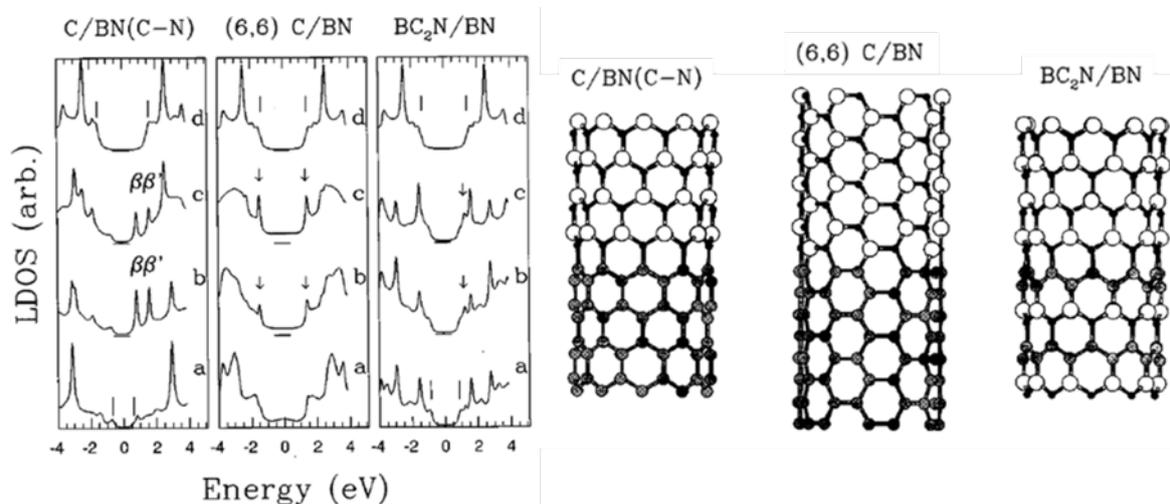


Figure 2.15 A gauche, calcul de la DOS des différentes hétérojonctions à base de C et de BN représentées par les modèles atomiques montrés à droite. « a » et « d » correspondent aux cycles de BN qui sont loin de la jonction. « b » et « c » correspondent aux cycles de C et BN qui sont proches de la jonction. Le β et β' indiquent deux MIGS (metal induced gap states) inoccupés. Les flèches indiquent l'état d'interface [Blase et al., 1997].

La présence de dopants a pour conséquence que les bandes de valence et de conduction se courbent car la périodicité du réseau est interrompue. En effet, un champ électrostatique

intrinsèque se forme à la surface d'un semi-conducteur, ce qui provoque la courbure des bandes (cf. Fig. 2.16).

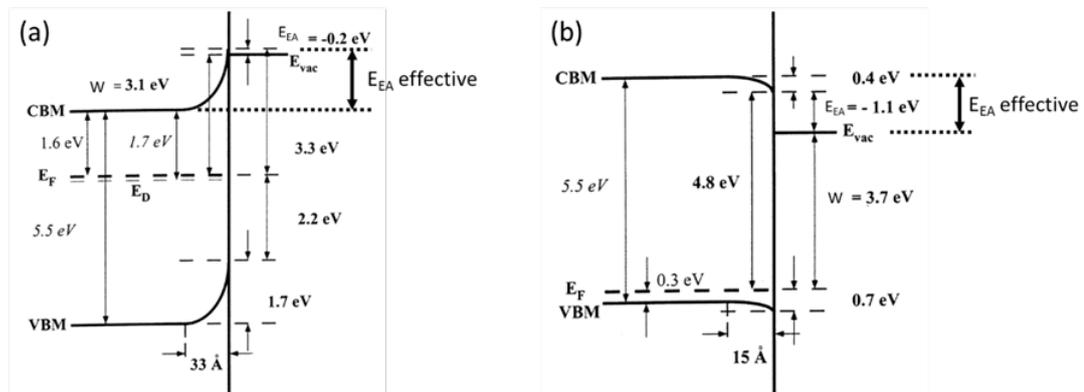


Figure 2.16 Diagramme des structures de bande du diamant dopé par l'azote (a) et par le bore (b) [Diederich et al., 1998].

Dans le cas des semi-conducteurs de type *n*, le niveau de Fermi est plus proche du CBM. Simultanément, le CNL à la surface s'élève. Davantage d'électrons vont remplir les états à la surface et s'y accumulent. En revanche, les trous vont s'accumuler à la surface du semi-conducteur type *p*. Pour cette raison, le dopage de type *n* présente une courbure de bande ascendante et le dopage de type *p* présente une courbure de bande descendante (cf. Fig. 2.16 (a) et (b)). Théoriquement et expérimentalement, il a été prouvé que le CBM est la région principale de source d'électrons pour le CFE [McCarson et al., 1998 ; R. Z. Wang et al., 2002]. La courbure de bande modulable permet d'améliorer les performances d'émission d'électrons [R. Z. Wang et al., 2002]. Pour le cas du diamant en tant qu'émetteur d'électrons, un dopage de type *p* permet d'optimiser le CFE et la photoémission [Diederich et al., 1998 ; Fursey, 2007 ; Cahay, 2001].

6. Les voies de dopage des nanotubes de carbone

A. Le dopage pendant la croissance des nanotubes

Dans les parties précédentes, nous avons présenté les différentes configurations de dopage des CNT et l'effet de ce dopage sur leur structure électronique. Cette section est consacrée à la synthèse des CNTs dopés par l'azote (CN_x-NT), le bore (B-CNT) ou les deux éléments en même temps (B_xC_yN_z-NT). De nombreuses études ont été menées sur le dopage des CNTs par de l'azote (CN_x-NT). Le CVD est la méthode la plus largement utilisée. Le précurseur en carbone permet d'incorporer le dopant dans le réseau hexagonal pendant la croissance du CNT. Ayala et al. ont effectué la synthèse de CN_x-NT avec les précurseurs benzylamine (C₇H₉N) ou acétonitrile (CH₃CN) [Ayala et al., 2007]. Le citrate d'ammonium ferrique utilisé comme catalyseur est déposé sur un substrat avec un mélange de poudres de MgO et Al₂O₃. La croissance des CN_x-NT se fait à des températures entre 830 et 900 °C. D'après les résultats XPS, le contenu d'azote est de 0,2 at.% pour les NTs synthétisés à partir de benzylamine et 6,5 at.% si c'est à partir de l'acétonitrile. Si la température descend à 770 °C, le contenu d'azote peut augmenter à 2 at.% pour la benzylamine [Ayala et al., 2007]. Dans cette étude, les auteurs

indiquent aussi la formation d'azote pyridinique quand la température est supérieure à 800 °C (figure 2.17). Par ailleurs, la présence de l'azote gazeux dans ces échantillons est confirmée par XPS pour des synthèses faites à des températures inférieures à 800 °C. Il faut signaler que ces deux précurseurs (benzylamine et acétonitrile) ont été largement employés pour la synthèse de CN_x-NT par CVD [Villalpando-Paez et al., 2006 ; Sharma et al., 2015 ; Wu et al., 2015 ; Ombaka et al., 2014]. D'autres précurseurs comme la mélamine (C₃H₆N₆), la triéthylamine (C₆H₁₅N), l'éthylènediamine (C₂H₈N₂) et la pyridine ont aussi été utilisés pour la synthèse de CN_x-NT par la voie de CVD [Czerw et al., 2001 ; Mhlanga et al., 2011 ; Sharma et al., 2015 ; Liu et al., 2011].

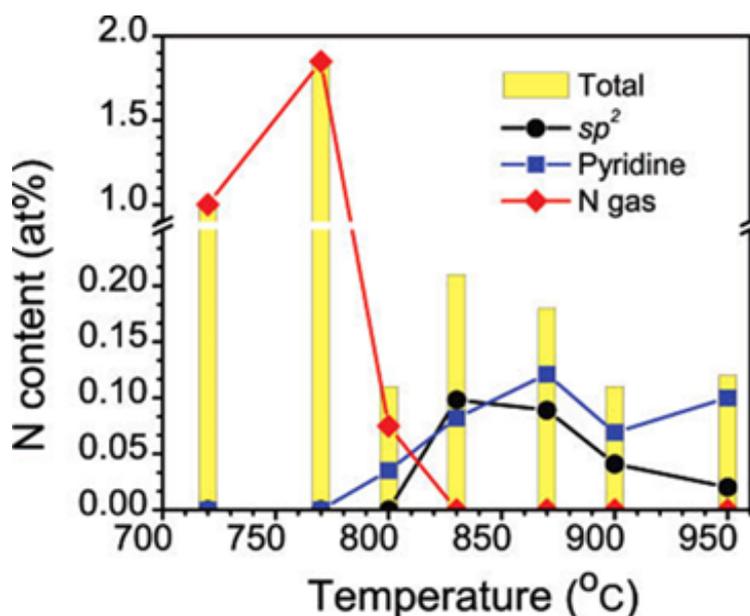


Figure 2.17 Contenu et configuration de l'azote dans des CN_x-NTs en fonction de la température de synthèse [Ayala et al., 2007].

La haute activité de l'ammoniac fait qu'il est fréquemment utilisé comme source inorganique d'azote dans la synthèse CVD de CN_x-NTs. Dans les travaux de Chizari et al., les CN_x-NT ont été synthétisés en utilisant l'éthanol, le NH₃ et le fer comme catalyseur dans un substrat d'Al₂O₃ [Chizari et al., 2010]. La température varie de 600 °C à 850 °C et le rapport en volume des précurseurs (C₂H₆/C₂H₆+NH₃) de 20% à 100%. Ces auteurs ont remarqué qu'il y a une forte dépendance entre la température et la configuration atomique. La caractérisation par XPS des échantillons produits confirme l'incorporation de 4 types d'azote dans les NTs (cf. Fig. 2.18). En dessous de 650 °C, la configuration pyridinique (398,3-399,8 eV) est la principale dans les échantillons. Quand la température augmente à 750 °C, l'oxyde nitrique ou l'azote moléculaire à 404,0-405,6 eV deviennent majoritaires. La synthèse à 850 °C montre une préférence pour la formation d'azote graphitique (401,0 – 401,4 eV).

Il est bien connu que les catalyseurs jouent un rôle très important dans la croissance des CN_x-NT. L'efficacité du catalyseur pour introduire N dans CNT a été étudié par Chizari et Sundararaj [Chizari et al., 2014]. Ces auteurs ont proposé cette séquence d'activité des catalyseurs Co>Fe>Ni>Cu. Selon leur étude, le Co et le Cu sont favorables à la formation d'azote pyrrolique, tandis que le Fe est préférable pour la formation d'azote graphitique.

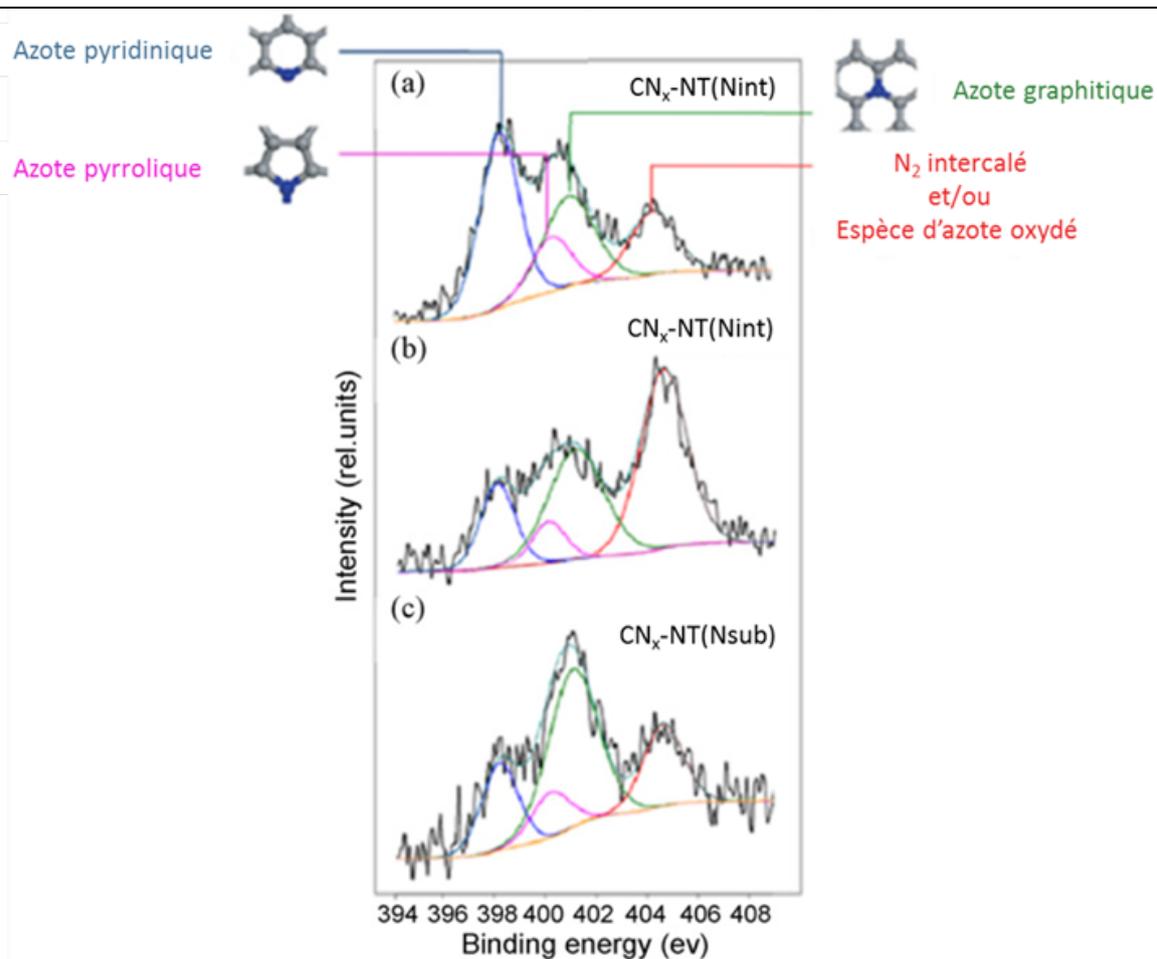


Figure 2.18 Spectres XPS d'échantillons synthétisés à 650°C (a), 750°C (b) et 850°C (c) [Chizari et al., 2010].

Au-delà de la CVD, il existe d'autres méthodes pour obtenir des $\text{CN}_x\text{-NT}$. Parmi celles à haute température, il faut citer l'arc électrique et la vaporisation laser. La première consiste à appliquer, dans une atmosphère inerte, une grande différence de potentiel entre deux électrodes en graphite provoquant une décharge d'arc électrique. Le courant de décharge peut atteindre 100 A. La température locale à la surface d'électrode est bien supérieure à 1700 °C [Eatemadi et al., 2014]. Dans ce cas, deux manières permettent d'introduire l'azote pendant la synthèse. 1) Utiliser une électrode qui contient de l'azote. 2) Utiliser un gaz contenant de l'azote. M. Glerup et al. ont utilisé une électrode en graphite mélangée avec de la mélamine pour produire des $\text{CN}_x\text{-SWNTs}$ [Glerup et al., 2004]. En revanche, Terrones et al. ont montré que le remplacement du gaz n'est pas une voie efficace pour la synthèse des $\text{CN}_x\text{-NTs}$ [Terrones et al., 2004]. La formation de la liaison $\text{N}\equiv\text{N}$ au lieu de C-N peut être à l'origine de cette limitation pour la synthèse des $\text{CN}_x\text{-NTs}$.

Lin et al. ont produit des $\text{CN}_x\text{-NTs}$ via la vaporisation laser dans une atmosphère d'azote [Lin et al., 2008]. Dans leur étude, le mélange des poudres de graphite et de catalyseur (Ni/Y) est chauffé par un laser CO_2 continu à 3200 °C [Lin et al., 2009]. Les études EELS-STEM à niveau atomique et les calculs DFT confirment la présence d'azote dans des configurations graphitique et pyrrolique [Arenal et al., 2014].

Toutes ces méthodes sont aussi capables de produire des NTs dopés au bore (CB_x -NTs) et des $B_xC_yN_x$ -NT. Par exemple, Sharma et al. ont synthétisé des CB_x -NTs par CVD en utilisant du diborane (B_2H_6) comme source de bore dans une atmosphère d'argon à $1050\text{ }^\circ\text{C}$ [Sharma et al., 2006]. Le diborane est aussi utilisé dans le co-dopage de BN. En effet, l'introduction de NH_3 ou pyridine pendant la synthèse CVD avec diborane permet d'incorporer simultanément le bore et l'azote dans le réseau graphénique [Panchakarla et al., 2007]. La synthèse de $B_xC_yN_x$ -NTs par CVD est aussi rapportée par Enouz-Védrenne et al. en utilisant le précurseur complexe de borane-pyridine (C_5H_8BN) comme source de bore et d'azote [Enouz-Védrenne et al., 2008]. La caractérisation par EELS indique que les trois éléments C, B et N sont à l'état d'hybridation de sp^2 . Par ailleurs, les cartes élémentaires EELS montrent une distribution inhomogène dans la direction radiale. La liaison B-N est observée à la couche extérieure du nanotube et la liaison C-N domine à l'intérieur de nanotube (cf. Fig. 2.19 (a)).

Ces auteurs ont réalisé également des synthèses de $B_xC_yN_x$ -NT par vaporisation laser. Un mélange en poudre de graphite, catalyseur et bore pur est vaporisé par le laser de CO_2 à 3750 K dans une atmosphère d'azote. Les résultats EELS-STEM montrent clairement la différence de la distribution des dopants par rapport aux nanotubes synthétisés par CVD. Dans le cas de la vaporisation laser, la distribution de B, C et N est plus homogène que dans celle des NTs produits par CVD (cf. Fig. 2.19 (b)).

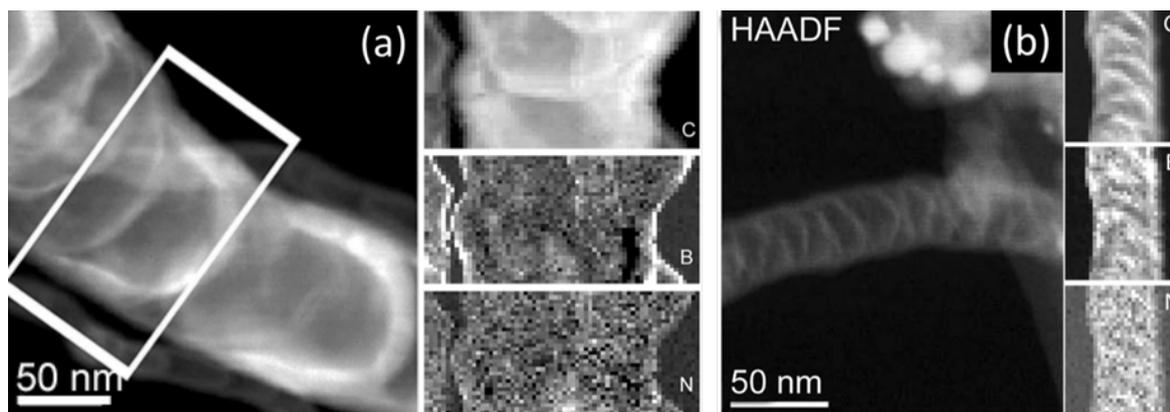


Figure 2.19 $B_xC_yN_x$ -NTs obtenus respectivement par la voie de CVD (a) et la voie de vaporisation laser (b). Les images marquées C, B et N sont respectivement les cartes élémentaires de C, B et N [Enouz-Védrenne et al., 2008].

Les travaux de Kim et al. ont montré la possibilité de synthétiser des $B_xC_yN_x$ -NT enrichis en carbone à l'extérieur des nanotubes [Kim et al., 2007]. Le mélange d'une phthalocyanine de fer ($FeC_{32}N_8H_{16}$), de bore et de BN est chauffé à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ dans une atmosphère de NH_3 . L'étude EELS montre que le carbone est majoritaire à la surface du nanotube (cf. Fig. 2.20).

La structure bambou des CN_x -MWNTs est très répandue indépendamment de la voie de synthèse (cf. Fig. 2.19 (a)-(b) et 2.20 (a)). La formation de cette structure est attribuée à la présence de pentagones et heptagones dans le réseau graphénique. Comme mentionné dans la section précédente, l'azote pyrrolique est le principal responsable de la formation de pentagones. A partir de calculs *ab initio*, Sumpter et al. ont proposé un mécanisme de formation de cette structure [Sumpter et al., 2009].

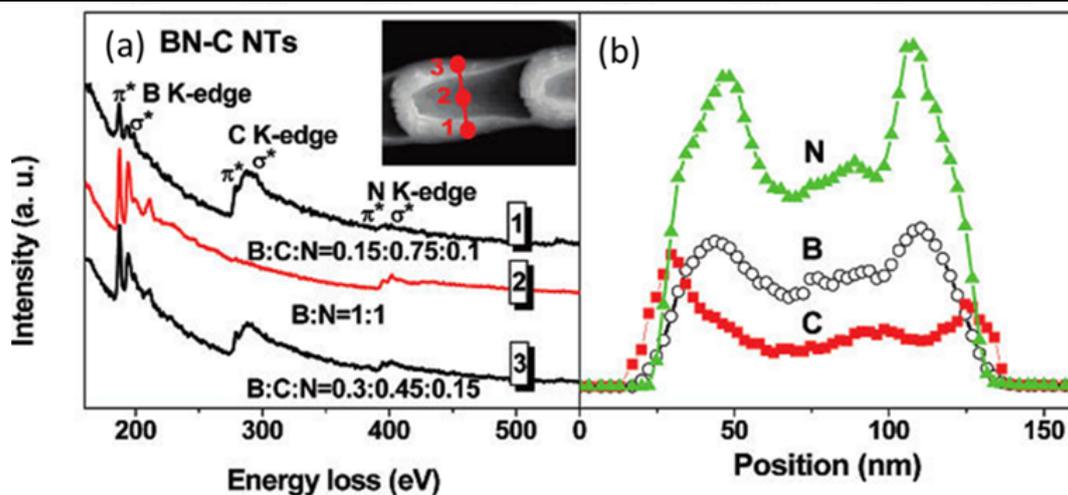


Figure 2.20 (a) Spectres EELS sur le NT $B_xC_yN_x$ montré dans l'image d'HAADF en insert. (b) Profils de B, C et N extraits selon la section du nanotube [Kim et al., 2007].

Comme nous venons de le voir, le dopage pendant la croissance des NTs est efficace pour incorporer les éléments dopants dans le réseau graphénique. Quant aux CN_x -NTs, la concentration de N peut atteindre 24 at.% [Liang et al., 2004]. Néanmoins, beaucoup de défauts sont introduits dans le réseau graphénique ce qui limiterait les performances du transport balistique. Afin de minimiser ce problème, le dopage après la croissance pourrait être une solution.

B. Le dopage après la croissance des nanotubes

Comme nous le présenterons dans le chapitre III, l'une des méthodes les plus efficaces pour le dopage des CNTs après leur synthèse est la voie carbothermique ou voie amide. Golberg et al. ont utilisé cette voie pour produire des NTs monoparoi de BN à partir de NTs monoparoi de carbone [Golberg et al., 1999]. Un mélange de poudres de SWCNT et B_2O_3 est chauffé à des températures entre 1523 et 1803 K dans une atmosphère d'azote pendant 30 min. L'EELS confirme l'incorporation locale du bore et/ou de l'azote dans le CNT avec un ratio de ~ 10 at.% (cf. Fig. 2.21 (b), (d) et (f)). L'absence de modifications structurales des SWNTs est également confirmée par HRTEM (cf. Fig. 2.21 (a), (c) et (e)).

Plus récemment, le cyanamide hydrogène et le dicyandiamide ont été utilisés comme sources d'azote pour le dopage des CNTs après leur croissance [Vikkisk et al., 2015]. Un traitement de pyrolyse est effectué à 800°C dans de l'argon. Le XPS montre que l'azote pyridinique est la configuration principale dans ces CNTs.

Le NH_3 a été aussi utilisé pour le dopage après la croissance des CNTs à une température relativement plus basse, 800 °C (cf. Fig.2.22) [Nagaiah et al., 2010]. Les CNTs sont pyrolysés d'abord à 800 °C dans une atmosphère de He pendant 1 h afin d'éliminer les impuretés. Ensuite, les CNTs sont traités avec une vapeur de HNO_3 à 200 °C pendant 48 h. Enfin, le dopage d'azote est réalisé dans une atmosphère de NH_3 à 800 °C pendant 6 h. Le XPS confirme l'incorporation de l'azote dans des configurations différentes.

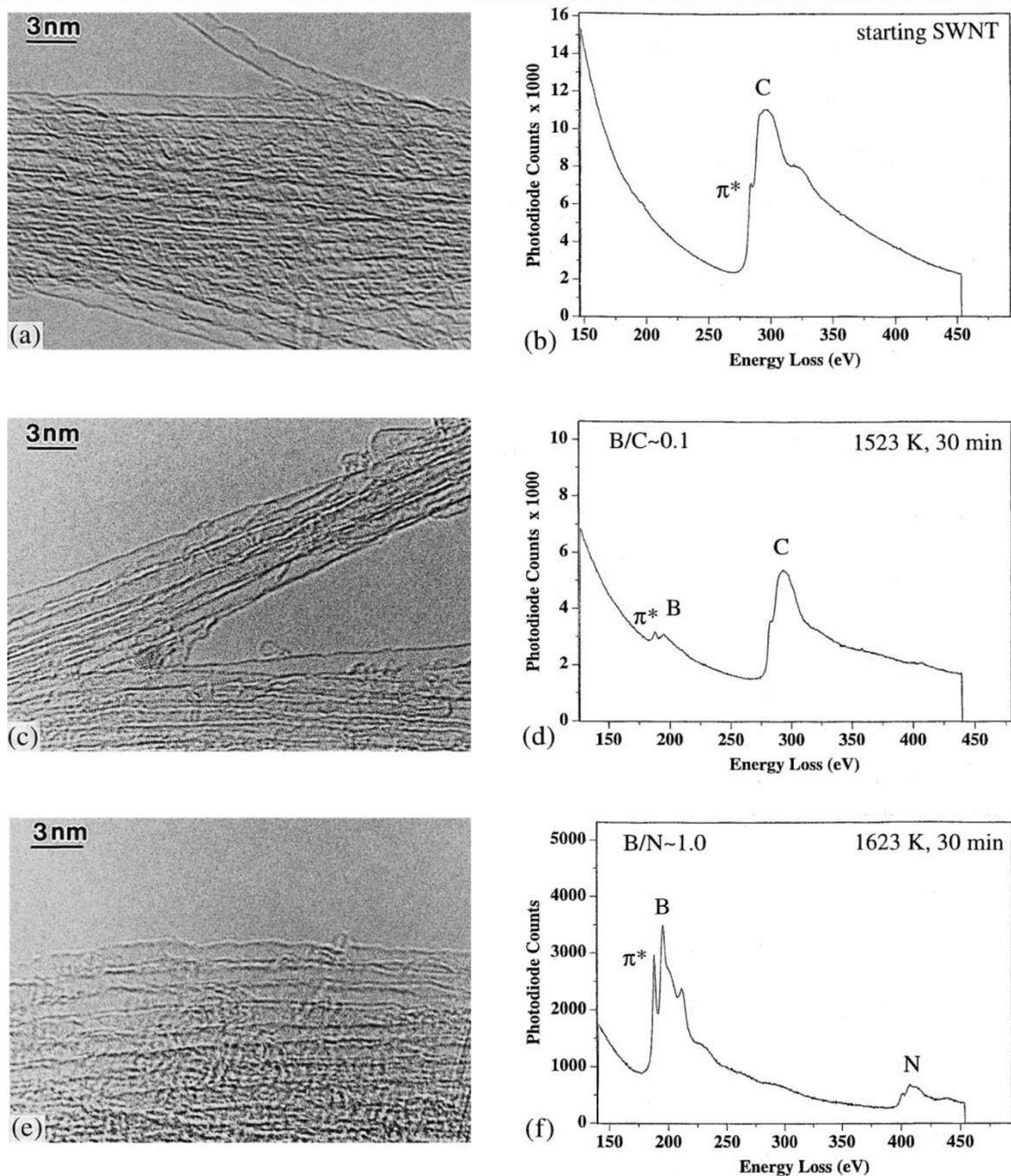


Figure 2.21 Images HRTEM des SWCNTs originaux (a), dopés au bore (b) et de SWNTs de BN (c). Les spectres EELS enregistrés dans ces NTs sont montrés respectivement en (b), (d) et (f) [Golberg et al., 1999].

La voie hydrothermale permet de doper les CNTs à une température encore plus basse que celle des voies décrites précédemment. Chen et al. ont rapporté pour la première fois la synthèse de graphène-CNTs dopés à l'azote sans métal [Chen et al., 2013]. Les CNTs sont oxydés par une solution d'acide sulfurique, de nitrate de sodium et de permanganate de potassium [Hummers, Offeman, 1958]. Après l'oxydation, l'ammoniac est ajouté à la solution. Finalement, la solution est transférée dans l'autoclave puis est chauffée à 180 °C. La Figure 2.23 illustre schématiquement le processus. A partir de la caractérisation XPS, les auteurs confirment l'incorporation d'azote dans des configurations différentes.

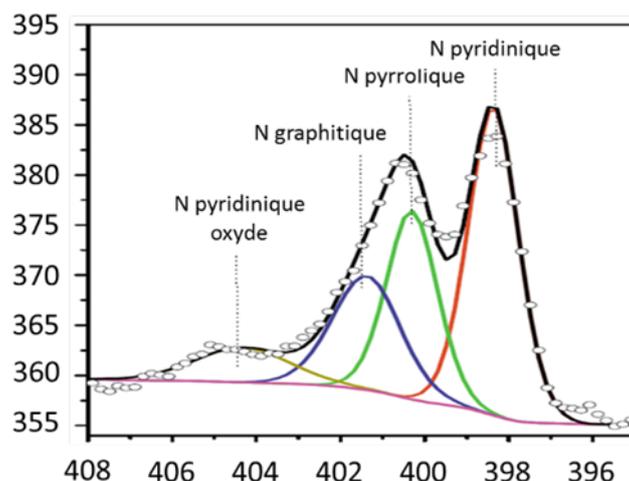


Figure 2.22 Spectre XPS des CN_x -NTs traités avec NH_3 à $800\text{ }^\circ C$ [Nagaiah et al., 2010].

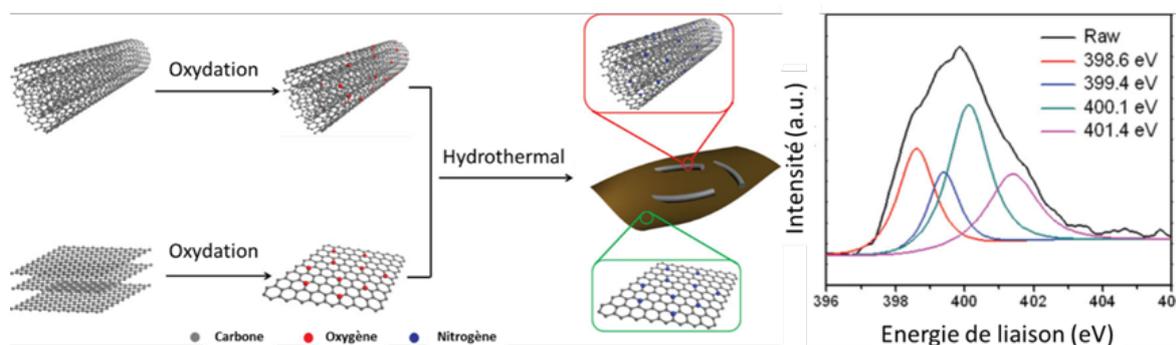


Figure 2.23 Schémas montrant la procédure de synthèse de CN_x -NT et N-Graphène par la voie hydrothermale. A droite, un spectre XPS $N1s$ enregistré sur l'échantillon [Chen et al., 2013].

Le dopage après la croissance des NTs est également possible par irradiation ionique. Morant et al. ont utilisé des ions N_2^+ de faible énergie ($0,5\text{ keV}$, 15 nA/cm^2) pour doper des NTs de carbone à l'azote [Morant et al., 2006]. L'étude XPS montre la formation d'azote sp^2 et sp^3 dans le réseau graphénique. Comme pour les autres études de dopage après la croissance, les auteurs signalent que, d'après leur caractérisation AFM, il n'y a pas de modifications significatives de la morphologie des NTs.

Les traitements avec des plasmas sont d'autres méthodes physiques qui permettent de doper les CNTs [Ruelle et al., 2009 ; Chan et al., 2004 ; Abbas et al., 2007 ; F. Xu et al., 2008]. En effet, cette méthode, en utilisant un plasma à une faible pression d'azote ($2 \times 10^{-6}\text{ torr}$), est efficace pour doper des NTs avec une configuration graphitique [Abbas et al., 2007].

Récemment, le mécanisme de formation d'azote graphitique dans un réseau graphénique a été étudié théoriquement à une échelle femtoseconde [Li et al., 2016]. A partir de ces calculs *ab initio*, ces auteurs ont montré que la configuration atomique dépendait fortement de la configuration locale du graphène avant la réaction avec une molécule de NH_3 . Pour un réseau parfait, les auteurs indiquent que l'incorporation d'azote est très faible à cause de la grande

inertie du graphène (cf. Fig. 2.24 (a)). C'est aussi le cas pour la configuration montrée dans la Figure 2.24 (b). La présence d'une lacune dans la configuration de la Figure 2.24 (c) favorise la formation de l'azote graphitique. Comparativement, dans la Figure 2.24 (d), l'azote ne reste pas dans le réseau graphénique mais la présence d'azote peut contribuer à la formation d'un pentagone. La Figure 2.24 (e) présente le mécanisme de formation de l'azote pyridinique.

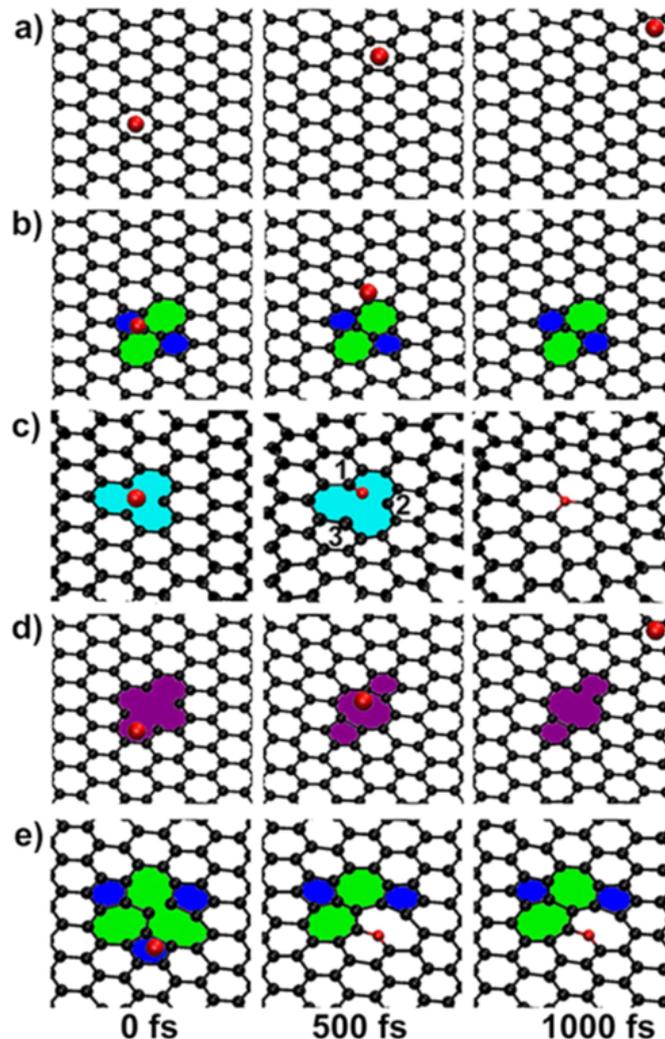


Figure 2.24 Interaction entre l'azote et le feuillet de graphène pour différentes configurations atomiques [Li et al., 2016].

7. Conclusion

Dans cet aperçu bibliographique, nous avons présenté brièvement les différentes nanostructures de carbone, en nous focalisant sur leurs caractéristiques d'émission de champ et le dopage des nano-objets à base de structures graphéniques. Parmi ces nanostructures de carbone, nous avons constaté que les nanotubes possèdent des propriétés qui font d'eux de très bons candidats pour la CFE, bien meilleurs que les émetteurs conventionnels (le tungstène, le LaB6 ou le W/ZrO). En effet, les propriétés mécaniques et électroniques des CNTs s'adaptent très bien aux exigences d'un bon émetteur CFE. Dans ce contexte, nous trouvons également les

CCnTs, produits au CEMES. Ils possèdent même de meilleures performances CFE que les NTs. Cela est dû à : (1) leur structure conique de taille nanométrique qui permet de renforcer le champ électrique local au sommet du CCnT ; (2) leur grande stabilité mécanique, minimisant la mise en vibration lors de l'émission, qui maintient la nature ponctuelle de la source ; et (3) leur haute cristallinité qui minimise la diffusion électronique. En vue d'améliorer davantage les performances CFE des CCnTs, le dopage est un moyen efficace car il permet de moduler leur structure électronique. Dans ce sens, le bore et l'azote sont les dopants les plus efficaces pour ce genre de nanostructures. Nous avons donc présenté dans ce chapitre les différentes configurations atomiques de ces dopants quand ils sont incorporés dans les CNTs, ainsi que les méthodes pour réussir ce dopage. Parmi ces voies, les approches de dopage après la synthèse des NTs sont les plus convenables pour ce qui concerne le but final de ces travaux de thèse : l'amélioration des performances émettrices des CCnTs. Ainsi, d'après les travaux bibliographiques que nous avons discutés, nous avons établi trois conclusions : la concentration en dopants dans les NTs suivant ces voies de dopage après synthèse est relativement faible ; la formation d'azote graphitique est la configuration préférable [Lv et al., 2012]; la structure des nano-objets d'origine est maintenue . Pour ce qui concerne cette thèse, la concentration de dopants est un facteur peu critique quant au dopage des CCnTs et leur application pour la CFE. En revanche, la conservation de la structure conique et de la haute cristallinité de ces CCnTs, une fois dopés, est l'un des aspects très importants vis-à-vis de la conservation de leurs hautes performances d'émission électronique. C'est pourquoi ces méthodes de dopage sont adéquates et seront utilisées et détaillées dans le chapitre suivant.

Chapitre III - Hétéro-Nanotubes Multi-parois -



1. Introduction

Ce chapitre est consacré au dopage post-synthèse de nanotubes de carbone multi-parois via traitements thermiques, sous différents gaz et précurseurs à base de bore et d'azote. Nous avons choisi ces objets car évidemment leur morphologie, leur structure et leur chimie (composition et comportement aux traitements développés) sont très proches de ceux des nanocônes de carbone. Malheureusement, au cours de cette thèse, les essais menés à terme sur ces derniers n'ont pas été satisfaisants. En tout cas, le but des travaux que nous présentons dans ce chapitre est d'incorporer ces éléments (bore et azote) ou même le nitrure de bore, dans le réseau graphitique constitutif des nanotubes. Nous avons poursuivi deux voies basées sur des traitements thermiques des mélanges de poudres contenant des nanotubes pour arriver à ce but.

Dans la première des méthodes utilisées, nous nous sommes intéressés à la possibilité d'utiliser le nitrure de fer en phase solide comme source d'azote pour doper les NTs. Nous avons donc exploré cette voie qui, même si elle est prometteuse, n'a pas pu encore procurer le résultat souhaité pour le dopage des NTs. Nous présenterons d'une manière succincte, aussi bien la méthode, comme certains des résultats obtenus.

La deuxième des voies est également fondée sur la base de traitements thermiques dans différentes atmosphères, correspondants à ce qui est connu comme la méthode carbothermique ou voie amide. C'est cette deuxième voie qui s'est avérée la plus efficace. Dans ce cadre, nous avons étudié l'influence des différents paramètres concernés par cette procédure (nature des gaz, température, composition des mélanges des précurseurs) pour optimiser les conditions de dopage des nanotubes. Dans cette partie, nous décrirons l'étude approfondie sur la caractérisation macroscopique et microscopique des produits obtenus. Ces études ont été réalisées par le biais de l'XPS et de la MET, respectivement.

En rapport avec ces études, nous présenterons dans l'Annexe A les résultats obtenus par des calculs qui utilisent la DFT pour étudier les propriétés électroniques des NTs de carbone

modifiés selon ceux que nous avons obtenus expérimentalement. Cela nous a permis d'avoir une meilleure compréhension des modifications de telles propriétés par effet du dopage. L'ensemble de ce travail est le fruit d'une collaboration avec A. Lopez-Bezanilla d'Argonne National Laboratory (EU.).

2. Description des expériences

A. Description des échantillons et des traitements thermiques :

Les nanotubes utilisés pour la plupart de ces travaux sont des nanotubes commerciaux (Nanocyl-Belgique) multi-parois (MWNTs, série 3100) et avec un faible nombre des parois (FWNTs, série 2100). Dans la section suivante nous présenterons la morphologie et la structure de ces NTs. Ce sont ces NTs qui seront considérés dans ce chapitre comme les nanotubes originaux, purs ou « pristine ».

1) Traitements thermiques - source d'azote : nitrure de fer

Dans cette première voie de dopage de nanotubes post-croissance, proposée par David Neumeyer (CEMES-Toulouse), nous avons employé le nitrure de fer en phase solide comme producteur d'azote natif (i.e. radicaux libres d'azote). Cette poudre de nitrure de fer a été mélangée directement à la poudre contenant les nanotubes. De cette façon, nous avons prévu une synthèse plus simple, à basse température (inférieure à 1100 °C) et sans utiliser des gazes très réactifs (et dangereux), tels que l'ammoniac et l'hydrogène.

Pour mieux comprendre les hypothèses de départ qui nous ont emmenées au choix du nitrure de fer comme précurseur, il faut savoir que :

1) Dans le cas de l'ammoniac comme source d'azote, la décomposition de cet azote en radicaux N^* et H. se fait à 600 °C, ce qui aurait lieu à l'entrée du four. Par conséquent, les radicaux sont en grande partie déjà recombinaés avant de rencontrer la cible (les NTs) qui, par ailleurs, doit être fixée à une température donnée (≥ 1000 °C) pour réagir. L'utilisation de l'ammoniac diminue donc le rendement de l'opération par rapport à l'azote produit.

2) Dans le cas de l'azote comme précurseur, la formation de radicaux N^* nécessite des températures plus élevées (≥ 1500 °C).

Nous pouvons donc conclure que dans ces deux cas, les conditions sont peu favorables et complexes à mettre en œuvre. C'est pourquoi, l'utilisation du nitrure de fer peut résoudre ces limitations.

Le nitrure de fer que nous avons utilisé est un mélange de phases Fe_xN_y . Pour chacune des phases, les températures de libérations de l'azote sont différentes. Dans chaque cas, cette libération conduit à une seconde phase plus riche en fer. Le produit ultime de cette suite est le fer métallique. Nous avons de cette façon un panel important de températures, couvrant largement la gamme des températures décrites pour la substitution du carbone par l'azote en

utilisant l'ammoniac comme précurseur [Nagaiah et al., 2010 ; Yokoyama et al., 2015]. Le fait de libérer l'azote directement dans les bonnes gammes de températures (ce qui n'est pas possible avec l'ammoniac) nous permet de mettre en contact les produits et nous donne accès à un taux de radicaux comparable à celui obtenu avec l'azote comme précurseur, cela à une température bien inférieure. Nous avons donc, théoriquement, une meilleure sélectivité des sites d'incorporation dans le réseau graphitique et un gain énergétique (la température est bien inférieure à celle de l'azote).

Par ailleurs, un autre avantage de l'utilisation du nitrure de fer est que la présence de fer peut éventuellement servir à capter le carbone libéré.

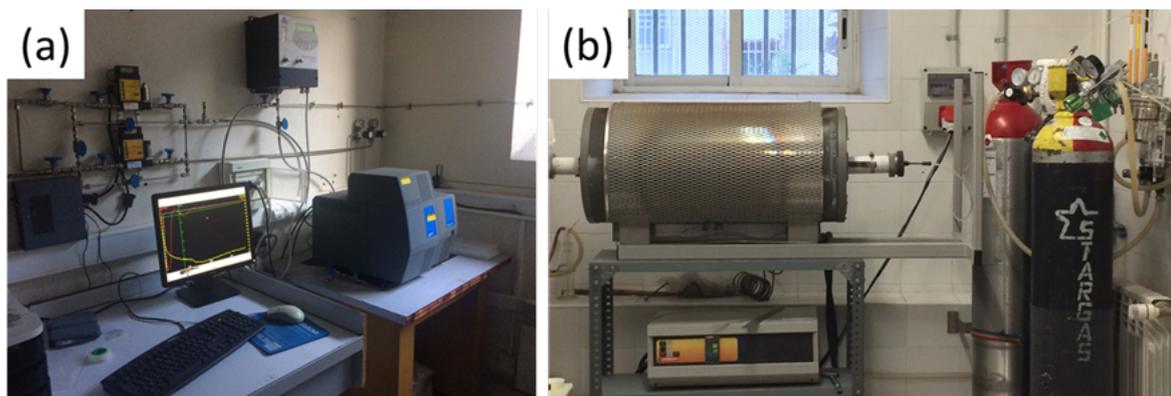


Figure 3.1 Photographies des fours utilisés pour les traitements thermiques effectués à Toulouse (a) et à Zaragoza (b).

2) Réaction carbothermique :

Afin de produire des nanotubes $B_xC_yN_z$, nous avons entamé des synthèses en suivant la voie « carbothermique » ou voie « amide ». Elle consiste en la réduction carbothermique de l'oxyde de bore (ou acide borique) en présence d'azote gazeux (ou ammoniac) à des températures entre 1150-1550 °C et en étant la source de carbone de nanotubes. Depuis une quinzaine d'années, elle a été adaptée pour la production de NTs de nitrure de bore (BN) [Han et al., 1998 ; Golberg et al., 1999]. Dans ces travaux, les NTs de carbone serviraient de moules pour les NTs de BN. En effet, une réaction de substitution des atomes de carbone par ceux d'azote et de bore se produit. L'une des réactions possibles mises en jeu est :



Pour développer ces travaux nous avons utilisé un four tubulaire en alumine (diamètre intérieur de 5 cm) programmable (STF Carbolite) en travaillant sous atmosphère contrôlée d'azote ou d'un mélange d'azote et hydrogène/argon. Comme source de bore et d'azote nous allons utiliser un mélange de poudres de nitrure de bore hexagonal (*h*-BN, Saint Gobain) et d'acide borique (H_3BO_3 , Sigma Aldrich) avec un rapport en masse de 50%.

Le tableau 3.1 montre la sélection d'échantillons de NTs étudiés par la suite (leurs noms sont ceux que nous utiliserons dans la section 3.3 ci-dessous), où nous avons fait une étude

paramétrique des aspects jouant un rôle significatif dans le dopage des NTs par cette voie carbothermique.

Echant.	Gaz	Température	H ₃ BO ₃ + h-BN	Nombre de Parois
I	N ₂	1425°C	-	MW
II	N ₂	1500°C	-	MW
III	N ₂	1350°C	Oui	MW
IV	N ₂ + H ₂ /Ar	1500°C	-	MW
V	N ₂	1500°C	Oui	MW
VI	N ₂ + H ₂ /Ar	1500°C	Oui	MW
VII	N ₂	1500°C	Oui	FW
VIII	N ₂ + H ₂ /Ar	1400°C	Oui	FW
IX	N ₂ + H ₂ /Ar	1500°C	Oui	FW

Tableau 3. 1 Sélection des échantillons ayant suivi la voie carbothermique réalisée à Zaragoza. Leurs noms sont ceux que nous utiliserons dans la section 3.3.

B. Analyses macroscopiques - XPS

L’XPS est l'un des meilleurs outils pour l'étude de la modification chimique des surfaces, et en particulier de la distribution et la configuration des agents dopants hétéroatomiques dans les nanomatériaux de carbone tels que les nanotubes de carbone et graphène. Bien que cette technique présente une limitation majeure liée à sa taille de sonde (centaines de nanomètres, voire quelques microns), elle s’est avérée très sensible pour étudier les changements créés par les éléments dopants dans ces nanostructures. De plus, elle est complémentaire à l’EELS que nous avons développé en parallèle. Elle nous a procuré des informations très précieuses aussi bien élémentaires, en incluant la quantification de certains de ces éléments, que sur la configuration atomique dans ces nanostructures.

Ces analyses ont été développées à l’INA-U. Zaragoza sur deux spectromètres Kratos (AXIS Ultra et le plus récent SUPRA, cf. Fig. 3.2). Dans les deux cas, il s’agit de rayons X émis par une source monochromatique Al K α avec une énergie de photon de 1486,6 eV. L’acquisition des spectres est effectuée sur des poudres obtenues après les traitements thermiques et sur celles contenant les NTs originaux, qui ont servi comme références. L’analyse des spectres a été réalisée avec le logiciel CasaXPS [Casa Software Ltd, 2016] et l’énergie de la liaison C-C sp^2 (à 284,5 eV) a été employée pour la calibration des spectres.

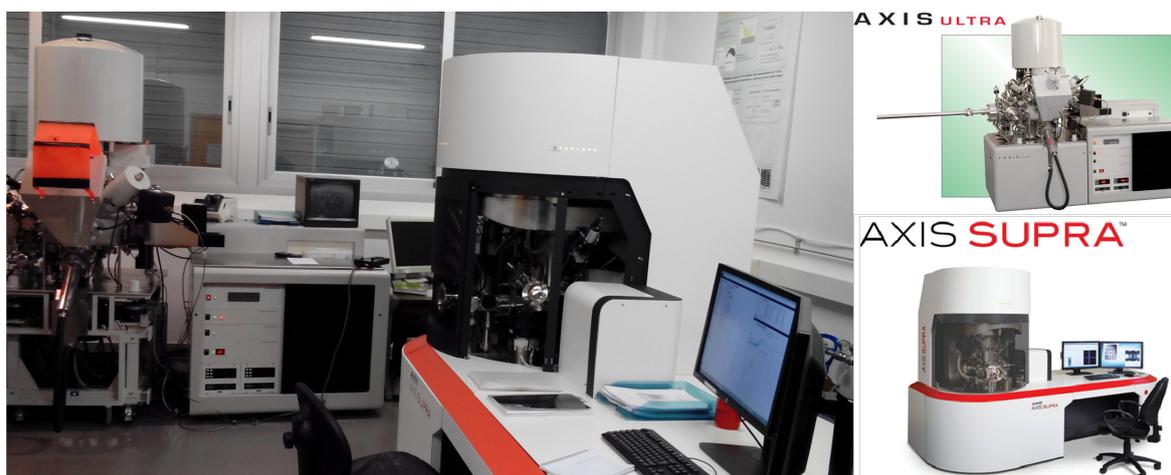


Figure 3.2 Photographies (à droite celles faites par le constructeur) des deux spectromètres XPS Kratos de l'INA-U. Zaragoza, sur lesquels ces analyses ont été développées.

C. Analyses locales

La microscopie électronique en transmission est l'une des techniques d'analyse locale la plus adéquate pour l'étude et la caractérisation de la structure et la composition des nanotubes de carbone dopés [Paola Ayala et al., 2010 ; P. Ayala et al., 2010 ; Deepak et al., 2015]. Parmi les différentes techniques qui peuvent être développées dans un MET, nous avons mené à terme ce genre d'études en employant principalement l'imagerie HRTEM et EELS. Dans les sous-sections suivantes nous allons décrire brièvement ces techniques et le genre d'analyses que nous avons faites, en présentant les résultats obtenus d'une manière détaillée.

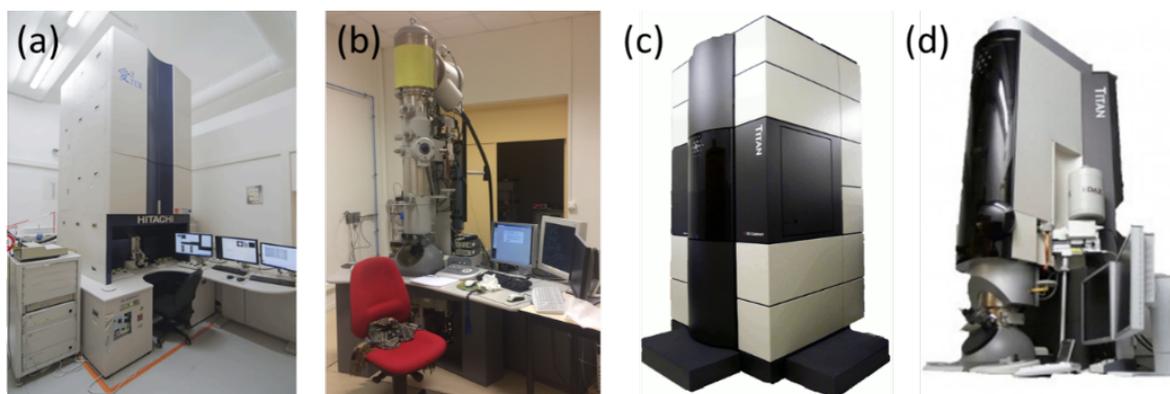


Figure 3.3 (a) – (d) Photographies des microscopes utilisés pour les traitements thermiques effectués à Toulouse et à Zaragoza, respectivement.

Toutes ces études ont été développées dans quatre microscopes MET corrigés d'aberrations. Principalement, deux FEI Titan (l'un « corrigé image », Titan Cube, l'autre « corrigé sonde », Titan Low-Base pour la partie STEM-EELS, tous les deux à l'INA-Zaragoza), un FEI Tecnai G2 « corrigé image » et un Hitachi I2TEM, tous ces deux au CEMES-Toulouse (cf. Fig. 3.3). Il faut signaler que dans le cas de ces nanomatériaux, ces mesures doivent être effectuées dans des conditions d'acquisition limitant tout endommagement des échantillons

[Deepak et al., 2015 ; Krivanek et al., 2010 ; Arenal et al., 2014]. Nous avons donc fait toutes des analyses à 80 kV et en limitant la dose électronique. Pour ces caractérisations par TEM, les échantillons contenant les NTs ont été mis en solution (l'éthanol a été le solvant le plus utilisé), la solution est placée dans un bain d'ultrasons pour la dispersion des NTs. Une goutte de cette solution a été ensuite déposée sur une grille de cuivre couverte d'une fine membrane de carbone à trous.

1) Etudes structurales/morphologiques - HRTEM

L'imagerie HRTEM a été utilisée pour mener à terme les études sur la morphologie et la structure des nanotubes. La Figure 3.4 montre une sélection d'images des NTs de carbone de départ et après les différents traitements thermiques. Notons que les nanotubes résistent à ces traitements à très haute température (≥ 1000 °C), que leur morphologie et leur longueur (quelques microns) sont très similaires. Dans le reste du chapitre, nous étudierons en profondeur les modifications structurales subies par les NTs.

2) Analyses chimiques (sub-)nanoscopiques – STEM-EELS

Après les études structurales par HRTEM et les analyses globales par XPS, nous avons développé des analyses locales par EELS dans le mode STEM. Cette spectroscopie permet d'obtenir des informations sur la composition chimique à une échelle sub-nanométrique voire atomique. En effet, cette technique procure des informations très riches concernant l'identification et la quantification élémentaires, la cartographie de la distribution spatiale des éléments et l'étude de leur environnement chimique (cf. Chapitre I). Dans le cas de ces NTs hétéroatomiques, la connaissance de l'environnement de ces atomes dans les nanotubes est essentielle pour comprendre son impact sur les propriétés électroniques.

Ces travaux ont été développés en employant le mode spectre-ligne ou spectre-image (SPLI ou SPIM, à une ou deux dimensions, respectivement) développé dans un STEM [Jeanguillaume, Colliex, 1989 ; Arenal et al., 2008]. Ce mode consiste à enregistrer un ensemble de spectres de pertes d'énergie au cours du déplacement de la sonde électronique sur la surface de l'échantillon, en suivant une ligne. Pour chaque position de la sonde, on obtient un spectre complet dans la région qui nous intéresse. De l'ensemble de spectres enregistrés dans un SPIM (resp. SPLI), on peut extraire des cartes élémentaires 2D (resp. profil élémentaire 1D) correspondant aux différents éléments présents. Dans ce chapitre, nous montrerons des exemples illustrant cela.

3. Analyses après les traitements thermiques

A. Traitements thermiques - source d'azote : nitrure de fer

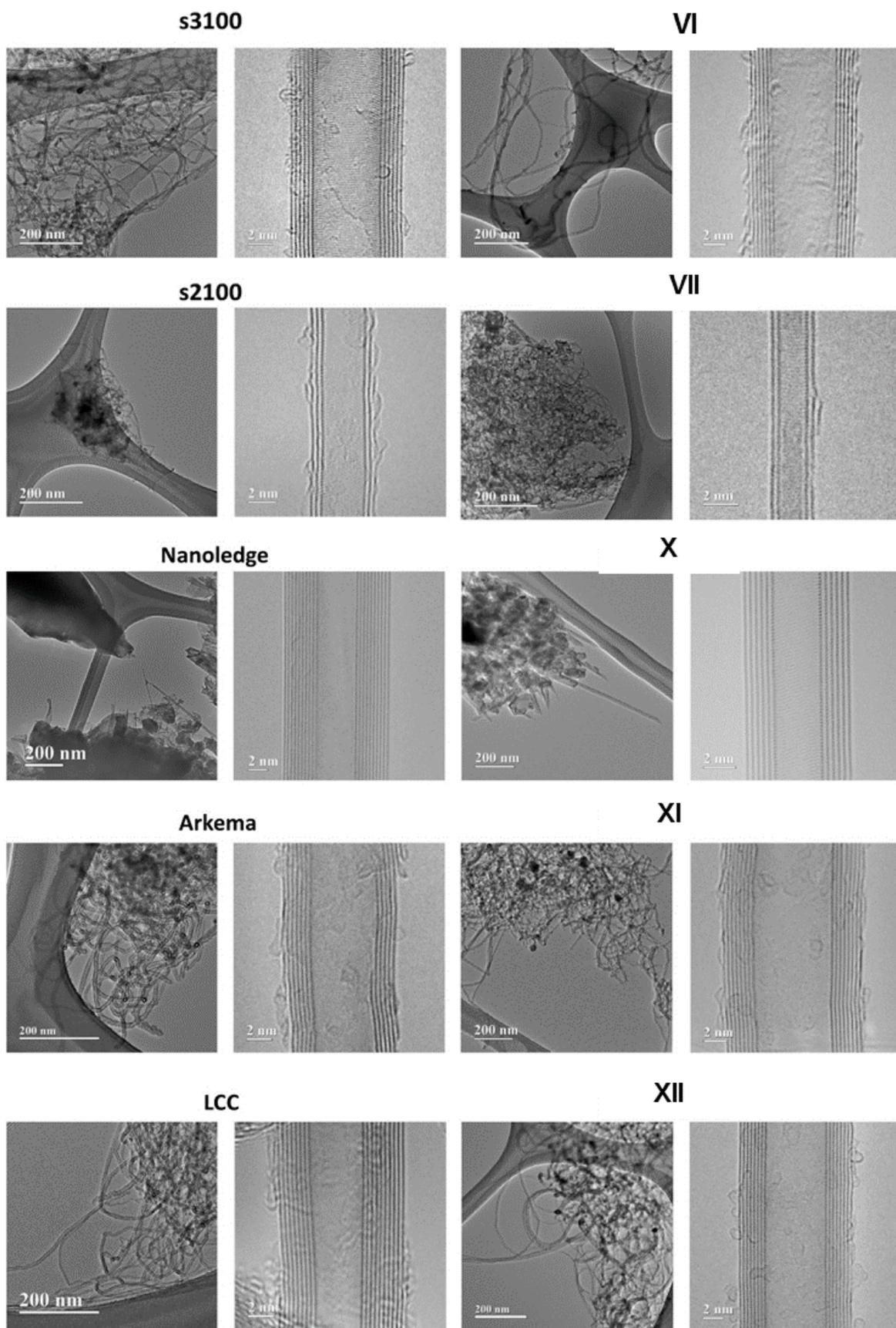


Figure 3.4 Sélection d'images HRTEM à différents grossissements aussi bien des NTs originaux que des NTs après les traitements thermiques selon les deux voies que nous avons employées.

Dans cette section, nous allons regrouper les résultats structuraux et chimiques provenant de cette voie de dopage, tandis que pour la voie carbothermique, cela sera étudié plus en détail. Il faut signaler que malheureusement, même si cette procédure est très prometteuse, ces travaux n'ont pas encore procuré les résultats attendus concernant le dopage. En effet, même si les premiers tests ont montré que nous allons dans la bonne voie, il reste du travail à faire pour améliorer les résultats. Comme nous l'avons montré dans la Figure 3.4, la morphologie des NTs n'a pas été modifiée après les traitements (images HRTEM des échantillons X-XII).

Parmi les échantillons, nous avons choisi 3 échantillons (X, XI et XII) qui ont été obtenus respectivement à partir de 3 types de MWNTs (de Nanoledge, d'Arkéma et du LCC - Laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse). Les Nanoledge sont les nanotubes qui sont fabriqués par arc électrique. Ceux d'Arkéma et les LCC sont synthétisés par CVD. La différence de structure de ces NTs est clairement visible dans la Figure 3.4. Dans ces travaux, les NTs avec un rapport en masse de 1-5% sont chauffés en présence d'hélium à 1100 °C dans un DSC (Setaram Labsys). La pression et le flux du gaz sont respectivement de 1,1 bar et 40 ml/min. Le Fe_xN_y (Alfa Aesar) fonctionne comme source d'azote lors de ce traitement thermique.

La Figure 3.5 (a) et (b) montre les résultats XPS pour l'échantillon XII. La déconvolution du spectre C1s montre un pic à 286,4 eV qui correspond aux liaisons C-N. Cela confirme que les NTs ont été dopés lors du traitement. Par ailleurs, le pic visible à 399,2 eV dans le spectre N1s qui est montré dans l'insert de la Figure 3.5 (a) confirme encore une fois le succès du dopage [Wan et al., 2014]. Il est donc raisonnable de déduire qu'il y a des attaques efficaces sur les MWNTs lors de la libération des radicaux N^* de Fe_xN_y .

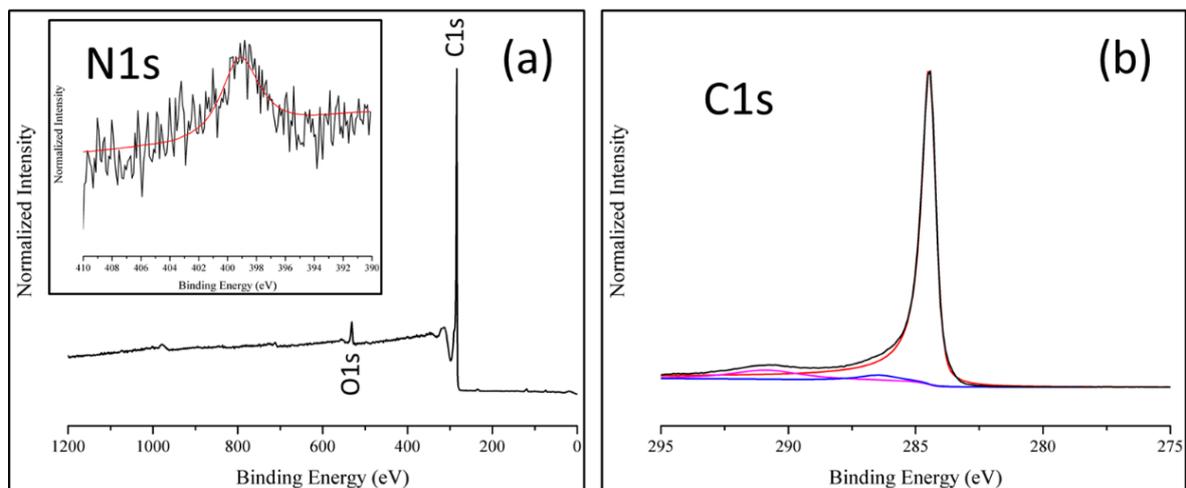


Figure 3.5 (a) Spectre XPS global et N1s (en insert) et (b) C1s de l'échantillon XII.

A. Traitement Carbothermique

1) Analyses structurales

La Figure 3.6 correspond à une sélection d'images HRTEM des échantillons de MWNTs avant et après avoir subi différents traitements thermiques, comme indiqué dans le Tableau 3.1. Ces images montrent clairement que les NTs n'ont pas souffert de modifications morphologiques majeures ou tout du moins appréciables à la suite de ces traitements.

Nous avons développé une étude statistique sur la structure de ces objets. Cela nous a permis de réaliser une étude approfondie des paramètres qui jouent un rôle principal dans les réactions qui ont lieu dans ces traitements thermiques. Pour développer cette étude, nous avons mesuré pour plus de 50 NTs de chaque échantillon (Tableau 3.1, en incluant les échantillons des NTs originaux provenant de Nanocyl) trois paramètres structuraux fondamentaux : le nombre de parois (**n**), le diamètre externe (**D**) et le diamètre interne (**d**). Quant aux traitements thermiques effectués, les paramètres qui ont un rôle majeur sont la température, le gaz employé (N_2 ou N_2+H_2/Ar), la nature des NTs (MWNTs ou FWNTs) et, dans le cas de la voie purement carbothermique, la présence des sources de bore.

La Figure 3.7 rassemble toutes les informations des MWNTs (originaux et après les traitements thermiques, en incluant ceux suivant la voie carbothermique). Nous pouvons voir plus facilement l'évolution des différents paramètres structuraux **n**, **D** et **d** en fonction des paramètres des traitements dans les Tableaux 3.2-3.4. En analysant ces données, nous pouvons déduire dans un premier temps que pour tous les échantillons de MWNTs, indépendamment du gaz employé et de la température du traitement, le nombre de parois et le diamètre externe des NTs diminuent. Ceci semble raisonnable étant donné que, même si nous avons toujours travaillé dans des conditions de légère surpression ($1,1-1,25$ bars) pour limiter les potentielles fuites dans le four, nous avons pu constater qu'il reste toujours de très faibles quantités d'oxygène. Cela expliquerait la diminution de ces deux paramètres (**n** et **D**). En effet, il est évident que le(s) paroi(s) externe(s) des NTs sont celles qui sont les plus exposées, plus encore car ce sont aussi elles qui peuvent avoir le plus de défauts (cf. Fig. 3.6) les rendant moins stables [Marosfői et al., 2006]. Ces auteurs indiquent notamment qu'un MWNT contenant des défauts commence à se dégrader à ~ 500 °C, ce qui a été aussi observé par Sun et al. [Sun et al., 2014]. Par contre, il a été reporté que les NTs ayant un nombre réduit de défauts montrent un comportement opposé, résistant aux plus hautes températures [Banerjee et al., 2015 ; Ray et al., 2009 ; Figarol et al., 2015].

Il est important aussi de signaler que le troisième des paramètres structuraux que nous avons examinés, le diamètre interne des NTs, a suivi un comportement différent de **D** et **n**, en augmentant de manière significative dans les conditions subies pendant ces traitements (cf. Tableau 3.2).

La Figure 3.8 montre une sélection d'images HRTEM des échantillons de FWNTs avant et après avoir subi différents traitements thermiques, comme indiqué dans le Tableau 3.1. Nous pouvons voir d'après ces images que, comme dans le cas précédent des MWNTs, la morphologie de ces NTs n'a pas été modifiée par ces traitements.

Toutes les informations des paramètres structuraux (**n**, **D** et **d**) de ces FWNTs sont montrés visibles dans la Figure 3.9. Nous avons analysé l'évolution de ces paramètres et les Tableaux 3.3 et 3.4, montrent les différents résultats que nous avons obtenus.

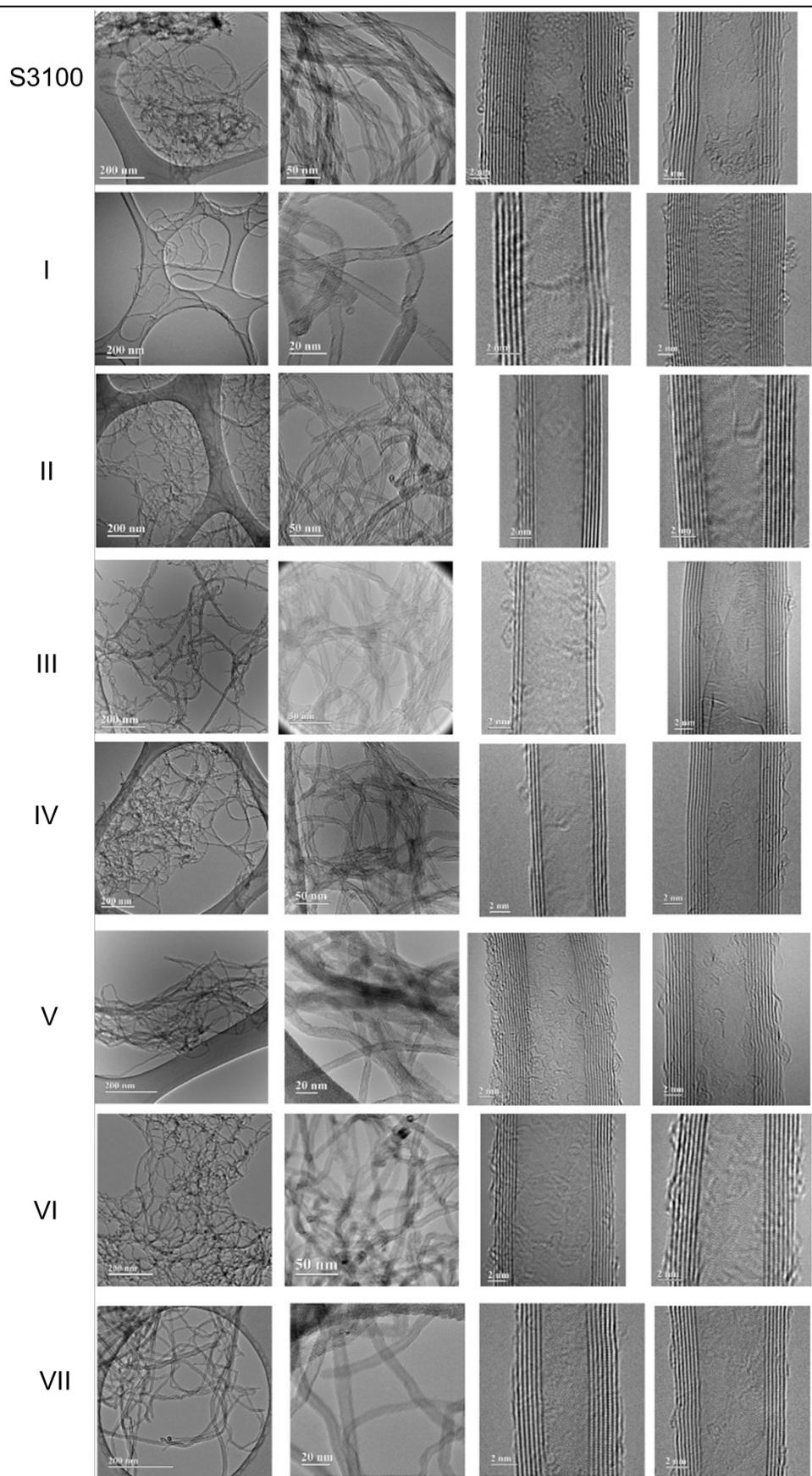


Figure 3.6 Sélection d'images HRTEM à différents grossissements des échantillons des MWNTs ayant subi le traitement carbothermique (voir tableau 3.1).

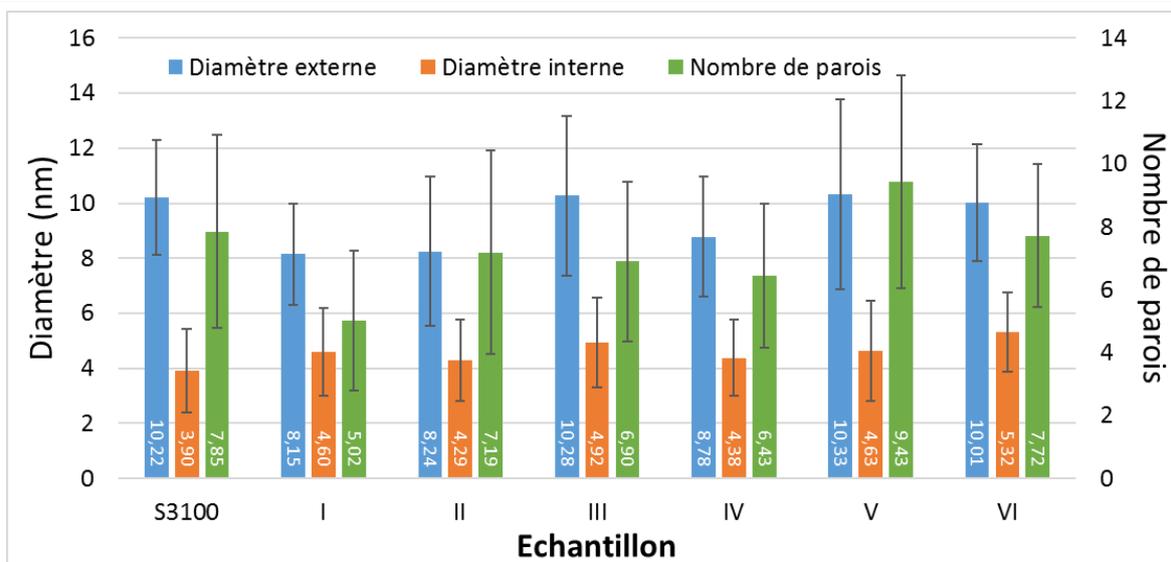


Figure 3.7 Etude statistique (basée sur >50 NTs) en considérant 3 paramètres : diamètre extérieur (D), nombre de parois (n) et diamètre intérieur (d) pour la sélection d'échantillons des MWNTs ayant subi le traitement carbothermique (voir tableau 3.1).

Echant.	Paramètres (principaux et reste)	Nombre de Parois	Diamètre Extérieur	Diamètre Intérieur
I & II vs Originaux	Temp. [1425 - 1500 C] * Gaz (N ₂) * MW	↓	↓	↑
III & IV vs Originaux	Temp. [1350 - 1500 C] * Gaz (N ₂ +H ₂ /Ar) *MW	↓	~ 1350 C ↓ 1500 C	↑
II & IV vs Originaux	Gaz [N ₂ vs N ₂ +H ₂ /Ar] * MW * 1500 C	↓	↓	↑

Tableau 3. 2 Etude structurale des NTs sélectionnés en fonction des différentes conditions des traitements thermiques effectués - Evolution du nombre de parois ainsi que des diamètres externes et internes des NTs avant et après les traitements.

Il est intéressant de signaler les tendances des paramètres structuraux (**n**, **D** et **d**) que l'on peut observer :

1) l'utilisation de l'acide borique comme précurseur entraîne une augmentation du nombre de parois, indépendamment du gaz employé, de la température et des NTs de départ (MWNTs ou FWNTs). Cela signifie que la réaction carbothermique a lieu, comme nous le montrerons aussi par la suite via les analyses XPS et STEM-EELS. Il y a une formation/modification/reconstruction des NTs qui peut se traduire, comme nous le verrons dans les prochaines sections, par la création de nouvelles parois dans les nanotubes.

2) Paradoxalement, pour tous ces traitements, ceux suivant la voie carbothermique comprise, le diamètre extérieur des NTs reste stable ou diminue (légèrement dans le cas carbothermique). Dans ce dernier cas, cela peut s'expliquer comme nous le mentionnons ci-dessus, par une réorganisation des parois des NTs. Ce genre de substitution a été observé dans le passé par Golberg et al. [Golberg et al., 1999].

3) Pour ce qui est du diamètre interne des NTs, comme nous l'avions observé dans les autres traitements en absence de bore (acide borique ou BN), il augmente pour tous les cas, à l'exception des traitements des FWNTs sous N_2 où il diminue indépendamment de la température.

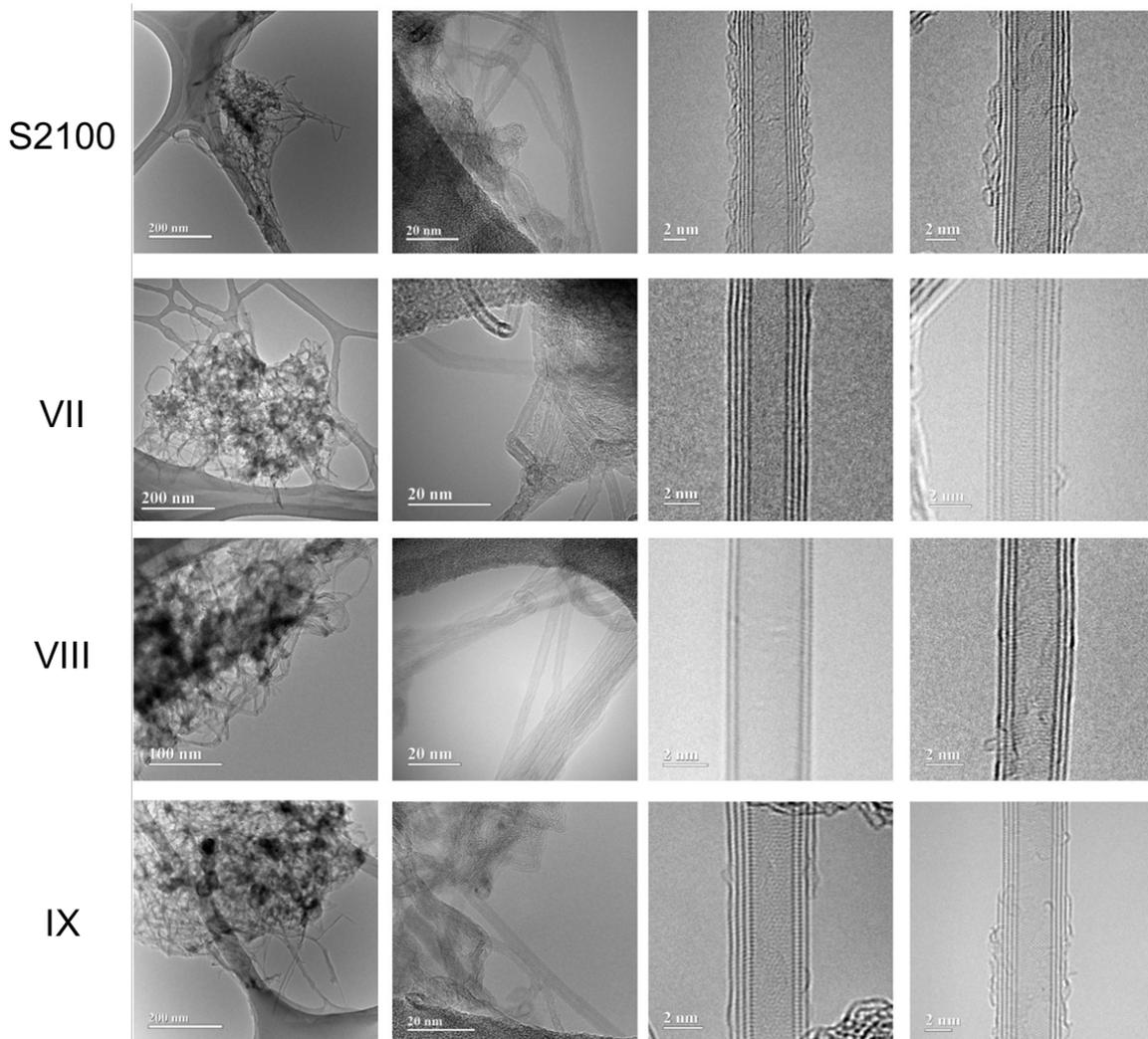


Figure 3.8 Sélection d'images HRTEM à différents grossissements des échantillons des FWNTs ayant subi le traitement carbothermique (voir tableau 3.1).

Par ailleurs, un autre point intéressant à souligner sur ces échantillons traités est que la surface de ces nanotubes est plus propre que celle des FWNT originaux.

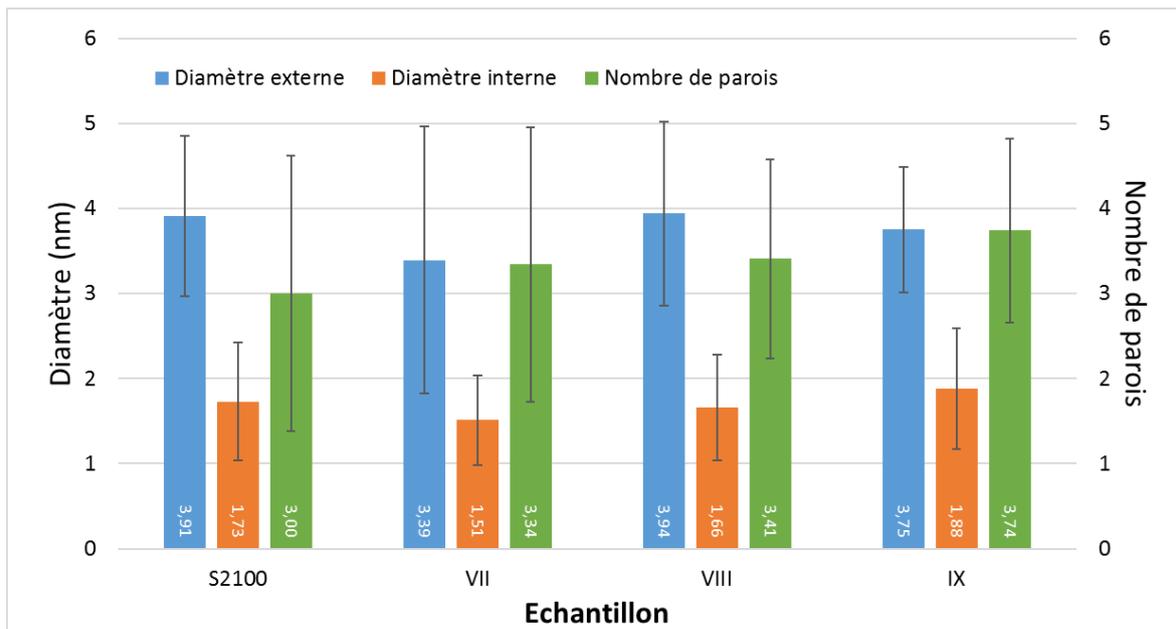


Figure 3.9 Etude statistique (basée sur >50 NTs) en considérant 3 paramètres : diamètre extérieur (D), nombre de parois (n) et diamètre intérieur (d) pour la sélection d'échantillons des FWNTs ayant subi le traitement carbothermique (voir tableau 3.1).

Echant.	Paramètres (principaux et reste)	Nombre de Parois	Diamètre Extérieur	Diamètre Intérieur
II & V vs Originaux	Présence/Absence B * Gaz (N ₂) * MW * 1500 C	↑ Présence B ↓ Pas de B	~ Présence B ↓ Pas de B	↑
IV & VI vs Originaux	Présence/Absence B * Gaz (N ₂ + H ₂ /Ar) * MW * 1500 C	~ Présence B ↓ Pas de B	~ Présence B ↓ Pas de B	↑
V & VII vs Originaux	Présence B & MW - FW * Gaz (N ₂) * 1500 C	↑	~ MW ↓ FW	↑ MW ↓ FW
VI & VIII vs Originaux	Présence B & MW - FW * Gaz (N ₂ + H ₂ /Ar) * 1500 C	~ MW ↑ FW	~ MW ~ ↓ FW	↑ MW ~ ↑ FW

Tableau 3.3 Etude structurale des NTs sélectionnés en fonction des différentes conditions des traitements thermiques effectués - Evolution du nombre de parois ainsi que des diamètres externes et internes des NTs avant et après les traitements.

Echant.	Paramètres (<u>principaux</u> et reste)	Nombre de Parois	Diamètre Extérieur	Diamètre Intérieur
VIII & IX vs Originaux	Temp. [1400 - 1500 C] * Gaz (N ₂ +H ₂ /Ar) * FW * Présence B	↑ (> 1500 C)	~ 1400 C ~ ↓ 1500 C	~ ↓ 1400 C ~ ↑ 1500 C
V & VI vs Originaux	Gaz [N₂ vs N₂+H₂/Ar] * Présence B * MW * 1500 C	↑ N ₂ ~ N ₂ +H ₂ /Ar	~	↑
VII & IX vs Originaux	Gaz [N₂ vs N₂+H₂/Ar] * Présence B * FW * 1500 C	↑	~ ↓ N ₂ +H ₂ /Ar ↓ N ₂	~ ↑ N ₂ +H ₂ /Ar ↓ N ₂

Tableau 3. 4 Etude structurale des NTs sélectionnés en fonction des différentes conditions des traitements thermiques effectués - Evolution du nombre de parois ainsi que des diamètres externes et internes des NTs avant et après les traitements.

2) Analyses XPS

Comme nous l'avons indiqué dans les sections précédentes, les analyses XPS, même si la taille de sonde est assez grande, nous ont procuré de très riches et importantes informations sur l'état des échantillons après les traitements thermiques que nous avons réalisés.

La Figure 3.10 (a) montre les spectres XPS globaux des deux échantillons de NTs de départ (MWNT-S3100 et FWNT-S2100). Il est possible de voir que ces échantillons contiennent de faibles quantités d'oxygène (<0,5 % at.). Etant donné la pureté de ces échantillons en termes de contenu de NTs par rapport à d'autres espèces de carbone ou nanostructures, il est raisonnable penser que cet oxygène se trouve absorbé à la surface des NTs. La Figure 3.10(b) illustre bien l'état des liaisons C-C sp^2 de ces NTs.

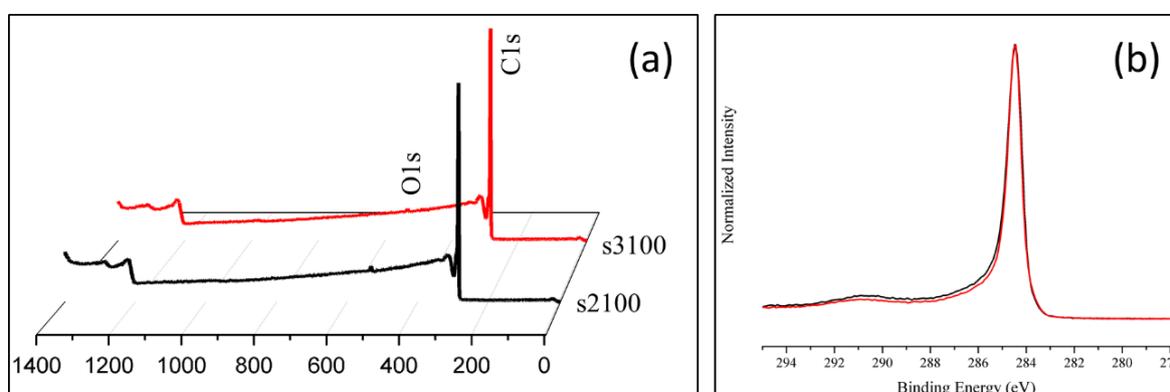


Figure 3.10 (a) Spectres XPS globaux des deux échantillons de NTs de départ (MWNT-S3100 et FWNT-S2100), respectivement. (b) Spectres C1s de ces deux échantillons.

Comme nous avons fait dans la section précédente, nous allons étudier les différents paramètres des traitements qui sont importants pour le dopage des NTs. Le premier aspect à considérer est l'influence de la température de ces traitements, faits dans une atmosphère de N_2 , sur des MWNTs (échantillons I-1425 °C et II-1500°C, respectivement). La Figure 3.11 montre les spectres XPS acquis sur ces échantillons et sur l'échantillon de MWNT original. Le spectre global, Figure 3.11 (a), montre une claire et importante augmentation du contenu d'oxygène dans l'échantillon pour les deux températures par rapport aux NTs purs/originaux, plus particulièrement à 1500 °C ~ 4 at. %. Cela confirme l'hypothèse que nous avons évoquée dans la section précédente des fuites dans le four. Du faite de la grande surface spécifique intrinsèque des NTs, cet oxygène se trouve chimisorbé à la surface des nanotubes [Peigney et al., 2001 ; Esteves et al., 2009]. Cela est confirmé par l'étude des spectres C1s, Figure 3.11 (b). En effet, l'influence de l'oxygène est visible dans le pic à $\sim 290,8$ eV, correspondant à la transition de $\pi-\pi^*$. Dans le cas de l'échantillon traité à 1425 °C, il y a un léger décalage de cette transition qui est plus significatif pour l'échantillon traité à 1500 °C. Cet effet de décalage progressif de ce pic avec l'augmentation de la température peut être dû à l'interaction de plus en plus forte entre l'oxygène et le carbone quand la température augmente.

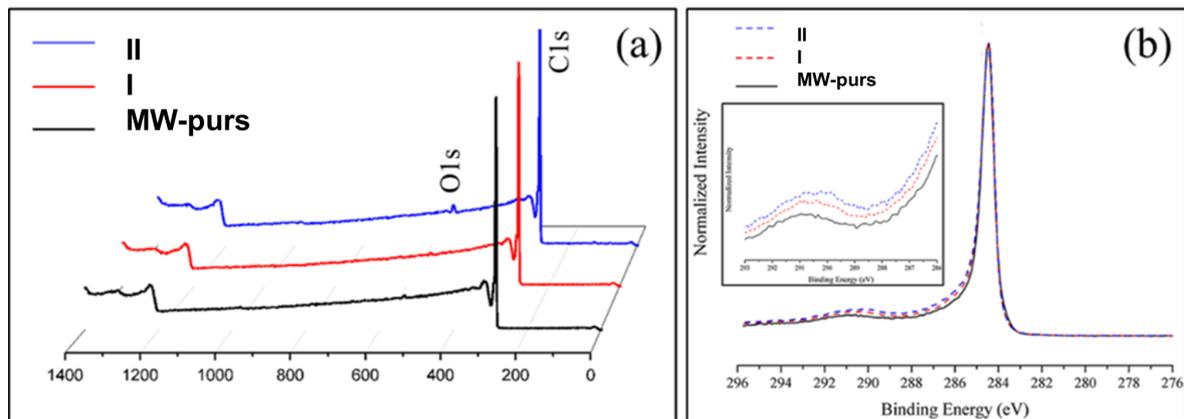


Figure 3.11 (a) Spectres XPS globaux de l'échantillon de NTs de départ (MWNT-S3100) et ceux des échantillons I et II, respectivement. (b) Spectres C1s de ces deux échantillons. En insert le détail des pics correspondant à la transition $\pi-\pi^*$.

Le paramètre suivant à étudier est le gaz employé (cf. Fig. 3.12 (a) et (b)). Ici, nous avons comparé les MWNTs originaux/purs avec deux échantillons de MWNTs traités à 1500 °C, où la seule différence entre eux est le gaz utilisé : II (N_2) et IV ($N_2 + H_2/Ar$). Le point le plus significatif que l'on observe dans les spectres XPS de la Figure 3.12 (a) est l'absence de la contribution d'oxygène dans l'échantillon IV, qui a été traité en présence de H_2 . L'élimination d'oxygène dans cet échantillon s'explique par le fort effet réducteur de l'hydrogène dans ces conditions [Ueda et al., 2010]]. Par ailleurs, la chimisorption préférentielle de O_2 inhibe sa désorption par la voie thermique [Zhu et al., 2000 ; Leahy et al., 2003]. Ce qui pourra avoir un impact important dans l'élimination des contaminants nécessaire à l'émission de champ (cf. Chapitre IV).

Il est intéressant de noter que cet effet réducteur des traitements thermiques sous hydrogène peut être considéré comme une méthode de dégazage/nettoyage des pointes

émettrices à base de carbone (les nano-cônes). En effet, comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre I de cette thèse, la formation de CO ou CO₂ entraîne la formation des défauts dans les nano-cônes de carbone. La présence de ces défauts dans les nanostructures augmente la diffusion électronique, ce qui fait diminuer les performances de CFE [T. Chen et al., 2007]. D'après notre étude, ces traitements sous hydrogène seraient une méthode efficace pour éliminer l'oxygène de ces nanostructures, même si celle-ci serait un peu compliquée à mettre en place.

La Figure 3.12 (b) montre que l'état des liaisons C-C sp^2 est le même dans les trois cas. Cela indique que le traitement thermique a peu affecté les NTs, comme nous l'avons également constaté par HRTEM.

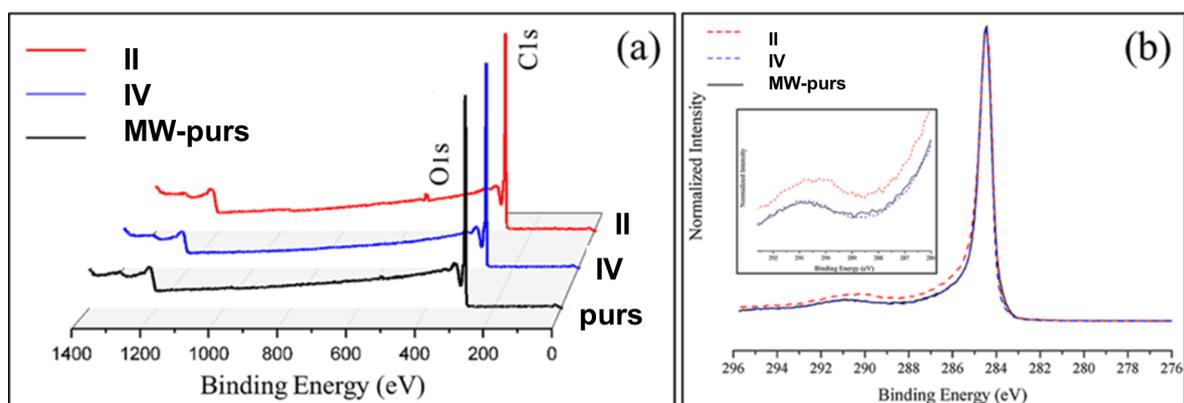


Figure 3.12 (a) Spectres XPS globaux de l'échantillon de NTs de départ (MWNT-S3100) et ceux des échantillons II et IV, respectivement. (b) Spectres C1s de ces trois échantillons.

Nous allons maintenant étudier les cas les plus complexes comme conséquence de la méthode carbothermique. La Figure 3.13 correspond aux spectres XPS global, C1s, B1s et N1s enregistrés sur l'échantillon VI (1500 °C, mélange d'acide borique et *h*-BN (rapport en masse 1:1 de MWNT et (H₃BO₃+*h*-BN)), et sous une atmosphère N₂+H₂/Ar). Ci-dessous nous allons interpréter, comme nous le signalons dans le Tableau 3.5, les pics observés dans ces spectres.

Le Tableau 3.5 rassemble toutes les informations que nous avons trouvées dans la littérature pour interpréter toutes les contributions que nous voyons dans la Figure 3.13 (spectres enregistrés sur l'échantillon VI) et que nous présentons en fonction du seuil sondé :

- 1) C1s, Figure 3.13 (b) : La forme de la ligne Doniach-Sunjic (DS) est utilisée dans la déconvolution de ce pic, de forme asymétrique, qui est dominé par la contribution de la liaison C-C sp^2 à 284,5 eV [Susi et al., 2015 ; Díaz et al., 1996 ; Doniach, Sunjic, 1970]. Cette forme asymétrique du pic provient de la superposition de cette contribution C-C sp^2 à celle du pic généralement trouvé pour les métaux de transitions. Le pic intense à ~281,9 eV correspond à la liaison sp^2 bore-carbone [Bao, Chrisey, 2010 ; Gebhardt et al., 2013 ; Susi et al., 2015]].

Il y a une autre contribution, le pic à ~286,3 eV, qui correspond à la liaison C-N [Permatasari et al., 2016 ; Lv et al., 2012 ; Wang et al., 2015]. Ces dernières

contributions, C-B et C-N, sont confirmées dans les spectres B1s et N1s, Figures 3.13 (c) et (d).

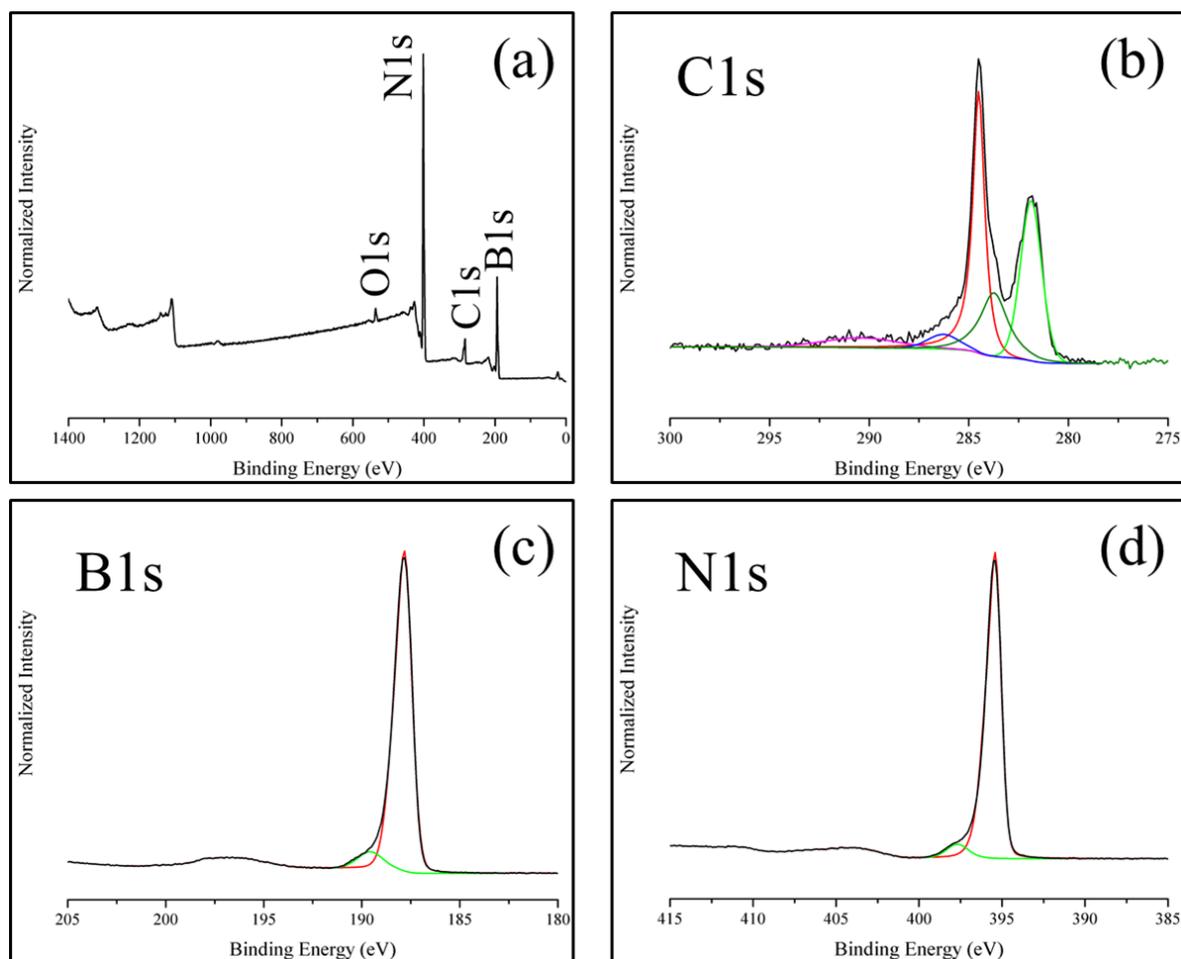


Figure 3.13 (a) Spectre XPS global de l'échantillon VI. (b)-(d) Spectres C1s, B1s et N1s enregistrés dans cet échantillon, respectivement.

Seuil	Position (eV)	Largeur [FWHM] (eV)	Configuration	Référence
B1s	188,0±0,3	1±0,1	B-N (<i>h</i> -BN)	
	190,1±0,2	1,55±0,2	C-B	[Li et al., 2007 ; Bao, Chrisey, 2010]
	192,5±0,1	1,2±0,1	B-O (B ₂ O ₃)	[Ong et al., 2004 ; Ramqvist et al., 1969]
	197,0±0,3	3,2±0,1	π - π^* (<i>h</i> -BN)	
C1s	282,0±0,2	1,3±0,2	C-B	[Bao, Chrisey, 2010 ; Gebhardt et al., 2013, 2013]

	283,8±0,1	1,4±0,2	C-H	[Morkel et al., 2004 ; Chen et al., 1995]
	284,5	0,9±0,2	C-C sp^2	[Fujimori et al., 2013 ; Ganguly et al., 2011 ; Susi et al., 2015]
	286,4±0,3	1,6±0,7	C-N	[Matsuoka et al., 2012 ; Permatasari et al., 2016]
	290,7±0,2	4,1±0,8	$\pi-\pi^*$ (CNT)	[Rozada et al., 2013 ; Gogotsi, Presser, 2013]
N1s	395,7±0,3	1±0,1	B-N (<i>h</i> -BN)	
	397,8±0,1	1,9±0,2	C-N	[Li et al., 2007 ; Morant et al., 2009]
	399,2	2,9	C-N	[Wan et al., 2014]
	404,2±0,3	3,4±0,1	$\pi-\pi^*$ (<i>h</i> -BN)	
O1s	530,1±0,5	2,22±0,1	O-C	
	532,7±0,4	2±0,3	B-O (B ₂ O ₃)	[Li et al., 2007]

Tableau 3. 5 Différentes signatures XPS enregistrées dans les échantillons pour les seuils 1s du bore, du carbone, de l'azote et de l'oxygène.

L'analyse de ce spectre C1s montre un pic à 283,8 eV qui correspond à des liaisons C-H [Morkel et al., 2004 ; Chen et al., 1995]. Cette contribution C-H n'est pas observée dans le cas des spectres de l'échantillon IV, également préparé à 1500 °C sous atmosphère N₂+H₂/Ar. Cela indiquerait que ces liaisons C-H se produisent en présence de H₃BO₃. Cependant, il faut aussi signaler le rôle majeur que joue le H₂ injecté dans le four. En effet, comme nous le verrons par la suite, l'échantillon V (produit sous les mêmes conditions que celles de l'échantillon VI, mais sous uniquement N₂) ne montre pas cette contribution à 283,8 eV, Figure 3.14 (b).

La dernière contribution que nous pouvons déconvoluer dans le spectre de la Figure 3.13(b) est celle à ~290,6 eV. Celle-ci est associée à des effets d'oxydation. Comme nous l'avons mentionné dans les cas des spectres enregistrés dans les échantillons traités sous H₂, l'oxydation est négligeable. Ce n'est pas le cas où le N₂ a été utilisé exclusivement car dans ces situations cette contribution est plus significative (cas de l'échantillon V, cf. Fig. 3.14 (b)). Par contre, dans ce cas, il y a un déplacement du pic à ~290,4 eV. Cette différence de ~0,4 eV dans ce pic pour les deux échantillons (V et VI) est la même que nous avons mesurée dans les échantillons II et IV (cf. Fig. 3.12 (b)).

2) B1s et N1s, Figures 3.13 (c)-(d) et reste de spectres (cf. Fig. 3.14-3.16) : l'épaule du pic à $\sim 189,9$ eV correspond à la contribution B-C, confirmant l'attribution de cette configuration dans le pic à $\sim 281,9$ eV pour le spectre C1s [Sheng et al., 2011 ; Li et al., 2007]. De façon similaire, l'épaule du pic à $\sim 397,8$ eV, dans le spectre N1s, indique la formation de la liaison N-C [Kramberger et al., 2013 ; Matsuoka et al., 2012 ; Kim et al., 2005].

Par ailleurs, pour les pics à $\sim 187,9$ eV et à $\sim 395,5$ eV visibles dans les spectres B1s et N1s, leurs grandes aires indiquent qu'après les traitements thermiques, il existe une grande quantité de cet état de liaison dans les échantillons. Etant donné la haute stabilité thermique du *h*-BN, il est raisonnable d'attribuer ces états à la liaison B-N du *h*-BN résiduel provenant du mélange des poudres de départ. Cela est également confirmé par la présence des pics à ~ 197 eV et à ~ 404 eV, correspondants à la liaison π du *h*-BN.

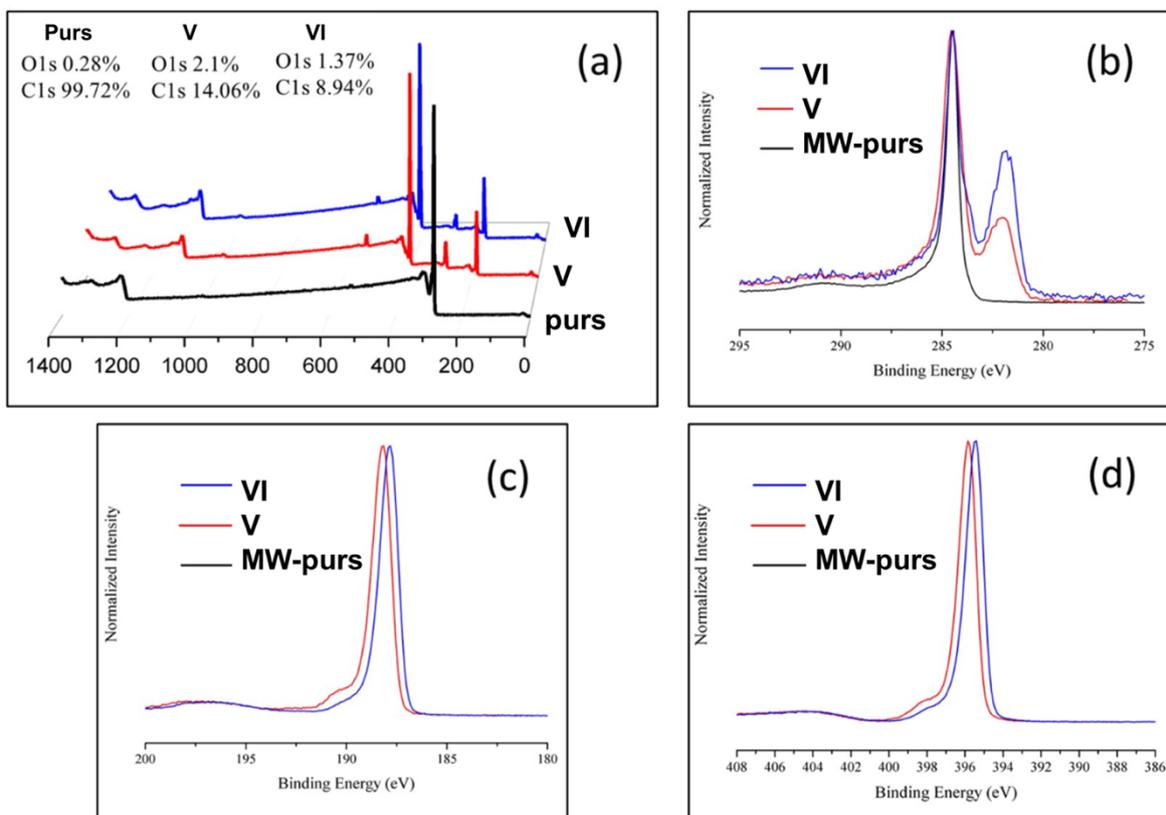


Figure 3.14 (a) Spectres XPS globaux des échantillons V, VI et les NTs d'origine (MWNT-S3100). (b)-(d) Spectres C1s, B1s et N1s enregistrés dans ces échantillons.

Une fois que l'analyse exhaustive des différentes contributions est faite, nous pouvons examiner d'autres traitements thermiques effectués sur le reste des échantillons. Nous avons donc étudié les échantillons de FWNTs, Figures 3.15 et 3.16. Dans la première de ces figures, nous avons comparé des échantillons (VIII et IX) qui ont subi des traitements thermiques selon la voie carbothermique sous les mêmes gaz mais à des températures différentes (VIII(1500°C) et IX(1400°C)). Il est intéressant de voir que dans les deux cas, même si les liaisons C-N et C-B sont également identifiées (pics à $\sim 286,5$ eV et ~ 282 eV dans le spectre C1s, cf. Fig. 3.15 (c)), il y a des décalages de $\sim 0,4$ eV pour les deux contributions (C-B et C-N) par rapport aux cas

des MWNTs décrits précédemment. Cela indiquerait qu'en fonction du nombre de parois, la configuration des éléments dopants serait différente. Par contre, nous voyons aussi que l'intensité du pic à ~ 282 eV est plus faible dans le cas de l'échantillon traité à 1400°C (échantillon IX). Cette réduction de la quantité relative de cet état de liaison est également confirmée dans le spectre de B1s. En effet, l'intensité du pic à $\sim 190,1$ eV, correspondant à la liaison B-C, est aussi plus faible pour cet échantillon (cf. Fig. 3.15 (b)). C'est aussi le cas pour les liaisons C-N, comme nous le voyons dans les spectres N1s où l'on constate la réduction de l'intensité relative du pic à $\sim 397,7$ eV (cf. Fig. 3.15 (d)). Par ailleurs, la présence d'acide borique est identifiée par le pic à $\sim 192,4$ eV dans le spectre B1s (cf. Fig. 3.14 (c)) [Ramqvist et al., 1969].

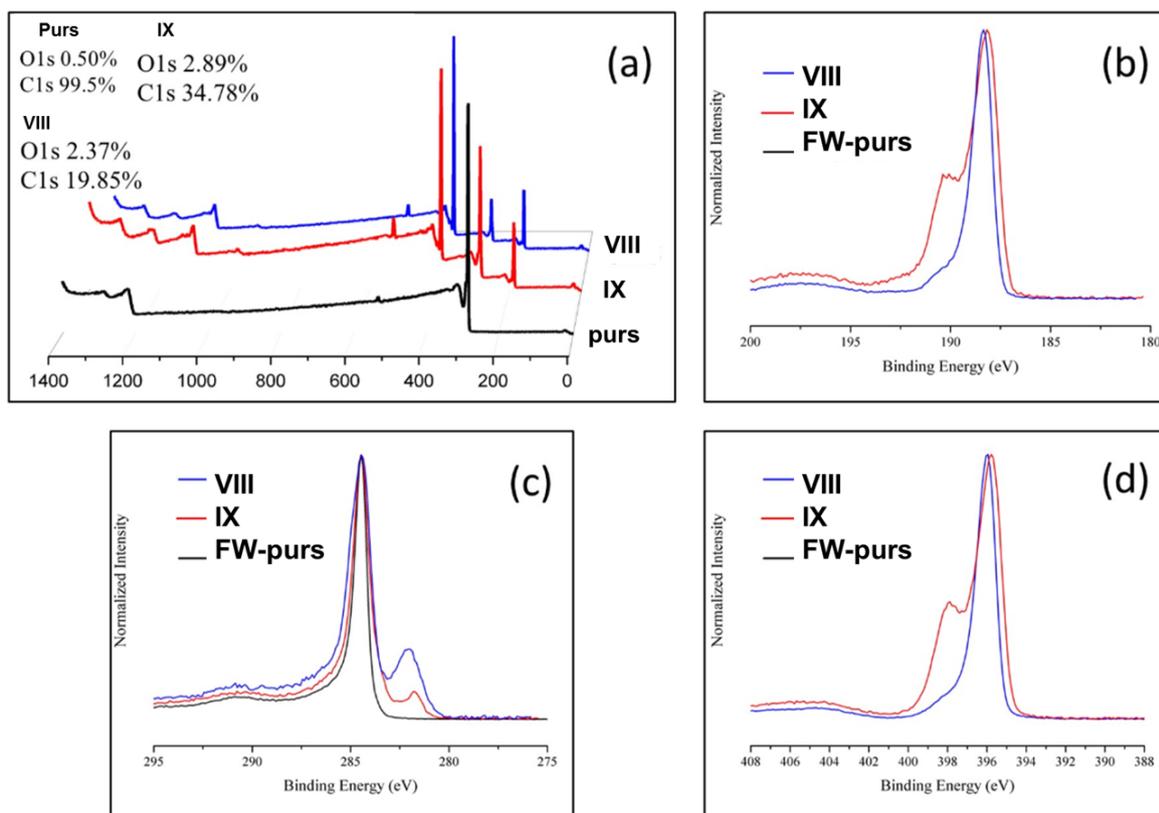


Figure 3.15 (a) Spectres XPS globaux des échantillons VIII, IX et les NTs d'origine (FWNT-S2100). (b)-(d) Spectres B1s, C1s et N1s enregistrés dans ces échantillons, respectivement.

Par ailleurs, dans ces spectres C1s (cf. Fig. 3.15 (c)), nous voyons aussi un élargissement 2 fois plus important du pic C-C sp^2 pour l'échantillon des FWNTs d'origine. Cet élargissement correspond à la liaison C-H, comme discuté pour le cas des MWNTs.

Comme nous le voyons dans la Figure 3.16, le comportement de l'échantillon VII (traité à 1500°C sous N_2) est similaire au IX (traité à 1500°C sous $\text{N}_2+\text{H}_2/\text{Ar}$). Les mêmes conclusions que nous venons de présenter peuvent être appliquées à ce cas-ci.

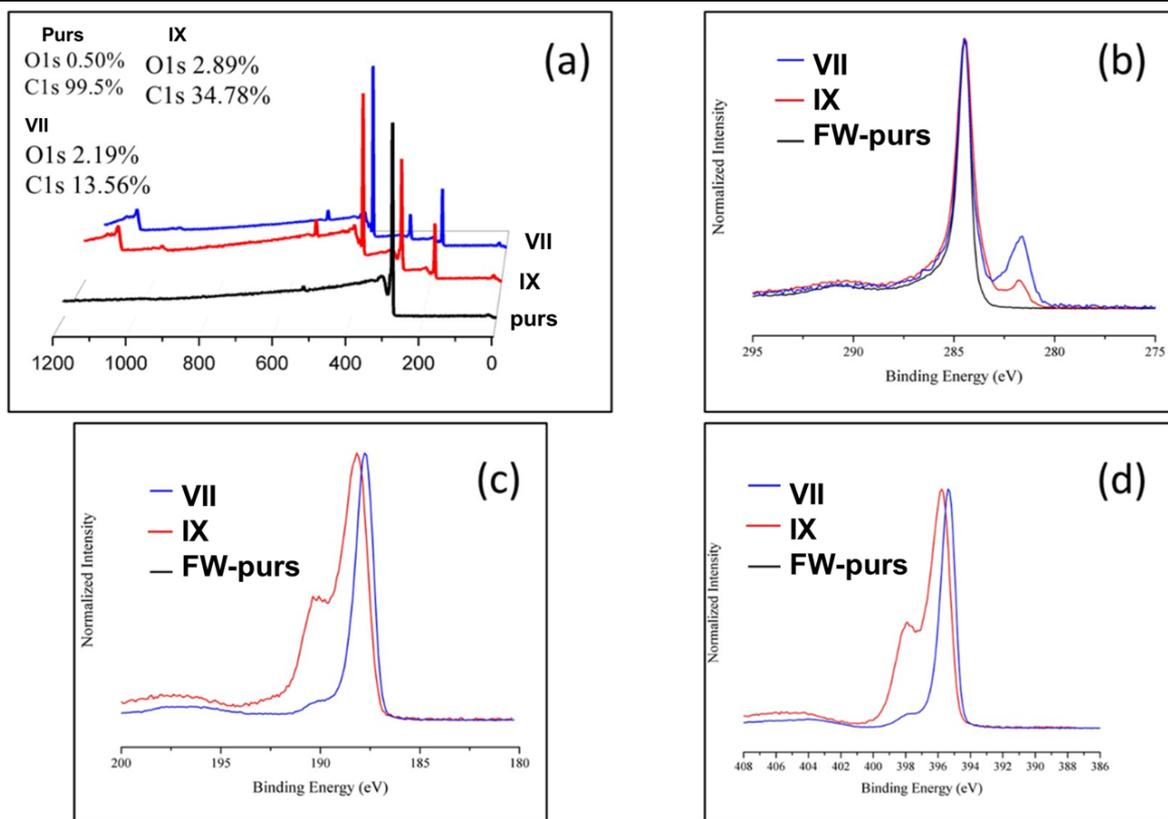


Figure 3.16 (a) Spectres XPS globaux des échantillons VII, IX et les NTs d'origine (FWNT-S2100). (b)-(d) Spectres C1s, B1s et N1s enregistrés dans ces échantillons, respectivement.

3) Analyses locales STEM-EELS

Nous avons choisi deux exemples pour illustrer nos résultats analytiques à l'échelle locale (sub-nanométrique) via STEM-EELS. Chacun d'eux montrera l'une des deux situations de dopage que nous avons rencontrée dans ces nanotubes hybrides ($B_xC_yN_z$) : intercalation de NTs de BN dans un NT de carbone (structure sandwich) et nanodomains de BN dans un NT de carbone.

Le premier des exemples provient des analyses sur l'un des échantillons de FWNT (éch. VII). La Figure 3.17(a) montre une image HAADF-HRSTEM d'un NT de 6 parois sur lequel nous avons enregistré un SPIM-EELS (taille du pas/pixel $0,4 \text{ nm}$), dans la région des pertes lointaines (zone marquée par une ligne en pointillés jaunes). Nous avons sélectionné (région rectangulaire marquée en rouge) des spectres du SPIM (somme de 3×3 pixels), de façon périodique, dans la direction indiquée par la flèche rouge (cf. Fig. 3.17). Le seuil K du carbone ($\sim 285 \text{ eV}$) est visible pour tous les spectres, tandis que ceux du bore ($\sim 190 \text{ eV}$) et de l'azote ($\sim 400 \text{ eV}$) ne le sont que pour certains d'entre eux. On peut voir que ce n'est qu'à l'intérieur du NT que les signaux de B et N apparaissent.

Avant de discuter plus en détail sur la distribution de ces éléments, il est plus intéressant d'analyser les ELNES qui fournissent des informations sur l'environnement atomique local. D'une part, l'étude ELNES sur le seuil K du carbone nous permet de déduire que pour tous les

cas (au-delà de ces exemples) les NTs montrent un état d'hybridation sp^2 caractéristique d'un réseau hexagonal et que ces NTs sont bien graphitisés, ne montrant pas de signatures ELNES du carbone amorphe. Plus concrètement, les pics à ~ 285 et à ~ 292 eV correspondent aux transitions $1s-\pi^*$ et $1s-\sigma^*$ pour la configuration C-C sp^2 . D'autre part, les analyses ELNES sur les seuils K du bore et de l'azote nous ont renseignés sur l'environnement atomique de ces atomes dans le NT qui nous occupe. Les signatures ELNES de ces deux seuils, que l'on observe dans les spectres extraits des zones internes du NT, correspondent à celles du nitrure de bore (BN) dans une phase sp^2 , telles que celles que l'on détecte dans les NTs de BN [Arenal et al., 2008, 2007, 2010 ; Deepak et al., 2015]. En effet, dans le cas du bore (cf. Fig. 3.17(c)), le pic à ~ 192 eV correspond à la transition $1s-\pi^*$, tandis que les trois autres pics à ~ 199 , ~ 205 et ~ 215 eV aux transitions $1s-\sigma^*$. Cette même analyse peut être faite pour le seuil K de l'azote (cf. Fig. 3.17(d)). Ainsi, le pic à ~ 401 eV est attribué à la transition $1s-\pi^*$ et ceux à ~ 408 et ~ 414 eV aux transitions $1s-\sigma^*$.

Ces spectres nous permettent aussi d'étudier les effets d'anisotropie locale des NTs, ainsi que celle intrinsèque du carbone et du nitrure de bore quand ils se trouvent dans des phases sp^2 « graphitiques ». Ces effets sont bien connus [Arenal et al., 2008, 2007, 2010 ; Deepak et al., 2015]. Ils se caractérisent sur le signal ELNES, concrètement du pic π^* de ces 3 seuils K (même, si du fait de leur structure électronique, ces effets sont plus prononcés pour les cas du B-K et C-K), qui celui-ci dépend fortement de l'orientation des plans vis-à-vis du faisceau d'électrons. Cela se traduit par une plus grande (ou plus faible) intensité de ce pic dans ces seuils, comme nous l'observons dans les spectres 2 et 7 (pour le B-K) par rapport aux spectres 3-6. Par ailleurs, dans ces deux spectres (2 et 7), nous pouvons aussi observer que la quantité de BN dans les endroits où ces spectres ont été collectés est plus importante. Ce point sera discuté par la suite.

Après la soustraction du fond continu (procédure standard spécifiée par Egerton [Egerton, 2011]), nous avons procédé à une analyse plus quantitative de ces données. Les Figures 3.18 (a) et (b) correspondent aux cartes élémentaires du bore et de l'azote, respectivement. La Figure 3.18(c) montre une carte obtenue à partir de la composition relative de ces éléments ainsi que le carbone. Cette dernière carte montre bien que les parois externes du NT ne sont composées que par des parois de carbone. Il est aussi intéressant de noter que dans les régions où le bore et l'azote coexistent, la stœchiométrie de ces deux éléments est bien 1:1, comme attendu s'agissant d'un composé BN. Il faut aussi mentionner que la concentration locale maximale de BN est de 16 at. %. D'après ces analyses, nous pouvons conclure que la structure de ce nanotube est hybride C-BN. Ce genre de NTs hybrides en formant ces structures de « sandwich » a été observé dans le passé dans le cas de NTs synthétisés par arc électrique (haute température) [Suenaga et al., 1997].

La deuxième situation de dopage ou de formation de structure hybrides que nous avons pu examiner dans ces nanotubes correspond à celle de la présence de nano-domaines de BN dans les MWNT. Le prochain exemple, Figure 3.19, illustrant cette configuration/structure, provient des analyses faites sur l'échantillon VI. Les Figures 3.19 (a) et (b) correspondent, respectivement, à une image ADF-HRSTEM et à une autre HAADF-HRSTEM d'un NT de 5 parois sur lequel nous avons enregistré un SPIM-EELS (taille des pixels 0,3 nm) dans la région marquée en jaune en (b). Dans l'une des parties de ce NT, il est possible de distinguer un défaut dans les parois (indiqué par la flèche dans la Figure 3.19 (a)).

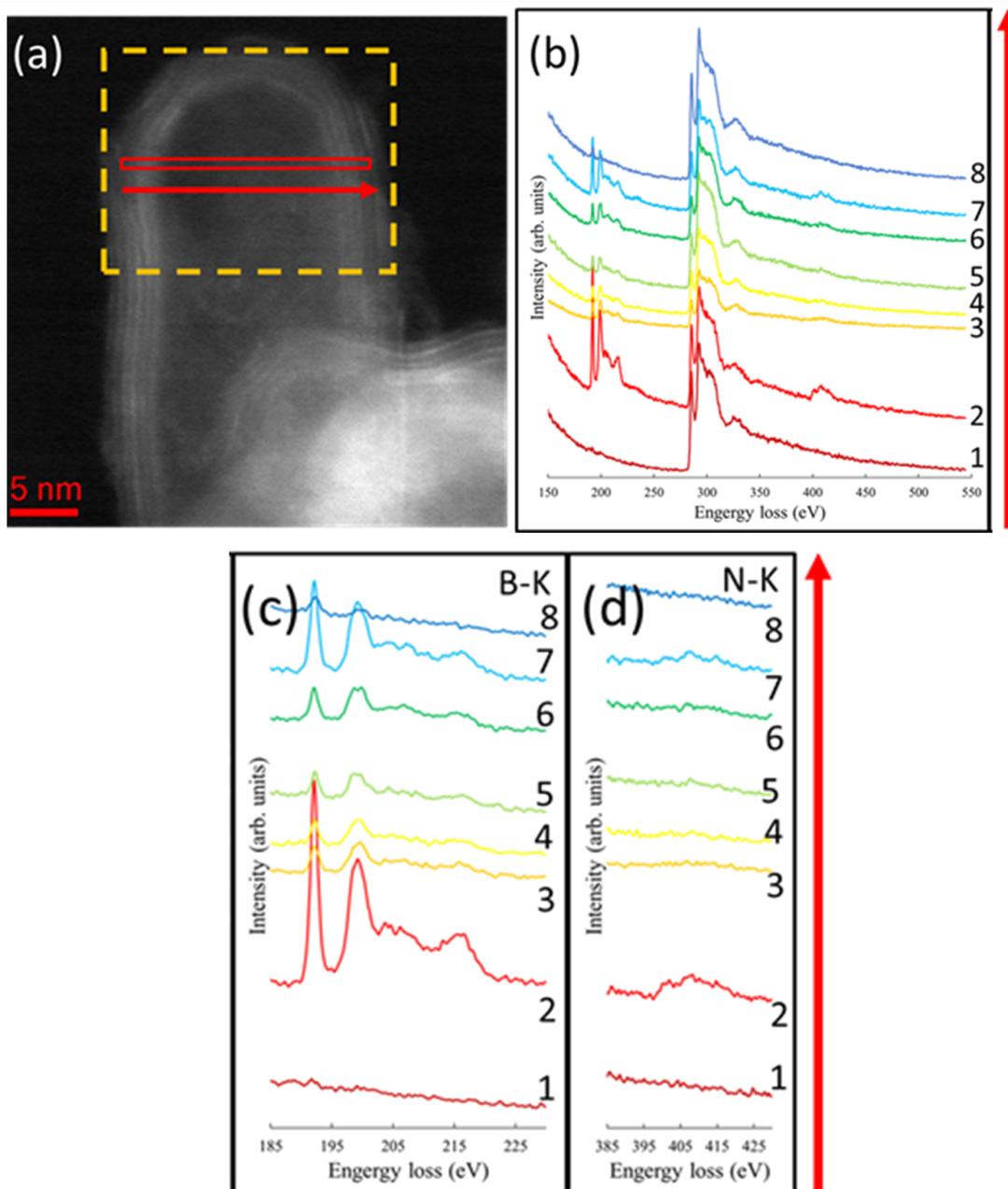


Figure 3.17 (a) Image STEM-HAADF acquise sur un NT MW. Un SPIM-EELS a été enregistré dans la région rectangulaire marquée en jaune. (b) Spectres EELS sélectionnés dans la région en rouge selon le sens de la flèche rouge visible dans l'image. Chacun de ces spectres correspond à 9 spectres (3x3) extraits périodiquement dans cette région rectangulaire marquée en rouge. Seuils B-K (c) et N-K (d).

En analysant les spectres EELS de ce SPIM (cf. Fig. 3.19 (c)), nous pouvons voir qu'à nouveau il est possible de détecter dans ce NT la présence du bore et d'azote. Ces éléments, d'après les analyses des signaux ELNES, se trouvent également dans une configuration BN (cf. Fig. 3.19 (d)).

L'analyse quantitative de ces spectres (cf. Fig. 3.20), nous permet de déduire que, contrairement au cas précédent, ici nous faisons face à la présence de nano-domaines de BN incorporés à l'intérieur du NT. Ce genre de configurations a été observé dans des NTs

synthétisés à très hautes températures via vaporisation laser et arc électrique [Enouz et al., 2007 ; Arutyunyan et al., 2012].

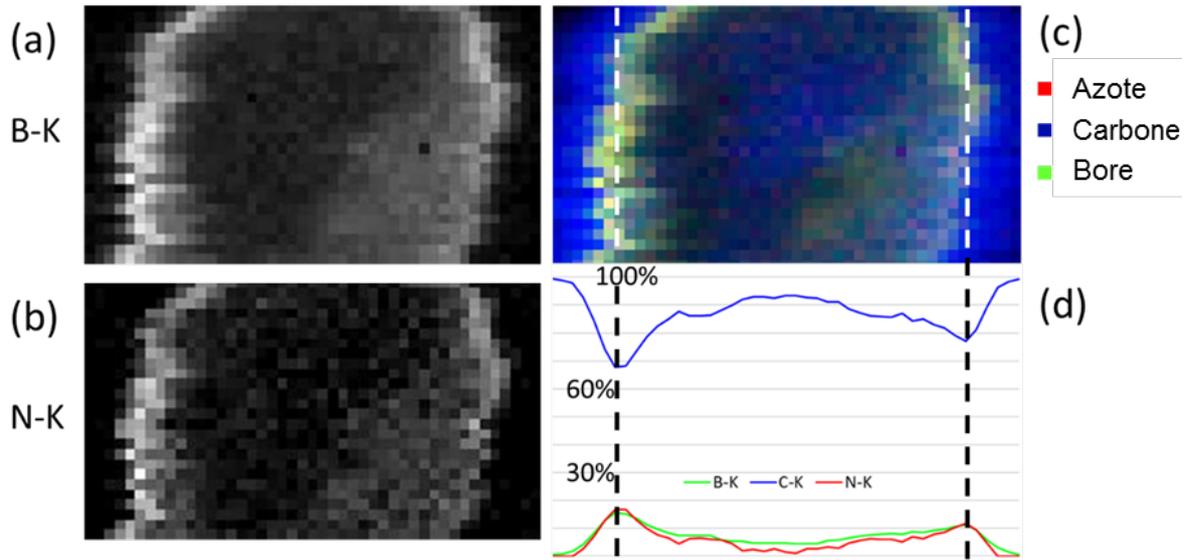


Figure 3.18 (a) et (b) correspondent aux cartes élémentaires du bore et de l'azote, respectivement. (c) Carte en couleur de composition relative de B (vert), N (rouge) et C (bleu). (d) Le profil d'intensité des cartes de composition relative du B (ligne verte), N (ligne rouge) et C (ligne bleu).

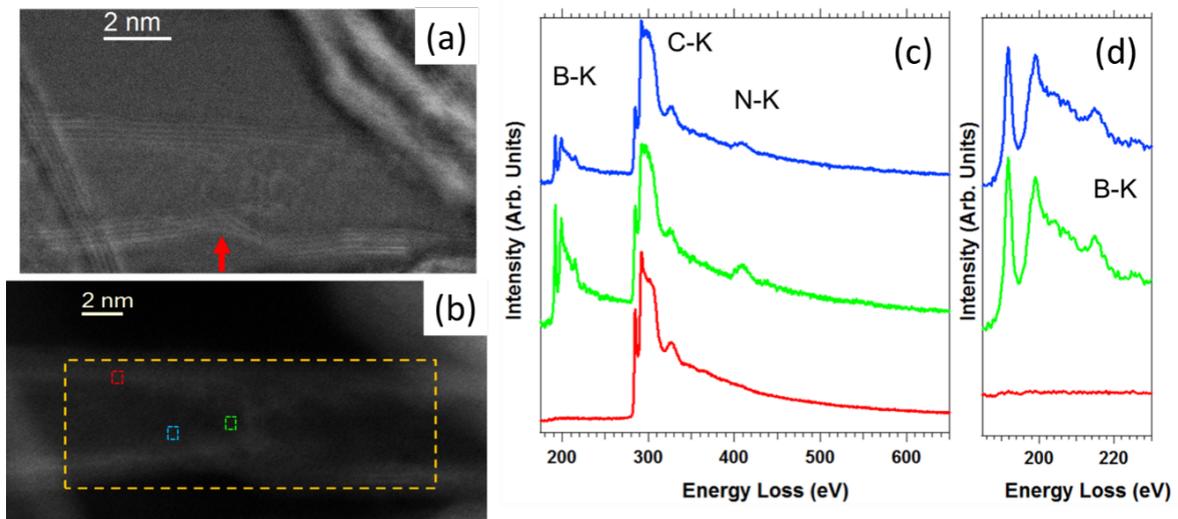


Figure 3.19 Images STEM-ADF (a) et HAADF (b), acquises sur un NT MW. Un SPIM-EELS a été enregistré dans la région rectangulaire marquée en jaune. (c) Spectres EELS sélectionnés dans les 3 différentes régions marquées dans l'image (b). Chacun de ces spectres correspond à 9 spectres (3x3). (d) ELNES du seuil B-K de ces trois spectres de la figure (c).

Par ailleurs, en tenant compte de ces configurations de dopage, nous avons voulu étudier l'influence qu'elles pourraient avoir sur les propriétés électroniques (notamment sur le transport) des nanotubes. Alors, nous avons travaillé en collaboration avec Alejandro Lopez-Bezanilla

(Argonne Nat. Lab., EE.UU.) qui a développé des calculs DFT sur ces structures, voir Annexe A.

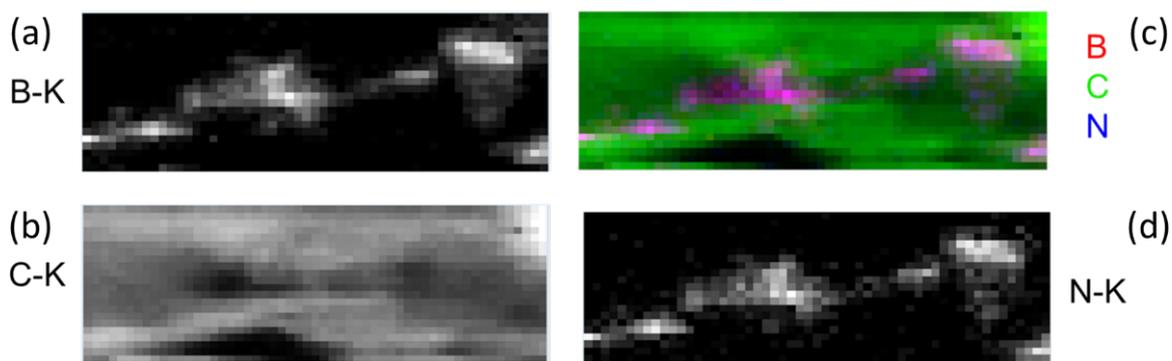


Figure 3.20 Cartes élémentaires du bore (a), du carbone (b) et de l'azote (d). (c) Carte en couleur de composition relative de B (rouge), N (bleu) et C (vert).

2. Conclusions

Deux types de méthodes post-synthèse des NTs basés sur des traitements thermiques ont été utilisés dans nos travaux pour doper les CNTs. L'imagerie HRTEM a montré que la morphologie des CNTs est quasi-identique avant et après ces deux traitements. Dans la première des méthodes utilisées, les résultats XPS ont confirmé l'attaque effective des radicaux libérés de nitrure de fer et la formation des liaisons C-N dans les CNTs. Cette méthode semble donc adéquate pour doper les CNTs. Néanmoins, des études complémentaires sont nécessaires (et en cours) pour améliorer le rendement de dopage.

La deuxième voie est fondée sur les traitements carbothermiques. Le haut rendement local de dopage a confirmé l'efficacité de cette méthode. Les paramètres clés de cette méthode ont été étudiés : température, gaz et composition de précurseurs. L'influence de ceux-ci sur le dopage des NTs ont été analysées macroscopiquement par XPS et localement par microscopie électronique.

L'imagerie HRTEM nous a permis de constater une réduction du nombre de parois et du diamètre externe après les traitements thermiques. Cela peut se justifier par : la présence d'oxygène (confirmée également par XPS) et la dégradation des parois externes des NTs qui seront plus réactives et donc plus sensibles aux traitements. En revanche, le diamètre interne augmente de manière significative après les traitements. Par ailleurs, nous avons constaté une augmentation du nombre de parois des NTs via la voie carbothermique en utilisant l'acide borique. Cette augmentation peut s'expliquer par la création de nouvelles parois dans les nanotubes comme nous l'avons observée par nos mesures de STEM-EELS.

L'influence du traitement thermique a aussi été étudiée par XPS. Le décalage de la transition $\pi-\pi^*$ des CNTs est fortement lié à la quantité d'oxygène dans l'échantillon. Le traitement thermique en présence d'hydrogène, qui joue un rôle de réducteur, semble être une méthode efficace pour éliminer l'oxygène dans l'échantillon. Après l'analyse du comportement

de nanotubes traités avec différents gaz nous avons pu étudier l'influence de la présence d'acide borique et de nitrure de bore : le dopage des NTs est confirmé par l'observation de la formation de liaisons C-B et C-N. Par ailleurs, nous avons constaté un décalage des liaisons B-C et N-C en fonction de nombre de parois, ce qui implique l'existence des différentes configurations.

Les analyses STEM-EELS nous a permis de déterminer à une échelle locale (sub-nanométrique) la configuration atomique et la distribution des dopants. Les analyses ELNES et les cartes de composition nous ont montré qu'il existe deux configurations de dopage différentes : nanotubes hybrides (structure de « sandwich ») C-BN et des nano-domaines de BN à l'intérieur des CNTs.

Chapitre IV - Canon à émission de champ froide : fabrication et caractérisation des propriétés de l'émetteur électronique

Après notre étude sur le dopage pour améliorer les performances des cathodes froides à base de nanostructures de carbone, nous avons effectué une étude en vue de déterminer la performance de ces cathodes froides pendant l'émission. Ce chapitre porte sur la fabrication, le nettoyage et la caractérisation de la cathode froide pour l'étude de ses propriétés émissives. Comme les pointes de tungstène sont encore les cathodes froides les plus utilisées, cette étude se base principalement sur ce type de pointe.

Dans cette partie, nous présenterons la fabrication de pointes de tungstène par voie électrochimique. Les pointes CCnTs seront notamment fabriquées puis comparées à partir de ces pointes de tungstène. Un aspect important de l'émission de champ concerne le nettoyage des pointes. Ce point sera discuté car son rôle dans l'émission électronique est essentiel. Une fois l'optimisation des conditions de nettoyage de la pointe effectuée, l'étude des performances de CFE des nanostructures de carbone dopées pourra être mise en œuvre.

1. Fabrication de pointes ultrafines

A. Pointes métalliques

Dans cette partie nous utiliserons des fils de tungstène pur à 99,5% avec un diamètre de 125 μm ; si non précisé (des fils d'or pur à 99,99% de 250 μm de diamètre sont utilisés pour l'électrochimie). Ces fils ont été achetés chez GoodFellow.

Afin d'atteindre les champs électriques nécessaires à la courbure de bande permettant l'émission des électrons dans le vide par effet tunnel (de l'ordre du $\text{V}\cdot\text{nm}^{-1}$ - cf. Chapitre I), il nous faut donc obtenir des pointes suffisamment fines pour bénéficier d'un facteur d'exaltation suffisant à partir de tensions usuelles (jusqu'à *quelque kV*). La fabrication d'une pointe avant son installation dans un canon comprend deux étapes : le montage et l'attaque électrochimique.

Une pointe avec un bout extrêmement fin est très fragile, le montage de cette cathode sur son support est donc généralement réalisé avant la formation de la pointe. En effet, une cathode consiste en 3 parties (cf. Fig. 4.1). Le disque en céramique permet de supporter la pointe à l'intérieur du canon à émission de champ tout en l'isolant des différentes parties de l'anode et en empêchant tout arc électrique entre la cathode et les anodes. Le filament de tungstène est soudé aux deux broches du disque céramique. Cette soudure est réalisée par un pulse de courant très intense ($\sim 10 A$) avec une soudure sous pointes. Ce courant très intense permet de chauffer localement le filament de tungstène à très haute température qui fusionne aux broches du disque céramique. Après ce montage, un fil droit de tungstène est aligné au milieu du filament parallèlement aux broches. La soudure est réalisée de la même manière mais en s'assurant principalement de la superposition des 2 éléments au vu de leur taille micrométrique.

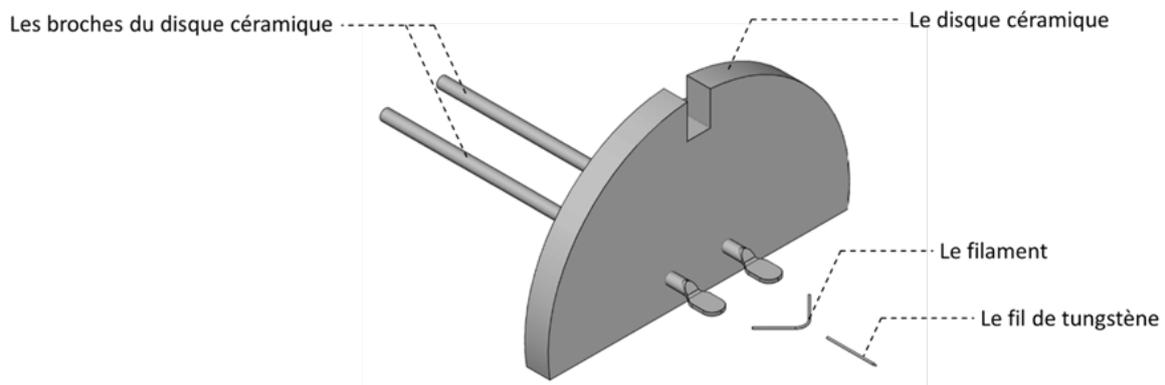
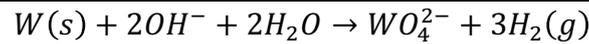


Figure 4.1 Configuration de la cathode. Le disque céramique est coupé à la moitié afin de s'adapter aux contraintes du FIB pour le montage ultérieur des CCnTs.

Après l'assemblage de cette cathode, le fil de tungstène est modelé en forme de pointe par attaque électrochimique conventionnelle [Ibe et al., 1990]. Les configurations du montage et de l'attaque sont illustrées dans la Figure 4.2. La cathode est maintenue sur un support équipé d'une vis micrométrique ($0,01 mm$). Le fil de tungstène est immergé dans l'électrolyte puis remonté de quelques centaines de μm afin de bien former le ménisque qui va favoriser l'attaque électrochimique. La pointe sert alors de cathode pour l'électrolyse, un fil d'or immergé dans l'électrolyte (solution de NaOH titrée à $2 M$) servant d'anode.

Le boîtier électronique développé au CEMES (basé sur celui décrit par Ibe et al. [Ibe et al., 1990]) permet d'appliquer une différence de potentiel entre les électrodes en vue de catalyser la réaction d'oxydoréduction. Lors de la réaction, la tension appliquée varie afin de compenser la réduction d'aire effective et de garder la réaction à sa vitesse optimale (courant constant). La réduction de l'aire est à l'origine de la force capillaire et du gradient de concentration locale qui seront discutés plus bas. Le courant diminue de manière drastique lors de la création de la pointe (cf. Fig. 4.2 (e)), notamment à cause de la réduction soudaine de l'aire de contact. Le boîtier est notamment dessiné pour arrêter automatiquement et très rapidement la réaction lorsque le courant devient nul pour protéger la pointe d'une érosion excessive. Pendant la réaction, la géométrie du ménisque issu de la force capillaire est directement responsable d'un gradient de concentration de WO_4^{2-} . La réaction électrochimique peut être décrite par :



Une fois la réaction lancée, le WO_4^{2-} soluble se forme à la surface du fil de tungstène et tombe le long du fil par gravité. La concentration locale du WO_4^{2-} en bas du fil de tungstène est donc plus élevée (la concentration en OH^- est donc plus faible). Avec ce gradient de concentration, la réaction en bas du fil de tungstène est inhibée (cf. Fig. 4.2 (c)) et est donc favorisée au niveau du ménisque. De plus, les hydroxydes sont consommés rapidement car le potentiel de la région sous influence de la force capillaire est relativement important. Il est donc plus difficile de diffuser les ions OH^- dans cette région, ce qui induit un gradient de concentration OH^- , analogue à celui de WO_4^{2-} , en bas du fil de tungstène. A la fin de la réaction, on récupère uniquement la pointe supérieure (cf. Fig. 4.2 (d)).

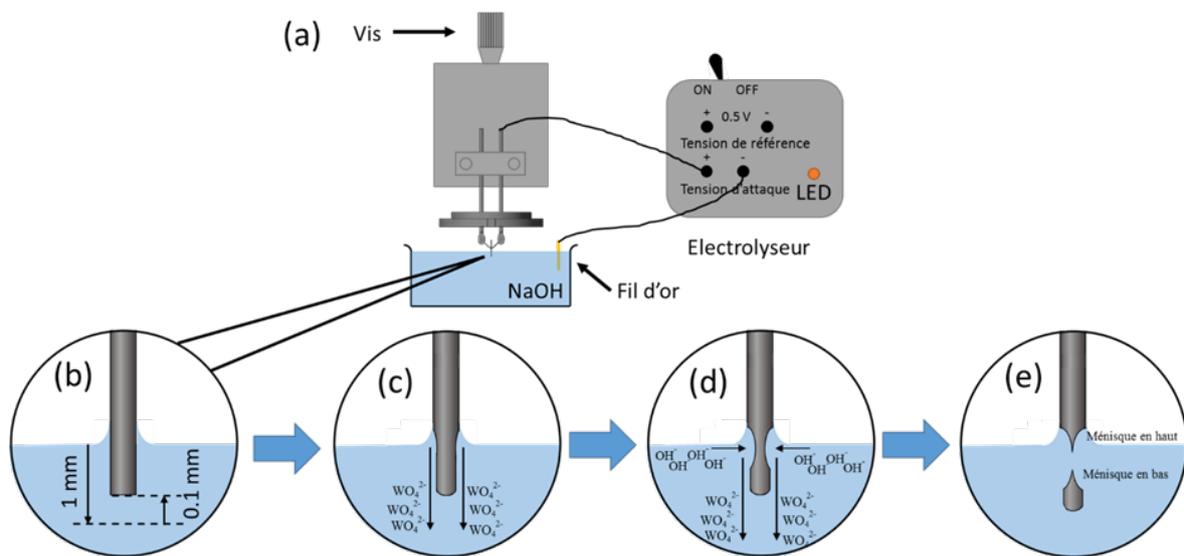


Figure 4.2 (a) Dispositif expérimental. (b) Pointe avant la réaction électrochimique. (c) Flux schématique de WO_4^{2-} pendant l'attaque (c) Fin de la réaction et de ses deux pointes formées.

La forme de la pointe est très sensible aux conditions expérimentales. Une réaction électrochimique bien contrôlée permet d'obtenir des pointes de formes différentes [Stone et al., 2013]. Les images de la Figure 4.3 illustrent l'effet de deux conditions sur la géométrie des pointes après la réaction. L'évaporation de l'eau provoque l'augmentation de la concentration de la soude, l'effet du gradient de WO_4^{2-} devient alors moins important et une pointe plus allongée est obtenue (cf. Fig. 4.3 (a)). Une pointe en profil d'escalier (cf. Fig. 4.3 (b)) s'explique par une vibration même faible pendant la réaction (le bruit d'une voix peut suffire pour produire un tel effet).

Il existe de nombreuses autres pointes métalliques (les pointes en W polycristallin sont d'ailleurs loin d'être les plus intéressantes) et encore plus d'autres méthodes de fabrication. Nous ne recherchons pas ici l'exhaustivité notre projet ayant uniquement pour besoin un grand nombre de pointes pour caractérisation puis montage de CCnTs.

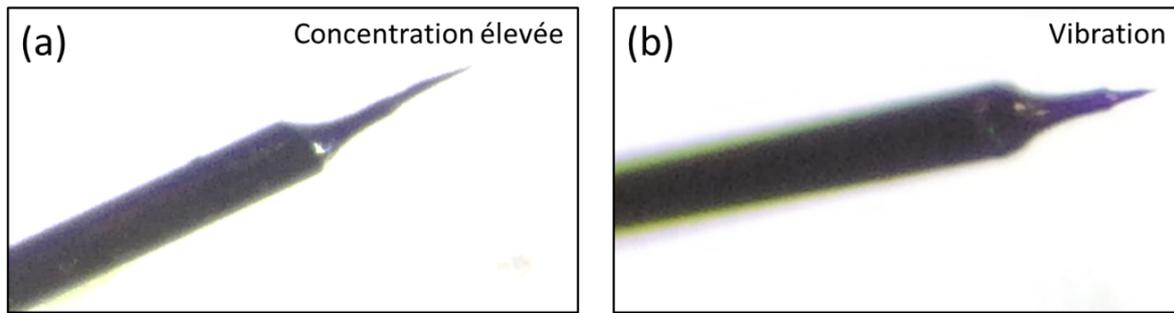


Figure 4.3 Effet d'une haute concentration (a) et de la vibration (b) sur la formation de la pointe

B. Pointes à nano-cônes de carbone (CCnT)

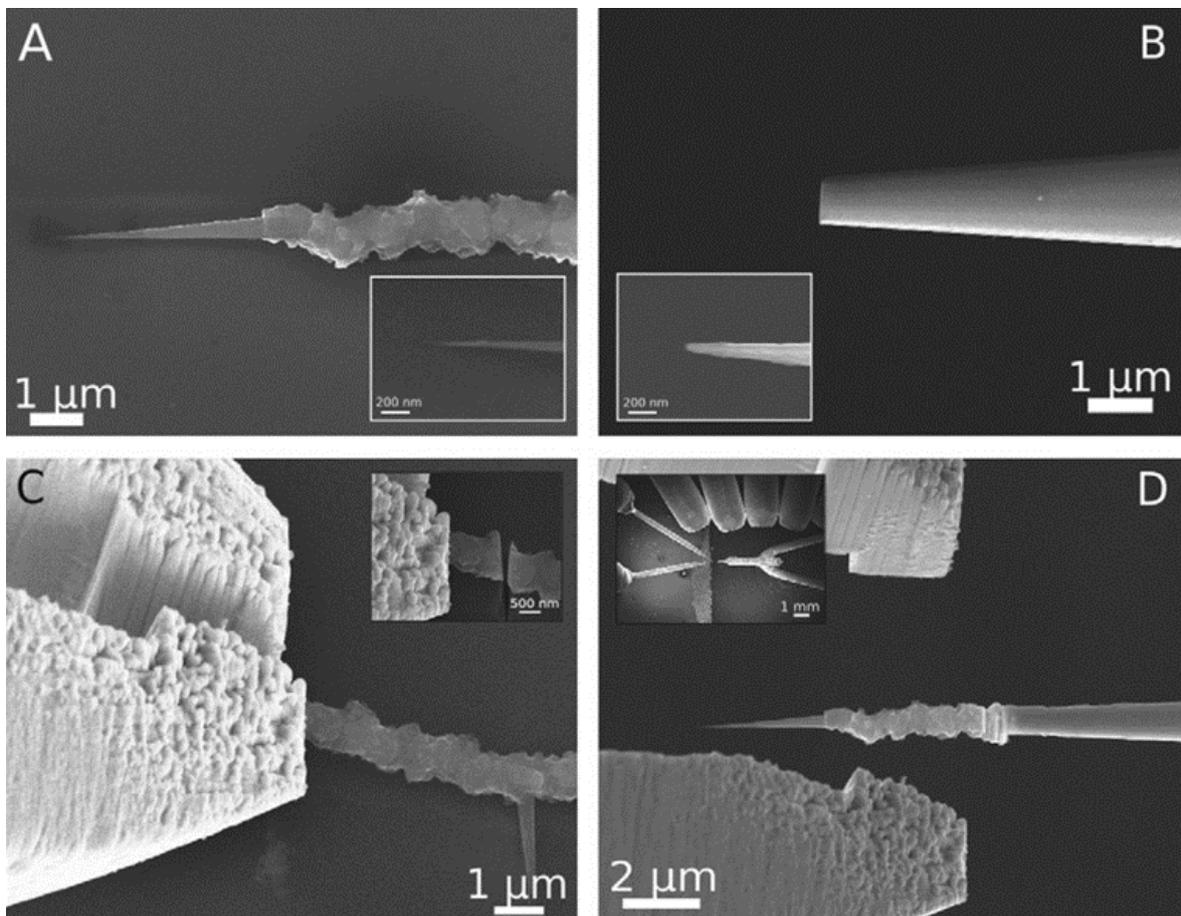


Figure 4.4 Processus de fabrication d'une pointe CCnT. (a) substrat avec des nano-cônes de carbone. (b) Découpe de la pointe de tungstène. (c) Découpage (insert) et transport du nano-cône avec la mirco-pince. (d) Soudure sur une pointe traitée de tungstène [Houdellier et al., 2012].

La fabrication des CCnTs est réalisée à partir d'une pointe de tungstène dans une FIB équipé d'une micro-pince. Comme cela est illustré dans le Chapitre II, le nano-cône de carbone

possède une base micrométrique qui permet de le manipuler avec la micro-pince. La possibilité de fixer les nano-cônes de carbone au bout d'une pointe de tungstène a été démontrée par l'étude de F. Houdellier [Houdellier et al., 2012] et brevetée [Monthieux, Houdellier, 2013]. Ce processus d'assemblage est illustré dans la Figure 4.4.

Parmi les nombreux nano-cônes de carbone présents sur le substrat, un cône adapté (dimensions, orientation, rectitude) est sélectionné pour l'installation (cf. Fig. 4.4 (a)). Le nano-cône est prélevé de la surface du substrat avec la micro-pince puis séparé immédiatement du reste de la fibre par une découpe au faisceau d'ion (cf. Fig. 4.4 (c)). Le nano-cône de carbone est enfin fixé (cf. Fig. 4.4 (d)) à la surface de la pointe de tungstène, préalablement découpée aux dimensions de la fibre (cf. Fig. 4.4 (b)), par une soudure réalisée par faisceau d'ion avec injection d'un gaz précurseur de tungstène ($W(CO)_6$ – FIBID, FIB Induced Deposition).

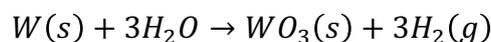
Le nano-assemblage des CCnTs sur les pointes réalisées à partir de ces fils a été réalisé à l'aide de FIB Helios 600i de FEI et ZX-40 Crossbeam de ZEISS.

2. Nettoyage des pointes

Pour rendre possible l'étude sur les pointes de carbone, nous avons dû étudier le comportement des pointes de tungstènes afin d'avoir un étalon. Nous nous sommes intéressés à leur nettoyage, indispensable avant toute émission électronique stable. Mis à part le recuit à haute température que nous privilégierons pour des raisons de design et qui fait l'objet de cette partie, nous présenterons ci-dessous plusieurs méthodes développées pour nettoyer les pointes métalliques. La méthode de polissage arrière a été proposée par J. E. Fasth et al. en 1967 [Fasth et al., 1967] en réalisant un traitement chimique par une solution de sulfite de potassium et hydroquinone. La pulvérisation cathodique est l'un des moyens les plus fréquemment utilisés [Biegelsen et al., 1987 ; Garnaes et al., 1990 ; Ekvall et al., 1999] en irradiant la pointe par un faisceau d'ions Argon ou Néon. L. A. Hackett et al. ont rapporté une méthode chimique de nettoyage au HF [Hockett, Creager, 1993] qui augmente la stabilité de la jonction de tunnel par élimination de la couche d'oxyde. L'utilisation d'un faisceau d'électron pour chauffer très localement une pointe de tungstène à haute température et évaporer les contaminations à la surface a aussi été proposée [Ernst et al., 2007].

A. Le recuit rapide à haute température (Flash)

Malgré l'apparente propreté de la surface à l'observation sous microscope optique, des impuretés résiduelles sont présentes à la surface de la pointe après réaction. Une étude approfondie de ces défauts a été réalisée par L. Ottaviano et al. [Ottaviano et al., 2003] par AES. Ces impuretés sont principalement du WO_3 et du NaOH. Le NaOH vient de l'électrolyse résiduelle à la surface de la pointe et le WO_3 est un produit intermédiaire qui a été étudié par W. D. Schubert et al. [Lassner, Schubert, 2012 ; Weil, Schubert, 2013]. La réaction associée est :



L'observation HRTEM révèle que l'épaisseur de la couche de WO_3 peut atteindre 10 nm à la surface de la pointe [Garnaes et al., 1990 ; Biegelsen et al., 1987]. Or L. A. Hockett et al. ont rapporté que la couche d'oxyde pouvait inhiber la transmission par effet tunnel [Hockett, Creager, 1993] et qu'il fallait la réduire pour que le courant du tunnel devienne plus stable. Cet effet de l'inhibition du courant tunnel sera confirmé plus tard dans ce chapitre. Le recuit à haute température est une méthode efficace pour éliminer la couche d'oxyde. La haute température génère du WO_2 par la réaction :



Le point d'ébullition de WO_2 étant beaucoup plus faible que le tungstène, il est possible de l'éliminer par sublimation [Ottaviano et al., 2003 ; Ekvall et al., 1999 ; Lucier et al., 2005 ; Cricenti et al., 1994 ; Nishikawa et al., 1990]. Hormis la purification de la pointe, nous voulons étudier l'impact d'un tel traitement thermique sur l'apex de la pointe. Contrairement aux autres modes d'émission électronique, l'opération de traitement thermique (dénommée "Flash" pour un canon à émission de champ et utilisée comme telle dans la suite) est nécessaire pour une cathode froide notamment quand on observe une réduction du courant d'émission. Cette réduction est attribuée à l'adsorption de molécules ionisées par les électrons dans les gaz résiduels [Todokoro et al., 1982]. En effet, sous l'effet du champ électrostatique intense, ces molécules ionisées sont entraînées vers la cathode et s'adsorbent à la surface de l'émetteur. La performance de l'émission de champ étant directement dépendante de l'état local de la surface, et surtout à l'apex de la pointe, l'émission d'électrons est perturbée par ces adsorbats. De même des atomes issus de l'anode elle-même, arrachés par bombardement électronique, participent à ce processus.

Grâce au haut point de fusion du tungstène, le recuit à haute température est un moyen pratique pour éliminer les adsorbats à la surface de la pointe [Hagedorn et al., 2011]. Ainsi, en passant un pulse de courant intense dans le filament, la pointe de tungstène est chauffée instantanément à haute température par convection thermique. Le temps court permet de protéger l'apex d'une fusion locale qui entraînerait une modification structurale de la pointe, car le liquide, pour minimiser l'énergie de surface, formerait une boule à l'apex. En d'autres termes, le rayon de courbure de l'apex augmenterait fortement après une fusion locale (plus loin dans ce chapitre, une étude par simulation décrit très bien ce phénomène). Il est donc nécessaire d'optimiser cette température pour à la fois bien éliminer les impuretés à la surface de la pointe tout en préservant la taille de l'apex.

Dans cette étude, le recuit de la pointe de tungstène à haute température est effectué dans un petit banc dédié, sous un vide primaire de 1 Pa . Nous fixerons le temps de pulse de courant à $0,7\text{ s}$ inspiré des temps utilisés dans les microscopes commerciaux. La configuration est illustrée schématiquement dans la Figure 4.5 (a). L'insert illustre le détail du filament supportant la pointe. Une anode avec un potentiel de 150 V est disposée en face de la pointe afin de collecter les électrons émis thermoïoniquement. Il est difficile de mesurer directement la température (notamment à cause du temps bref) mais, selon la théorie d'émission Schottky (cf. Chapitre I), le courant thermoïonique est donc proportionnel à la température. La mesure de ce courant est donc significative pour l'étude de la température de flash.

Une vidéo enregistrée par une caméra à 120 fps (cf. Fig. 4.5 (b)) permet de suivre la progression de la température du flash vers la pointe. Le filament de tungstène devient d'abord orange (b1) puis l'augmentation de la température le rend plus brillant (b2). La couleur orange de la pointe signifie qu'elle est aussi chauffée (b3). Enfin, quand le filament s'éteint, la température de la pointe demeure élevée (b4), ce qui confirme le chauffage effectif de la pointe de tungstène.

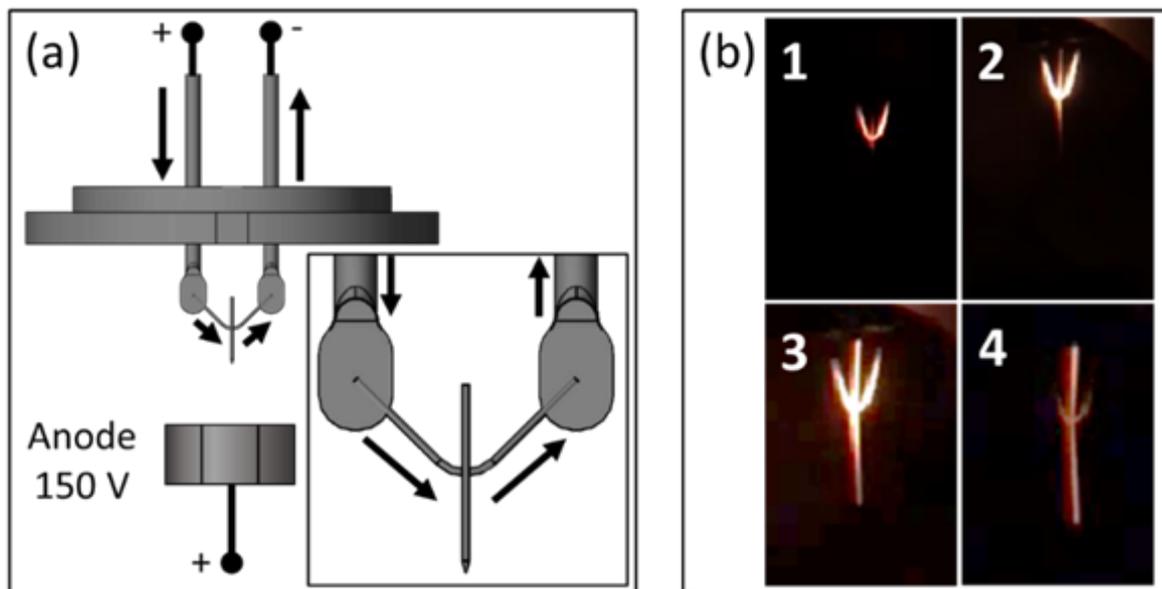


Figure 4.5(a) Configuration schématique du banc de flash. Les flèches indiquent le flux de courant dans la cathode pendant le flash. (b) Images extraites d'une vidéo de flash (120 fps)

B. Analyse du traitement thermique

1) L'élimination de contaminations

Des pointes après traitement flash ont été observées par MEB afin d'étudier l'efficacité du nettoyage. L'imagerie en mode électron rétrodiffusé permet d'observer une variation chimique à la surface de pointe. La Figure 4.6 montre des images de la pointe de tungstène après des flashes successifs à différents courants :

Les tâches à la surface de la pointe (cf. Fig. 4.6 (a)) montrent la présence de contamination après fabrication. La pointe est d'abord « flashée » avec un courant de $3,4 \text{ A}$: il n'y a pas de modification significative dans l'aspect général de la pointe après le flash (figure 4.6 (b)). Après un flash à $3,8 \text{ A}$, la moitié des contaminations est éliminée (figure 4.6 (c)) et l'intensité des taches se réduit encore après un flash de 4 A . Quand le courant est supérieur à $4,2 \text{ A}$, la quasi-totalité des taches à la surface de la pointe est éliminée (cf. Fig. 4.6 (e)). Pour étudier l'effet de la répétition du flash sur l'élimination de la contamination, nous avons également effectué une étude directe sur une nouvelle pointe. Les Figures 4.7 (c) et (d) montrent respectivement la pointe avant et après un flash unique à $4,2 \text{ A}$ où toutes les taches sont éliminées. L'efficacité de l'élimination de la contamination est donc uniquement due à la haute température et non à la

répétition de flashes successifs. La tâche de contamination visible dans l'insert de la Figure 4.7 (d) est restée à la surface de la pointe même après 3 flash à 4,2 A. Par contre, un flash à 4,6 A a permis de l'éliminer, démontrant bien la prédominance de la température sur le temps de flash. L'effet du temps sur la performance de l'émission sera discuté plus tard dans le manuscrit. Nous avons vérifié si le vide ne jouait pas lui aussi un rôle, mais 24 h sous vide (cf. Fig. 4.7 (a) et (b)) n'ont en rien modifié la pointe.

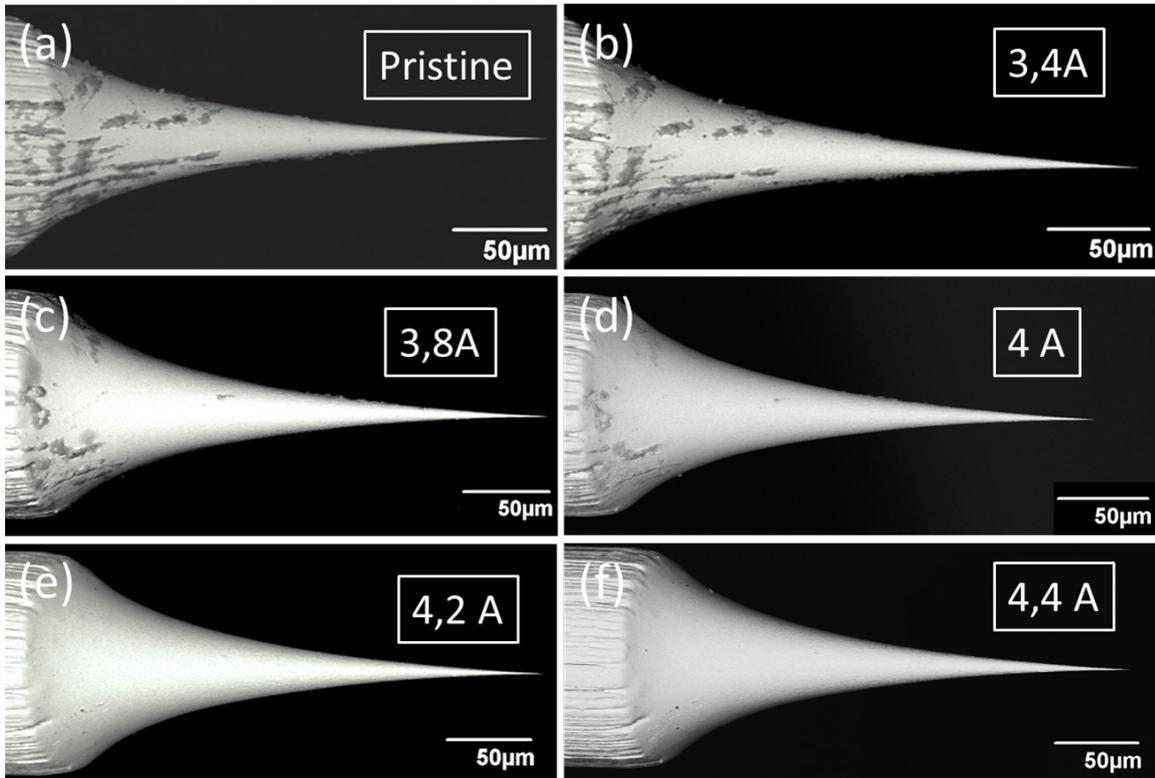


Figure 4.6 Pointe après différents traitements flash avec une intensité de courant croissante.

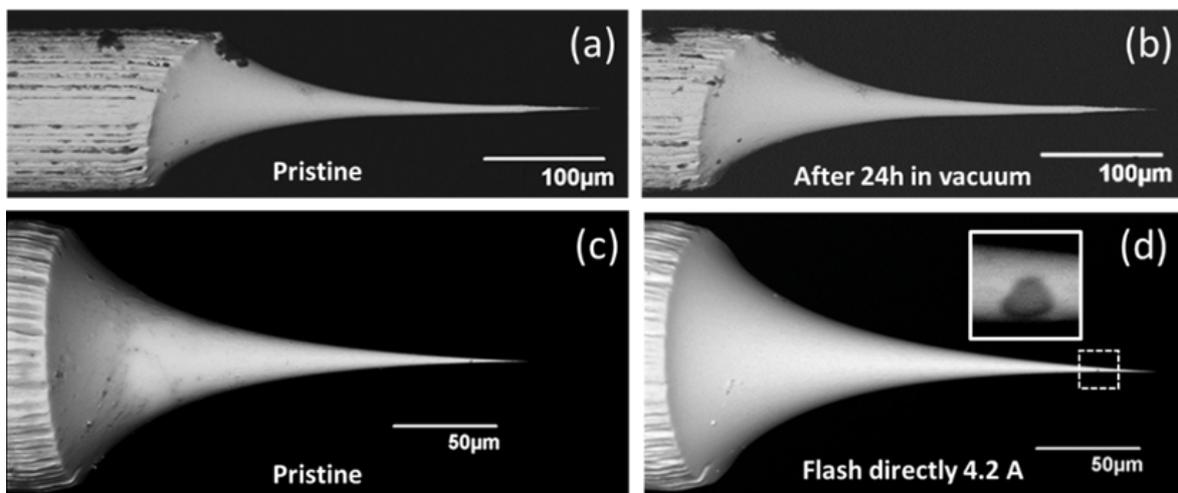


Figure 4.7 Image MEB d'une pointe mise avant (a) et après 24 h sous vide (b). Pointe avant (c) et après (d) un flash à 4,2 A. L'insert (d) illustre une tache de contamination résiduelle.

2) Le rayon de courbure d'apex

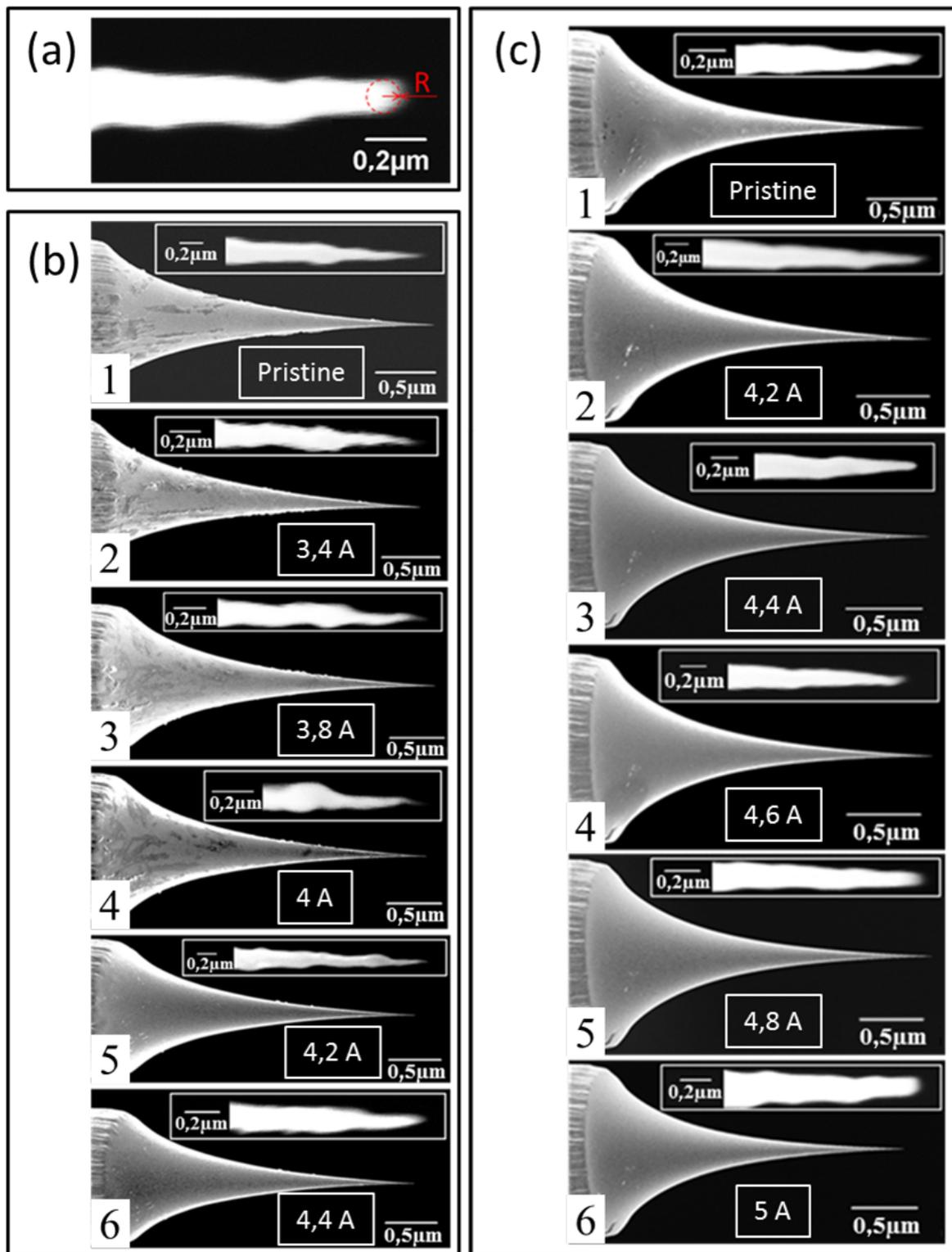


Figure 4.8 (a) Définition du rayon de courbure de l'apex. (b) et (c) pointes après le traitement de flash à différents courants

Dans cette section, l'influence du courant de flash sur le rayon de courbure de l'apex (extrémité de la pointe) est observée au MEB avec la détection des électrons secondaires, plus sensibles aux variations topographiques, renforçant le contraste au bord de la pointe. Nous pouvons ainsi résoudre le rayon de courbure d'apex qui est généralement utilisé pour qualifier

la qualité de la pointe (cf. Fig. 4.8 (a)). Ce rayon est défini par le cercle le plus grand qu'il est possible d'inscrire à l'intérieur de l'apex de la pointe. Deux pointes différentes ont été observées durant les divers traitements thermiques (cf. Fig. 4.8 (b) et (c)). La pointe présentée dans la Figure 4.8 (b) est celle illustrée précédemment dans la Figure 4.6. Le courant de flash est augmenté progressivement de $3,4 A$ à $4,4 A$. Les inserts montrent l'apex local de la pointe. Les vibrations pendant l'imagerie au MEB, du fait de la géométrie de notre système, limitent la résolution spatiale que l'on peut estimer à $5 nm$ environ. D'après ces images (cf. Fig. 4.8 (b1) – (b4) et Fig. 4.9), il n'y a pas de modification notable sur la taille de l'apex pour un courant de flash $I \leq 4 A$. Par contre, quand le flash augmente à $4,2 A$, le rayon d'apex augmente à $21 nm$ (b5) et jusqu'à $26 nm$ pour un flash de $4,4 A$ (b6). Cet effet est encore plus appréciable avec une température beaucoup plus élevée (cf. Fig. 4.8) : le rayon d'apex passe ainsi de $14 nm$ à $59 nm$ quand le courant de flash augmente de $4,2 A$ à $5 A$ (cf. Fig. 4.9). Pour une pointe, l'augmentation de la température se manifeste par une augmentation du rayon de courbure à l'apex par abaissement local du point de fusion. Ce phénomène commence généralement à partir de $960 K$ [Szczepkiewicz, 2011].

Quand le courant de flash augmente de $4,2 A$ à $4,8 A$, le courant thermoïonique augmente de $\sim 12 \mu A$ à $\sim 900 \mu A$ (cf. Fig. 4.9) et même plus, puisqu'à $5 A$ nous sommes sortis du calibre du nano-Ampèremètre. D'après la théorie d'émission Schottky, à champ électrique fixé, nous avons donc une image de la température unique avec ce courant thermoïonique.

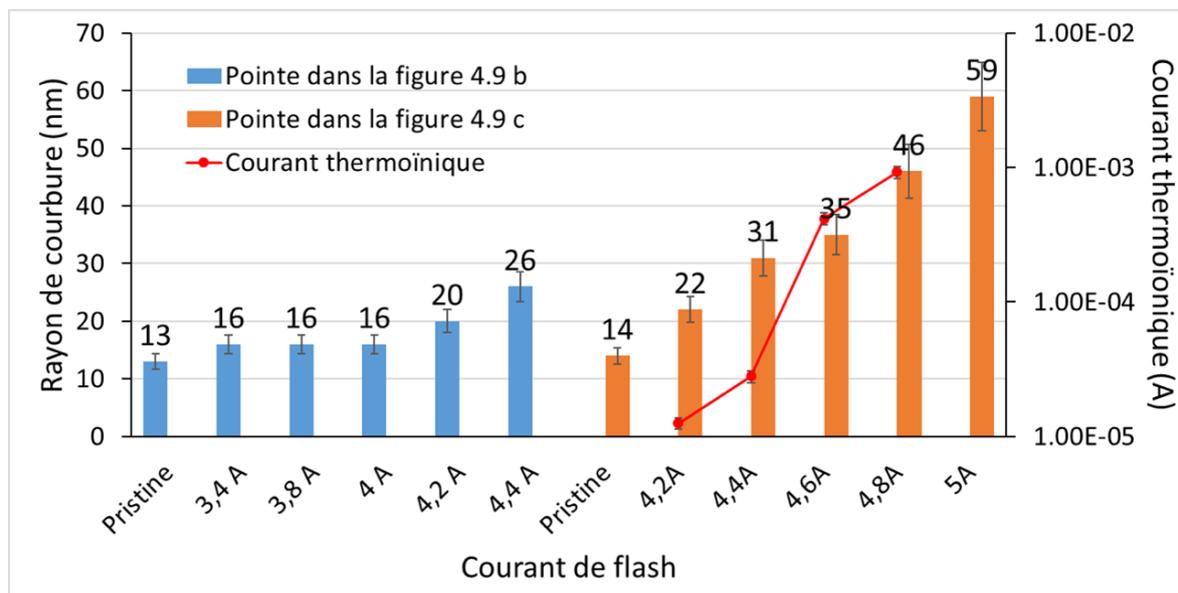


Figure 4.9 Variation du rayon de courbure de l'apex après différents traitements flash. La courbe rouge correspond au courant thermoïonique détecté pendant le flash.

Il est intéressant de noter la différence entre les pointes dans la Figure 4.8 (b) et (c). La pointe dans la Figure 4.8 (c) a été obtenue par une découpe ultérieure de la pointe 4.9 (b) de $1 mm$. Cette différence de la longueur de pointe (entre l'apex et le filament) induit un effet thermique : des flashes de $4,2 A$ et de $4,4 A$ augmentent respectivement le rayon d'apex de $\sim 10\%$ et $\sim 20\%$. Le détail de l'effet de la longueur de la pointe sera discuté dans la section suivante. Il est également intéressant de mentionner qu'un point de fusion a été trouvé dans le filament

après le flash à $5 A$, ce qui doit être considéré comme une limite supérieure pour nos filaments, la limite inférieure étant fixée à $4,2 A$. Nous avons également étudié l'influence d'une répétition des flashes. La Figure 4.10 (a) et (b) illustrent la même pointe après 1 et 3 flashes à $4,2 A$ respectivement. Selon les zooms, le rayon d'apex augmente légèrement de 22 nm à 26 nm . L'apex semble se rapprocher d'un rayon d'équilibre : l'augmentation du rayon s'arrête dès que l'équilibre entre la fusion locale de l'apex et la température de recuit est établi.

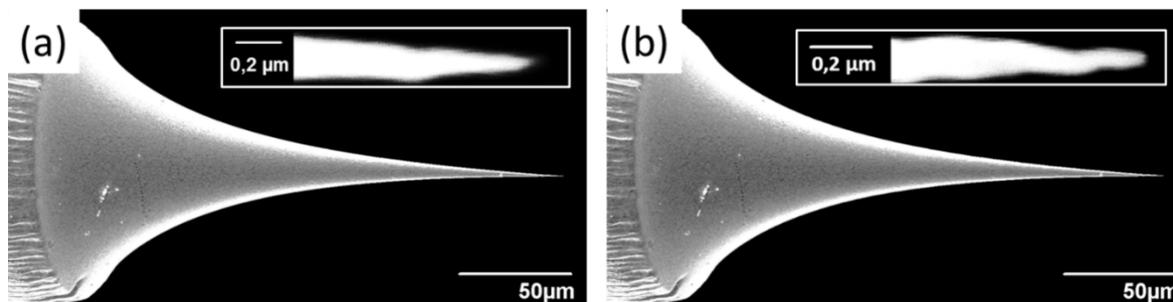


Figure 4.10 Une pointe après 1 flash (a) et 3 flash (b).

Cette étude a permis non seulement de clarifier le nettoyage de la pointe, mais aussi de donner les bases d'une méthode pour moduler progressivement le rayon de l'apex. C'est cette opération de "tip rounding" qui est effectuée par les fabricants de C-FEG.

C. Flash et longueur de fil

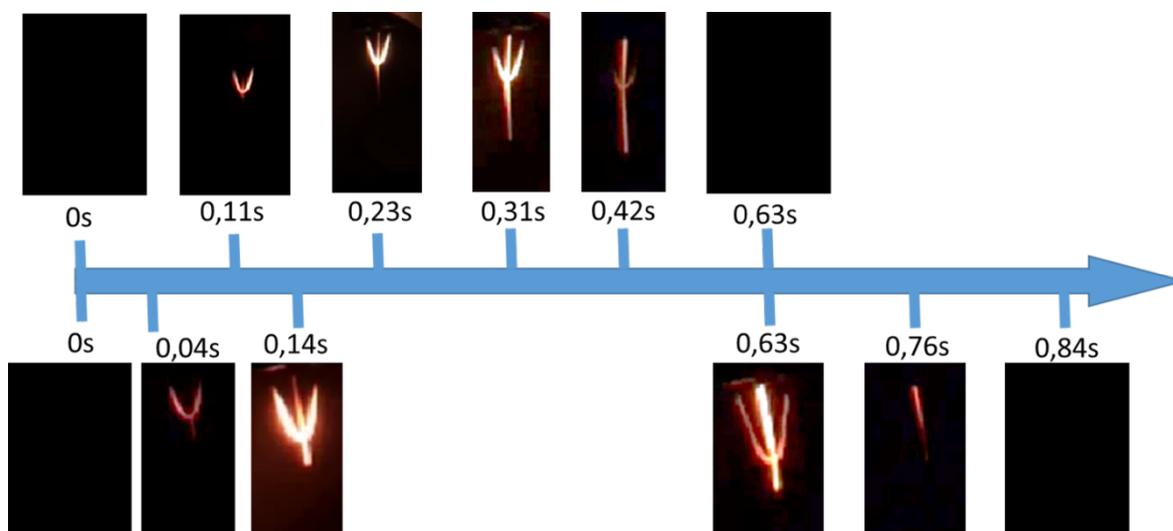


Figure 4.11 Comparaison du mécanisme de flash pour des pointes de longueur différente

Comme mentionné dans la section précédente, il y a une influence non-négligeable de la longueur de la pointe sur le flash. L'effet de cette longueur est étudié dans cette partie. Une série d'images extraites de la vidéo de flash à $4,2 A$ montre 2 pointes de taille différente (1 et 3 mm) à différents temps du même pulse de courant (cf. Fig. 4.11). Pour la pointe courte, l'état de haute température perdure beaucoup plus longtemps. Quand la même énergie est fournie (via

un pulse de courant fixé), l'énergie thermique apportée est donc bien plus élevée pour la pointe courte.

Cette pointe courte a été observée dans le MEB avant et après le flash (cf. Fig. 4.12). Si la différence entre les images à faible grandissement confirme l'élimination de la contamination à la surface de la pointe après le flash, nous voyons à fort grandissement (inserts) l'agrandissement très important du rayon de courbure de la pointe (de 26 nm à 55 nm après flash) pour un flash pourtant en limite basse (l'augmentation correspondrait même à un flash de 5 A).

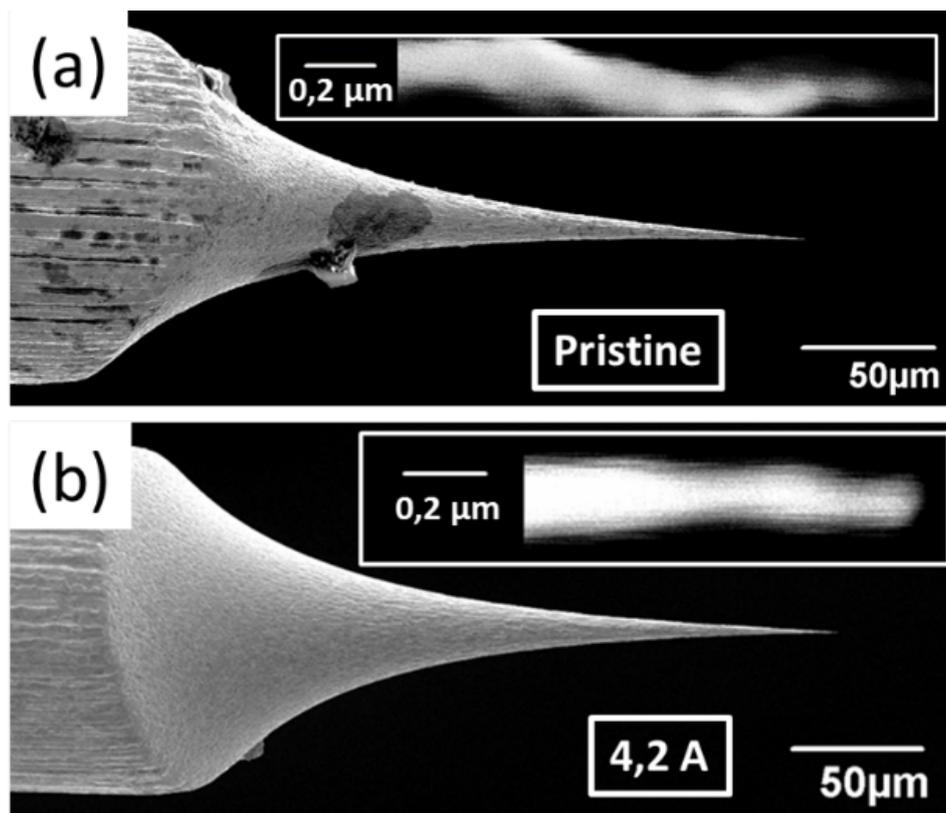


Figure 4.12 La pointe courte après le flash à $4,2\ \text{A}$.

D. Flash et CCnT

Toutes ces études ont été motivées par les observations faites sur les pointes CCnTs et rapportées par Houdellier et al. [Houdellier et al., 2015]. Malgré des mécanismes d'émission différents à l'échelle atomique, il résulte de ces travaux que l'émission des pointes CCnTs est plus stable après un flash (et que leur grande qualité vient avant tout de la stabilité du courant émis). Si ce point nécessite une connaissance plus poussée des mécanismes d'émission dans ces CCnTs vis-à-vis de la structure du carbone, nous avons voulu reproduire ces tests de flash avec les CCnTs. La Figure 4.13 montre une comparaison entre la pointe CCnT originale et après un flash à seulement $2,5\ \text{A}$.

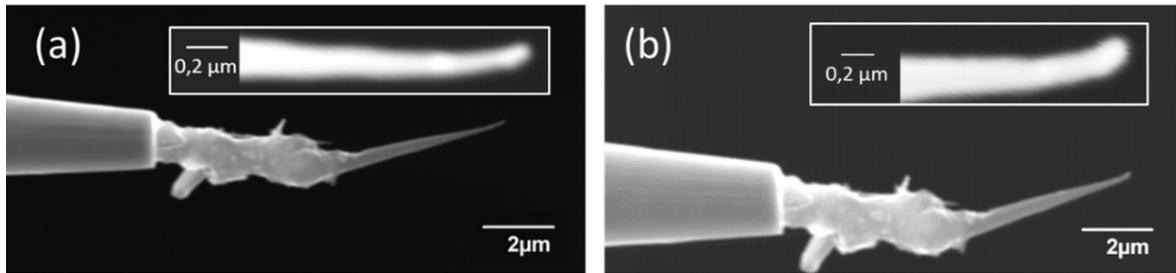


Figure 4.13 Image du MEB sur le CCnT avant (a) et après (b) le flash.

L'observation à fort grandissement révèle que le rayon d'apex a augmenté de $\sim 48 \text{ nm}$ à $\sim 63 \text{ nm}$ après un flash de seulement $2,5 \text{ A}$ sous un vide de $\sim 1 \text{ Pa}$. La pression élevée dans l'enceinte et donc la quantité d'oxygène relativement importante peuvent expliquer une réactivité importante quand le CCnT est chauffé à haute température. Néanmoins, cette opération de flash pour les CCnTs devra être étudiée plus précisément, notamment à l'aide de HRTEM sur ces nanostructures avant et après Flash.

3. Simulation de CFE

En vue d'étudier le comportement des électrons dans le champ électrostatique à l'intérieur du canon, nous avons effectué de la modélisation via SIMION. SIMION est un logiciel permettant de simuler la trace de particules chargées dans un champ électromagnétique. Dans ce programme, un réseau d'iso-potentiels est établi dans l'espace vide donné. Un calcul est effectué à partir de l'équation de Laplace pour déterminer le potentiel de chaque point dans le réseau et ensuite décrire le comportement de particules chargées disposées dans ce réseau.

A. Modélisation

Dans les études par simulation d'émission électronique à partir de pointes de tungstène, le modèle classique est la SOC [Dyke et al., 1953]. Sur la Figure 4.14, la ligne noire indique le profil de la surface de l'émetteur qui est déterminée comme une iso-potentielle du système SOC (en ligne pointillée) et permet de relier ce modèle au rayon de courbure à l'apex R . La source virtuelle d'électrons est supposée au centre de l'apex avec un rayon r_s . Le demi-angle θ est alors l'angle maximum de sortie des électrons qui donne également accès à l'aire d'émission. La distribution de l'énergie des électrons ainsi que leur quantité de mouvement initiale sont supposées obéir une distribution Gaussienne.

À la vue de la symétrie du canon, un modèle établi à partir d'une symétrie cylindrique peut permettre d'optimiser le temps de calcul. Les différentes parties de l'anode sont connectées, comme décrit sur le plan dans le Chapitre I. Dans la Figure 4.15 (a), la différence de potentiel entre l'anode extractrice (A1) et la pointe est de 700 V . Les lignes rouges représentent les équipotentiels (ici, la représentation du potentiel étant réalisée sur l'axe vertical). Le champ électrostatique est très fort dans la région près de la surface de l'émetteur : de 0 V à la surface de l'émetteur, à 550 V à $250 \mu\text{m}$ de l'apex soit déjà $2,2 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$. L'augmentation du potentiel à

1000 V (cf. Fig. 4.15 (b)) montre une distribution similaire et donc a priori la prédominance du champ lointain dans la trajectoire des électrons.

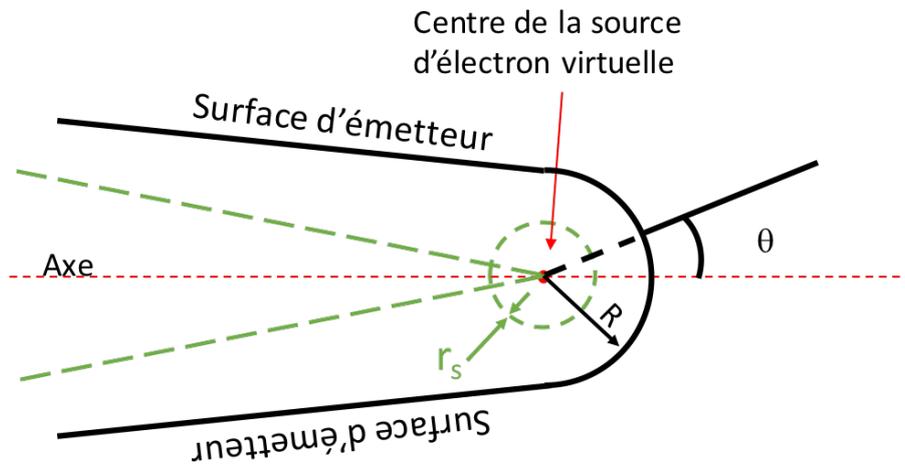


Figure 4.14 Modèle SOC classique. Les lignes pointillées décrivent le cône et la sphère associée à la source d'électron virtuelle, la ligne en gras indique la surface de l'émetteur.

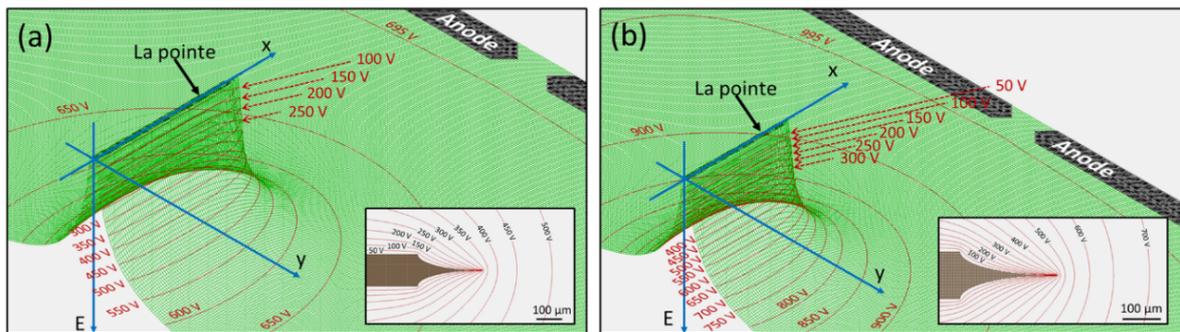


Figure 4.15 Modèle de l'anode extractrice (A1) et la pointe réalisée dans SIMION. La différence de potentiel entre les électrodes est de 700 V (a) et 1000 V (b) respectivement. Les inserts montrent la distribution du potentiel en 2D près de la pointe.

B. Distance Cathode-Anode (D_{C-A})

La distance cathode-anode est un paramètre important pour le canon à électrons car elle va être directement être en lien avec la brillance du faisceau (corrélée directement avec la tension appliquée). Dans cette étude, la D_{C-A} est variée de 1 à 5 mm (cf. Fig. 4.16). Pour conserver le même gradient du champ électrostatique, les tensions appliquées sont ajustées entre 140 V et 700 V. Le courant étant proportionnel au nombre d'électrons, le ratio du nombre d'électrons passant dans le trou de l'anode (courant de sonde) sur le nombre d'électrons stoppés sur l'anode (courant d'émission) est représentatif (sans présumer d'une valeur quantitative) pour étudier la variation des performances du canon en termes de courant de sonde et de brillance.

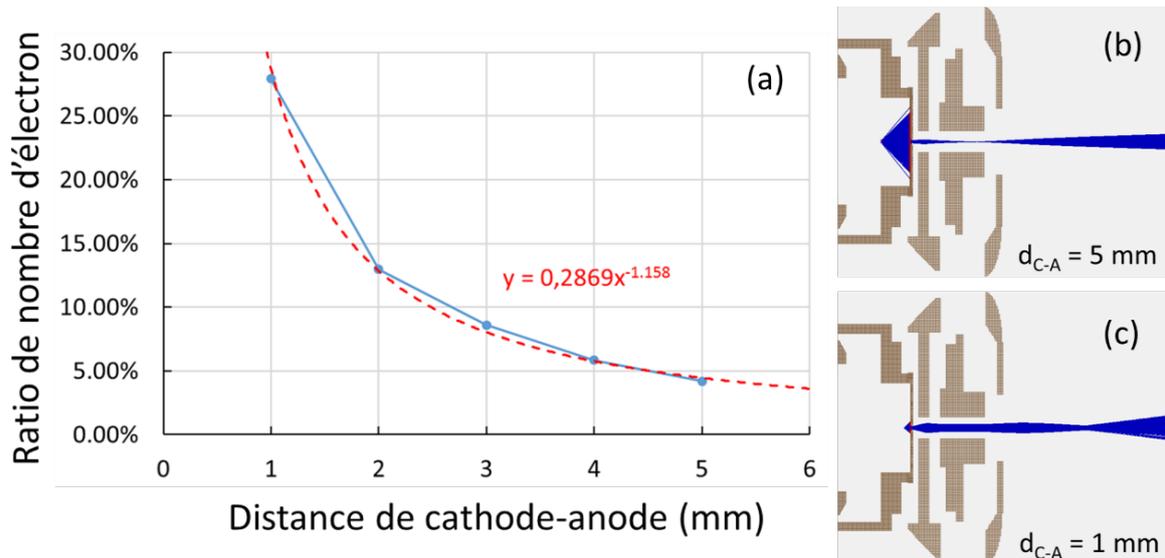


Figure 4.16 (a) Relation entre le ratio d'électrons de sonde et la distance cathode-anode. La ligne rouge en pointillés est obtenue par régression exponentielle. (b) et (c) illustrent la forme du faisceau quand $D_{C-A} = 5 \text{ mm}$ et 1 mm respectivement.

La relation D_{C-A} et « intensité » du faisceau de sonde fait que cette intensité augmente exponentiellement quand D_{C-A} diminue. Les études expérimentales de H. Liu et al. [Liu et al., 2009] et V. P. Mammana [Mammana et al., 2004] ont montré qu'un tel rapprochement renforçait linéairement le courant d'émission. Dans notre dispositif de canon, l'anode fonctionne comme un filtre et cette relation n'est plus linéaire. Si le courant de sonde augmente quand la pointe se rapproche de l'anode extractrice cela ne signifie pas a priori une augmentation de la brillance : dans notre cas, on voit par exemple très bien que l'augmentation du courant s'accompagne d'une augmentation du « volume » occupé par le faisceau (cf. Fig. 4.16 (b) et (c)) et donc d'un gain en brillance a priori nul. L'optimisation de D_{C-A} permettra d'augmenter l'intensité du faisceau mais pas de jouer sur sa brillance.

C. Aire d'émission

Le demi-angle θ_{int} de la distribution des quantités de mouvement initiales est également intéressant à étudier. En regardant le modèle de SOC avec r_s petit, l'aire d'émission peut être déduite uniquement à l'aide de la valeur maximum θ_{max} ($< 90^\circ$) de ce demi-angle (on ne considère alors l'aire de la demi-sphère au niveau de l'apex). Le semi-angle maximum de la distribution est donc varié de 45° à 90° avec un pas de 15° pour des aires de 1600 à 5600 nm^2 (cf. Fig. 4.17). Dans cette étude $D_{C-A} = 5 \text{ mm}$, $R = 30 \text{ nm}$ et $r_s = 1 \text{ nm}$.

De la même manière que pour la relation à la distance cathode-anode, le ratio de courant de sonde diminue exponentiellement. L'aire d'émission étant directement liée à la brillance de la source, ce résultat démontre une simple relation entre la dispersion angulaire à la sortie de la pointe (et donc à la géométrie locale) et la brillance de celle-ci, qui se retrouve donc cette fois-ci dans notre mesure.

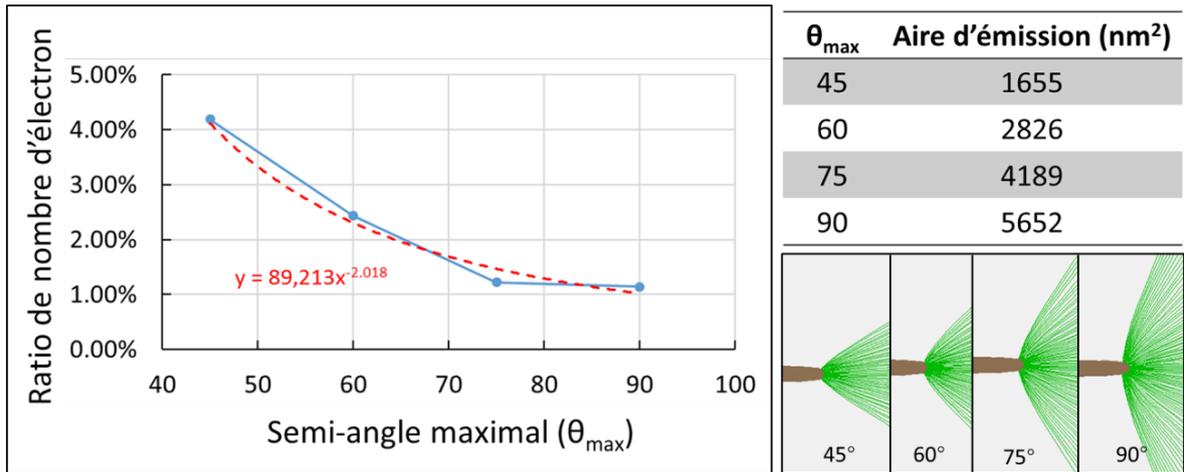


Figure 4.17 Image de gauche : relation entre le ratio d'électrons de sonde et l'aire d'émission à partir du demi-angle de distribution des électrons (le fit est donné en pointillés). Le tableau donne l'aire d'émission correspondant aux demi-angles utilisés pour un rayon d'apex de 30 nm. Les 4 images à droite en bas montrent les trajectoires des électrons (lignes vertes) pour différentes valeurs.

D. Rayon de l'apex

Le rayon à l'apex est un paramètre géométrique très important tant pour la force du champ électrique local (via le facteur γ) que pour la distribution angulaire des électrons émis. Nous avons donc comparé le ratio de courant de sonde pour divers rayons, la tension appliquée étant fixée à 700 V et la distance cathode-anode fixée à 5 mm.

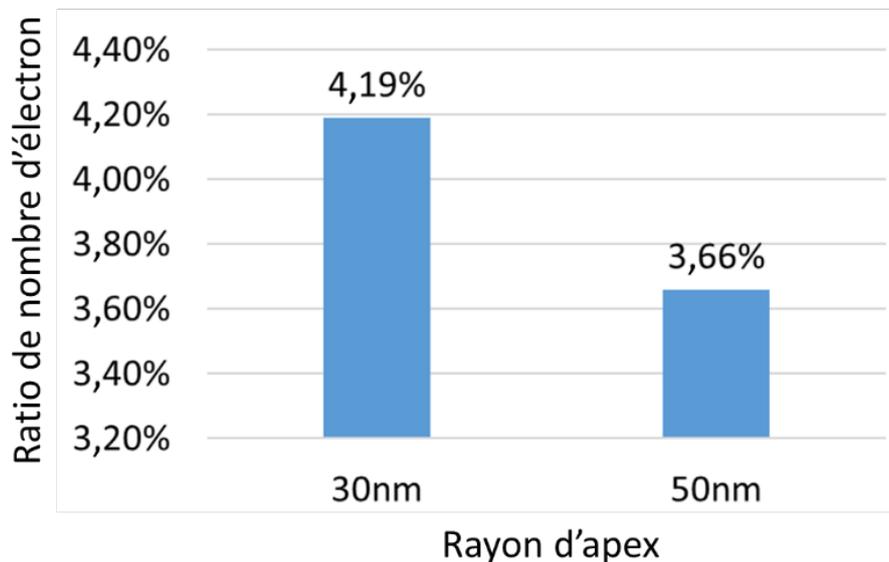


Figure 4.18 Influence du rayon d'apex sur le faisceau d'électron.

De nombreuses études théorique sur le facteur d'exaltation du champ [Pogorelov et al., 2009 ; Huang et al., 2005 ; Smith et al., 2005 ; Podenok et al., 2006 ; Andrianiazy et al., 2015 ;

Wang et al., 2004] ont montré qu'un rayon d'apex élevé conduit à la réduction du courant émis pour deux raisons principales : d'une part, l'augmentation du rayon de l'apex induit une augmentation de l'aire d'émission (qui, comme vu précédemment, induit une diminution de l'intensité du faisceau) ; d'autre part, l'augmentation de la taille, réduit le champ local par diminution du facteur d'exaltation. Nous obtenons un résultat identique avec uniquement des considérations géométriques liées à notre modélisation.

E. Rayon de source virtuelle

Dans le modèle SOC, le rayon de source virtuelle est à l'origine des propriétés émissives de la pointe. Avec un rayon d'apex fixé à $R=30\text{ nm}$ nous considérons par la suite une variation de ce rayon de source virtuelle en la maintenant concentrique avec l'apex de la pointe.

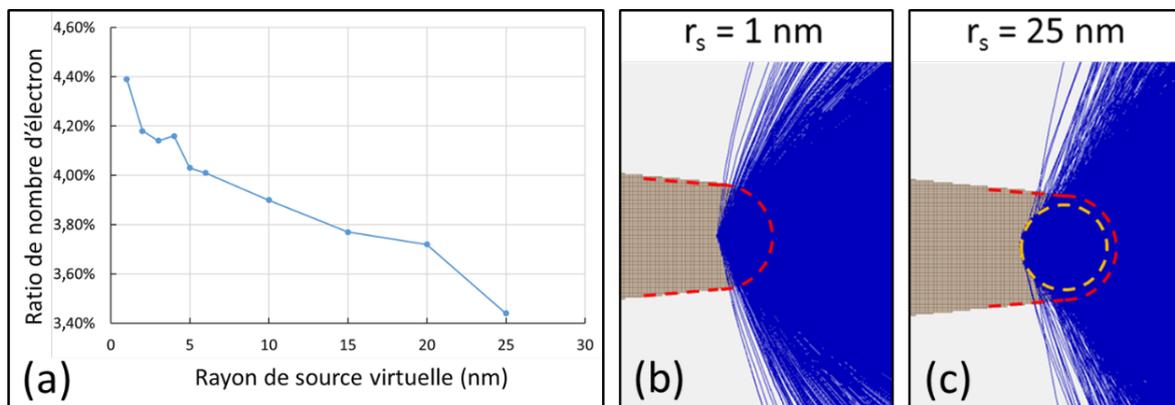


Figure 4.19 (a) Variation du ratio d'électrons de sonde en fonction du rayon de source virtuelle. (b) et (c) émission quand r_s est de 1 et 25 nm respectivement. La ligne rouge en pointillés indique la surface de l'émetteur, la ligne jaune la source virtuelle.

La Figure 4.19 (a) montre une relation inversement proportionnelle entre le ratio de courant sonde et le rayon de source d'électron virtuelle. Il y a une relation presque linéaire entre le rayon de source virtuelle et l'intensité du faisceau. En fait l'augmentation de r_s induit une augmentation de l'aire d'émission (cf. Fig.4.19 (a)) et donc une diminution de ce ratio. Ce résultat pourrait permettre, une fois les calibrations faites, de remonter à partir d'une aire d'émission au volume (à la taille) de la source virtuelle qu'il faut considérer dans un canon.

F. Conclusions

La modélisation nous a permis d'appréhender un peu mieux notre étude expérimentale, qui se fera dans une géométrie de canon à électron. Cette géométrie nous semble plus proche d'une situation réelle pour estimer objectivement la performance de nos sources CCnT. D'après nos résultats, le courant du faisceau dépend fortement de la distance Cathode Anode qu'il faudra ajuster correctement (pour éviter le claquage non pris en compte dans les modèles). Une relation non-linéaire a également été observée avec l'aire d'émission et expliquée par l'effet de filtre de l'anode. Si l'augmentation du rayon de la pointe réduit naturellement l'intensité du faisceau d'électrons, nous avons déterminé que c'est le rayon de source virtuelle qui joue le

rôle le plus important notamment dans son rapport à l'aire émissive. Cette étude théorique nous a notamment permis de trouver une méthode pour distinguer ces deux derniers effets dans nos résultats expérimentaux.

4. Etudes expérimentales

Notre dispositif expérimental a été détaillé dans le Chapitre I. Nous allons ici nous intéresser au courant d'émission total qui est donc égal au courant de sonde électronique ajouté au courant capté par l'anode. Dans cette section, la discussion est fondée sur le courant détecté sur l'anode au lieu du courant total d'émission parce que nous n'avons pas pu mesurer le courant du faisceau d'électron. Il reste des travaux à faire pour installer une cage de Faraday dans notre banc. Malgré le manque de détermination du courant de faisceau d'électron, la variation du courant est représentative pour estimer la performance d'émission du champ.

A la suite du nettoyage de la pointe de W dans le banc de flash, nous avons effectué une étude sous UHV pour clarifier l'influence de la contamination sur l'émission de champ. Dans cette étude, une pointe non nettoyée a été installée dans le canon. La Figure 4.20 illustre la courbe de courant d'émission en fonction de la tension appliquée entre la cathode et l'anode. Il n'y a pas d'émission d'électron jusqu'à 3500 V où le courant d'émission augmente de manière dramatique jusqu'à $6\ \mu\text{A}$ (le vide perd plus d'une décade à un tel courant). Après extinction puis flash à $4\ \text{A}$, le seuil de l'émission diminue à 2100 V et le courant d'émission augmente presque linéairement avec la tension. Nous voyons que grâce au flash, la contamination à la surface de la pointe est éliminée. Le tungstène qui est exposé directement dans le champ électrostatique intense permet d'émettre les électrons à la tension plus basse relativement grâce à la diminution de la hauteur de barrière et à l'augmentation du champ électrique [Barnett et al., 2015 ; Setvín et al., 2012].

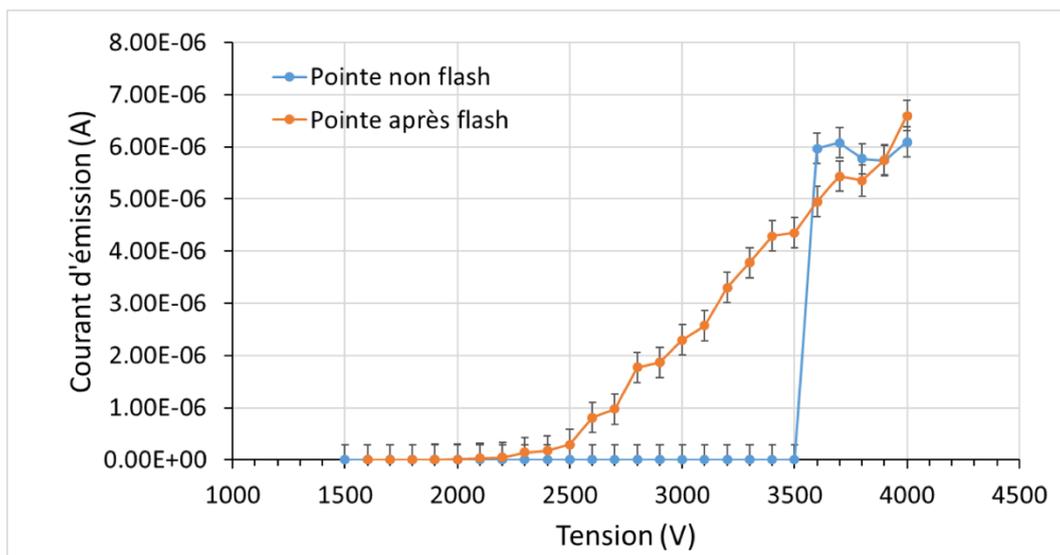


Figure 4.20 Courbes d'émission avant et après le flash.

En plus de l'effet sur le seuil de l'émission d'électrons, le Flash joue un rôle important sur la stabilisé de l'émission. Dans la Figure 4.21, la tension est maintenue constante et le courant

d'émission est enregistré pendant une longue période entre différentes valeurs de courant de flash. Pour des Flashes de 3,6 A ou 3,8 A le courant d'émission semble stable avant que le courant n'augmente rapidement à cause de l'accumulation d'adsorbats à la surface de la pointe [Hockett, Creager, 1993]. Une fois le flash monté au-delà de 4 A, les courbes d'émission semblent bien plus stables indiquant une bonne suppression de la contamination.

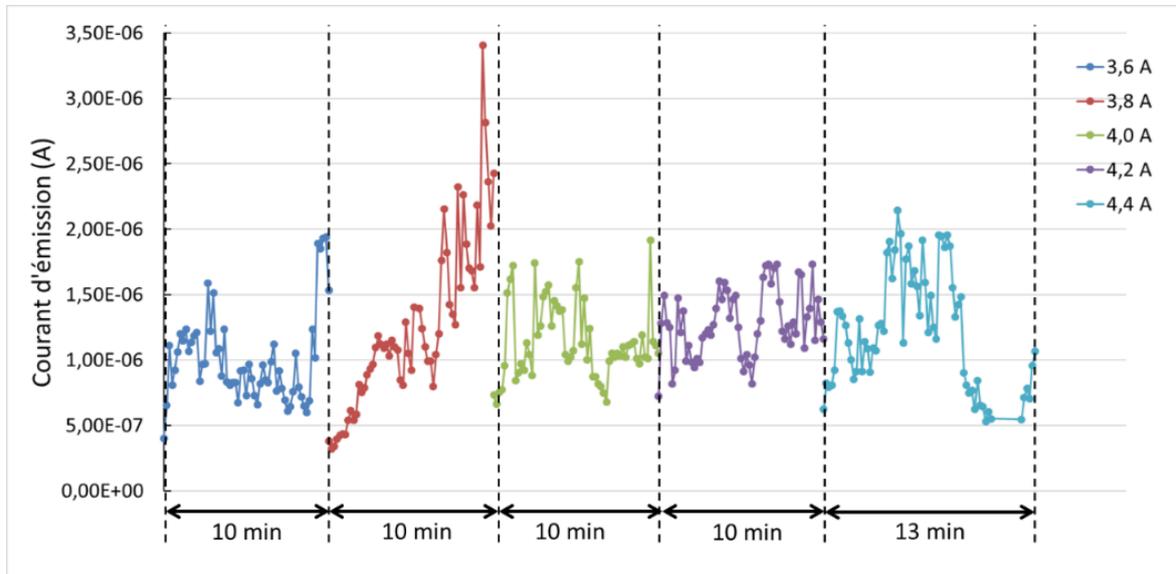


Figure 4.21 Emission à tension constante pendant ~10 min après différents flashes.

A. Le flash optimal

Tel que mentionné dans le 1er chapitre, la description du facteur d'exaltation du champ γ est indispensable pour décrire la performance d'une pointe. Si ce facteur peut être utilisé pour décrire l'influence de nombreux facteurs (pression, la vibration, etc...), son origine est principalement géométrique. Pendant le flash, comme vu ci-dessus, la géométrie de l'apex et la quantité de la contamination sont deux effets indissociables. Dans cette section, l'effet de la contamination et de la géométrie de l'apex seront révélés par des flashes différents. Enfin, un flash optimal sera déterminé en gardant un équilibre entre la température de recuit et la performance d'émission.

Dans notre recherche, γ est extrait de l'équation de F-N proposée par I. Brodie et al. [Brodie, Schwoebel, 1994]. Considérant l'équation sur le champ électrique local proposé par C. J. Edgcombe et al., il est possible de réformer l'équation de F-N [Edgcombe, Valdrè, 2001]:

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \left(\frac{-6,44 \cdot 10^9 \cdot \phi^{\frac{3}{2}} \cdot d}{\gamma}\right) \frac{1}{V} + \ln\left(\frac{A \cdot 1,54 \cdot 10^{-6} \cdot \gamma^2}{d^2 \phi}\right) + \frac{10,4}{\sqrt{\phi}} \quad (4.1)$$

A partir du tracé de $\ln(I/V^2) = f(I/V)$, une régression linéaire permet d'obtenir simplement le facteur d'exaltation du champ à partir de la pente m de celle-ci :

$$m = \frac{-6,44 \cdot 10^9 \cdot \phi^{\frac{3}{2}} \cdot d}{\gamma} \quad (4.2)$$

La Figure 4.22 (a) présente les courbes de F-N obtenues pour des pointes après différents flash. La variation de la tension de seuil est due à la différence de distance cathode-anode (D_{C-A}) pour les différentes pointes. Il est important de noter que la valeur de γ peut être comparée entre les pointes car la variation de D_{C-A} est incluse dans son calcul selon l'équation 4.2 [Bonard et al., 2002]. On observe (cf. Fig. 4.22 (b)) que γ augmente avec l'élévation du flash quand le flash est inférieur à 4 A. Au vu des observations MEB faites dans la section sur le nettoyage de la pointe, il est raisonnable d'attribuer le renforcement des performances émissives à la réduction de la contamination des pointes par nettoyage thermique.

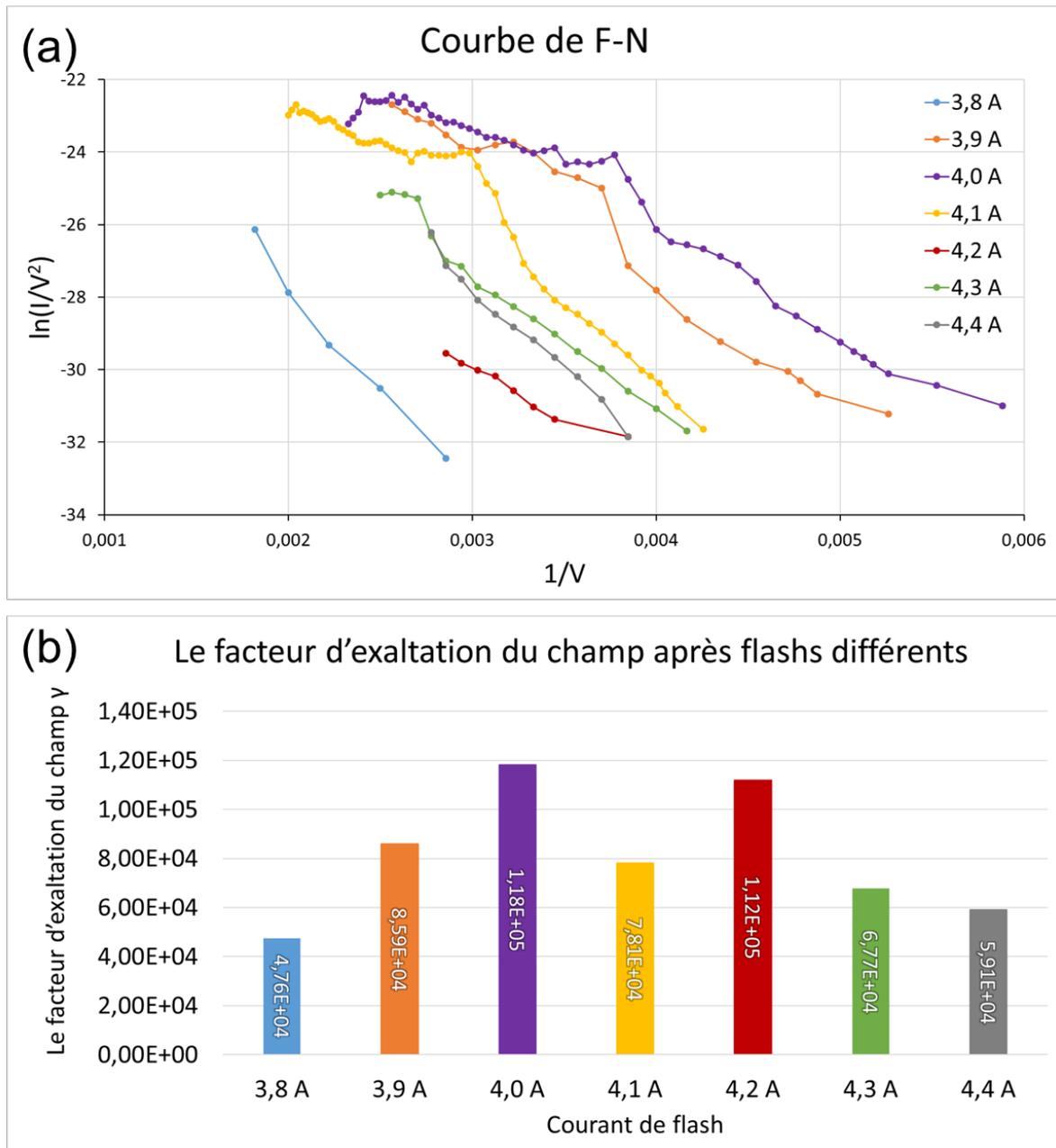


Figure 4.22 (a) Courbes de F-N enregistrées pour différentes pointes après des flashes différents. (b) Facteur d'exaltation du champ calculé à partir de la pente mesurée.

Quand le courant de flash est supérieur à $4 A$, γ se réduit. Ce phénomène est en accord avec ce qui a été observé en SEM. L'apex de la pointe devient de plus en plus large à cause de l'augmentation de la température et les performances d'émission diminuent. La grande valeur de γ après le flash à $4,2 A$ peut être attribuée à une pointe légèrement plus longue ($\sim 0,7 mm$) que pour la pointe du flash à $4 A$. Cette étude est en accord avec les résultats précédents : un courant de flash inférieur à $4 A$ n'arrive pas à nettoyer correctement la pointe pour atteindre des performances optimales ; un courant de flash supérieur à $4 A$ permet d'augmenter le rayon de courbure de l'apex, ce qui diminue les performances d'émission (mais stabilise le courant). Un flash à $\sim 4 A$ est donc considéré une condition optimale pour obtenir la température de recuit permettant d'optimiser le γ pour une pointe W.

B. Effet de flashes répétés

Comme nous l'avons vu précédemment, la répétition des flashes a une incidence non négligeable vis-à-vis de leur structure. Nous allons donc étudier ici cette répétition et son effet sur les propriétés émissives des pointes.

La pointe choisie est traitée respectivement par des flashes de $3,9 A$, $4 A$ et $4,1 A$. Les courbes de F-N sont données sur la Figure 4.23 (a), (b) et (c). Dans chaque diagramme, les 4 courbes de F-N ont été obtenues après 10 (orange), 20 (verte), 50 (jaune) et 100 flashes (bleue). Les facteurs d'exaltation de champ sont calculés à partir de la pente de la régression linéaire (pointillé) et résumés dans la Figure 4.23 (d). Si pour des flashes à $3,9 A$, on n'observe aucune tendance interprétable que ce soit sur l'évolution de la tension de seuil ou sur le facteur d'exaltation (que l'on attribuera aux contaminants que la température peu élevée n'arrive à éliminer), une tendance nette se dégage pour des flashes à $4 A$. A cette température, on observe simultanément une diminution de la tension seuil pour l'émission et une augmentation du facteur γ . Une telle augmentation est nécessairement associée à un nettoyage de plus en plus performant au fur et à mesure des flashes par une disparition progressive de tous les contaminants.

Par contre, dès le 1er flash réalisé à $4,1 A$, on observe une diminution très importante du γ . Et celui-ci demeure par la suite constant quel que soit le nombre de flashes réalisés. Il est notable que la valeur moyenne du γ dans cet essai est du même ordre que celle obtenue pour des nettoyages incomplets à $3,9 A$. Ceci démontre encore une fois la prépondérance des contaminants dans l'obtention d'une pointe propice à l'émission de champs mais que leur nettoyage par effet thermique entraîne un sculptage de la pointe très marqué. Ainsi il semble plus intéressant de minimiser la température mais d'effectuer un nettoyage plus long afin de trouver un maximum à γ , notablement plus haut (50%) que la valeur obtenue de façon immédiate par un flash à « haute » température. Il nous faudra pousser plus loin ces analyses (augmenter le temps de pulse de flash à température « faible » pour réaliser plus simplement un tel type de flash, observation des pointes au MEB après de tels traitement) mais il semble que nous ayons identifié de façon précise les processus de nettoyage pour les pointes métalliques.

C. Digression : Arc électrique

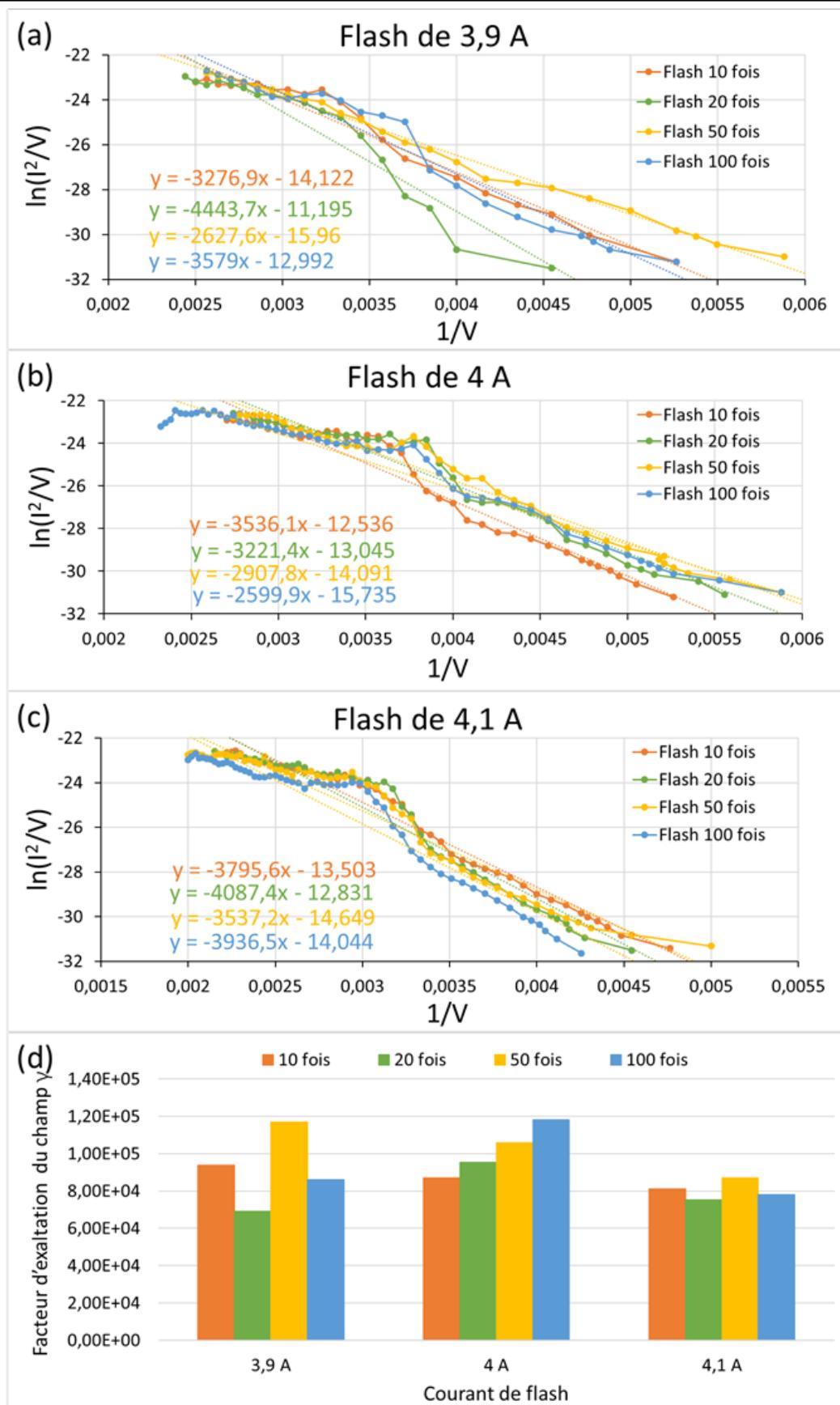


Figure 4.23 Courbes de F-N enregistrées pour la pointe après plusieurs répétitions de flash avec le courant à 3,9 A (a), 4 A (b) et 4,1 A (c). (d) Facteur d'exaltation du champ calculé à partir de la pente mesurée.

Après ce résultat important, nous allons présenter un phénomène récurrent dans l'émission de champs : la brisure d'une pointe par un phénomène d'arc électrique. L'émission d'électrons, quel que soit le soin apporté au nettoyage des éléments (baking), provoque un dégazage d'éléments de l'anode, frappée par le faisceau d'électrons. La détérioration du vide engendre une plus grande probabilité de risque d'arc électrique entre l'anode et la pointe. La pointe peut donc subir une grande force à l'origine de ce courant soudain et intense (ainsi que l'électronique du système comme présenté au Chapitre I). Une tension trop élevée pour un vide trop limité ou encore la vitesse d'augmentation de la tension peuvent susciter une décharge d'arc (cf. Fig. 1.29). De telles décharges peuvent faire fondre localement la pointe au niveau de l'apex, diminuant de façon drastique les performances d'émission. Notons d'ailleurs que le flash excessif suscite aussi la fusion locale de la pointe (cf. Fig. 4.24), ce qui correspond au résultat précédent.

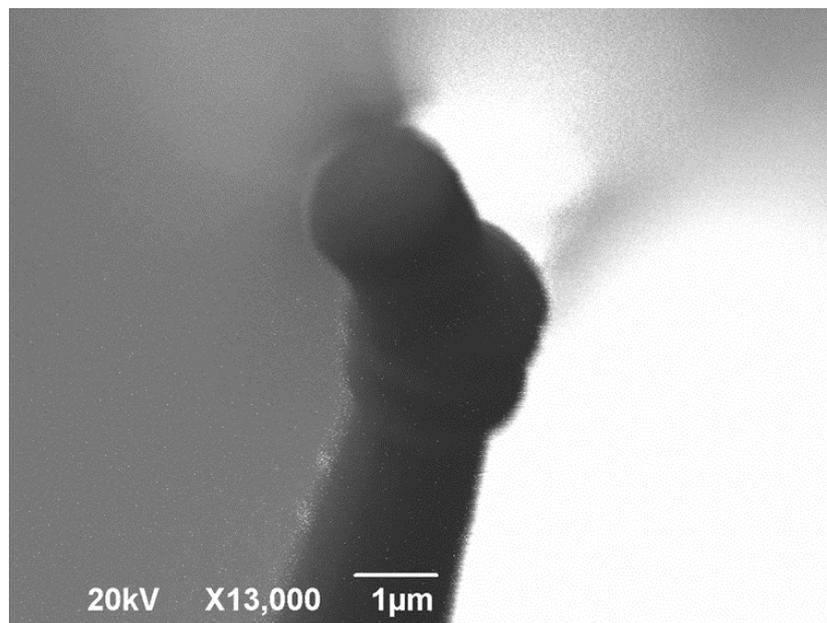


Figure 4.24 Image MEB sur une pointe fondue

Il arrive néanmoins que des instabilités mécaniques viennent également perturber l'émission car une cathode froide demande une robustesse mécanique importante pour supporter à la fois le courant tunnel et les forts champs électriques. Nous allons présenter ici l'impact d'une faiblesse mécanique sur une pointe de W polycristallin. Le courant d'émission est augmenté progressivement en montant la tension. Avec une $D_{C-A} = 4,5 \text{ mm}$ et au-dessus de 600 V (le courant mesuré étant de $11,9 \mu\text{A}$ à 600 V), un arrêt brutal de l'émission (sans aucun dommage sur l'électronique du système contrairement à un arc électrique) se produit et l'émission de champ peut être relancée en augmentant encore la tension. On observe alors une augmentation très importante de la tension seuil et une diminution du facteur d'exaltation de champs. La Figure 4.25 illustre les données enregistrées avant et après la rupture. Le seuil de tension augmente de $\sim 270 \text{ V}$ à $\sim 460 \text{ V}$ et, suivant les courbes F-N, le γ diminue d'environ 50%.

L'observation de la pointe au MEB (cf. Fig. 4.26) après la rupture montre que l'apex s'est brisé net mais que le bord aigu au niveau de la rupture permet toujours d'obtenir une émission de champs pour des valeurs de champ raisonnables.

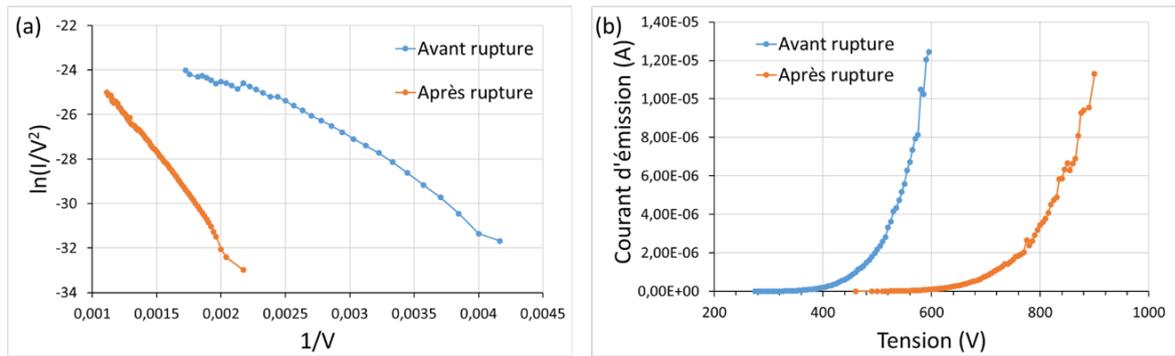


Figure 4.25 Courbes de F-N (a) et de courant d'émission en fonction de la tension (b) avant et après la rupture de la pointe.

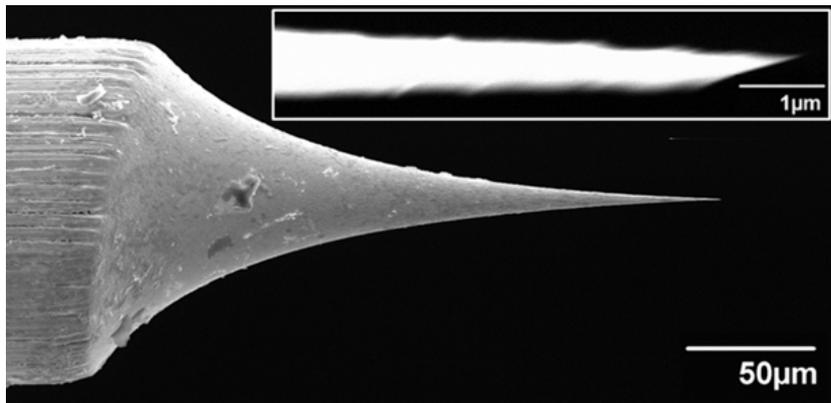


Figure 4.26 Image capturée par le MEB sur la pointe après la rupture.

Ce résultat montre l'importance de la résistance mécanique de la pointe, non satisfaite dans le cas du W polycristallin. S'il est évident que le W cristallin présente une résistance bien supérieure, l'utilisation d'émetteur à base de CNT se révèle d'un enjeu important pour assurer cette stabilité mécanique.

5. Conclusions et Perspectives

D'après nos études sur l'émission de champ, nous avons mis au point une méthode de fabrication et de caractérisation des pointes en W polycristallin (fil de $125 \mu\text{m}$ de diamètre). Il est important de contrôler la concentration d'électrolyte et la vibration de l'environnement. Le mécanisme du flash a été notamment clarifié par vidéo (imagerie à 120 fps). L'observation au MEB entre différents flashes a confirmé que les 4 A permettaient d'éliminer la contamination à la surface de la pointe sans augmentation significative du rayon d'apex. Et les mesures d'émission de champ indiquent, quant à elles, que la contamination à la surface de la pointe est bien responsable de l'instabilité dans l'émission. La répétition du flash à 4 A permet d'optimiser les performances émissives à chaque nouveau flash pour se diriger vers une pointe optimale. Cette recherche a posé les premiers jalons pour les études d'émission de champ après la mise au point de notre banc de flash et d'ultra-vide pour l'émission de champs. Pour finir les études sur le tungstène, nous proposerons de définir plus quantitativement la relation entre le facteur d'exaltation du champ et le rayon d'apex, mais les travaux en cours sont avant tout dédiés aux

premiers tests sur les propriétés émissives des CCnTs. Une fois que ces propriétés auront été correctement caractérisées et une zoologie effectuée, nous pourrons comparer celles-ci à des CCnTs dopés.



Conclusion générale et Perspectives

Cette thèse est consacrée au développement d'une cathode froide à base d'un nano-cône de carbone pour réaliser un canon à émission de champ à forte brillance. Dans ce contexte, nous avons exploré deux méthodes de dopage post-synthèse de ces nanostructures afin de modifier le réseau graphitique constitutif des nanotubes pour améliorer leurs performances d'émission.

La première méthode est basée sur le traitement thermique de CNTs et Fe_xN_y en phase solide. La formation de liaisons C-N a été confirmée par XPS alors que la HRTEM nous a montré que la morphologie et la longueur des CNTs n'étaient pas affectées de manière significative par le traitement thermique. Cette nouvelle méthode semble très prometteuse pour doper les CNTs à une température modérée. Néanmoins, elle nécessite des études complémentaires pour détailler les processus de dopage ainsi que pour améliorer son rendement.

La deuxième méthode est basée sur le traitement carbothermique. Un mélange d'acide borique et nitrure de bore est alors utilisé comme source de bore et d'azote. La température, le mélange de gaz et la composition du précurseur ont été étudiés pour analyser l'efficacité du dopage par cette méthode. Des études par XPS sur les CNTs nous ont permis de mettre en évidence d'une part l'augmentation de la présence d'oxygène dans les échantillons (décalage de la transition du $\pi-\pi^*$ de CNTs), mais aussi la présence d'hydrogène qui agit comme réducteur (minimisation du décalage précédent de cette contribution). Cette méthode a permis l'incorporation de dopants (liaisons C-B et C-N) dans les CNTs.

L'analyse locale via STEM-EELS nous a offert la possibilité d'étudier la configuration des dopants à l'échelle sub-nanométrique. Deux types de configurations ont pu être observés : des nanotubes hybrides contenant à la fois des couches de carbone et de nitrure de bore (structure « sandwich ») et des nano-domaines de BN à l'intérieur de CNTs.

Par ailleurs, nos études HRTEM ont montré l'impact de ces traitements sur la structure des différents CNTs : (i) diminution du nombre de parois et du diamètre externe (à l'exception de la voie purement carbothermique, où le nombre de parois augmente, cela est très probablement dû à la formation des parois de BN) ; (ii) augmentation quasi-systématique du diamètre interne, et (iii) nettoyage de la surface des nanotubes.

Le développement d'un banc d'émission pour étudier et déterminer la performance de ces nouvelles cathodes dans un canon de MET a fait l'objet de la deuxième partie de cette thèse. Nous avons notamment réalisé des améliorations sur l'électronique, le vide (ajout d'un sublimateur de Titane pour descendre sous les 10^{-7} Pa) et la détection du faisceau électronique. L'utilisation combinée d'un amplificateur transimpédance et d'un éclateur à gaz nous a notamment permis de mesurer le courant d'émission tout en protégeant les instruments des surintensités et surtensions liées à la décharge électrique. Afin d'observer le faisceau sur la MCP, des déflectrices externes seront mises en place pour corriger la trajectoire des électrons.

Nos travaux sur ce banc se sont focalisés sur les pointes de tungstène polycristallin fabriquées par voie électrochimique. La fabrication et le nettoyage de ces pointes ont été optimisés pour minimiser, voire éliminer, les contaminations à la surface de la pointe, dont le seuil et la stabilité du courant d'émission dépendent fortement. La performance des pointes a été évaluée à l'aune du facteur d'exaltation du champ en fonction du courant de flash (nettoyage thermique de la pointe). Nous avons pu déterminer un flash optimal et étudier la stabilité de l'émission avec les répétitions de flash.

Afin de mieux comprendre les processus d'émission dans notre canon, nous avons effectué des simulations de trajectoire électronique. Les paramètres importants (distance cathode-anode, aire d'émission, rayon d'apex et rayon de source virtuelle) ont ainsi pu être étudiés. Les résultats obtenus nous permettent d'ores et déjà de connaître les origines des variations sur le courant de sonde dans cette configuration canon MET.

Cette thèse a décrit une solution pour améliorer les performances des cathodes froides basées sur des CCnTs ainsi que des outils pour la détermination de ces performances. Nos essais de dopage post-synthèse sur les nanotubes décrits dans cette thèse semblent parfaitement adaptés pour le dopage des CCnTs. Dans un futur proche, tous les résultats décrits dans cette thèse seront utilisés pour déterminer les capacités émissives des CCnTs dopés. En effet, selon des études récentes sur ceux-ci [Houdellier et al., 2015], leurs performances, notamment en terme de stabilité de l'émission, nécessitent d'être étudiées plus en détail.

Annexe A

Les calculs DFT (théorie de la densité de la fonctionnelle de la densité calcul de structure électronique par une approche basée sur la densité électronique de l'état fondamental) sont très appropriés pour étudier les propriétés électroniques des nanotubes [Loiseau et al., 2006 ; Paola Ayala et al., 2010]. Nous allons étudier par la suite comment le dopage que nous venons de présenter ci-dessus modifierait les propriétés des NTs par rapport aux NTs originaux- « pristine ». Afin de simplifier les calculs, ces études ont été développées sur des DWNT au lieu de le faire sur des MWNT de structure électronique similaire. Ce travail est le fruit d'une collaboration avec A. Lopez-Bezanilla d'Argonne National Laboratory (EE.UU.) qui a développé ces calculs.

Les propriétés de transport quantique des DWNTs métalliques de longueur micrométrique sont fortement perturbées lorsque ces NTs sont dopés avec des nano-domaines de BN, tels que ceux que nous venons de montrer dans la section précédente. Dans le cas de nanotubes coaxiaux séparés par une distance typique de liaison graphitique inter-couche van der Waals, l'incorporation de ces nano-domaines de BN dans l'un des nanotubes modifie les propriétés électroniques et de transport des deux nanotubes. Alors que, dans le cas où les deux nanotubes interagissent faiblement et aucun élément externe ne modifie le réseau hyper-conjugué, la présence des atomes dopants en substitution dans les réseaux graphitiques améliore le couplage inter-parois. Ceci est visible dans les courbes quantiques de conduction, à la fois de la bande de valence et de celle de conduction du système coaxial (cf. Fig. A.1). Dans ce cas, nous en déduisons deux aspects intéressants. Premièrement, contrairement au dopage par substitution de N ou de B, les courbes de transmission des nanotubes contenant des domaines de BN incorporés dans le réseau de carbone montrent une légère asymétrie par rapport au niveau de Fermi. Le potentiel créé par l'atome donneur unique (N) est compensé par l'atome accepteur voisin (B), ce qui donne un potentiel total qui diffère légèrement de celui du réseau de carbone. Cela implique que l'absence d'états localisés imposés par les domaines d'impuretés soit reflété dans les courbes $T(E)$ par l'absence de creux de transmission très prononcés (ceux-ci sont communément associés à des états d'antirésonance). La Figure A.1 montre clairement que la capacité de transport de porteurs de charge de ces DWNT concentriques modifiés dépend de la longueur des nano-domaines de BN par rapport à la section du nanotube.

Trois dimères de BN formant un hexagone sur la paroi extérieure de la conductance ne modifient presque pas la conductance lorsque 10 défauts sont répartis de façon aléatoire sur une longueur de 1 μm d'un DWNT. Par contre, 40 défauts diminuent la conductance dans le premier plateau à $\sim 25\%$ de celle du départ (dans un NT pur/« pristine »). Doubler la quantité de dopants de BN tout au long de la section de la paroi externe dans un seul domaine donne lieu à une diminution de la transmission de $\sim 25\%$ par rapport à celle des DWNT purs pour toute la gamme d'énergie comprenant le premier et le deuxième plateau. Lorsque la moitié de la section de la paroi externe est remplacé par un seul domaine complet de BN, un canal de conduction supplémentaire est en moyenne perdu. Si l'on considère que chaque nanotube concentrique contribue à deux voies conductrices à l'énergie de Fermi, les courbes de transmission dans la Figure A.1 montrent que la modification de l'une des parois affecte la configuration électronique du deuxième NT. En effet, pour plus de 10 défauts distribués de manière unique sur le nanotube extérieur, les courbes de transmission diminuent en dessous de $T = 2$ pour les énergies dans le premier plateau, en indiquant un fort couplage entre des tubes coaxiaux en présence d'un dopage via des nano-domaines de BN.

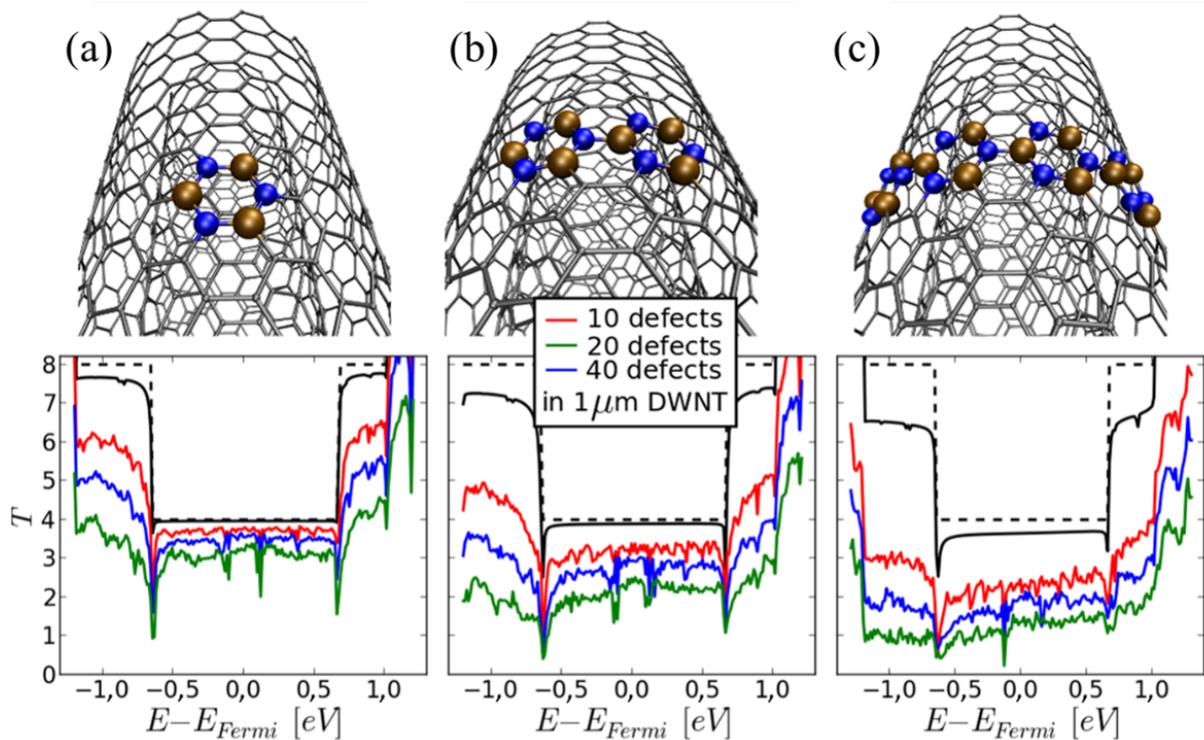


Figure A.1 Les figures du haut illustrent les différentes configurations de nano-domaines de BN incorporés dans le réseau hexagonal de la paroi extérieure d'un NT de carbone. Les figures du bas montrent les courbes de conductance quantiques en fonction du nombre de ces « défauts » qui sont distribués au hasard dans un DWNT de carbone de 1 μm de long suivant la nomenclature suivante : DWNT pur (ligne en pointillé noire), 1 défaut (ligne solide noire), 10 défauts (ligne solide rouge), 20 défauts (ligne solide verte) et 40 défauts (ligne solide bleue).

Alors, nous pouvons conclure que même si la distribution du potentiel sur les NT modifiés n'est pas fortement affectée, comme dans le cas des dopants individuels, il existe une forte

hybridation entre les tubes concentriques à une distance de plusieurs angströms. Par ailleurs, il faut noter que ni l'absence d'une modification structurale, ni la compensation donneur-accepteur des atomes N-B, n'empêchent les états électroniques des deux NTs de se mélanger lorsqu'une impureté de BN est en substitution dans l'une des parois. Ceci est un effet de la rupture de l'hyperconjugation des orbitales pz des atomes de C. En effet, le réseau conjugué, créé par la superposition latérale des orbitales perpendiculaires à la surface des tubes, est altéré par la présence d'atomes qui perturbent la délocalisation des électrons, menant à une remarquable rétrodiffusion du porteur de charge lors de son interaction avec l'impureté.



Référence

ABBAS, Gamal, PPAKONSTANTINO, Pagona, IYER, Ganjigunte R. S., KIRKMAN, Ian W. et CHEN, Li C., 2007. Substitutional nitrogen incorporation through rf glow discharge treatment and subsequent oxygen uptake on vertically aligned carbon nanotubes. In : *Physical Review B*. 21 mai 2007. Vol. 75, n° 19, p. 195429. DOI 10.1103/PhysRevB.75.195429.

ABBE, E., 1873. Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung. In : *Archiv für mikroskopische Anatomie*. 1 décembre 1873. Vol. 9, n° 1, p. 413-418. DOI 10.1007/BF02956173.

AHARONOV, Y. et BOHM, D., 1959. Significance of Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory. In : *Physical Review*. 1 août 1959. Vol. 115, n° 3, p. 485-491. DOI 10.1103/PhysRev.115.485.

AKASHI, Tetsuya, TAKAHASHI, Yoshio, TANIGAKI, Toshiaki, SHIMAKURA, Tomokazu, KAWASAKI, Takeshi, FURUTSU, Tadao, SHINADA, Hiroyuki, MÜLLER, Heiko, HAIDER, Maximilian, OSAKABE, Nobuyuki et TONOMURA, Akira, 2015. Aberration corrected 1.2-MV cold field-emission transmission electron microscope with a sub-50-pm resolution. In : *Applied Physics Letters*. 16 février 2015. Vol. 106, n° 7, p. 74101. DOI 10.1063/1.4908175.

ALLOUCHE, Hatem, MONTHIOUX, Marc et JACOBSEN, Ronald L, 2003. Chemical vapor deposition of pyrolytic carbon on carbon nanotubes: Part 1. Synthesis and morphology. In : *Carbon*. 2003. Vol. 41, n° 15, p. 2897-2912. DOI 10.1016/S0008-6223(03)00329-4.

ANDRIANIAZY, Florian, MAZELLIER, Jean-Paul, SABAUT, Lucie, GANGLOFF, Laurent, LEGAGNEUX, Pierre et GRÖNING, Oliver, 2015. Quantitative characterization of field emission parameters: Application to statistical analysis of individual carbon nanotubes/nanofibers. In : *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 1 janvier 2015. Vol. 33, n° 1, p. 12201. DOI 10.1116/1.4902019.

ARENAL, R., DE LA PEÑA, F., STÉPHAN, O., WALLS, M., TENCÉ, M., LOISEAU, A. et COLLIEX, C., 2008. Extending the analysis of EELS spectrum-imaging data, from elemental to bond mapping in complex nanostructures. In : *Ultramicroscopy*. décembre 2008. Vol. 109, n° 1, p. 32-38. DOI 10.1016/j.ultramic.2008.07.005.

ARENAL, R., KOCIAK, M. et ZALUZEC, N. J., 2007. High-angular-resolution electron energy loss spectroscopy of hexagonal boron nitride. In : *Applied Physics Letters*. 14 mai 2007. Vol. 90, n° 20, p. 204105. DOI 10.1063/1.2740185.

ARENAL, R., STÉPHAN, O., KOCIAK, M., TAVERNA, D., LOISEAU, A. et COLLIEX, C., 2005. Electron Energy Loss Spectroscopy Measurement of the Optical Gaps on Individual Boron Nitride Single-Walled and Multiwalled Nanotubes. In : *Physical Review Letters*. 16 septembre 2005. Vol. 95, n° 12, p. 127601. DOI 10.1103/PhysRevLett.95.127601.

ARENAL, Raul, BLASE, Xavier et LOISEAU, Annick, 2010. Boron-nitride and boron-carbonitride nanotubes: synthesis, characterization and theory. In : *Advances in Physics*. 1 mars 2010. Vol. 59, n° 2, p. 101-179. DOI 10.1080/00018730903562033.

ARENAL, Raul, MARCH, Katia, EWELS, Chris P., ROCQUEFELTE, Xavier, KOCIAK, Mathieu, LOISEAU, Annick et STÉPHAN, Odile, 2014. Atomic Configuration of Nitrogen-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes. In : *Nano Letters*. 8 octobre 2014. Vol. 14, n° 10, p. 5509-5516. DOI 10.1021/nl501645g.

ARUTYUNYAN, N. R., ARENAL, R., OBRAZTSOVA, E. D., STEPHAN, O., LOISEAU, A., POZHAROV, A. S. et GREBENYUKOV, V. V., 2012. Incorporation of boron and nitrogen in carbon nanomaterials and its influence on their structure and opto-electronical properties. In : *Carbon*. mars 2012. Vol. 50, n° 3, p. 791-799. DOI 10.1016/j.carbon.2011.09.035.

-
- AYALA, P., ARENAL, R., RÜMMELI, M., RUBIO, A. et PICHLER, T., 2010. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. In : *Carbon*. mars 2010. Vol. 48, n° 3, p. 575-586. DOI 10.1016/j.carbon.2009.10.009.
- AYALA, Paola, ARENAL, Raul, LOISEAU, Annick, RUBIO, Angel et PICHLER, Thomas, 2010. The physical and chemical properties of heteronanotubes. In : *Reviews of Modern Physics*. 9 juin 2010. Vol. 82, n° 2, p. 1843-1885. DOI 10.1103/RevModPhys.82.1843.
- AYALA, Paola, FREIRE, Fernando L., RÜMMELI, Mark H., GRÜNEIS, Alexander et PICHLER, Thomas, 2007. Chemical vapor deposition of functionalized single-walled carbon nanotubes with defined nitrogen doping. In : *physica status solidi (b)*. 1 novembre 2007. Vol. 244, n° 11, p. 4051-4055. DOI 10.1002/pssb.200776180.
- BANERJEE, D., KUMAR, D., DAS, N. S., SARKAR, S. et CHATTOPADHYAY, K. K., 2015. Unique combination of zero-one-two dimensional carbon-titania hybrid for cold cathode application. In : *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. novembre 2015. Vol. 74, p. 244-250. DOI 10.1016/j.physe.2015.07.007.
- BANHART, Florian, 2008. *In-situ Electron Microscopy at High Resolution*. S.l. : World Scientific. ISBN 978-981-279-734-6.
- BANHART, Florian, 2015. Chains of carbon atoms: A vision or a new nanomaterial? In : *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 25 février 2015. Vol. 6, n° 1, p. 559-569. DOI 10.3762/bjnano.6.58.
- BAO, Ruqiang et CHRISEY, Douglas B., 2010. Chemical states of carbon in amorphous boron carbide thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering. In : *Thin Solid Films*. 29 octobre 2010. Vol. 519, n° 1, p. 164-168. DOI 10.1016/j.tsf.2010.07.090.
- BARCHASZ, Céline, MESGUICH, Frédéric, DIJON, Jean, LEPRÊTRE, Jean-Claude, PATOUX, Sébastien et ALLOIN, Fannie, 2012. Novel positive electrode architecture for rechargeable lithium/sulfur batteries. In : *Journal of Power Sources*. 1 août 2012. Vol. 211, p. 19-26. DOI 10.1016/j.jpowsour.2012.03.062.
- BARNETT, C. J., KRYVCHENKOVA, O., WILSON, L. S. J., MAFFEIS, T. G. G., KALNA, K. et COBLEY, R. J., 2015. The role of probe oxide in local surface conductivity measurements. In : *Journal of Applied Physics*. 7 mai 2015. Vol. 117, n° 17, p. 174306. DOI 10.1063/1.4919662.
- BÉCHÉ, A., ROUVIÈRE, J. L., BARNES, J. P. et COOPER, D., 2011. Dark field electron holography for strain measurement. In : *Ultramicroscopy*. février 2011. Vol. 111, n° 3, p. 227-238. DOI 10.1016/j.ultramic.2010.11.030.
- BELL, R. L., 1973. *Negative electron affinity devices*. S.l. : Clarendon Press.
- BIEGELSEN, D. K., PONCE, F. A., TRAMONTANA, J. C. et KOCH, S. M., 1987. Ion milled tips for scanning tunneling microscopy. In : *Applied Physics Letters*. 16 mars 1987. Vol. 50, n° 11, p. 696-698. DOI 10.1063/1.98070.
- BLASE, X., CHARLIER, J.-C., VITA, A. De et CAR, R., 1997. Theory of composite B_xC_yN_z nanotube heterojunctions. In : *Applied Physics Letters*. 13 janvier 1997. Vol. 70, n° 2, p. 197-199. DOI 10.1063/1.118354.
- BONARD, Jean-Marc, CROCI, Mirko, ARFAOUI, Imad, NOURY, Olivier, SARANGI, Debajyoti et CHÂTELAIN, André, 2002. Can we reliably estimate the emission field and field enhancement factor of carbon nanotube film field emitters? In : *Diamond and Related Materials*. mars 2002. Vol. 11, n° 3-6, p. 763-768. DOI 10.1016/S0925-9635(01)00541-6.
- BRODIE, I. et SCHWOEBEL, P. R., 1994. Vacuum microelectronic devices. In : *Proceedings of the IEEE*. juillet 1994. Vol. 82, n° 7, p. 1006-1034. DOI 10.1109/5.293159.
- CAHAY, M., 2001. *Cold Cathodes: Proceedings of the First International Symposium*. S.l. : The Electrochemical Society. ISBN 978-1-56677-295-2.

CASA SOFTWARE LTD, 2016. CasaXPS. In : [en ligne]. 2016. [Consulté le 1 novembre 2016]. Disponible à l'adresse : <http://www.casaxps.com/>.

CASTRO NETO, A. H., GUINEA, F., PERES, N. M. R., NOVOSELOV, K. S. et GEIM, A. K., 2009. The electronic properties of graphene. In : *Reviews of Modern Physics*. 14 janvier 2009. Vol. 81, n° 1, p. 109-162. DOI 10.1103/RevModPhys.81.109.

CHA, Misun, JUNG, Seungwon, CHA, Moon-Hyun, KIM, Gunn, IHM, Jisoon et LEE, Junghoon, 2009. Reversible Metal–Semiconductor Transition of ssDNA-Decorated Single-Walled Carbon Nanotubes. In : *Nano Letters*. 8 avril 2009. Vol. 9, n° 4, p. 1345-1349. DOI 10.1021/nl8029948.

CHAI, Guangyu, CHOW, Lee, ZHOU, Dan et BYAHUT, Sitarum R., 2005. Focused-ion-beam assisted fabrication of individual multiwall carbon nanotube field emitter. In : *Carbon*. août 2005. Vol. 43, n° 10, p. 2083-2087. DOI 10.1016/j.carbon.2005.03.009.

CHAN, L. H., HONG, K. H., XIAO, D. Q., LIN, T. C., LAI, S. H., HSIEH, W. J. et SHIH, H. C., 2004. Resolution of the binding configuration in nitrogen-doped carbon nanotubes. In : *Physical Review B*. 13 septembre 2004. Vol. 70, n° 12, p. 125408. DOI 10.1103/PhysRevB.70.125408.

CHAPMAN, J. N., 1984. The investigation of magnetic domain structures in thin foils by electron microscopy. In : *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1984. Vol. 17, n° 4, p. 623. DOI 10.1088/0022-3727/17/4/003.

CHARLIER, J.-C., TERRONES, M., BAXENDALE, M., MEUNIER, V., ZACHARIA, T., RUPESINGHE, N. L., HSU, W. K., GROBERT, N., TERRONES, H. et AMARATUNGA, G. A. J., 2002. Enhanced Electron Field Emission in B-doped Carbon Nanotubes. In : *Nano Letters*. 1 novembre 2002. Vol. 2, n° 11, p. 1191-1195. DOI 10.1021/nl0256457.

CHEN, Guan-Ting, SU, Shui-Hsiang et YOKOYAMA, Meiso, 2007. Field-Emission Organic Light-Emitting Device Using Oxide-Coated Cathode as Electron Source. In : *Electrochemical and Solid-State Letters*. 1 mars 2007. Vol. 10, n° 3, p. J41-J44. DOI 10.1149/1.2409060.

CHEN, J. -J., JIANG, Z. -C., ZHOU, Y., CHAKRABORTY, B. R. et WINOGRAD, N., 1995. Spectroscopic studies of methanol decomposition on Pd[*lcub*]111[*rcub*]. In : *Surface Science*. 1 mai 1995. Vol. 328, n° 3, p. 248-262. DOI 10.1016/0039-6028(95)00007-0.

CHEN, Jia, KLINKE, Christian, AFZALI, Ali et AVOURIS, Phaedon, 2005. Self-aligned carbon nanotube transistors with charge transfer doping. In : *Applied Physics Letters*. 21 mars 2005. Vol. 86, n° 12, p. 123108. DOI 10.1063/1.1888054.

CHEN, Ping, XIAO, Tian-Yuan, QIAN, Yu-Hong, LI, Shan-Shan et YU, Shu-Hong, 2013. A Nitrogen-Doped Graphene/Carbon Nanotube Nanocomposite with Synergistically Enhanced Electrochemical Activity. In : *Advanced Materials*. 18 juin 2013. Vol. 25, n° 23, p. 3192-3196. DOI 10.1002/adma.201300515.

CHEN, Qile, KONG, Xian, LI, Jipeng, LU, Diannan et LIU, Zheng, 2014. Electrokinetic desalination using honeycomb carbon nanotubes (HC-CNTs): a conceptual study by molecular simulation. In : *Physical Chemistry Chemical Physics*. 12 août 2014. Vol. 16, n° 35, p. 18941-18948. DOI 10.1039/C4CP02679A.

CHEN, T., SUN, Z., WANG, L. L., CHEN, Y. W., GUO, P. S. et QUE, W. X., 2007. Annealing temperature effect on the field emission properties of carbon nanotube films. In : *Surface Review and Letters*. 1 octobre 2007. Vol. 14, n° 5, p. 969-972. DOI 10.1142/S0218625X07010391.

CHENG, Yuan et ZHOU, Otto, 2003. Carbon nanotubes: state of the art and applications Electron field emission from carbon nanotubes. In : *Comptes Rendus Physique*. 1 novembre 2003. Vol. 4, n° 9, p. 1021-1033. DOI 10.1016/S1631-0705(03)00103-8.

CHIZARI, Kambiz, JANOWSKA, Izabela, HOULLÉ, Matthieu, FLOREA, Ileana, ERSEN, Ovidiu, ROMERO, Thierry, BERNHARDT, Pierre, LEDOUX, Marc Jacques et PHAM-HUU, Cuong, 2010. Tuning of

nitrogen-doped carbon nanotubes as catalyst support for liquid-phase reaction. In : *Applied Catalysis A: General*. 31 mai 2010. Vol. 380, n° 1–2, p. 72-80. DOI 10.1016/j.apcata.2010.03.031.

CHIZARI, Kambiz, VENA, Alexander, LAURENTIUS, Lars et SUNDARARAJ, Uttandaraman, 2014. The effect of temperature on the morphology and chemical surface properties of nitrogen-doped carbon nanotubes. In : *Carbon*. mars 2014. Vol. 68, p. 369-379. DOI 10.1016/j.carbon.2013.11.013.

CHOI, Eunmi, CHAE, Su Jin, KIM, Areum, KANG, Keun Won, OH, Min Seok, KWON, Soon Hyeong, YOON, Sung Pil et PYO, Sung Gyu, 2015. Hybrid Electrodes of Carbon Nanotube and Reduced Graphene Oxide for Energy Storage Applications. In : *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 1 novembre 2015. Vol. 15, n° 11, p. 9104-9109. DOI 10.1166/jnn.2015.11573.

CHOI, H. Y., CHANG, W. S., KIM, H. S., PARK, Y. H. et KIM, J. U., 2006. Acquisition of X-ray images by using a CNT cold emitter. In : *Physics Letters A*. 28 août 2006. Vol. 357, n° 1, p. 36-41. DOI 10.1016/j.physleta.2006.04.015.

COOK, Ben, BRONGEEST, Merijn, HAGEN, Kees et KRUIT, Pieter, 2009. Improving the energy spread and brightness of thermal-field (Schottky) emitters with PHAST—PHoto Assisted Schottky Tip. In : *Ultramicroscopy*. avril 2009. Vol. 109, n° 5, p. 403-412. DOI 10.1016/j.ultramic.2008.11.024.

COOPER, David N., ARMAND, Béch , DEN HERTOGE, Martien, MASSEBOEUF, Aurélien, ROUVIERE, Jean-Luc, BAYLE-GUILLEMAUD, Pascale et NARCISCO, Gambacorti, 2010. Off-Axis Electron Holography for Field Mapping in the semiconductor Industry. In : *Microscopy and Microanalysis*. juillet 2010. Vol. 24, n° 5, p. 7.

COOPER, David, PAN, Cheng-Ta et HAIGH, Sarah, 2014. Atomic resolution electrostatic potential mapping of graphene sheets by off-axis electron holography. In : *Journal of Applied Physics*. 21 juin 2014. Vol. 115, n° 23, p. 233709. DOI 10.1063/1.4883192.

CRICENTI, A., PAPAARAZZO, E., SCARSELLI, M. A., MORETTO, L. et SELCI, S., 1994. Preparation and characterization of tungsten tips for scanning tunneling microscopy. In : *Review of Scientific Instruments*. 1 mai 1994. Vol. 65, n° 5, p. 1558-1560. DOI 10.1063/1.1144891.

CZERW, R., TERRONES, M., CHARLIER, J.-C., BLASE, X., FOLEY, B., KAMALAKARAN, R., GROBERT, N., TERRONES, H., TEKLEAB, D., AJAYAN, P. M., BLAU, W., R HLE, M. et CARROLL, D. L., 2001. Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes. In : *Nano Letters*. 1 septembre 2001. Vol. 1, n° 9, p. 457-460. DOI 10.1021/nl015549q.

DE JONGE, Niels, ALLIOUX, Myriam, DOYTCHIEVA, Maya, KAISER, Monja, TEO, Kenneth B. K., LACERDA, Rodrigo G. et MILNE, William I., 2004. Characterization of the field emission properties of individual thin carbon nanotubes. In : *Applied Physics Letters*. 30 août 2004. Vol. 85, n° 9, p. 1607-1609. DOI 10.1063/1.1786634.

DE JONGE, Niels, LAMY, Yann, SCHOOTS, Koen et OOSTERKAMP, Tjerk H., 2002. High brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotube. In : *Nature*. 28 novembre 2002. Vol. 420, n° 6914, p. 393-395. DOI 10.1038/nature01233.

DE KNOOP, Ludvig, HOUELIER, Florent, GATEL, Christophe, MASSEBOEUF, Aurélien, MONTHIOUX, Marc et H TCH, Martin, 2014. Determining the work function of a carbon-cone cold-field emitter by in situ electron holography. In : *Micron*. août 2014. Vol. 63, p. 2-8. DOI 10.1016/j.micron.2014.03.005.

DEEPAK, Francis Leonard, MAYORAL, Alvaro et ARENAL, Raul ( d.), 2015. *Advanced Transmission Electron Microscopy*. Cham : Springer International Publishing. ISBN 978-3-319-15176-2.

DENIZART, Michel, 1981. * mission de champ en microscopie  lectronique : contribution   l'étude des phénomènes de diffraction par un bord d'écran en microscopie sélective*. S.l. : Universit  Paul Sabatier.

D IAZ, Javier, PAOLICELLI, Guido, FERRER, Salvador et COMIN, Fabio, 1996. Separation of the sp³ and

sp² components in the C1s photoemission spectra of amorphous carbon films. In : *Physical Review B*. 15 septembre 1996. Vol. 54, n° 11, p. 8064-8069. DOI 10.1103/PhysRevB.54.8064.

DIEDERICH, L., KÜTTEL, O. M., AEBI, P. et SCHLAPBACH, L., 1998. Electron affinity and work function of differently oriented and doped diamond surfaces determined by photoelectron spectroscopy. In : *Surface Science*. 27 novembre 1998. Vol. 418, n° 1, p. 219-239. DOI 10.1016/S0039-6028(98)00718-3.

DONIACH, S. et SUNJIC, M., 1970. Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals. In : *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1970. Vol. 3, n° 2, p. 285. DOI 10.1088/0022-3719/3/2/010.

DURGUN, E., CIRACI, S. et YILDIRIM, T., 2008. Functionalization of carbon-based nanostructures with light transition-metal atoms for hydrogen storage. In : *Physical Review B*. 4 février 2008. Vol. 77, n° 8, p. 85405. DOI 10.1103/PhysRevB.77.085405.

DÜRKOP, T., GETTY, S. A., COBAS, Enrique et FUHRER, M. S., 2004. Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes. In : *Nano Letters*. 1 janvier 2004. Vol. 4, n° 1, p. 35-39. DOI 10.1021/nl034841q.

DYKE, W. P. et DOLAN, W. W., 1956. Field Emission. In : MARTON, L. (éd.), *Advances in Electronics and Electron Physics*. S.I. : Academic Press. p. 89-185.

DYKE, W. P., TROLAN, J. K., MARTIN, E. E. et BARBOUR, J. P., 1953. The Field Emission Initiated Vacuum Arc. I. Experiments on Arc Initiation. In : *Physical Review*. 1 septembre 1953. Vol. 91, n° 5, p. 1043-1054. DOI 10.1103/PhysRev.91.1043.

EATEMADI, Ali, DARAEI, Hadis, KARIMKHANLOO, Hamzeh, KOUHI, Mohammad, ZARGHAMI, Nosratollah, AKBARZADEH, Abolfazl, ABASI, Mozhgan, HANIFEHPOUR, Younes et JOO, Sang Woo, 2014. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. In : *Nanoscale Research Letters*. 13 août 2014. Vol. 9, n° 1, p. 393. DOI 10.1186/1556-276X-9-393.

EDGCOMBE, C. J. et VALDRÈ, U., 2001. Microscopy and computational modelling to elucidate the enhancement factor for field electron emitters. In : *Journal of Microscopy*. 1 août 2001. Vol. 203, n° 2, p. 188-194. DOI 10.1046/j.1365-2818.2001.00890.x.

EGERTON, R. F., 2016. *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. S.I. : Springer. ISBN 978-3-319-39877-8.

EGERTON, R.F., 2011. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Boston, MA : Springer US. ISBN 978-1-4419-9582-7.

EINSLE, Joshua F., GATEL, Christophe, MASSEBOEUF, Aurélien, COURS, Robin, BASHIR, Muhammad A., GUBBINS, Mark, BOWMAN, Robert M. et SNOECK, Etienne, 2014. In situ electron holography of the dynamic magnetic field emanating from a hard-disk drive writer. In : *Nano Research*. 17 novembre 2014. Vol. 8, n° 4, p. 1241-1249. DOI 10.1007/s12274-014-0610-0.

EKVALL, Inger, WAHLSTRÖM, Erik, CLAEISSON, Dan, OLIN, Håkan et OLSSON, Eva, 1999. Preparation and characterization of electrochemically etched W tips for STM. In : *Measurement Science and Technology*. 1999. Vol. 10, n° 1, p. 11. DOI 10.1088/0957-0233/10/1/006.

ENOUZ, Shaïma, STÉPHAN, Odile, COCHON, Jean-Lou, COLLIEX, Christian et LOISEAU, Annick, 2007. C-BN Patterned Single-Walled Nanotubes Synthesized by Laser Vaporization. In : *Nano Letters*. 1 juillet 2007. Vol. 7, n° 7, p. 1856-1862. DOI 10.1021/nl070327z.

ENOUZ-VÉDRENNE, Shaïma, STÉPHAN, Odile, GLERUP, Marianne, COCHON, Jean-Lou, COLLIEX, Christian et LOISEAU, Annick, 2008. Effect of the Synthesis Method on the Distribution of C, B, and N Elements in Multiwall Nanotubes: A Spatially Resolved Electron Energy Loss Spectroscopy Study. In : *The Journal of Physical Chemistry C*. 23 octobre 2008. Vol. 112, n° 42, p. 16422-16430. DOI 10.1021/jp802583y.

ERNST, S., WIRTH, S., RAMS, M., DOLOCAN, V. et STEGLICH, F., 2007. Tip preparation for usage in an ultra-low temperature UHV scanning tunneling microscope. In : *Science and Technology of Advanced Materials*. janvier 2007. Vol. 8, n° 5, p. 347-351. DOI 10.1016/j.stam.2007.05.008.

ESTEVEZ, Isabel A. A. C., CRUZ, Fernando J. A. L., MÜLLER, Erich A., AGNIHOTRI, Sandeep et MOTA, José P. B., 2009. Determination of the surface area and porosity of carbon nanotube bundles from a Langmuirian analysis of sub- and supercritical adsorption data. In : *Carbon*. avril 2009. Vol. 47, n° 4, p. 948-956. DOI 10.1016/j.carbon.2008.11.044.

EWELS, C. P., ERBAHAR, D., WAGNER, Ph, ROCQUEFELTE, X., ARENAL, R., POCHET, P., RAYSON, M., SCARDAMAGLIA, M., BITTENCOURT, C. et BRIDDON, P., 2014. Nitrogen segregation in nanocarbons. In : . 3 décembre 2014. Vol. 173, n° 0, p. 215-232. DOI 10.1039/C4FD00111G.

EWELS, C. P. et GLERUP, M., 2005. Nitrogen doping in carbon nanotubes. In : *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. septembre 2005. Vol. 5, n° 9, p. 1345-1363.

EWELS, Philip, SIKORA, Thierry, SERIN, Virginie, EWELS, Chris P. et LAJAUNIE, Luc, 2016. A Complete Overhaul of the Electron Energy-Loss Spectroscopy and X-Ray Absorption Spectroscopy Database: eelsdb.eu. In : *Microscopy and Microanalysis*. juin 2016. Vol. 22, n° 3, p. 717-724. DOI 10.1017/S1431927616000179.

FALL, C. J., BINGGELI, N. et BALDERESCHI, A., 2001. Theoretical maps of work-function anisotropies. In : *Physical Review B*. 10 décembre 2001. Vol. 65, n° 4, p. 45401. DOI 10.1103/PhysRevB.65.045401.

FASTH, J. E., LOBERG, B. et NORDÉN, H., 1967. Preparation of contamination-free tungsten specimens for the field-ion microscope. In : *Journal of Scientific Instruments*. 1967. Vol. 44, n° 12, p. 1044. DOI 10.1088/0950-7671/44/12/428.

FIGAROL, Agathe, POURCHEZ, Jérémie, BOUDARD, Delphine, FOREST, Valérie, BERHANU, Sarah, TULLIANI, Jean-Marc, LECOMPTE, Jean-Pierre, COTTIER, Michèle, BERNACHE-ASSOLLANT, Didier et GROSSEAU, Philippe, 2015. Thermal annealing of carbon nanotubes reveals a toxicological impact of the structural defects. In : *Journal of Nanoparticle Research*. 22 avril 2015. Vol. 17, n° 4, p. 194. DOI 10.1007/s11051-015-2999-0.

FINDLAY, S. D., SHIBATA, N., SAWADA, H., OKUNISHI, E., KONDO, Y., YAMAMOTO, T. et IKUHARA, Y., 2009. Robust atomic resolution imaging of light elements using scanning transmission electron microscopy. In : *Applied Physics Letters*. 9 novembre 2009. Vol. 95, n° 19, p. 191913. DOI 10.1063/1.3265946.

FORBES, Richard G, 2001. Low-macroscopic-field electron emission from carbon films and other electrically nanostructured heterogeneous materials: hypotheses about emission mechanism. In : *Solid-State Electronics*. juin 2001. Vol. 45, n° 6, p. 779-808. DOI 10.1016/S0038-1101(00)00208-2.

FORBES, Richard G. et DEANE, Jonathan H. B., 2007. Reformulation of the standard theory of Fowler–Nordheim tunnelling and cold field electron emission. In : *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 8 novembre 2007. Vol. 463, n° 2087, p. 2907-2927. DOI 10.1098/rspa.2007.0030.

FORBES, Richard G. et DEANE, Jonathan H. B., 2011. Transmission coefficients for the exact triangular barrier: an exact general analytical theory that can replace Fowler & Nordheim's 1928 theory. In : *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 8 octobre 2011. Vol. 467, n° 2134, p. 2927-2947. DOI 10.1098/rspa.2011.0025.

FOWLER, R. H. et NORDHEIM, L., 1928. Electron Emission in Intense Electric Fields. In : *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1 mai 1928. Vol. 119, n° 781, p. 173-181. DOI 10.1098/rspa.1928.0091.

FRECKER, Talitha, BAILEY, Danielle, ARZETA-FERRER, Xochitl, MCBRIDE, James et ROSENTHAL,

Sandra J., 2016. Review—Quantum Dots and Their Application in Lighting, Displays, and Biology. In : *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 1 janvier 2016. Vol. 5, n° 1, p. R3019-R3031. DOI 10.1149/2.0031601jss.

F.R.S, Lord Rayleigh, 1879. XXXI. Investigations in optics, with special reference to the spectroscopy. In : *Philosophical Magazine Series 5*. 1 octobre 1879. Vol. 8, n° 49, p. 261-274. DOI 10.1080/14786447908639684.

FUENTES, G. G., BOROWIAK-PALEN, E., KNUPFER, M., PICHLER, T., FINK, J., WIRTZ, L. et RUBIO, A., 2004. Formation and electronic properties of BC₃ single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes. In : *Physical Review B*. 10 juin 2004. Vol. 69, n° 24, p. 245403. DOI 10.1103/PhysRevB.69.245403.

FUJIMORI, Toshihiko, MORELOS-GÓMEZ, Aarón, ZHU, Zhen, MURAMATSU, Hiroyuki, FUTAMURA, Ryusuke, URITA, Koki, TERRONES, Mauricio, HAYASHI, Takuya, ENDO, Morinobu, YOUNG HONG, Sang, CHUL CHOI, Young, TOMÁNEK, David et KANEKO, Katsumi, 2013. Conducting linear chains of sulphur inside carbon nanotubes. In : *Nature Communications*. 12 juillet 2013. Vol. 4. DOI 10.1038/ncomms3162.

FURSEY, George N., 2007. *Field Emission in Vacuum Microelectronics*. S.l. : Springer Science & Business Media. ISBN 978-0-387-27419-5.

GABOR, Dennis, 1948. *The electron microscope, its development, present performance and future possibilities*. S.l. : Brooklyn, Chemical Pub. Co.

GANGULY, Abhijit, SHARMA, Surbhi, PAPAKONSTANTINO, Pagona et HAMILTON, Jeremy, 2011. Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies. In : *The Journal of Physical Chemistry C*. 1 septembre 2011. Vol. 115, n° 34, p. 17009-17019. DOI 10.1021/jp203741y.

GARDINER, T. M., KRAMER, H. M. et BAUER, E., 1981. The surface structure of the $\langle 110 \rangle$ zone of tungsten: A LEED and work function study. In : *Surface Science*. 1 décembre 1981. Vol. 112, n° 1, p. 181-196. DOI 10.1016/0039-6028(81)90341-1.

GARNAES, J., KRAGH, F., MO/RCH, K. A. et THÖLÉN, A. R., 1990. Transmission electron microscopy of scanning tunneling tips. In : *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1 janvier 1990. Vol. 8, n° 1, p. 441-444. DOI 10.1116/1.576417.

GATEL, C., LUBK, A., POZZI, G., SNOECK, E. et HÏTCH, M., 2013. Counting Elementary Charges on Nanoparticles by Electron Holography. In : *Physical Review Letters*. 10 juillet 2013. Vol. 111, n° 2, p. 25501. DOI 10.1103/PhysRevLett.111.025501.

GATEL, C., MASSEBOEUF, A., SNOECK, E., BONNILLA, F., BLON, T., LACROIX, L.-M., MEFFRE, A., EINSLE, J.f., BOWMAN, R.m., BASHIR, M.a. et GUBBINS, M., 2015. Off-Axis Electron Holography for the Quantitative Study of Magnetic Properties of Nanostructures: From the Single Nanomagnet to the Complex Device. In : *Microscopy and Microanalysis*. août 2015. Vol. 21, n° Supplement S3, p. 2147-2148. DOI 10.1017/S1431927615011514.

GE, Maohui et SATTLER, Klaus, 1994. Observation of fullerene cones. In : *Chemical Physics Letters*. 1 avril 1994. Vol. 220, n° 3, p. 192-196. DOI 10.1016/0009-2614(94)00167-7.

GEBHARDT, J., KOCH, R. J., ZHAO, W., HÖFERT, O., GOTTERBARM, K., MAMMADOV, S., PAPP, C., GÖRLING, A., STEINRÜCK, H.-P. et SEYLLER, Th, 2013. Growth and Electronic Structure of Boron-Doped Graphene. In : *Physical Review B*. 29 avril 2013. Vol. 87, n° 15. DOI 10.1103/PhysRevB.87.155437.

GHASSEMI, Hessam M., LEE, Chee Hui, YAP, Yoke Khin et YASSAR, Reza S., 2012. Field emission and strain engineering of electronic properties in boron nitride nanotubes. In : *Nanotechnology*. 2012. Vol. 23, n° 10, p. 105702. DOI 10.1088/0957-4484/23/10/105702.

GLERUP, M, STEINMETZ, J, SAMAILLE, D, STÉPHAN, O, ENOUZ, S, LOISEAU, A, ROTH, S et

BERNIER, P., 2004. Synthesis of N-doped SWNT using the arc-discharge procedure. In : *Chemical Physics Letters*. 21 mars 2004. Vol. 387, n° 1–3, p. 193-197. DOI 10.1016/j.cplett.2004.02.005.

GOGOTSI, Yury et PRESSER, Volker, 2013. *Carbon Nanomaterials, Second Edition*. S.l. : CRC Press. ISBN 978-1-4398-9781-2.

GOLBERG, D, BANDO, Y, HAN, W, KURASHIMA, K et SATO, T, 1999. Single-walled B-doped carbon, B/N-doped carbon and BN nanotubes synthesized from single-walled carbon nanotubes through a substitution reaction. In : *Chemical Physics Letters*. 23 juillet 1999. Vol. 308, n° 3–4, p. 337-342. DOI 10.1016/S0009-2614(99)00591-6.

GRIBELYUK, M. A., YUAN, J., GLUSCHENKOV, O., RONSHEIM, P. et SHANG, Huiling, 2009. Electron holography for 2-D dopant profiling. In : *International Workshop on Junction Technology, 2009. IWJT 2009*. S.l. : s.n. juin 2009. p. 69-73.

GRÖNING, O., KÜTTEL, O. M., EMMENEGGER, Ch, GRÖNING, P. et SCHLAPBACH, L., 2000. Field emission properties of carbon nanotubes. In : *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 1 mars 2000. Vol. 18, n° 2, p. 665-678. DOI 10.1116/1.591258.

HAGEDORN, Till, EL OUALI, Mehdi, PAUL, William, OLIVER, David, MIYAHARA, Yoichi et GRUETTER, Peter, 2011. Refined tip preparation by electrochemical etching and ultrahigh vacuum treatment to obtain atomically sharp tips for scanning tunneling microscope and atomic force microscope. In : *Review of Scientific Instruments*. novembre 2011. Vol. 82, n° 11, p. 113903. DOI 10.1063/1.3660279.

HAIDER, M., HARTEL, P., MÜLLER, H., UHLEMANN, S. et ZACH, J., 2009. Current and future aberration correctors for the improvement of resolution in electron microscopy. In : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 28 septembre 2009. Vol. 367, n° 1903, p. 3665-3682. DOI 10.1098/rsta.2009.0121.

HAMAMATSU PHOTONICS, 2016. Hamamatsu Photonics. In : [en ligne]. 2016. [Consulté le 25 octobre 2016]. Disponible à l'adresse : <http://www.hamamatsu.com/us/en/index.html>.

HAN, Weiqiang, BANDO, Yoshio, KURASHIMA, Keiji et SATO, Tadao, 1998. Synthesis of boron nitride nanotubes from carbon nanotubes by a substitution reaction. In : *Applied Physics Letters*. 23 novembre 1998. Vol. 73, n° 21, p. 3085-3087. DOI 10.1063/1.122680.

HEERES, Erwin C., OOSTERKAMP, Tjerk H. et DE JONGE, Niels, 2012. Size of the Localized Electron Emission Sites on a Closed Multiwalled Carbon Nanotube. In : *Physical Review Letters*. 19 janvier 2012. Vol. 108, n° 3, p. 36804. DOI 10.1103/PhysRevLett.108.036804.

HIMPSEL, F. J., KNAPP, J. A., VANVECHTEN, J. A. et EASTMAN, D. E., 1979. Quantum photoyield of diamond(111)—A stable negative-affinity emitter. In : *Physical Review B*. 15 juillet 1979. Vol. 20, n° 2, p. 624-627. DOI 10.1103/PhysRevB.20.624.

HOCKETT, Lisa A. et CREAGER, Stephen E., 1993. A convenient method for removing surface oxides from tungsten STM tips. In : *Review of Scientific Instruments*. 1 janvier 1993. Vol. 64, n° 1, p. 263-264. DOI 10.1063/1.1144394.

HOUELIER, F., DE KNOOP, L., GATEL, C., MASSEBOEUF, A., MAMISHIN, S., TANIGUCHI, Y., DELMAS, M., MONTHIOUX, M., HÏTCH, M. J. et SNOECK, E., 2015. Development of TEM and SEM high brightness electron guns using cold-field emission from a carbon nanotip. In : *Ultramicroscopy*. avril 2015. Vol. 151, p. 107-115. DOI 10.1016/j.ultramic.2014.11.021.

HOUELIER, Florent, MASSEBOEUF, Aurélien, MONTHIOUX, Marc et HÏTCH, Martin J., 2012. New carbon cone nanotip for use in a highly coherent cold field emission electron microscope. In : *Carbon*. avril 2012. Vol. 50, n° 5, p. 2037-2044. DOI 10.1016/j.carbon.2012.01.023.

HUANG, J. Y., KEMPA, K., JO, S. H., CHEN, S. et REN, Z. F., 2005. Giant field enhancement at carbon

nanotube tips induced by multistage effect. In : *Applied Physics Letters*. 1 août 2005. Vol. 87, n° 5, p. 53110. DOI 10.1063/1.2008363.

HUANG, Wei, WANG, Yao, LUO, Guohua et WEI, Fei, 2003. 99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing. In : *Carbon*. 2003. Vol. 41, n° 13, p. 2585-2590. DOI 10.1016/S0008-6223(03)00330-0.

HUMMERS, William S. et OFFEMAN, Richard E., 1958. Preparation of Graphitic Oxide. In : *Journal of the American Chemical Society*. 1 mars 1958. Vol. 80, n° 6, p. 1339-1339. DOI 10.1021/ja01539a017.

IBE, J. P., JR, P. P. Bey, BRANDOW, S. L., BRIZZOLARA, R. A., BURNHAM, N. A., DILELLA, D. P., LEE, K. P., MARRIAN, C. R. K. et COLTON, R. J., 1990. On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy. In : *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1 juillet 1990. Vol. 8, n° 4, p. 3570-3575. DOI 10.1116/1.576509.

IJIMA, Sumio, 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. In : *Nature*. 7 novembre 1991. Vol. 354, n° 6348, p. 56-58. DOI 10.1038/354056a0.

IYAKUTTI, K., KAWAZOE, Y., RAJARAJESWARI, M. et SURYA, V. J., 2009. Aluminum hydride coated single-walled carbon nanotube as a hydrogen storage medium. In : *International Journal of Hydrogen Energy*. janvier 2009. Vol. 34, n° 1, p. 370-375. DOI 10.1016/j.ijhydene.2008.09.086.

JACOBSEN, Ronald L. et MONTHIOUX, Marc, 1997. Carbon beads with protruding cones. In : *Nature*. 16 janvier 1997. Vol. 385, n° 6613, p. 211-212. DOI 10.1038/385211b0.

JALILI, Seifollah et VAZIRI, Raheleh, 2011. Study of the electronic properties of Li-intercalated nitrogen doped graphite. In : *Molecular Physics*. 10 mars 2011. Vol. 109, n° 5, p. 687-694. DOI 10.1080/00268976.2010.547523.

JEANGUILLAUME, C. et COLLIEX, C., 1989. Spectrum-image: The next step in EELS digital acquisition and processing. In : *Ultramicroscopy*. 1 avril 1989. Vol. 28, n° 1, p. 252-257. DOI 10.1016/0304-3991(89)90304-5.

JIANG, De-en, SUMPTER, Bobby G. et DAI, Sheng, 2007. Unique chemical reactivity of a graphene nanoribbon's zigzag edge. In : *The Journal of Chemical Physics*. 7 avril 2007. Vol. 126, n° 13, p. 134701. DOI 10.1063/1.2715558.

JOHANNSEN, Jens Christian, ULSTRUP, Søren, CREPALDI, Alberto, CILENTO, Federico, ZACCHIGNA, Michele, MIWA, Jill A., CACHO, Cephise, CHAPMAN, Richard T., SPRINGATE, Emma, FROMM, Felix, RAIDEL, Christian, SEYLLER, Thomas, KING, Phil D. C., PARMIGIANI, Fulvio, GRIONI, Marco et HOFMANN, Philip, 2015. Tunable Carrier Multiplication and Cooling in Graphene. In : *Nano Letters*. 14 janvier 2015. Vol. 15, n° 1, p. 326-331. DOI 10.1021/nl503614v.

KABIUS, B, HARTEL, P, HAIDER, M, MÜLLER, H, UHLEMANN, S, LOEBAU, U et ZACH, J, 2009. First Application of Cc Corrected Imaging for High-Resolution and Energy-Filtered TEM. In : *Microscopy and Microanalysis*. juillet 2009. Vol. 15, n° Supplement S2, p. 1456-1457. DOI 10.1017/S1431927609098547.

KANG, W. P., DAVIDSON, J. L., WONG, Y. M. et HOLMES, K., 2004. Diamond vacuum field emission devices. In : *Diamond and Related Materials*. avril 2004. Vol. 13, n° 4-8, p. 975-981. DOI 10.1016/j.diamond.2003.11.103.

KAROUSIS, Nikolaos, SUAREZ-MARTINEZ, Irene, EWELS, Christopher P. et TAGMATARCHIS, Nikos, 2016. Structure, Properties, Functionalization, and Applications of Carbon Nanohorns. In : *Chemical Reviews*. 27 avril 2016. Vol. 116, n° 8, p. 4850-4883. DOI 10.1021/acs.chemrev.5b00611.

KATAURA, H., KUMAZAWA, Y., MANIWA, Y., UMEZU, I., SUZUKI, S., OHTSUKA, Y. et ACHIBA, Y., 1999. International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals Optical properties of single-wall carbon nanotubes. In : *Synthetic Metals*. 1 juin 1999. Vol. 103, n° 1, p. 2555-2558. DOI 10.1016/S0379-

KAWANO, Hiroyuki, 2008. Effective work functions for ionic and electronic emissions from mono- and polycrystalline surfaces. In : *Progress in Surface Science*. février 2008. Vol. 83, n° 1–2, p. 1-165. DOI 10.1016/j.progsurf.2007.11.001.

KHAZAEI, Mohammad, FARAJIAN, Amir A. et KAWAZOE, Yoshiyuki, 2005. Field Emission Patterns from First-Principles Electronic Structures: Application to Pristine and Cesium-Doped Carbon Nanotubes. In : *Physical Review Letters*. 21 octobre 2005. Vol. 95, n° 17, p. 177602. DOI 10.1103/PhysRevLett.95.177602.

KIM, HoKwon, RENAULT, Olivier, TYURNINA, Anastasia, SIMONATO, Jean-Pierre, ROUCHON, Denis, MARIOLLE, Denis, CHEVALIER, Nicolas et DIJON, Jean, 2014. Doping efficiency of single and randomly stacked bilayer graphene by iodine adsorption. In : *Applied Physics Letters*. 7 juillet 2014. Vol. 105, n° 1, p. 11605. DOI 10.1063/1.4889747.

KIM, Shin Young, LEE, Jinyoung, NA, Chan Woong, PARK, Jeunghee, SEO, Kwanyong et KIM, Bongsoo, 2005. N-doped double-walled carbon nanotubes synthesized by chemical vapor deposition. In : *Chemical Physics Letters*. 26 septembre 2005. Vol. 413, n° 4–6, p. 300-305. DOI 10.1016/j.cplett.2005.07.093.

KIM, Shin Young, PARK, Jeunghee, CHOI, Hyun Chul, AHN, Jae Pyung, HOU, Jin Qiang et KANG, Hong Seok, 2007. X-ray Photoelectron Spectroscopy and First Principles Calculation of BCN Nanotubes. In : *Journal of the American Chemical Society*. 1 février 2007. Vol. 129, n° 6, p. 1705-1716. DOI 10.1021/ja067592r.

KIM, Yong Churl, PARK, Shang Hyeon, LEE, Chang Soo, CHUNG, Tae Won, CHO, Eunseog, CHUNG, Deuk Seok et HAN, In Taek, 2015. A 46-inch diagonal carbon nanotube field emission backlight for liquid crystal display. In : *Carbon*. septembre 2015. Vol. 91, p. 304-310. DOI 10.1016/j.carbon.2015.04.093.

KIMOTO, Koji, SAWADA, Hidetaka, SASAKI, Takeo, SATO, Yuta, NAGAI, Takuro, OHWADA, Megumi, SUENAGA, Kazuo et ISHIZUKA, Kazuo, 2013. Quantitative evaluation of temporal partial coherence using 3D Fourier transforms of through-focus TEM images. In : *Ultramicroscopy*. novembre 2013. Vol. 134, p. 86-93. DOI 10.1016/j.ultramic.2013.06.008.

KOCH, Christoph T., 2012. Introduction to the Theory of Image Simulation in TEM. In : *EMC 2012*. S.I. 16 septembre 2012.

KOCH, Christoph T. et LUBK, Axel, 2010. Off-axis and inline electron holography: A quantitative comparison. In : *Ultramicroscopy*. avril 2010. Vol. 110, n° 5, p. 460-471. DOI 10.1016/j.ultramic.2009.11.022.

KOHNO, Yuji, OKUNISHI, Eiji, TAKESHI, Tomita, ISAMU, Ishikawa, TOSHIKATSU, Kaneyama, YOSHIHIRO, Ohkura, KONDO, Yukihito et ISABELL, Thomas, 2013. Development of a Cold Field-Emission Gun for a 200 kV Atomic Resolution Electron Microscope. In : *Microscopy and Analysis*. 19 juin 2013. Vol. 24, n° 7, p. S9-S13.

KONDA, Suresh K. et CHEN, Aicheng, 2016. Palladium based nanomaterials for enhanced hydrogen spillover and storage. In : *Materials Today*. mars 2016. Vol. 19, n° 2, p. 100-108. DOI 10.1016/j.mattod.2015.08.002.

KONO, S., MIZUOCHI, K., TAKYO, G., PLUSNIN, N. I., AOYAMA, T., GOTO, T., ABUKAWA, T., NAMBA, A., NISHIBAYASHI, Y. et IMAI, T., 2007. Surface Energy Band and Electron Affinity of Highly Phosphorous-doped Epitaxial CVD Diamond. In : *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*. 2007. Vol. 5, p. 33-40. DOI 10.1380/ejsnt.2007.33.

KOTAKOSKI, J., JIN, C. H., LEHTINEN, O., SUENAGA, K. et KRASHENINNIKOV, A. V., 2010. Electron knock-on damage in hexagonal boron nitride monolayers. In : *Physical Review B*. 7 septembre 2010. Vol. 82, n° 11, p. 113404. DOI 10.1103/PhysRevB.82.113404.

KRAMBERGER, Christian, THURAKITSEREE, Theerapol, KOH, Heeyuen, IZUMI, Yudai, KINOSHITA, Toyohiko, MURO, Takayuki, EINARSSON, Erik et MARUYAMA, Shigeo, 2013. One-dimensional N₂ gas inside

single-walled carbon nanotubes. In : *Carbon*. avril 2013. Vol. 55, p. 196-201. DOI 10.1016/j.carbon.2012.12.026.

KRIVANEK, Ondrej L., CHISHOLM, Matthew F., NICOLOSI, Valeria, PENNYCOOK, Timothy J., CORBIN, George J., DELLBY, Niklas, MURFITT, Matthew F., OWN, Christopher S., SZILAGYI, Zoltan S., OXLEY, Mark P., PANTELIDES, Sokrates T. et PENNYCOOK, Stephen J., 2010. Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark-field electron microscopy. In : *Nature*. 25 mars 2010. Vol. 464, n° 7288, p. 571-574. DOI 10.1038/nature08879.

KRIVANEK, Ondrej L., LOVEJOY, Tracy C., DELLBY, Niklas, AOKI, Toshihiro, CARPENTER, R. W., REZ, Peter, SOIGNARD, Emmanuel, ZHU, Jiangtao, BATSON, Philip E., LAGOS, Maureen J., EGERTON, Ray F. et CROZIER, Peter A., 2014. Vibrational spectroscopy in the electron microscope. In : *Nature*. 9 octobre 2014. Vol. 514, n° 7521, p. 209-212. DOI 10.1038/nature13870.

KRIVANEK, Ondrej L., LOVEJOY, Tracy C., DELLBY, Niklas et CARPENTER, R. W., 2013. Monochromated STEM with a 30 meV-wide, atom-sized electron probe. In : *Microscopy*. 1 février 2013. Vol. 62, n° 1, p. 3-21. DOI 10.1093/jmicro/dfs089.

KRIVANEK, Ondrej L., LOVEJOY, Tracy C., MURFITT, Matthew F., SKONE, Gwyn, BATSON, Philip E. et DELLBY, Niklas, 2014. Towards sub-10 meV energy resolution STEM-EELS. In : *Journal of Physics: Conference Series*. 2014. Vol. 522, n° 1, p. 12023. DOI 10.1088/1742-6596/522/1/012023.

KROTO, H. W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C., CURL, R. F. et SMALLEY, R. E., 1985. C60: Buckminsterfullerene. In : *Nature*. 14 novembre 1985. Vol. 318, n° 6042, p. 162-163. DOI 10.1038/318162a0.

KRSTIĆ, V., RIKKEN, G. L. J. A., BERNIER, P., ROTH, S. et GLERUP, M., 2007. Nitrogen doping of metallic single-walled carbon nanotubes:n-type conduction and dipole scattering. In : *EPL (Europhysics Letters)*. 2007. Vol. 77, n° 3, p. 37001. DOI 10.1209/0295-5075/77/37001.

KYRITSAKIS, A. et XANTHAKIS, J. P., 2015. Derivation of a generalized Fowler–Nordheim equation for nanoscopic field-emitters. In : *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 8 février 2015. Vol. 471, n° 2174, p. 20140811. DOI 10.1098/rspa.2014.0811.

LA TORRE, A., BOTELLO-MENDEZ, A., BAAZIZ, W., CHARLIER, J.-C. et BANHART, F., 2015. Strain-induced metal–semiconductor transition observed in atomic carbon chains. In : *Nature Communications*. 30 mars 2015. Vol. 6, p. 6636. DOI 10.1038/ncomms7636.

LASSNER, Erik et SCHUBERT, Wolf-Dieter, 2012. *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*. S.l. : Springer Science & Business Media. ISBN 978-1-4615-4907-9.

LATIL, Sylvain, ROCHE, Stephan, MAYOU, Didier et CHARLIER, Jean-Christophe, 2004. Mesoscopic Transport in Chemically Doped Carbon Nanotubes. In : *Physical Review Letters*. 25 juin 2004. Vol. 92, n° 25, p. 256805. DOI 10.1103/PhysRevLett.92.256805.

LEAHY, Rory W., VIJAYAMOHANAN, Krishna, AJAYAN, Pulickel M., RAMANATH, Ganapathiraman et BLAU, Werner J., 2003. Gas desorption in single-wall carbon nanotube mats during vacuum annealing. In : GLYNN, Thomas J. (éd.). S.l. : s.n. 17 mars 2003. p. 783.

LEE, Jinhwan, KIM, H., KAHNG, S.-J., KIM, G., SON, Y.-W., IHM, J., KATO, H., WANG, Z. W., OKAZAKI, T., SHINOHARA, H. et KUK, Young, 2002. Bandgap modulation of carbon nanotubes by encapsulated metallofullerenes. In : *Nature*. 28 février 2002. Vol. 415, n° 6875, p. 1005-1008. DOI 10.1038/4151005a.

LI, Lain-Jong, LIN, Tsung-Wu, DOIG, J., MORTIMER, I. B., WILTSHIRE, J. G., TAYLOR, R. A., SLOAN, J., GREEN, M. L. H. et NICHOLAS, R. J., 2006. Crystal-encapsulation-induced band-structure change in single-walled carbon nanotubes: Photoluminescence and Raman spectra. In : *Physical Review B*. 13 décembre 2006. Vol. 74, n° 24, p. 245418. DOI 10.1103/PhysRevB.74.245418.

LI, X. F., ZHANG, J., SHEN, L. H., LEI, W. W., YANG, D. P., CUI, Q. L. et ZOU, G. T., 2007. Synthesis

and characterization of nanocrystalline hexagonal boron carbo-nitride under high temperature and high pressure. In : *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2007. Vol. 19, n° 42, p. 425235. DOI 10.1088/0953-8984/19/42/425235.

LI, Xiao-Fei, LIAN, Ke-Yan, LIU, Lingling, WU, Yingchao, QIU, Qi, JIANG, Jun, DENG, Mingsen et LUO, Yi, 2016. Unraveling the formation mechanism of graphitic nitrogen-doping in thermally treated graphene with ammonia. In : *Scientific Reports*. 22 mars 2016. Vol. 6, p. 23495. DOI 10.1038/srep23495.

LI, Zhenjun, YANG, Xiaoxia, HE, Feng, BAI, Bing, ZHOU, Hang, LI, Chi et DAI, Qing, 2015. High current field emission from individual non-linear resistor ballasted carbon nanotube cluster array. In : *Carbon*. août 2015. Vol. 89, p. 1-7. DOI 10.1016/j.carbon.2015.03.018.

LIANG, E. J., DING, P., ZHANG, H. R., GUO, X. Y. et DU, Z. L., 2004. Synthesis and correlation study on the morphology and Raman spectra of CN_x nanotubes by thermal decomposition of ferrocene/ethylenediamine. In : *Diamond and Related Materials*. janvier 2004. Vol. 13, n° 1, p. 69-73. DOI 10.1016/j.diamond.2003.08.025.

LIN, H., LAGOUTE, J., CHACON, C., ARENAL, R., STÉPHAN, O., REPAIN, V., GIRARD, Y., ENOUZ, S., BRESSON, L., ROUSSET, S. et LOISEAU, A., 2008. Combined STM/STS, TEM/EELS investigation of CN_x-SWNTs. In : *physica status solidi (b)*. 1 octobre 2008. Vol. 245, n° 10, p. 1986-1989. DOI 10.1002/pssb.200879634.

LIN, Hong, ARENAL, Raul, ENOUZ-VEDRENNE, Shaïma, STEPHAN, Odile et LOISEAU, Annick, 2009. Nitrogen Configuration in Individual CN_x-SWNTs Synthesized by Laser Vaporization Technique. In : *The Journal of Physical Chemistry C*. 4 juin 2009. Vol. 113, n° 22, p. 9509-9511. DOI 10.1021/jp902478j.

LIU, Huarong, KATO, Shigeki et SAITO, Yahachi, 2009. Effect of Cathode–Anode Distance on Field Emission Properties for Carbon Nanotube Film Emitters. In : *Japanese Journal of Applied Physics*. 20 janvier 2009. Vol. 48, n° 1, p. 15007. DOI 10.1143/JJAP.48.015007.

LIU, Jia-Hui, CAO, Li, LECROY, Gregory E., WANG, Ping, MEZIANI, Mohammed J., DONG, Yiyang, LIU, Yuanfang, LUO, Pengju G. et SUN, Ya-Ping, 2015. Carbon « Quantum » Dots for Fluorescence Labeling of Cells. In : *ACS applied materials & interfaces*. 2 septembre 2015. Vol. 7, n° 34, p. 19439-19445. DOI 10.1021/acsami.5b05665.

LIU, Mingkai, SONG, Yanfang, HE, Sixin, TJIU, Weng Weei, PAN, Jisheng, XIA, Yong-Yao et LIU, Tianxi, 2014. Nitrogen-Doped Graphene Nanoribbons as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction. In : *ACS Applied Materials & Interfaces*. 26 mars 2014. Vol. 6, n° 6, p. 4214-4222. DOI 10.1021/am405900r.

LIU, Yu, JIN, Zhong, WANG, Jinyong, CUI, Rongli, SUN, Hao, PENG, Fei, WEI, Li, WANG, Zhenxing, LIANG, Xuelei, PENG, Lianmao et LI, Yan, 2011. Nitrogen-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes Grown on Substrates: Evidence for Framework Doping and Their Enhanced Properties. In : *Advanced Functional Materials*. 8 mars 2011. Vol. 21, n° 5, p. 986-992. DOI 10.1002/adfm.201002086.

LOISEAU, Annick, LAUNOIS, Pascale, PETIT, Pierre, ROCHE, Stephan et SALVETAT, Jean-Paul (éd.), 2006. *Understanding Carbon Nanotubes*. S.l. : Springer Berlin Heidelberg. Lecture Notes in Physics. ISBN 978-3-540-26922-9.

LOVALL, D., BUSS, M., GRAUGNARD, E., ANDRES, R. P. et REIFENBERGER, R., 2000. Electron emission and structural characterization of a rope of single-walled carbon nanotubes. In : *Physical Review B*. 15 février 2000. Vol. 61, n° 8, p. 5683-5691. DOI 10.1103/PhysRevB.61.5683.

LUCIER, Anne-Sophie, MORTENSEN, Henrik, SUN, Yan et GRÜTTER, Peter, 2005. Determination of the atomic structure of scanning probe microscopy tungsten tips by field ion microscopy. In : *Physical Review B*. 19 décembre 2005. Vol. 72, n° 23, p. 235420. DOI 10.1103/PhysRevB.72.235420.

LUNA, C. Romina, VERDINELLI, Valeria, GERMÁN, Estefanía, SEITZ, Hernán, VOLPE, M. Alicia, PISTONESI, Carolina et JASEN, Paula V., 2015. Hydrogen Adsorption and Associated Electronic and Magnetic

Properties of Rh-Decorated (8,0) Carbon Nanotubes Using Density Functional Theory. In : *The Journal of Physical Chemistry C*. 11 juin 2015. Vol. 119, n° 23, p. 13238-13247. DOI 10.1021/acs.jpcc.5b01407.

LUO, Zhiqiang, LIM, Sanhua, TIAN, Zhiqun, SHANG, Jingzhi, LAI, Linfei, MACDONALD, Brian, FU, Chao, SHEN, Zexiang, YU, Ting et LIN, Jianyi, 2011. Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property. In : *Journal of Materials Chemistry*. 24 mai 2011. Vol. 21, n° 22, p. 8038-8044. DOI 10.1039/C1JM10845J.

LV, Ruitao, LI, Qing, BOTELLO-MÉNDEZ, Andrés R., HAYASHI, Takuya, WANG, Bei, BERKDEMIR, Ayse, HAO, Qingzhen, ELÍAS, Ana Laura, CRUZ-SILVA, Rodolfo, GUTIÉRREZ, Humberto R., KIM, Yoong Ahm, MURAMATSU, Hiroyuki, ZHU, Jun, ENDO, Morinobu, TERRONES, Humberto, CHARLIER, Jean-Christophe, PAN, Minghu et TERRONES, Mauricio, 2012. Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing. In : *Scientific Reports*. 17 août 2012. Vol. 2. DOI 10.1038/srep00586.

LYASHENKO, D. A., OBRAZTSOV, A. N., SIMON, F., KUZMANY, H., OBRAZTSOVA, E. D., SVIRKO, Yu P. et JEFIMOV, K., 2005. A comparative study of field emission from single- and double-wall carbon nanotubes and carbon peapods. In : *AIP Conference Proceedings*. S.l. : AIP Publishing. 27 septembre 2005. p. 301-304.

MAMMANA, V. P., MONTEIRO, O. R. et FONSECA, L. R. C., 2004. Approach curve method for large anode-cathode distances. In : *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 1 mars 2004. Vol. 22, n° 2, p. 715-720. DOI 10.1116/1.1651547.

MANANGHAYA, Michael, RODULFO, Emmanuel, SANTOS, Gil Nonato, VILLAGRACIA, Al Rey, LADINES, Alvin Noe, MANANGHAYA, Michael, RODULFO, Emmanuel, SANTOS, Gil Nonato, VILLAGRACIA, Al Rey et LADINES, Alvin Noe, 2012. Theoretical Investigation on Single-Wall Carbon Nanotubes Doped with Nitrogen, Pyridine-Like Nitrogen Defects, and Transition Metal Atoms. In : *Journal of Nanomaterials, Journal of Nanomaterials*. 14 juin 2012. Vol. 2012, 2012, p. e104891. DOI 10.1155/2012/104891, 10.1155/2012/104891.

MANANGHAYA, Michael, YU, Dennis, SANTOS, Gil Nonato et RODULFO, Emmanuel, 2016. Scandium and Titanium Containing Single-Walled Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage: a Thermodynamic and First Principle Calculation. In : *Scientific Reports*. 15 juin 2016. Vol. 6, p. 27370. DOI 10.1038/srep27370.

MAROSFŐI, B. B., SZABÓ, A., MAROSI, Gy, TABUANI, D., CAMINO, G. et PAGLIARI, S., 2006. Thermal and spectroscopic characterization of polypropylene-carbon nanotube composites. In : *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 3 octobre 2006. Vol. 86, n° 3, p. 669-673. DOI 10.1007/s10973-006-7891-9.

MATSUOKA, Masao, ISOTANI, Sadao, MANSANO, Ronaldo D., SUCASAIRE, Wilmer, PINTO, Ricardo A. C., MITTANI, Juan C. R., OGATA, Kiyoshi et KURATANI, Naoto, 2012. X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Raman Spectroscopy Studies on Thin Carbon Nitride Films Deposited by Reactive RF Magnetron Sputtering. In : *World Journal of Nano Science and Engineering*. 2012. Vol. 2, n° 2, p. 92-102. DOI 10.4236/wjnse.2012.22012.

MAZZONI, Mário S. C., NUNES, R. W., AZEVEDO, Sérgio et CHACHAM, H., 2006. Electronic structure and energetics of BxCyNz layered structures. In : *Physical Review B*. 27 février 2006. Vol. 73, n° 7, p. 73108. DOI 10.1103/PhysRevB.73.073108.

MCCARSON, B. L., SCHLESSER, R., MCCLURE, M. T. et SITAR, Z., 1998. Electron emission mechanism from cubic boron nitride-coated molybdenum emitters. In : *Applied Physics Letters*. 1 juin 1998. Vol. 72, n° 22, p. 2909-2911. DOI 10.1063/1.121492.

MEYER, Jannik C., EDER, Franz, KURASCH, Simon, SKAKALOVA, Viera, KOTAKOSKI, Jani, PARK, Hye Jin, ROTH, Siegmund, CHUVILIN, Andrey, EYHUSEN, Sören, BENNER, Gerd, KRASHENINNIKOV, Arkady V. et KAISER, Ute, 2012. Accurate Measurement of Electron Beam Induced Displacement Cross Sections

for Single-Layer Graphene. In : *Physical Review Letters*. 7 mai 2012. Vol. 108, n° 19, p. 196102. DOI 10.1103/PhysRevLett.108.196102.

MHLANGA, Sabelo D., NXUMALO, Edward N., COVILLE, Neil J. et SRINIVASU, Vallabhapurapu V., 2011. Nitrogen doping of CVD multiwalled carbon nanotubes: Observation of a large g-factor shift. In : *Materials Chemistry and Physics*. 1 novembre 2011. Vol. 130, n° 3, p. 1182-1186. DOI 10.1016/j.matchemphys.2011.08.057.

MIDGLEY, Paul A. et DUNIN-BORKOWSKI, Rafal E., 2009. Electron tomography and holography in materials science. In : *Nature Materials*. avril 2009. Vol. 8, n° 4, p. 271-280. DOI 10.1038/nmat2406.

MILLER, Thomas S., EBEJER, Neil, GÜELL, Aleix G., MACPHERSON, Julie V. et UNWIN, Patrick R., 2012. Electrochemistry at carbon nanotube forests: sidewalls and closed ends allow fast electron transfer. In : . 2 juillet 2012. Vol. 48, n° 60, p. 7435-7437. DOI 10.1039/C2CC32890A.

MONTHIOUX, Marc, ALLOUCHE, Hatem et JACOBSEN, Ronald L., 2006. Chemical vapour deposition of pyrolytic carbon on carbon nanotubes: Part 3: Growth mechanisms. In : *Carbon*. décembre 2006. Vol. 44, n° 15, p. 3183-3194. DOI 10.1016/j.carbon.2006.07.001.

MONTHIOUX, Marc et HOUELLELIER, Florent, 2013. Electron gun emitting under high voltage, in particular for electron microscopy. 9 décembre 2013. US 13/823,506

MORÁN MEZA, J. A., LUBIN, C., THOYER, F., VILLEGAS ROSALES, K. A., GUTARRA ESPINOZA, A. A., MARTIN, F. et COUSTY, J., 2015. Fabrication of ultra-sharp tips from carbon fiber for scanning tunneling microscopy investigations of epitaxial graphene on 6H-SiC(0 0 0 1) surface. In : *Carbon*. mai 2015. Vol. 86, p. 363-370. DOI 10.1016/j.carbon.2015.01.050.

MORANT, C., ANDREY, J., PRIETO, P., MENDIOLA, D., SANZ, J. M. et ELIZALDE, E., 2006. XPS characterization of nitrogen-doped carbon nanotubes. In : *physica status solidi (a)*. 1 mai 2006. Vol. 203, n° 6, p. 1069-1075. DOI 10.1002/pssa.200566110.

MORANT, C., TORRES, R., JIMENEZ, I., SANZ, J. M. et ELIZALDE, E., 2009. Characterization of nitrogen-doped carbon nanotubes by atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray absorption near edge spectroscopy. In : *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. juin 2009. Vol. 9, n° 6, p. 3633-3638.

MORKEL, M., KAICHEV, V. V., RUPPRECHTER, G., FREUND, H.-J., PROSVIRIN, I. P. et BUKHTIYAROV, V. I., 2004. Methanol Dehydrogenation and Formation of Carbonaceous Overlayers on Pd(111) Studied by High-Pressure SFG and XPS Spectroscopy. In : *The Journal of Physical Chemistry B*. 1 août 2004. Vol. 108, n° 34, p. 12955-12961. DOI 10.1021/jp048149a.

MOUSA, M. S et AL SHARE', M, 1999. Study of the MgO-coated W emitters by field emission microscopy. In : *Ultramicroscopy*. septembre 1999. Vol. 79, n° 1-4, p. 195-202. DOI 10.1016/S0304-3991(99)00096-0.

MOUSA, M. S, LORENZ, Karl et XU, N. S, 1999. In situ observation of the transition process from cold to hot electron emission during field emission assisted vacuum deposition of polymer on W tips. In : *Ultramicroscopy*. septembre 1999. Vol. 79, n° 1-4, p. 43-49. DOI 10.1016/S0304-3991(99)00109-6.

MOUSA, Marwan S., 2007. Influence of a dielectric coating on field electron emission from micro-point electron sources. In : *Surface and Interface Analysis*. 1 février 2007. Vol. 39, n° 2-3, p. 102-110. DOI 10.1002/sia.2470.

MOUSA, Marwan S., ALNAWASREH, Shadi, MADANAT, Mazen A. et AL-RABADI, Anas N., 2015. Investigating of the Field Emission Performance on Nano-Apex Carbon Fiber and Tungsten Tips. In : *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2015. Vol. 92, n° 1, p. 12022. DOI 10.1088/1757-899X/92/1/012022.

MÜLLER, Erwin W. et BAHADUR, Kanwar, 1956. Field Ionization of Gases at a Metal Surface and the

Resolution of the Field Ion Microscope. In : *Physical Review*. 1 mai 1956. Vol. 102, n° 3, p. 624-631. DOI 10.1103/PhysRev.102.624.

MUÑOZ-NAVIA, M., DORANTES-DÁVILA, J., TERRONES, M. et TERRONES, H., 2005. Ground-state electronic structure of nanoscale carbon cones. In : *Physical Review B*. 1 décembre 2005. Vol. 72, n° 23, p. 235403. DOI 10.1103/PhysRevB.72.235403.

MURR, Lawrence E., 2014. *Handbook of Materials Structures, Properties, Processing and Performance*. 2015 edition. New York : Springer. ISBN 978-3-319-01814-0.

MUSSA, Khalil O., MOUSA, Marwan S. et FISCHER, Andreas, 2013. Information extraction from FN plots of tungsten microemitters. In : *Ultramicroscopy*. septembre 2013. Vol. 132, p. 48-53. DOI 10.1016/j.ultramic.2013.02.023.

NAESS, Stine Nalum, ELGSAETER, Arnljot, HELGESEN, Geir et KNUDSEN, Kenneth D., 2009. Carbon nanocones: wall structure and morphology. In : *Science and Technology of Advanced Materials*. 2009. Vol. 10, n° 6, p. 65002. DOI 10.1088/1468-6996/10/6/065002.

NAGAI AH, Tharamani C., KUNDU, Shankhamala, BRON, Michael, MUHLER, Martin et SCHUHMANN, Wolfgang, 2010. Nitrogen-doped carbon nanotubes as a cathode catalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline medium. In : *Electrochemistry Communications*. mars 2010. Vol. 12, n° 3, p. 338-341. DOI 10.1016/j.elecom.2009.12.021.

NAI, Chang Tai, XU, Hai, TAN, Sherman J. R. et LOH, Kian Ping, 2016. Analyzing Dirac Cone and Phonon Dispersion in Highly Oriented Nanocrystalline Graphene. In : *ACS Nano*. 26 janvier 2016. Vol. 10, n° 1, p. 1681-1689. DOI 10.1021/acsnano.5b07662.

NAKAHARA, Hitoshi, KUSANO, Yoshikazu, KONO, Takumi et SAITO, Yahachi, 2009. Evaluations of carbon nanotube field emitters for electron microscopy. In : *Applied Surface Science*. 30 novembre 2009. Vol. 256, n° 4, p. 1214-1217. DOI 10.1016/j.apsusc.2009.05.105.

NELAYAH, Jaysen, KOCI AK, Mathieu, STÉPHAN, Odile, GARCÍA DE ABAJO, F. Javier, TENCÉ, Marcel, HENRARD, Luc, TAVERNA, Dario, PASTORIZA-SANTOS, Isabel, LIZ-MARZÁN, Luis M. et COLLIE X, Christian, 2007. Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle. In : *Nature Physics*. mai 2007. Vol. 3, n° 5, p. 348-353. DOI 10.1038/nphys575.

NEVIDOMSKYY, Andriy H., CSÁNYI, Gábor et PAYNE, Michael C., 2003. Chemically Active Substitutional Nitrogen Impurity in Carbon Nanotubes. In : *Physical Review Letters*. 5 septembre 2003. Vol. 91, n° 10, p. 105502. DOI 10.1103/PhysRevLett.91.105502.

NISHIKAWA, Osamu, TOMITORI, Masahiko, IWAWAKI, Fumikazu et HIRANO, Nobuo, 1990. Correlation between scanning tunneling microscopy/spectroscopy images and apex profiles of scanning tips. In : *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1 janvier 1990. Vol. 8, n° 1, p. 421-424. DOI 10.1116/1.576411.

OHSHIMA, Takashi et KUDO, Makoto, 2004. Electron Beam Brightness from Negative-Electron-Affinity Photocathodes for Scanning Electron Microscopy Application. In : *Japanese Journal of Applied Physics*. 9 décembre 2004. Vol. 43, n° 12, p. 8335-8340. DOI 10.1143/JJAP.43.8335.

OKUNISHI, Eiji, SAWADA, Hidetaka et KONDO, Yuki hito, 2012. Experimental study of annular bright field (ABF) imaging using aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (STEM). In : *Micron*. mars 2012. Vol. 43, n° 4, p. 538-544. DOI 10.1016/j.micron.2011.10.007.

OMBAKA, Lucy M., NDUNGU, Patrick G. et NYAMORI, Vincent O., 2014. Pyrrolic nitrogen-doped carbon nanotubes: physicochemical properties, interactions with Pd and their role in the selective hydrogenation of nitrobenzophenone. In : *RSC Advances*. 1 décembre 2014. Vol. 5, n° 1, p. 109-122. DOI 10.1039/C4RA12523A.

ONG, C. W., HUANG, H., ZHENG, B., KWOK, R. W. M., HUI, Y. Y. et LAU, W. M., 2004. X-ray photoemission spectroscopy of nonmetallic materials: Electronic structures of boron and BxOy. In : *Journal of*

Applied Physics. 1 avril 2004. Vol. 95, n° 7, p. 3527-3534. DOI 10.1063/1.1651321.

ORLOFF, Jon, 1997. *Handbook of Charged Particle Optics*. S.I. : CRC Press. ISBN 978-0-8493-2513-7.

OSHIMA, Chuhei, ROKUTA, Eiji, ITAGAKI, Takahiro, ISHIKAWA, Tsuyosi, CHO, Bokurai, KUO, Hong-Shi, HWANG, Ing-Shouh et TSONG, Tien T., 2005. Demountable Single-Atom Electron Source. In : *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*. 2005. Vol. 3, p. 412-416. DOI 10.1380/ejsnt.2005.412.

OTTAVIANO, L., LOZZI, L. et SANTUCCI, S., 2003. Scanning Auger microscopy study of W tips for scanning tunneling microscopy. In : *Review of Scientific Instruments*. 1 juillet 2003. Vol. 74, n° 7, p. 3368-3378. DOI 10.1063/1.1581392.

PAEK, Kwanyeol, YANG, Hyunseung, LEE, Junhyuk, PARK, Junwoo et KIM, Bumjoon J., 2014. Efficient Colorimetric pH Sensor Based on Responsive Polymer–Quantum Dot Integrated Graphene Oxide. In : *ACS Nano*. 25 mars 2014. Vol. 8, n° 3, p. 2848-2856. DOI 10.1021/nn406657b.

PANCHAKARLA, L. S., GOVINDARAJ, A. et RAO, C. N. R., 2007. Nitrogen- and Boron-Doped Double-Walled Carbon Nanotubes. In : *ACS Nano*. 1 décembre 2007. Vol. 1, n° 5, p. 494-500. DOI 10.1021/nn700230n.

PASCALE-HAMRI, A., PERISANU, S., DEROUET, A., JOURNET, C., VINCENT, P., AYARI, A. et PURCELL, S. T., 2014. Ultrashort Single-Wall Carbon Nanotubes Reveal Field-Emission Coulomb Blockade and Highest Electron-Source Brightness. In : *Physical Review Letters*. 26 mars 2014. Vol. 112, n° 12, p. 126805. DOI 10.1103/PhysRevLett.112.126805.

PATEL, Binay, PEARSON, Raymond et WATANABE, Masashi, 2014. Bright field and dark field STEM-IN-SEM imaging of polymer systems. In : *Journal of Applied Polymer Science*. 5 octobre 2014. Vol. 131, n° 19, p. n/a-n/a. DOI 10.1002/app.40851.

PATRA, Rajkumar, GHOSH, S., SHEREMET, E., JHA, Menaka, RODRIGUEZ, R. D., LEHMANN, D., GANGULI, A. K., SCHMIDT, H., SCHULZE, S., HIETSCHOLD, M., ZAHN, D. R. T. et SCHMIDT, O. G., 2014. Enhanced field emission from lanthanum hexaboride coated multiwalled carbon nanotubes: Correlation with physical properties. In : *Journal of Applied Physics*. 28 octobre 2014. Vol. 116, n° 16, p. 164309. DOI 10.1063/1.4898352.

PEIGNEY, A., LAURENT, Ch., FLAHAUT, E., BACSA, R. R. et ROUSSET, A., 2001. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. In : *Carbon*. avril 2001. Vol. 39, n° 4, p. 507-514. DOI 10.1016/S0008-6223(00)00155-X.

PEIGNEY, A., LAURENT, Ch, FLAHAUT, E et ROUSSET, A, 2000. Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites. In : *Ceramics International*. 17 juillet 2000. Vol. 26, n° 6, p. 677-683. DOI 10.1016/S0272-8842(00)00004-3.

PERMATASARI, Fitri Aulia, AIMON, Akfiny Hasdi, ISKANDAR, Ferry, OGI, Takashi et OKUYAMA, Kikuo, 2016. Role of C–N Configurations in the Photoluminescence of Graphene Quantum Dots Synthesized by a Hydrothermal Route. In : *Scientific Reports*. 15 février 2016. Vol. 6, p. 21042. DOI 10.1038/srep21042.

PIERRAT, Philippe, WANG, Rongrong, KERESLIDZE, Dimitri, LUX, Marie, DIDIER, Pascal, KICHLER, Antoine, PONS, Françoise et LEBEAU, Luc, 2015. Efficient in vitro and in vivo pulmonary delivery of nucleic acid by carbon dot-based nanocarriers. In : *Biomaterials*. 2015. Vol. 51, p. 290–302. DOI 10.1016/j.biomaterials.2015.02.017.

PODENOK, S., SVENINGSSON, M., HANSEN, K. et CAMPBELL, E. E. B., 2006. Electric field enhancement factors around a metallic, end-capped cylinder. In : *Nano*. 1 juillet 2006. Vol. 1, n° 1, p. 87-93. DOI 10.1142/S1793292006000112.

POGORELOV, Evgeny G., ZHBANOV, Alexander I. et CHANG, Yia-Chung, 2009. Field enhancement factor and field emission from a hemi-ellipsoidal metallic needle. In : *Ultramicroscopy*. mars 2009. Vol. 109, n° 4, p. 373-378. DOI 10.1016/j.ultramic.2009.01.006.

PONOMARENKO, O., RADNY, M. W., SMITH, P. V. et SEIFERT, G., 2003. Properties of boron carbide nanotubes: Density-functional-based tight-binding calculations. In : *Physical Review B*. 4 mars 2003. Vol. 67, n° 12, p. 125401. DOI 10.1103/PhysRevB.67.125401.

PORTET, C., TABERNA, P. L., SIMON, P., FLAHAUT, E. et LABERTY-ROBERT, C., 2005. High power density electrodes for Carbon supercapacitor applications. In : *Electrochimica Acta*. 25 juillet 2005. Vol. 50, n° 20, p. 4174-4181. DOI 10.1016/j.electacta.2005.01.038.

PRINS, Johan F., 2003. The diamond–vacuum interface: I. A model of the interface between an n-type semiconductor, with negative electron affinity, and the vacuum. In : *Semiconductor Science and Technology*. 2003. Vol. 18, n° 3, p. S125. DOI 10.1088/0268-1242/18/3/318.

PSHENICHNYUK, S. A et YUMAGUZIN, Yu. M., 2004. Field emission energy distributions of electrons from tungsten tip emitters coated with diamond-like film prepared by ion-beam deposition. In : *Diamond and Related Materials*. janvier 2004. Vol. 13, n° 1, p. 125-132. DOI 10.1016/j.diamond.2003.10.002.

PURCELL, S. T., VINCENT, P., JOURNET, C. et BINH, Vu Thien, 2002. Hot Nanotubes: Stable Heating of Individual Multiwall Carbon Nanotubes to 2000 K Induced by the Field-Emission Current. In : *Physical Review Letters*. 20 février 2002. Vol. 88, n° 10, p. 105502. DOI 10.1103/PhysRevLett.88.105502.

PURCELL, S. T., VINCENT, P., RODRIGUEZ, M., JOURNET, C., VIGNOLI, S., GUILLOT, D. et AYARI, A., 2006. Evolution of the Field-Emission Properties of Individual Multiwalled Carbon Nanotubes Submitted to Temperature and Field Treatments. In : *Chemical Vapor Deposition*. 1 juin 2006. Vol. 12, n° 6, p. 331-344. DOI 10.1002/cvde.200506452.

RAMQVIST, Lars, HAMRIN, Kjell, JOHANSSON, Gunilla, FAHLMAN, Anders et NORDLING, Carl, 1969. Charge transfer in transition metal carbides and related compounds studied by ESCA. In : *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1 juillet 1969. Vol. 30, n° 7, p. 1835-1847. DOI 10.1016/0022-3697(69)90252-2.

RAVI, M., BHAT, K. S., KHANEJA, M., CHAUDHURY, P. K. et HARSH, 2011. Effective emission area calculation for single tip CNT cathode. In : *Vacuum Electronics Conference (IVEC), 2011 IEEE International*. S.I. : s.n. février 2011. p. 189-190.

RAY, Sekhar Chandra, PAO, Chih-Wen, TSAI, Huang-Ming, CHEN, Huang-Chin, CHEN, Yu-Shin, WU, Shang-Lun, LING, Dah-Chin, LIN, I-Nan, PONG, Way-Faung, GUPTA, Sanju, GIORCELLI, Mauro, BIANCO, Stefano, MUSSO, Simone et TAGLIAFERRO, Alberto, 2009. High-Temperature Annealing Effects on Multiwalled Carbon Nanotubes: Electronic Structure, Field Emission and Magnetic Behaviors. In : *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 1 décembre 2009. Vol. 9, n° 12, p. 6799-6805. DOI 10.1166/jnn.2009.1581.

REIF, Frederick, 2008. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. 56946th edition. Long Grove, Ill. : Waveland Pr Inc. ISBN 978-1-57766-612-7.

RIBAYA, Bryan P., LEUNG, Joseph, BROWN, Philip, RAHMAN, Mahmud et NGUYEN, Cattien V., 2008. A study on the mechanical and electrical reliability of individual carbon nanotube field emission cathodes. In : *Nanotechnology*. 2008. Vol. 19, n° 18, p. 185201. DOI 10.1088/0957-4484/19/18/185201.

RICHARDSON, O. W., 1916. *The Emission Of Electricity From Hot Bodies*. S.I. : Longmans Green And Company.

ROZADA, Rubén, PAREDES, Juan I., VILLAR-RODIL, Silvia, MARTÍNEZ-ALONSO, Amelia et TASCÓN, Juan M. D., 2013. Towards full repair of defects in reduced graphene oxide films by two-step graphitization. In : *Nano Research*. 21 février 2013. Vol. 6, n° 3, p. 216-233. DOI 10.1007/s12274-013-0298-6.

RUELLE, Benoit, FELTEN, Alexandre, GHIJSEN, Jacques, DRUBE, Wolfgang, JOHNSON, Robert L., LIANG, Duoduo, ERNI, Rolf, VAN TENDELOO, Gustaaf, SOPHIE, Peeterbroeck, DUBOIS, Philippe, GODFROID, Thomas, HECQ, Michel et BITTENCOURT, Carla, 2009. Functionalization of MWNTs with atomic nitrogen. In : *Micron*. janvier 2009. Vol. 40, n° 1, p. 85-88. DOI 10.1016/j.micron.2008.01.003.

RUTHEMANN, G., 1941. Diskrete Energieverluste schneller Elektronen in Festkörpern. In : *Naturwissenschaften*. 1941. Vol. 29, n° 42, p. 648-648. DOI 10.1007/BF01485870.

SAITO, Yahachi, MIZUSHIMA, Ryou et HATA, Koichi, 2002. Field ion microscopy of multiwall carbon nanotubes: observation of pentagons and cap breakage under high electric field. In : *Surface Science*. 20 février 2002. Vol. 499, n° 1, p. L119-L123. DOI 10.1016/S0039-6028(01)01913-6.

SAKAWA, Seiichi, TSUNODA, Katsuyoshi et TERUI, Yoshinori, 2003. Electron emission characteristics of ZrO/W electron sources with a wide range of tip radii. In : *Surface and Interface Analysis*. 1 janvier 2003. Vol. 35, n° 1, p. 11-14. DOI 10.1002/sia.1484.

SALVETAT, Jean-Paul, BRIGGS, G. Andrew D., BONARD, Jean-Marc, BACSA, Revathi R., KULIK, Andrzej J., STÖCKLI, Thomas, BURNHAM, Nancy A. et FORRÓ, László, 1999. Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes. In : *Physical Review Letters*. 1 février 1999. Vol. 82, n° 5, p. 944-947. DOI 10.1103/PhysRevLett.82.944.

SCHWIND, G. A., MAGERA, G. et SWANSON, L. W., 2006. Comparison of parameters for Schottky and cold field emission sources. In : *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 1 novembre 2006. Vol. 24, n° 6, p. 2897-2901. DOI 10.1116/1.2366675.

SENGA, Ryosuke, KOMSA, Hannu-Pekka, LIU, Zheng, HIROSE-TAKAI, Kaori, KRASHENINNIKOV, Arkady V. et SUENAGA, Kazu, 2014. Atomic structure and dynamic behaviour of truly one-dimensional ionic chains inside carbon nanotubes. In : *Nature Materials*. novembre 2014. Vol. 13, n° 11, p. 1050-1054. DOI 10.1038/nmat4069.

SETVÍN, M., JAVORSKÝ, J., TURČINKOVÁ, D., MATOLÍNOVÁ, I., SOBOTÍK, P., KOCÁN, P. et OŠT'ÁDAL, I., 2012. Ultrasharp tungsten tips—characterization and nondestructive cleaning. In : *Ultramicroscopy*. février 2012. Vol. 113, p. 152-157. DOI 10.1016/j.ultramic.2011.10.005.

SEYDOUX-GUILLAUME, Anne-Magali, DAVID, Marie-Laure, ALIX, Kevin, DATAS, Lucien et BINGEN, Bernard, 2016. Trapping of helium in nano-bubbles in euxenite: Positive identification and implications. In : *Earth and Planetary Science Letters*. 15 août 2016. Vol. 448, p. 133-139. DOI 10.1016/j.epsl.2016.05.013.

SHAO, Xiji, LI, Detian, CAI, Jianqiu, LUO, Haijun et DONG, Changkun, 2016. First-principles study of structural and work function properties for nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes. In : *Applied Surface Science*. 15 avril 2016. Vol. 368, p. 477-482. DOI 10.1016/j.apsusc.2016.01.271.

SHARMA, Pranav P., WU, Jingjie, YADAV, Ram Manohar, LIU, Mingjie, WRIGHT, Christopher J., TIWARY, Chandra Sekhar, YAKOBSON, Boris I., LOU, Jun, AJAYAN, Pulickel M. et ZHOU, Xiao-Dong, 2015. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays for High-Efficiency Electrochemical Reduction of CO₂: On the Understanding of Defects, Defect Density, and Selectivity. In : *Angewandte Chemie International Edition*. 9 novembre 2015. Vol. 54, n° 46, p. 13701-13705. DOI 10.1002/anie.201506062.

SHARMA, R. B., LATE, D. J., JOAG, D. S., GOVINDARAJ, A. et RAO, C. N. R., 2006. Field emission properties of boron and nitrogen doped carbon nanotubes. In : *Chemical Physics Letters*. 8 septembre 2006. Vol. 428, n° 1-3, p. 102-108. DOI 10.1016/j.cplett.2006.06.089.

SHENG, Zhen-Huan, GAO, Hong-Li, BAO, Wen-Jing, WANG, Feng-Bin et XIA, Xing-Hua, 2011. Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells. In : *Journal of Materials Chemistry*. 8 décembre 2011. Vol. 22, n° 2, p. 390-395. DOI 10.1039/C1JM14694G.

SHI, Lei, ROHRINGER, Philip, SUENAGA, Kazu, NIIMI, Yoshiko, KOTAKOSKI, Jani, MEYER, Jannik C., PETERLIK, Herwig, WANKO, Marius, CAHANGIROV, Seymour, RUBIO, Angel, LAPIN, Zachary J., NOVOTNY, Lukas, AYALA, Paola et PICHLER, Thomas, 2016. Confined linear carbon chains as a route to bulk carbyne. In : *Nature Materials*. juin 2016. Vol. 15, n° 6, p. 634-639. DOI 10.1038/nmat4617.

SIGH, Lake A., WALKER, Michelle L. R., SANBORN, Graham P., TURANO, Stephan P. et READY, W.

Jud, 2013. Operation of Spindt-Type, Carbon Nanotube Cold Cathodes in a Hall Effect Thruster Environment. In : *33rd International Electric Propulsion Conference*. Washington D.C. : s.n. 6 octobre 2013.

SMITH, R. C., FORREST, R. D., CAREY, J. D., HSU, W. K. et SILVA, S. R. P., 2005. Interpretation of enhancement factor in nonplanar field emitters. In : *Applied Physics Letters*. 4 juillet 2005. Vol. 87, n° 1, p. 13111. DOI 10.1063/1.1989443.

SMITH, Richard C. et SILVA, S. R. P., 2008. Design of carbon nanotubes for large-area electron field-emission cathodes. In : *Journal of the Society for Information Display*. 1 mai 2008. Vol. 16, n° 5, p. 615-624. DOI 10.1889/1.2918082.

SNOECK, E., GATEL, C., LACROIX, L. M., BLON, T., LACHAIZE, S., CARREY, J., RESPAUD, M. et CHAUDRET, B., 2008. Magnetic Configurations of 30 nm Iron Nanocubes Studied by Electron Holography. In : *Nano Letters*. 10 décembre 2008. Vol. 8, n° 12, p. 4293-4298. DOI 10.1021/nl801998x.

SOMMER, J., ZIENERT, A., GEMMING, S., ZENTRUM, H., SCHUSTER, J., SCHULZ, S. E. et GESSNER, T., 2012. Band gap tuning of carbon nanotubes for sensor and interconnect applications #x2014; A quantum simulation study. In : *2012 9th International Multi-Conference on Systems, Signals and Devices (SSD)*. S.I. : s.n. mars 2012. p. 1-5.

SPARROW, C. M., 1916. On Spectroscopic Resolving Power. In : *The Astrophysical Journal*. septembre 1916. Vol. 44, p. 76. DOI 10.1086/142271.

SPINDT, C. A., 1968. A Thin-Film Field-Emission Cathode. In : *Journal of Applied Physics*. 1 juin 1968. Vol. 39, n° 7, p. 3504-3505. DOI 10.1063/1.1656810.

SRIDHAR, Srividya, TIWARY, Chandrasekhar, VINOD, Soumya, TAHA-TIJERINA, Jose Jaime, SRIDHAR, Srividvatha, KALAGA, Kaushik, SIROTA, Benjamin, HART, Amelia H. C., OZDEN, Sehmus, SINHA, Ravindra Kumar, HARSH, VAJTAI, Robert, CHOI, Wongbong, KORDÁS, Krisztián et AJAYAN, Pulickel M., 2014. Field Emission with Ultralow Turn On Voltage from Metal Decorated Carbon Nanotubes. In : *ACS Nano*. 26 août 2014. Vol. 8, n° 8, p. 7763-7770. DOI 10.1021/nn500921s.

STETSON, Karl A., 2015. Vibratory strain field measurement by transverse digital holography. In : *Applied Optics*. 20 septembre 2015. Vol. 54, n° 27, p. 8207. DOI 10.1364/AO.54.008207.

STONE, R., ROSAMOND, M., COLEMAN, K., PETTY, M., KOLOSOV, O., BOWEN, L., DUBROVSKII, V. et ZEZE, D., 2013. Tungstate sharpening: A versatile method for extending the profile of ultra sharp tungsten probes. In : *Review of Scientific Instruments*. mars 2013. Vol. 84, n° 3, p. 35107. DOI 10.1063/1.4797483.

STRAYER, R. W., MACKIE, W. et SWANSON, L. W., 1973. Work function measurements by the field emission retarding potential method. In : *Surface Science*. 2 janvier 1973. Vol. 34, n° 2, p. 225-248. DOI 10.1016/0039-6028(73)90117-9.

SU, Xi, XU, Yi, CHE, Yulan, LIAO, Xin et JIANG, Yan, 2015. A type of novel fluorescent magnetic carbon quantum dots for cells imaging and detection. In : *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 1 décembre 2015. Vol. 103, n° 12, p. 3956-3964. DOI 10.1002/jbm.a.35468.

SUENAGA, K., COLLIEX, C., DEMONCY, N., LOISEAU, A., PASCARD, H. et WILLAIME, F., 1997. Synthesis of Nanoparticles and Nanotubes with Well-Separated Layers of Boron Nitride and Carbon. In : *Science*. 24 octobre 1997. Vol. 278, n° 5338, p. 653-655. DOI 10.1126/science.278.5338.653.

SUENAGA, K., IJIMA, S., KATO, H. et SHINOHARA, H., 2000. Fine-structure analysis of Gd M_{45} near-edge EELS on the valence state of $\text{Gd}@\text{C}_{82}$ microcrystals. In : *Physical Review B*. 15 juillet 2000. Vol. 62, n° 3, p. 1627-1630. DOI 10.1103/PhysRevB.62.1627.

SUMPTER, Bobby G., HUANG, Jingsong, MEUNIER, Vincent, ROMO-HERRERA, Jose M., CRUZ-SILVA, Eduardo, TERRONES, Humberto et TERRONES, Mauricio, 2009. A theoretical and experimental study

on manipulating the structure and properties of carbon nanotubes using substitutional dopants. In : *International Journal of Quantum Chemistry*. 1 janvier 2009. Vol. 109, n° 1, p. 97-118. DOI 10.1002/qua.21893.

SUN, Yuning, SHIN, Dong Hoon, YUN, Ki Nam, HWANG, Yeon Mo, SONG, Yenan, LETI, Guillaume, JEON, Seok-Gy, KIM, Jung-Il, SAITO, Yahachi et LEE, Cheol Jin, 2014. Field emission behavior of carbon nanotube field emitters after high temperature thermal annealing. In : *AIP Advances*. 1 juillet 2014. Vol. 4, n° 7, p. 77110. DOI 10.1063/1.4889896.

SUSI, Toma, PICHLER, Thomas et AYALA, Paola, 2015. X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms. In : *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 15 janvier 2015. Vol. 6, p. 177-192. DOI 10.3762/bjnano.6.17.

SZCZEPKOWICZ, Andrzej, 2011. Oxygen-covered tungsten crystal shape: Time effects, equilibrium, surface energy and the edge-rounding temperature. In : *Surface Science*. septembre 2011. Vol. 605, n° 17-18, p. 1719-1725. DOI 10.1016/j.susc.2011.06.005.

TAKAYANAGI, K., KIM, S., LEE, S., OSHIMA, Y., TANAKA, T., TANISHIRO, Y., SAWADA, H., HOSOKAWA, F., TOMITA, T., KANEYAMA, T. et KONDO, Y., 2011. Electron microscopy at a sub-50 pm resolution. In : *Journal of Electron Microscopy*. 1 août 2011. Vol. 60, n° suppl 1, p. S239-S244. DOI 10.1093/jmicro/dfr048.

TERRONES, M., JORIO, A., ENDO, M., RAO, A. M., KIM, Y. A., HAYASHI, T., TERRONES, H., CHARLIER, J. -C., DRESSELHAUS, G. et DRESSELHAUS, M. S., 2004. New direction in nanotube science. In : *Materials Today*. octobre 2004. Vol. 7, n° 10, p. 30-45. DOI 10.1016/S1369-7021(04)00447-X.

THESEN, Alexander E., FROST, Bernhard G. et JOY, David C., 2002. Two-dimensional dopant profiling of ultrashallow junctions by electron holography. In : *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 1 novembre 2002. Vol. 20, n° 6, p. 3063-3066. DOI 10.1116/1.1523022.

TIEMEIJER, P. C., BISCHOFF, M., FREITAG, B. et KISIELOWSKI, C., 2012. Using a monochromator to improve the resolution in TEM to below 0.5 Å. Part II: Application to focal series reconstruction. In : *Ultramicroscopy*. juillet 2012. Vol. 118, p. 35-43. DOI 10.1016/j.ultramic.2012.03.019.

TISON, Yann, LAGOUTE, Jérôme, REPAIN, Vincent, CHACON, Cyril, GIRARD, Yann, ROUSSET, Sylvie, JOUCKEN, Frédéric, SHARMA, Dimpy, HENRARD, Luc, AMARA, Hakim, GHEDJATTI, Ahmed et DUCASTELLE, François, 2015. Electronic Interaction between Nitrogen Atoms in Doped Graphene. In : *ACS Nano*. 27 janvier 2015. Vol. 9, n° 1, p. 670-678. DOI 10.1021/nn506074u.

TIZEI, L. H. G. et KOCIK, M., 2012. Spectrally and spatially resolved cathodoluminescence of nanodiamonds: local variations of the NV 0 emission properties. In : *Nanotechnology*. 2012. Vol. 23, n° 17, p. 175702. DOI 10.1088/0957-4484/23/17/175702.

TODOKORO, Hideo, SAITOU, Norio et YAMAMOTO, Shigehiko, 1982. Role of Ion Bombardment in Field Emission Current Instability. In : *Japanese Journal of Applied Physics*. 20 octobre 1982. Vol. 21, n° Part 1, No. 10, p. 1513-1516. DOI 10.1143/JJAP.21.1513.

TONOMURA, Akira, 1999. *Electron Holography*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg. Springer Series in Optical Sciences. ISBN 978-3-642-08421-8.

TONOMURA, Akira, MATSUDA, Tsuyoshi, ENDO, Junji, TODOKORO, Hideo et KOMODA, Tsutomu, 1979. Development of a Field Emission Electron Microscope. In : *Journal of Electron Microscopy*. 1 janvier 1979. Vol. 28, n° 1, p. 1-11.

TREACY, M. M. J., EBBESEN, T. W. et GIBSON, J. M., 1996. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. In : *Nature*. 20 juin 1996. Vol. 381, n° 6584, p. 678-680. DOI 10.1038/381678a0.

TSAI, Ping-Huan et TSAI, Hung-Yin, 2015. Fabrication and field emission characteristic of microcrystalline

diamond/carbon nanotube double-layered pyramid arrays. In : *Thin Solid Films*. 1 juin 2015. Vol. 584, p. 330-335. DOI 10.1016/j.tsf.2015.01.022.

TUMAREVA, T. A. et SOMINSKII, G. G., 2013. Operation of activated-fullerene-coated field emitters in technical vacuum. In : *Technical Physics*. 14 juillet 2013. Vol. 58, n° 7, p. 1048-1051. DOI 10.1134/S1063784213070232.

TUMAREVA, T. A., SOMINSKII, G. G., EFREMOV, A. A. et POLYAKOV, A. S., 2002. Tip field emitters coated with fullerenes. In : *Technical Physics*. 2002. Vol. 47, n° 2, p. 244-249. DOI 10.1134/1.1451975.

UEDA, K., IJIMA, Y., MARUYAMA, T. et NARITSUKA, S., 2010. Effect of Annealing in Hydrogen Atmosphere on Carbon Nanocap Formation in Surface Decomposition of 6H-SiC(000-1). In : *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 1 juin 2010. Vol. 10, n° 6, p. 4054-4059. DOI 10.1166/jnn.2010.1986.

VENEMA, Liesbeth C., WILDÖER, Jeroen W. G., JANSSEN, Jorg W., TANS, Sander J., TUINSTR, Hinne L. J. Temminck, KOUWENHOVEN, Leo P. et DEKKER, Cees, 1999. Imaging Electron Wave Functions of Quantized Energy Levels in Carbon Nanotubes. In : *Science*. 1 janvier 1999. Vol. 283, n° 5398, p. 52-55. DOI 10.1126/science.283.5398.52.

VERGARA, G., HERRERA-GÓMEZ, A. et SPICER, W. E., 1999. Calculated electron energy distribution of negative electron affinity cathodes. In : *Surface Science*. 10 août 1999. Vol. 436, n° 1-3, p. 83-90. DOI 10.1016/S0039-6028(99)00612-3.

VIKKISK, Merilin, KRUSENBERG, Ivar, RATSO, Sander, JOOST, Urmas, SHULGA, Eugene, KINK, Ilmar, RAUWEL, Protima et TAMMEVESKI, Kaido, 2015. Enhanced electrocatalytic activity of nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes towards the oxygen reduction reaction in alkaline media. In : *RSC Advances*. 7 juillet 2015. Vol. 5, n° 73, p. 59495-59505. DOI 10.1039/C5RA08818F.

VILLALPANDO-PAEZ, F., ZAMUDIO, A., ELIAS, A. L., SON, H., BARROS, E. B., CHOU, S. G., KIM, Y. A., MURAMATSU, H., HAYASHI, T., KONG, J., TERRONES, H., DRESSELHAUS, G., ENDO, M., TERRONES, M. et DRESSELHAUS, M. S., 2006. Synthesis and characterization of long strands of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes. In : *Chemical Physics Letters*. 24 juin 2006. Vol. 424, n° 4-6, p. 345-352. DOI 10.1016/j.cplett.2006.04.074.

WAN, Wubo, LI, Lingli, ZHAO, Zongbin, HU, Han, HAO, Xiaojuan, WINKLER, David A., XI, Lingcong, HUGHES, Timothy C. et QIU, Jieshan, 2014. Ultrafast Fabrication of Covalently Cross-linked Multifunctional Graphene Oxide Monoliths. In : *Advanced Functional Materials*. 1 août 2014. Vol. 24, n° 31, p. 4915-4921. DOI 10.1002/adfm.201303815.

WANG, Chun, QIAO, Liang, QU, Chaoqun, ZHENG, Weitao et JIANG, Qing, 2009. First-Principles Calculations on the Emission Properties of Pristine and N-Doped Carbon Nanotubes. In : *The Journal of Physical Chemistry C*. 22 janvier 2009. Vol. 113, n° 3, p. 812-818. DOI 10.1021/jp809277w.

WANG, Min, WU, Zhanpeng et DAI, Liming, 2015. Graphitic carbon nitrides supported by nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction. In : *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 15 septembre 2015. Vol. 753, p. 16-20. DOI 10.1016/j.jelechem.2015.05.012.

WANG, R. Z., WANG, B., WANG, H., ZHOU, H., HUANG, A. P., ZHU, M. K., YAN, H. et YAN, X. H., 2002. Band bending mechanism for field emission in wide-band gap semiconductors. In : *Applied Physics Letters*. 7 octobre 2002. Vol. 81, n° 15, p. 2782-2784. DOI 10.1063/1.1511809.

WANG, Rongrong, ARENAL, Raul, MASSEBOEUF, Aurélien, NEUMEYER, David, MONTHIOUX, Marc et LOPEZ-BEZANILLA, Alejandro, 2016. Structural and EELS studies on Doped Carbon Nanostructures for Cold Field Emission. In : *Microscopy and Microanalysis*. mars 2016. Vol. 22, n° Supplement S4, p. 60-61. DOI 10.1017/S1431927616000490.

WANG, X. Q., WANG, M., HE, P. M., XU, Y. B. et LI, Z. H., 2004. Model calculation for the field

enhancement factor of carbon nanotube. In : *Journal of Applied Physics*. 1 décembre 2004. Vol. 96, n° 11, p. 6752-6755. DOI 10.1063/1.1814439.

WANG, Yuanming, DU, Kui, YE, Hengqiang et LICHTER, Hannes, 2002. Correction of aberration for a high-resolution electron hologram by means of the amplitude contrast criterion of image wave. In : *Micron*. 2002. Vol. 33, n° 1, p. 15-21. DOI 10.1016/S0968-4328(00)00075-5.

WARNER, Jamie H., YOUNG, Neil P., KIRKLAND, Angus I. et BRIGGS, G. Andrew D., 2011. Resolving strain in carbon nanotubes at the atomic level. In : *Nature Materials*. décembre 2011. Vol. 10, n° 12, p. 958-962. DOI 10.1038/nmat3125.

WEIL, Matthias et SCHUBERT, Wolf-Dieter, 2013. The Beautiful Colours of Tungsten Oxides. In : *ITIA Newsletter*. juin 2013.

WELLS, T. et EL-GOMATI, M., 2014. The energy spread of a LaB 6 cathode operated in the virtual source mode. In : *Journal of Physics: Conference Series*. 2014. Vol. 522, n° 1, p. 12054. DOI 10.1088/1742-6596/522/1/012054.

WEN, Lei, LI, Feng et CHENG, Hui-Ming, 2016. Carbon Nanotubes and Graphene for Flexible Electrochemical Energy Storage: from Materials to Devices. In : *Advanced Materials*. 1 juin 2016. Vol. 28, n° 22, p. 4306-4337. DOI 10.1002/adma.201504225.

WILDANGER, Dominik, PATTON, Brian R., SCHILL, Heiko, MARSEGLIA, Luca, HADDEN, J. P., KNAUER, Sebastian, SCHÖNLE, Andreas, RARITY, John G., O'BRIEN, Jeremy L., HELL, Stefan W. et SMITH, Jason M., 2012. Solid Immersion Facilitates Fluorescence Microscopy with Nanometer Resolution and Sub-Ångström Emitter Localization. In : *Advanced Materials*. 20 novembre 2012. Vol. 24, n° 44, p. OP309-OP313. DOI 10.1002/adma.201203033.

WILLIAMS, David B. et CARTER, C. Barry, 2009. *Transmission Electron Microscopy*. Boston, MA : Springer US. ISBN 978-0-387-76500-6.

WONG, H. S. P., 2002. Beyond the conventional transistor. In : *IBM Journal of Research and Development*. mars 2002. Vol. 46, n° 2.3, p. 133-168. DOI 10.1147/rd.462.0133.

WU, Jingjie, YADAV, Ram Manohar, LIU, Mingjie, SHARMA, Pranav P., TIWARY, Chandra Sekhar, MA, Lulu, ZOU, Xiaolong, ZHOU, Xiao-Dong, YAKOBSON, Boris I., LOU, Jun et AJAYAN, Pulickel M., 2015. Achieving Highly Efficient, Selective, and Stable CO₂ Reduction on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes. In : *ACS Nano*. 26 mai 2015. Vol. 9, n° 5, p. 5364-5371. DOI 10.1021/acsnano.5b01079.

WU, Min Le, CHEN, Yun, ZHANG, Liang, ZHAN, Hang, QIANG, Lei et WANG, Jian Nong, 2016. High-Performance Carbon Nanotube/Polymer Composite Fiber from Layer-by-Layer Deposition. In : *ACS applied materials & interfaces*. mars 2016. Vol. 8, n° 12, p. 8137-8144. DOI 10.1021/acsami.6b01130.

XU, F., MINNITI, M., BARONE, P., SINDONA, A., BONANNO, A. et OLIVA, A., 2008. Nitrogen doping of single walled carbon nanotubes by low energy ion implantation. In : *Carbon*. septembre 2008. Vol. 46, n° 11, p. 1489-1496. DOI 10.1016/j.carbon.2008.06.047.

XU, Zhi, LU, Wengang, WANG, Wenlong, GU, Changzhi, LIU, Kaihui, BAI, Xuedong, WANG, Enge et DAI, Hongjie, 2008. Converting Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes into Semiconductors by Boron/Nitrogen Co-Doping. In : *Advanced Materials*. 2 octobre 2008. Vol. 20, n° 19, p. 3615-3619. DOI 10.1002/adma.200800830.

YAMAMOTO, Youiti et MIYOKAWA, Toshiaki, 1998. Emission characteristics of a conical field emission gun. In : *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 1 septembre 1998. Vol. 16, n° 5, p. 2871-2875. DOI 10.1116/1.590286.

YAMASAKI, Jun, MUTOH, Michihiro, OHTA, Shigemasa, YUASA, Syuichi, ARAI, Shigeo, SASAKI, Katsuhiko et TANAKA, Nobuo, 2014. Analysis of nonlinear intensity attenuation in bright-field TEM images for

correct 3D reconstruction of the density in micron-sized materials. In : *Microscopy*. 1 octobre 2014. Vol. 63, n° 5, p. 345-355. DOI 10.1093/jmicro/dfu020.

YAMAUCHI, H., TAKAGI, K., YUITO, I. et KAWABE, U., 1976. Work function of LaB6. In : *Applied Physics Letters*. 15 novembre 1976. Vol. 29, n° 10, p. 638-640. DOI 10.1063/1.88907.

YOKOYAMA, Koji, SATO, Yoshinori, HIRANO, Kazutaka, OHTA, Hiromichi, MOTOMIYA, Kenichi, TOHJI, Kazuyuki et SATO, Yoshinori, 2015. Defluorination-assisted nanotube-substitution reaction with ammonia gas for synthesis of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes. In : *Carbon*. novembre 2015. Vol. 94, p. 1052-1060. DOI 10.1016/j.carbon.2015.07.090.

YOKOYAMA, Meiso, 2012. Field Emission Organic Light Emitting Diode. In : SINGH, Jai (éd.), *Organic Light Emitting Devices*. S.l. : InTech. ISBN 978-953-51-0850-4.

YUE, G. Z., QIU, Q., GAO, Bo, CHENG, Y., ZHANG, J., SHIMODA, H., CHANG, S., LU, J. P. et ZHOU, O., 2002. Generation of continuous and pulsed diagnostic imaging x-ray radiation using a carbon-nanotube-based field-emission cathode. In : *Applied Physics Letters*. 8 juillet 2002. Vol. 81, n° 2, p. 355-357. DOI 10.1063/1.1492305.

ZALUZEC, Nestor J., 2009. Innovative Instrumentation for Analysis of Nanoparticles: The π Steradian Detector. In : *Microscopy Today*. juillet 2009. Vol. 17, n° 4, p. 56. DOI 10.1017/S1551929509000224.

ZENDEHNAM, A., MOKHTARI, S., HOSSEINI, S. M. et RABIEYAN, M., 2014. Fabrication of novel heterogeneous cation exchange membrane by use of synthesized carbon nanotubes-co-copper nanolayer composite nanoparticles: Characterization, performance in desalination. In : *Desalination*. 15 août 2014. Vol. 347, p. 86-93. DOI 10.1016/j.desal.2014.05.041.

ZHANG, Han, TANG, Jie, YUAN, Jinshi, YAMAUCHI, Yasushi, SUZUKI, Taku T., SHINYA, Norio, NAKAJIMA, Kiyomi et QIN, Lu-Chang, 2016. An ultrabright and monochromatic electron point source made of a LaB6 nanowire. In : *Nature Nanotechnology*. mars 2016. Vol. 11, n° 3, p. 273-279. DOI 10.1038/nnano.2015.276.

ZHANG, Y. B., LAU, S. P., HUANG, L. et TANEMURA, M., 2005. Carbon nanotubes synthesized by biased thermal chemical vapor deposition as an electron source in an x-ray tube. In : *Applied Physics Letters*. 21 mars 2005. Vol. 86, n° 12, p. 123115. DOI 10.1063/1.1891299.

ZHANG, Yijun, NIU, Jun, ZOU, Jijun, CHEN, Xinlong, XU, Yuan, CHANG, Benkang et SHI, Feng, 2014. Surface activation behavior of negative-electron-affinity exponential-doping GaAs photocathodes. In : *Optics Communications*. 15 juin 2014. Vol. 321, p. 32-37. DOI 10.1016/j.optcom.2014.01.062.

ZHU, Xiao Yan, LEE, Seung Mi, LEE, Young Hee et FRAUENHEIM, Thomas, 2000. Adsorption and Desorption of an O2 Molecule on Carbon Nanotubes. In : *Physical Review Letters*. 25 septembre 2000. Vol. 85, n° 13, p. 2757-2760. DOI 10.1103/PhysRevLett.85.2757.

