

INTERACTIONS ENTRE LES NANOTUBES DE CARBONE ET LES COUCHES MINCES FERROELECTRIQUES

TRAVAIL DE MASTER

*présenté à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève*

par

Cédric BLASER

DIRECTRICE DE TRAVAIL : PROF. P. PARUCH

Octobre 2009

Remerciements

Ce travail de master a été effectué dans le département de physique de la matière condensée (DPMC) de l'Université de Genève. Il n'aurait pas été possible de l'accomplir sans l'aide précieuse des personnes que j'aimerais mentionner ici.

Je remercie la professeure Patrycja Paruch pour m'avoir proposé ce passionnant sujet, pour ses innombrables et judicieux conseils, ainsi que pour sa perpétuelle bonne humeur.

Mes remerciements vont également à Hélène Béa qui m'a appris comment utiliser le microscope à force atomique et comment faire et interpréter les mesures de polarisation.

Je remercie également Florian Guy et Stefano Gariglio pour les couches minces ferroélectriques qu'ils m'ont données afin de pouvoir réaliser mon dispositif expérimental.

Je souhaite aussi remercier les membres des groupes Paruch et Triscone pour leur conseils avisés, en particulier Yuliya Lisunova, Jill Guyonnet et Céline Lichtensteiger.

Ma sincère reconnaissance va également à la fondation Ernst & Lucie Schmidheiny qui a accepté de financer une partie des coûts liés à ce travail.

Je souhaite remercier tout spécialement Laura Grossen pour son soutien indéfectible durant ces longs mois et sa relecture attentive du mémoire.

Le dernier mais non le moindre de mes remerciements va à mes parents qui m'ont encouragé tout au long de mes études et continuent de le faire pour la suite de mon chemin.

Table des matières

1. Introduction	1
2. Eléments théoriques	3
2.1. Nanotubes de carbone.....	3
2.1.1. Propriétés structurales	3
2.1.2. Propriétés électroniques.....	6
2.1.3. Méthodes de synthèse	8
2.2. Ferroélectricité.....	10
2.3. Dispositifs multifonctionnels avec nanotubes de carbone et ferroélectricité	13
3. Techniques de mesure	17
3.1. Microscope à force atomique	17
3.2. PFM	18
3.3. EFM	19
3.4. Microscope à balayage électronique.....	19
3.5. Diffraction aux rayons X	21
4. Dispositif expérimental	23
4.1. Explications générales	23
4.2. Croissance du film ferroélectrique	24
4.3. Photolithographie.....	25
4.4. Création du photomasque	27
4.5. Création des électrodes	29
4.5.1. Photolithographie.....	29
4.5.2. Nettoyage au plasma cleaner	29
4.5.3. Dépôt par évaporation des électrodes	30
4.5.4. Lift-off	31
4.5.5. Caractérisation des électrodes obtenues	31

4.6. Suspension des nanotubes.....	32
4.7. Dispersion des nanotubes.....	33
4.8. Application des tensions	34
5. Mesures, résultats et discussions	36
5.1. Caractéristiques des échantillons	36
5.1.1. L'échantillon P5.....	36
5.1.2. L'échantillon P8.....	38
5.2. Inversion de la polarisation à l'aide des électrodes	38
5.2.1. Tensions limites sur les électrodes.....	38
5.2.2. Influence du temps d'application de la tension.....	39
5.2.3. Influence de la pression et de la tension appliquée.....	41
5.2.4. Inversion répétée de la polarisation	41
5.3. Inversion de la polarisation à l'aide des nanotubes de carbone	41
5.3.1. Positions des nanotubes de carbone par rapport aux électrodes	41
5.3.2. Inversion unique de la polarisation à l'aide de nanotubes de carbone.....	43
5.3.3. Inversion répétée de la polarisation à l'aide de nanotubes de carbone	46
6. Conclusions et perspectives	51
A. Optimisation de la photolithographie	53
A.1. Description détaillée du photomasque	53
A.2. Calcul du temps d'exposition.....	54
A.3. Procédure d'optimisation des temps d'exposition et de développement.....	55
A.4. Détails techniques ayant une influence sur le résultat	57
A.4.1. Nettoyage de l'échantillon	57
A.4.2. Contact entre le photomasque et l'échantillon.....	58
A.4.3. Position de l'échantillon par rapport au photomasque.....	59
A.4.4. Influence de la réflectivité de l'échantillon sur le temps d'exposition	60
A.4.5. Le problème de l'overcut	60
B. Optimisation de la suspension	63
B.1. Paramètres expérimentaux d'une suspension	63
B.2. La phase d'optimisation	63

B.3. Méthode finale	65
B.4. Espace des paramètres explorés	65
C. Optimisation de la dispersion	67
C.1. Qualité des nanotubes de carbone achetés.....	67
C.2. Recherche de la meilleure technique de dépôt	69
C.3. Recherche des paramètres optimaux pour l'enduction centrifuge.....	70
C.4. Traitements de surface	71
D. Microscope à formes artistiques	74
Références	76

Chapitre 1

Introduction

Dans les années 1980, Richard Errett Smalley et ses collaborateurs à l'université de Rice (Texas) ont développé la chimie des fullerènes [1] qui sont des molécules composées exclusivement d'atomes de carbone arrangés en pentagones et hexagones à la manière d'un ballon de football. En cherchant à optimiser la synthèse de ces molécules, Sumio Iijima a mis en évidence la synthèse inattendue de nanotubes de carbone en 1991 [2]. D'un diamètre comparable aux fullerènes et également composés uniquement de carbone, les nanotubes se distinguent par leur forme beaucoup plus allongée.

Cette nouvelle structure carbonée, dont les parois sont composées d'hexagones réguliers, a rapidement attiré l'attention de la communauté scientifique pour ses propriétés structurales hors du commun. En effet, ce n'est pas tous les jours qu'on découvre un matériau à la fois plus solide et plus léger que l'acier. Mais les dimensions nanométriques de la découverte rendent son étude difficile, ce qui explique que ce n'est que vers la fin des années 1990 qu'a pu être mis en évidence l'existence de types de nanotubes métalliques [3,4] et d'autre semi-conducteurs [5]. À noter que dans ce dernier cas, le nombre de porteurs de charge est relativement faible, ce qui implique une grande sensibilité à la variation de ce nombre et une relative facilité à influencer les propriétés électroniques. Cela ouvre la voie à une série de développements incluant des transistors à effet de champ, des détecteurs de gaz et des mémoires d'une conception radicalement différente de celles actuellement sur le marché.

Une autre approche plus récente consiste à utiliser des nanotubes de carbone en combinaison avec un matériau ferroélectrique [6,7]. Contrairement à la plupart des matières qui se polarisent linéairement sous l'action d'un champ électrique externe, les matériaux ferroélectriques ont la propriété d'avoir une polarisation électrique spontanée modifiable par un champ électrique. À condition de ne pas excéder une certaine température critique, la polarisation est stable et définit donc deux états distincts qui peuvent être utilisés pour le stockage d'une information élémentaire.

L'association d'un matériau ferroélectrique avec un nanotube de carbone permet d'étudier les interactions possibles. D'une part, un nanotube métallique peut être utilisé comme source d'un champ électrique extrêmement concentré et de ce fait modifier la polarisation du matériau ferroélectrique très localement, ce qui serait un avantage considérable dans une optique de stockage de données utilisant des domaines ferroélectriques. D'autre part, la très petite taille des nanotubes leur permet d'agir comme une sonde locale et d'étudier le

comportement ferroélectrique à très petite échelle. Finalement, on peut aussi se servir du champ électrique créé par la polarisation spontanée du matériau ferroélectrique pour modifier la densité de porteurs de charge d'un nanotube semi-conducteur et ainsi contrôler finement sa conductivité électrique.

L'approche utilisée dans le cadre de mon travail pour réaliser le dispositif expérimental destiné à mesurer les interactions décrites ci-dessus a été de réaliser des électrodes par photolithographie sur une couche mince ferroélectrique de $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$, puis d'y déposer des nanotubes de carbone en suspension dans un solvant par enduction centrifuge. À la fin du processus, il faut repérer à quels endroits un nanotube est en contact avec une électrode. La technique ne permet donc pas un positionnement précis et repose par conséquent sur une approche probabiliste considérant qu'avec un nombre important d'électrodes sur le dispositif expérimental et la bonne densité de nanotubes déposés, on peut obtenir la configuration voulue.

Dans une optique à plus long terme, ce travail peut être considéré comme une démonstration de faisabilité. Il existe en effet une technique permettant de placer de manière contrôlée un nanotube de carbone sur la surface d'un dispositif expérimental [8]. Mais la manipulation est loin d'être évidente et demande une certaine préparation. Il est donc légitime d'imaginer une expérience plus simple pour s'assurer que le phénomène physique auquel on s'intéresse est bien mesurable, quitte à avoir un résultat moins précis que dans le cas idéal. Une fois la mesurabilité de l'effet du champ électrique de la couche mince de $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ sur la conductivité des nanotubes de carbone prouvée et la technique de positionnement maîtrisée, on aura alors à disposition un instrument exceptionnel dont on pourra modifier la conductivité électrique de manière locale et réversible pour étudier expérimentalement toute une série d'effets électroniques qui ne se manifestent que dans des conducteurs unidimensionnels.

Chapitre 2

Eléments théoriques

2.1. Nanotubes de carbone

2.1.1. Propriétés structurales

Les nanotubes de carbone peuvent être considérés à la fois comme de très longues molécules composées uniquement d'atomes de carbone ou comme des cristaux unidimensionnels de carbone. Tout comme le graphène, les nanotubes sont composés uniquement d'atomes de carbone formant entre eux des liaisons sp^2 , c'est-à-dire que chaque atome est relié aux trois voisins les plus proches, ce qui crée un réseau hexagonal. Dans le cas du graphène, ce réseau en deux dimensions est plat, alors que dans le cas du nanotube de carbone, on peut s'imaginer ce réseau enroulé le long d'une de ses dimensions pour former une structure unidimensionnelle [9].

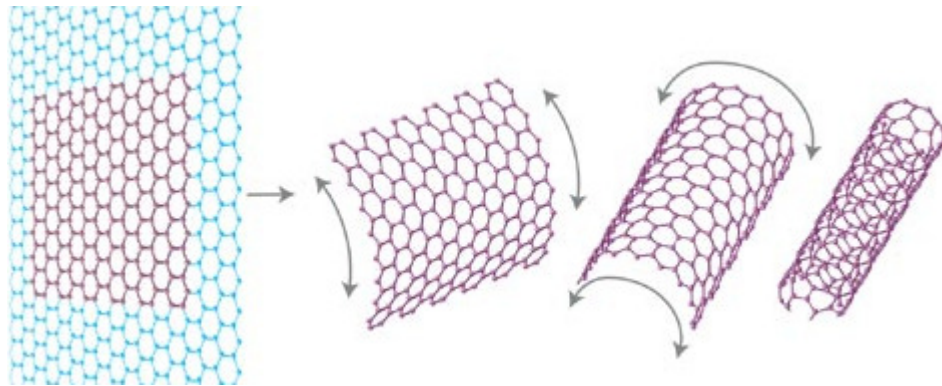


Figure 1 : Schéma montrant une transition imaginaire entre du graphène et un nanotube de carbone [9].

Les dimensions usuelles des nanotubes de carbone vont de 1 à 100 nm de diamètre et de 100 nm à quelques micromètres de longueur. Des nanotubes avec un diamètre de 0.43 nm [10] seulement ou une longueur de 4 cm [11] ont été observés mais ces cas restent exceptionnels. À noter qu'il existe une limite inférieure théorique de 0.4 nm de diamètre [12].

Un autre critère pour caractériser un nanotube de carbone est le nombre de couches. En effet, il existe des nanotubes monofeuillets¹ et des nanotubes multifeuillets² comme illustré par la figure 2.

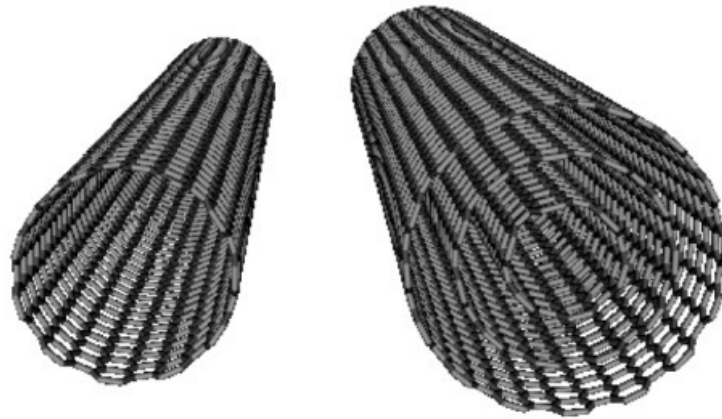


Figure 2 : À gauche, un nanotube monofeuillet. À droite, un nanotube multifeuillets avec 3 couches [13].

Alors qu'un nanotube monofeuillet a un diamètre inférieur à 5 nm, un nanotube multifeuillets peut avoir 100 nm de diamètre avec plusieurs dizaines de feuillets. L'écart entre deux feuillets est plus ou moins le même qu'entre deux couches de graphite, c'est-à-dire 3.41 Å. La légère variation est due à la courbure des feuillets de nanotubes qui dépend évidemment du rayon.

Pour certaines applications, il suffit de modéliser les nanotubes de carbone par leur diamètre, leur nombre de feuillets et leur longueur. Mais dans certains cas, il faut prendre en compte que chacun des feuillets n'est pas continu mais formé d'un réseau hexagonal. Il peut donc exister des nanotubes monofeuillets avec le même diamètre mais avec une structure atomique légèrement différente. La façon usuelle de décrire la structure atomique d'un feuillet de nanotube est d'utiliser le vecteur chiral. À partir des deux vecteurs de base \vec{a}_1 et \vec{a}_2 de la figure 3, on forme un vecteur $\vec{C} = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2$ qui relie les deux atomes du réseau qui vont se rejoindre une fois le nanotube enroulé. La longueur de ce vecteur correspond alors à la circonférence du nanotube. Le vecteur \vec{C} , qu'on définit généralement par ces deux composantes (n,m) , est aussi appelé le vecteur chiral. Comme le montre la figure 3, on peut également définir l'angle chiral θ , qui ne peut varier que de 0° à 30° si l'on tient compte des symétries.

¹ En anglais : SWCNT pour *single-walled carbon nanotube*

² En anglais : MWCNT pour *multi-walled carbon nanotube*

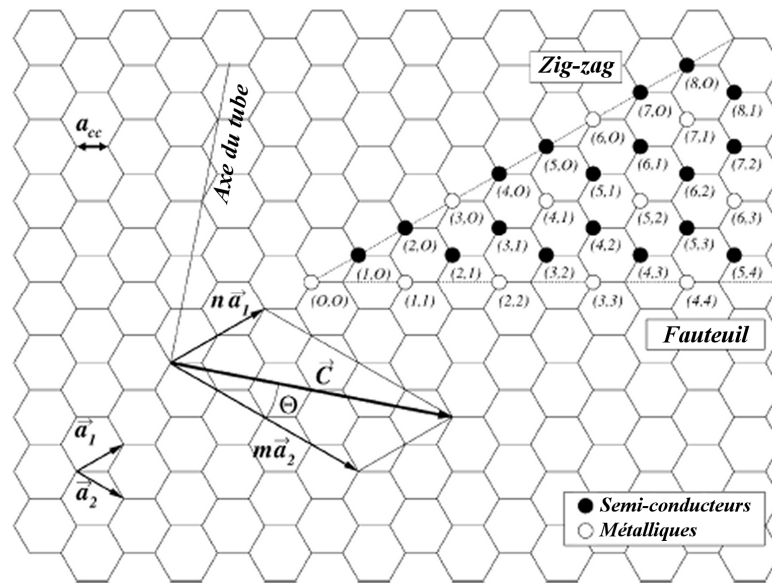


Figure 3 : Définition du vecteur chiral \vec{C} et des configurations (n,m) . À noter que les nanotubes les plus fins correspondent aux configurations $(5,0)$, $(4,2)$ et $(3,3)$. Les configurations plus proches de $(0,0)$ ne sont théoriquement pas possibles [12].

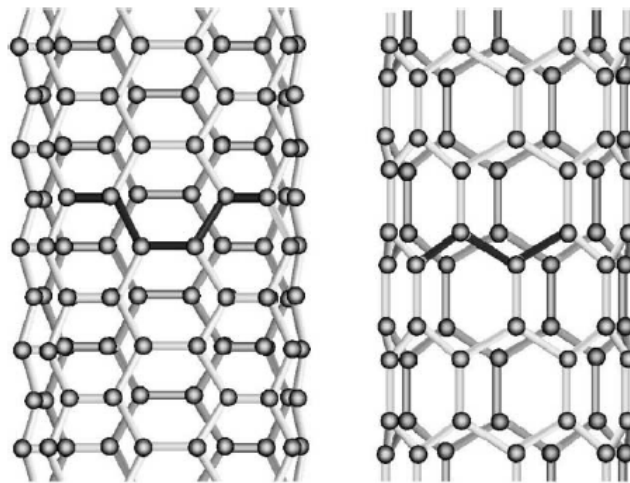


Figure 4 : À gauche, un nanotube du type « fauteuil ». À droite, un nanotube de type « zig-zag » [14].

Certaines configurations (n,m) sont particulières. Les tubes du type $(n,0)$ ($\theta = 0^\circ$) sont appelés « zig-zag » à cause du motif le long de leur circonférence et les tubes du type (n,n) ($\theta = 30^\circ$) sont appelés « fauteuil » pour la même raison. Ces deux types de tubes sont achiraux, c'est-à-dire que leur image dans un miroir est identique à l'original, contrairement aux tubes de la configuration générale (n,m) qui sont chiraux [15]. Comme on le verra dans la section suivante, cette différence structurelle a des conséquences au niveau des propriétés électroniques.

Comme on peut le voir dans le tableau 1, le module de Young des nanotubes de carbone est environ neuf fois plus élevé que celui de l'acier alors que sa densité est six fois moindre. Cette résistance exceptionnelle est en grande partie due aux liaisons sp^2 très résistantes entre

les atomes de carbone. Ceci a donné un certain nombre d'idées sur les applications possibles des nanotubes, une des plus extravagantes dans le domaine étant l'ascenseur spatial [16], que je ne détaillerai pas plus ici. Le plus grand problème est que jusqu'à présent, il n'est pas possible de construire une structure macroscopique formée d'un grand nombre de nanotubes de carbone en gardant les propriétés exceptionnelles d'un nanotube unique.

Matériau	Masse volumique [g/cm ³]	Module de Young [GPa]
Nanotubes de carbone	1.3 [16]	1800 [17]
Acier	7.8 [18]	207 [19]

Tableau 1 : Comparaison des propriétés structurelles des nanotubes de carbone et de l'acier.

2.1.2. Propriétés électroniques

Avant de parler des propriétés électroniques des nanotubes de carbone, il faut d'abord évoquer celles du graphène, qu'on peut voir comme un cousin des nanotubes, car il est lui aussi composé exclusivement d'atomes de carbone liés entre eux par des liaisons sp^2 et organisés en réseau hexagonal. La principale différence est que le graphène est plat et qu'il forme donc une structure bidimensionnelle. Sa relation de dispersion est tout à fait particulière, comme on peut le voir sur la figure 5 ci-dessous qui représente l'énergie proche du niveau de Fermi. À cause de la symétrie hexagonale du réseau, les bandes de conduction et de valence forment des cônes et ne se touchent au niveau de Fermi qu'en six points appelés points de Dirac. La conduction électrique ne se fait donc que dans certaines directions précises de l'espace réciproque et la symétrie du système implique également une symétrie électron-trou théoriquement parfaite.

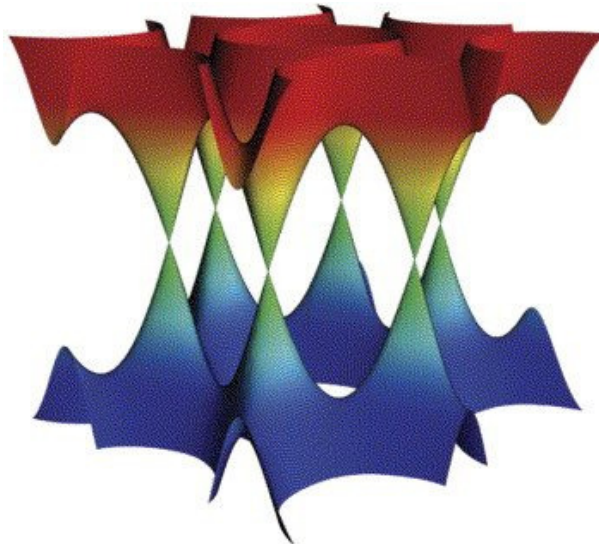


Figure 5 : Relation de dispersion $E(k_x, k_y)$ pour le graphène à proximité du niveau de Fermi. Les bandes de valence et de conduction se touchent en six points seulement [20].

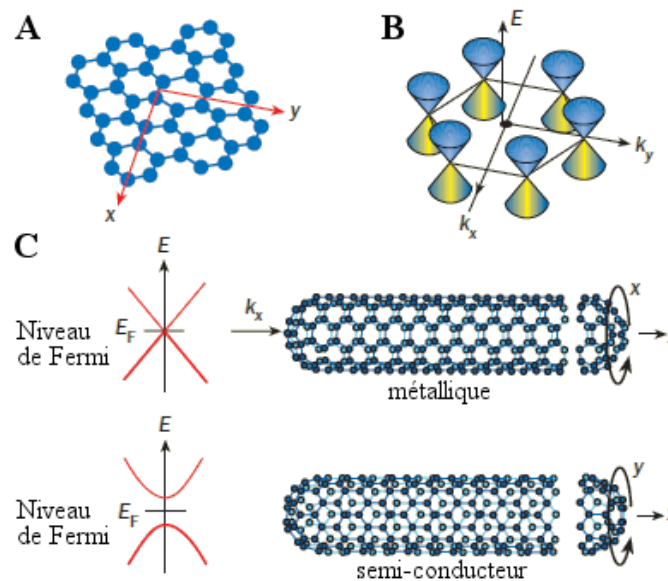


Figure 6 : **A :** Le réseau hexagonal du graphène. **B :** La relation de dispersion du graphène. **C :** Si le graphène est enroulé autour de l'axe y , la bande de valence et celle de conduction se touchent au niveau de Fermi et le nanotube est métallique (figure du haut). Si le graphène est enroulé autour de l'axe x , les deux bandes ne se touchent pas et le nanotube est semi-conducteur (figure du bas) [21].

Comme les nanotubes de carbone monofeuillets sont composés d'un réseau hexagonal de carbone tout comme le graphène, ils ont une relation de dispersion similaire. La principale différence est que dans un nanotube de carbone monofeuillet, la quantité de mouvement le long de la circonférence du tube est quantifiée vu que cette dimension ne peut pas être approximée comme étant infinie (il n'y a qu'un nombre limité d'atome de carbone sur la circonférence), contrairement à la longueur. Le résultat de cette quantification est que les états du système ne sont localisés que sur quelques tranches des cônes de la figure 6B. Suivant qu'une tranche passe par le point de Dirac ou non, les bandes de valence et de conduction peuvent être reliées ou non, ce qui fait qu'un nanotube de carbone monofeuillet peut être métallique ou semi-conducteur (figure 6C). L'enroulement d'une feuille de graphène en un nanotube peut être vue comme une contrainte très spéciale qui a entre autre pour conséquence que la symétrie électron-trou n'est plus parfaite [22].

Les premières images au microscope à effet tunnel avec une résolution suffisante pour observer la structure hexagonale des nanotubes de carbone ont permis de faire le lien entre les propriétés électroniques décrites ci-dessus et les configurations (n,m) des nanotubes monofeuillets décrites à la section 2.1.1. L'image de la figure 7 permet de mesurer l'angle chiral ainsi que le diamètre, ce qui permet de recalculer quelle configuration (n,m) est compatible. Comme le microscope à effet tunnel peut mesurer la densité d'états au niveau de Fermi, il est possible de déterminer si le nanotube examiné est métallique ou semi-conducteur. Ceci a permis de comprendre que les nanotubes où $n - m$ est un multiple de trois sont métalliques, alors que les autres sont semi-conducteurs, comme illustré par la figure 3 et en accord avec les prédictions théoriques. Ce critère implique que tous les nanotubes du type fauteuil sont métalliques. Pour les nanotubes semi-conducteurs, une relation approximative permet de calculer la largeur de la bande interdite avec $E_g \approx 0.7 \text{ eV}/d$ où d est le diamètre exprimé en nanomètre [23].

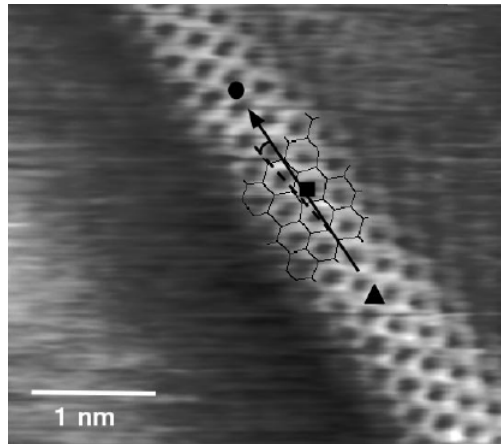


Figure 7 : Image au microscope à effet tunnel d'un nanotube de carbone monofeuillet. Les hexagones de la structure sont mis en évidence ce qui permet de mesurer l'angle chirale (en pointillé) [24].

Les descriptions qui précèdent ne s'appliquent qu'aux nanotubes monofeuillets. Le cas des nanotubes multifeuillets est plus complexe, étant donné que chaque feuillet a sa propre configuration atomique et peut donc être métallique ou semi-conducteur indépendamment des autres feuillets. Un nanotube multifeuillet peut donc contenir des feuillets métalliques et d'autres semi-conducteurs et va donc être généralement métallique, car c'est ce comportement qui l'emporte.

La nature quasi-unidimensionnelle des nanotubes leur confère en plus certaines propriétés électroniques inhabituelles, qui sont caractéristiques des systèmes à basses dimensionnalités.

2.1.3. Méthodes de synthèse

Contrairement aux fullerènes C_{60} qui existent sous forme de traces dans le milieu interstellaire, les nanotubes de carbone n'existent nulle part sous forme naturelle. Bien que les nanotubes aient probablement été synthétisés plus tôt, leur découverte est généralement attribuée à Sumio Iijima qui les a formellement identifiés en 1991 alors qu'il travaillait au laboratoire de recherche de *NEC* au Japon [2]. La méthode de production par arc électrique utilisée alors était conçue pour favoriser la synthèse de fullerènes, les nanotubes n'étant qu'un produit de synthèse secondaire.

Le principe de la méthode est basé sur un arc électrique entre deux électrodes en graphite dans une atmosphère inerte d'hélium ou d'argon. En approchant suffisamment les deux électrodes (< 1 mm), un courant (100 A) peut déclencher un arc électrique et créer un plasma extrêmement chaud (4000 K) entre elles. Le graphite de la cathode est alors sublimé et se resolidifie au fond du dispositif, où la température est moins élevée. Lors de ce processus, toutes sortes de composés à base de carbone peuvent se former, parmi lesquels les fullerènes, les nanotubes multifeuillets et monofeuillets, des structures en couches graphitiques, ainsi que des composés amorphes [25].

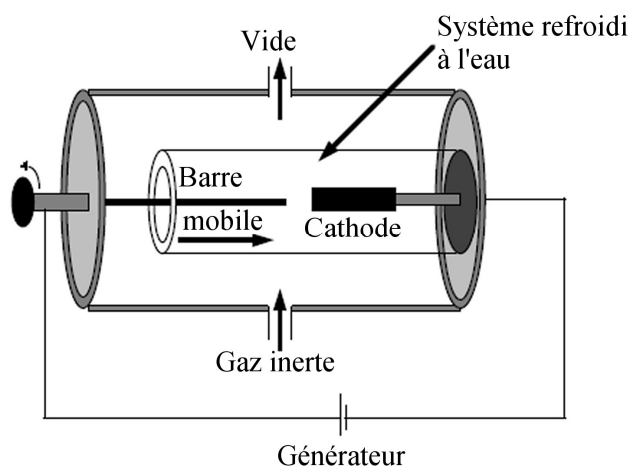


Figure 8 : Schéma de principe d'une synthèse par arc électrique avec deux électrodes en graphite dans une chambre à vide [25].

En insérant un mélange de catalyseurs métalliques et de graphite dans la cathode, on peut ajouter un élément supplémentaire à vaporisation. Cela a l'effet de varier le taux de synthèse des différents produits finaux possibles. Il est ainsi possible de favoriser la création de nanotubes de carbone et même de nanotubes monofeuillets. Malheureusement, les résultats obtenus avec cette méthode varient beaucoup d'une installation à l'autre, car les conditions expérimentales dépendent de multiples facteurs, comme la concentration des métaux catalyseurs, de la nature et de la pression du gaz inerte, du courant, ainsi que de la géométrie du dispositif. Malgré l'amélioration depuis 1991 et par comparaison avec la synthèse par dépôt chimique en phase vapeur³, la méthode par arc électrique reste une méthode dite de force brute où l'on vaporise du graphite en favorisant plus ou moins la synthèse de la forme carbonée voulue.

La méthode de dépôt chimique en phase vapeur est plus moderne et permet d'obtenir un meilleur rendement en termes de nanotubes produits. Le principe est radicalement différent de celui de la méthode par arc électrique. Ici, le carbone est fourni sous forme moléculaire (par exemple : méthane, éthane ou éthylène) transportée par un gaz inerte comme de l'argon. Comme l'indique la figure 9, le gaz traverse un four qui permet d'atteindre les températures nécessaires à la réaction chimique. Tout comme dans la méthode précédente, on emploie un catalyseur pour favoriser la synthèse de nanotubes. Les principaux paramètres de cette méthode sont donc le type de gaz employé, les débits des différents gaz, la nature et la préparation du catalyseur, ainsi que la température du four (de l'ordre de 1000° C). Pour augmenter encore le rendement, il a été démontré qu'on peut activer le catalyseur par un flot de gaz hydrogène.

³ En anglais : CVD pour *chemical vapor deposition*

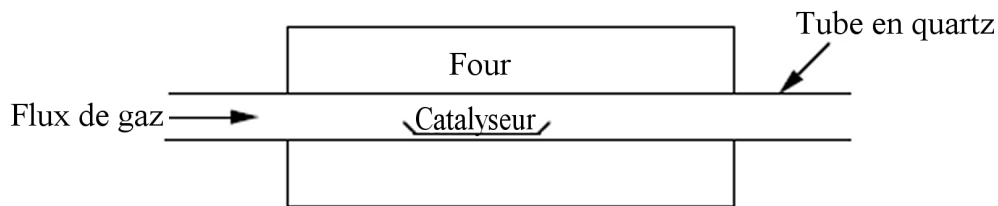


Figure 9 : Schéma de principe d'une synthèse par CVD où le gaz traverse un four à l'intérieur d'un tube en verre et entre en contact avec un catalyseur [25].

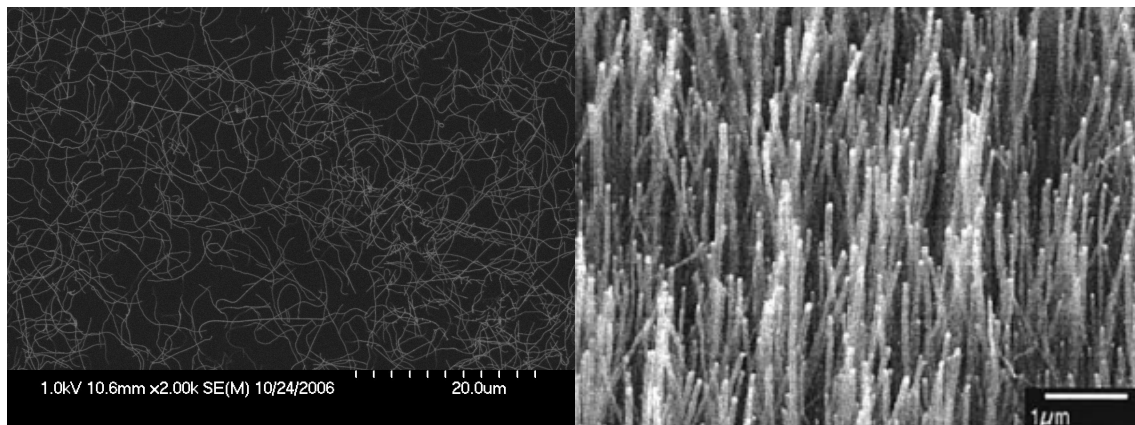


Figure 10 : Suivant les paramètres choisis pour la synthèse par CVD, il est possible de synthétiser des tubes longs couchés sur un substrat (image au microscope à balayage électronique [26] à gauche) ou une multitude de tubes plus courts mais verticaux tels les troncs d'arbres d'une forêt (image au microscope à balayage électronique [27] à droite).

2.2. Ferroélectricité

La ferroélectricité est la propriété d'un matériau d'avoir une polarisation électrique spontanée qui peut être modifiée par l'application d'un champ électrique extérieur. Le terme a été choisi en référence au ferromagnétisme, bien que dans la plupart des cas, il n'y a aucun atome de fer dans le matériau.

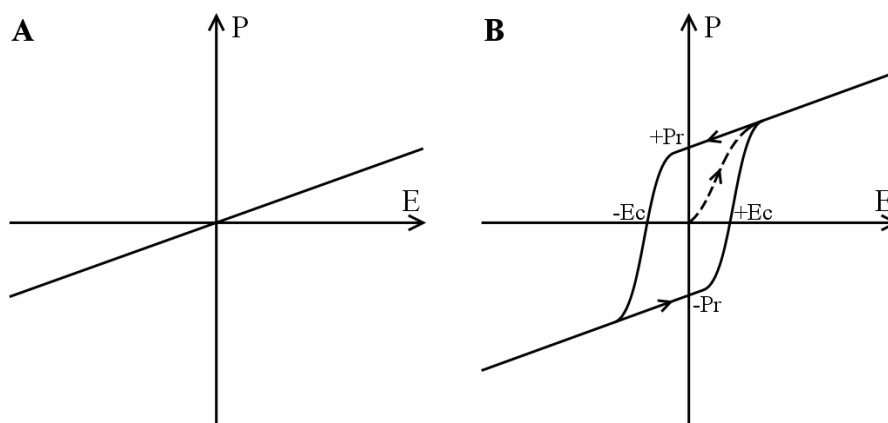


Figure 11 : À gauche, une polarisation linéaire dite diélectrique telle que la présente la plupart des matériaux. À droite, un exemple de polarisation ferroélectrique avec une courbe d'hystérèse due à la polarisation rémanente [28].

Le fait de se polariser sous l'effet d'un champ électrique externe est en fait une propriété commune à tous les matériaux. Mais habituellement, cette polarisation est linéaire et suit la relation $\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E}$, ce qui donne un comportement comme sur la figure 11A. Ce qui fait la particularité du matériau ferroélectrique, c'est l'existence d'une polarisation spontanée, donc en absence de tout champ électrique extérieur, pouvant être modifiée par un champ électrique, ce qui conduit à la courbe d'hystérèse de la figure 11B. On y voit qu'il faut un champ électrique coercitif E_c pour inverser la polarisation et qu'avec un champ extérieur nul, il reste ce qu'on appelle la polarisation rémanente P_r qui peut être positive ou négative.

L'explication microscopique de la polarisation spontanée est que le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives dans chaque unité de maille. Dans le cas de ferroélectriques classiques comme le PbTiO_3 à structure pérovskite (figure 12A), la formule chimique générale est ABO_3 avec les atomes de type A au sommet d'un cube, les atomes de type B au centre du cube et les atomes d'oxygène au centre de chaque face du cube. Dans certains cas, ces matériaux subissent une transition de phase structurale en dessous d'une température critique T_c et adoptent une forme de plus basse symétrie. Il se peut alors que la position la plus stable pour l'atome de type B et les atomes d'oxygène change comme illustré par la figure 12B. Dans les cristaux qui présentent au moins un caractère partiellement ionique, les barycentres des charges positives et négatives ne sont donc plus au même endroit, ce qui donne naissance à un dipôle électrique à l'échelle de l'unité de maille et à une polarisation macroscopique à l'échelle du cristal.

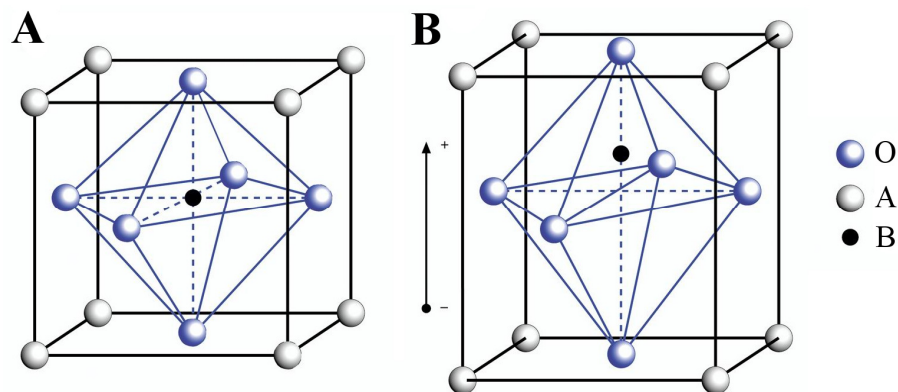


Figure 12 : À gauche, la structure pérovskite classique ABO_3 avec une structure cubique et un octaèdre d'oxygène entourant l'atome de type B. À droite, la cellule unité après la transition vers la phase tétragonale où la position d'équilibre de l'atome de type B et des atomes d'oxygène a changé, ce qui induit un moment dipolaire [29].

La transition évoquée ci-dessus entre une phase tétragonale et une phase cubique est dite du type displacive. Dans ce cas, au-dessus de la température critique T_c , le moment dipolaire disparaît totalement, y compris à l'échelle de la cellule unité. Dans le cadre d'une transition dite ordre-désordre, la structure d'unité de maille reste tétragonale et non centrosymétrique même au dessus de T_c , ce qui fait que le moment dipolaire de chaque cellule unité existe toujours. Mais dans ce cas, l'alignement des moments dipolaires n'est plus constant avec le temps ce qui induit une polarisation moyenne nulle [30].

Un dernier point théorique important est l'existence de domaines ferroélectriques. En effet, il n'est pas favorable énergétiquement d'avoir des unités de maille voisines avec des

polarisations différentes, tout comme il est défavorable d'avoir de très grandes surface avec la même polarisation. Dans la première situation, il y a un coût énergétique pour créer les parois de domaines et dans le second cas, il y a un coût énergétique à garder des lignes de champ ouvertes. Afin de minimiser le coût énergétique lié à ces deux situations extrêmes, il se forme donc naturellement des domaines grands de quelques dizaines à plusieurs milliers de cellules unités avec la même orientation de la polarisation. À la différence d'un système ferromagnétique où la formation de domaines est l'unique solution pour minimiser l'énergie totale du système, un système ferroélectrique peut recourir à l'écrantage. Dans ce cas, les charges présentes à la surface du matériau sont neutralisées par des charges venant de l'environnement par exemple de l'humidité de l'air ambiant ou d'un matériau conducteur. Dans le cadre d'un écrantage efficace, il est tout à fait possible d'obtenir des tailles de domaines macroscopiques voire d'obtenir des couches minces ferroélectriques monodomaines.

La polarisation rémanente peut être utilisée pour des applications de stockage de données. Il existe en effet un type de mémoire appelé FeRAM où les chiffres binaires 0 et 1 sont représentés par les deux états possibles de la polarisation rémanente. L'avantage par rapport aux mémoires DRAM couramment utilisées en informatique est la non-volatilité des données comme les mémoires de type Flash RAM. Bien que ces dernières soient plus lentes, elles peuvent actuellement atteindre une densité de stockage plus élevée, ce qui fait que le marché les préfère. La société *Ramtron* commercialise des contrôleurs à base de FeRAM tirant partie de la rapidité et de la fiabilité de ce type de mémoire. Outre la densité de stockage qui reste à améliorer, un problème majeur des FeRAM est l'impossibilité de lire l'état stocké sans le modifier, ce qui fait qu'il faut réécrire chaque bit de données après l'avoir lu.

Une autre manière d'utiliser la polarisation rémanente sans avoir besoin de détruire l'état courant lors de la lecture est d'utiliser le matériau ferroélectrique comme oxyde de grille⁴ dans une architecture du type transistor à effet de champ. Dans ce cas-là, le caractère non volatile de la polarisation rémanente permet le stockage de données en absence d'un champ électrique en modifiant les propriétés électroniques d'un canal sous-jacent. Ceci a été démontré dans le cas d'hétérostructures épitaxiales [31], où le rôle du canal est joué par des supraconducteurs à haute température critique, du SrRuO_3 , ou d'autres oxydes. L'exigence clé est d'utiliser un canal suffisamment fin afin que l'effet de champ ferroélectrique induise un changement significatif de conductivité, c'est-à-dire que le nombre de porteurs de charge doit être suffisamment faible et la polarisation rémanente suffisamment élevée, ce qui implique l'utilisation de matériaux ferroélectrique comme le $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ ou le BiFeO_3 . Une voie intéressante et néanmoins peu explorée est d'utiliser un nanotube de carbone comme canal entre la source et le drain et ainsi de tirer parti du très faible diamètre de cet allotrope du carbone.

Une autre approche proposée pour le stockage de données est d'utiliser les techniques de sondes locales telles que le PFM décrit à la section 3.2 et donc d'utiliser directement les domaines ferroélectriques comme porteurs d'informations élémentaires. Afin d'augmenter les vitesses de lecture et d'écriture, il est possible de paralléliser le processus à la manière du « millipede » développé par IBM [32]. Dans ce cas-là, l'augmentation de la densité de stockage est directement liée à la maîtrise de la taille et de la stabilité des structures de

⁴ En anglais : *gate oxide*

domaines, d'où le besoin de comprendre leurs propriétés à l'échelle nanométrique et de maîtriser des champs électriques extrêmement locaux.

2.3. Dispositifs multifonctionnels avec nanotubes de carbone et ferroélectricité

L'utilisation combinée des nanotubes de carbone et de matériaux ferroélectriques permet de profiter des avantages des deux mondes. Les deux approches possibles sont d'utiliser les nanotubes pour influencer un élément ferroélectrique ou l'inverse. Dans le premier cas, un nanotube est utilisé comme une source locale de champ électrique pour contrôler la polarisation du ferroélectrique. La finesse des nanotubes permet d'envisager la création de domaines ferroélectriques extrêmement petits et donc d'imaginer de grandes capacités de stockage de données, ainsi que l'étude de la ferroélectricité à des échelles précédemment peu accessibles. Dans le second cas, on utilise le champ électrique généré par la polarisation de l'élément ferroélectrique pour influencer le nombre de porteurs de charge d'un nanotube de carbone et ainsi modifier sa conductivité. À terme, cela devrait permettre de créer des transistors à effet de champ ferroélectrique utilisant un nanotube comme canal semi-conducteur entre les deux électrodes.

Paruch *et al.* [7] ont commencé à investiguer ces effets en utilisant l'approche consistant à faire croître les nanotubes de carbone directement sur une couche mince ferroélectrique par dépôt chimique en phase vapeur. Différents matériaux, parmi lesquels le PbTiO_3 , le $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ et le BaTiO_3 ont été testés avec plus ou moins de succès. En effet, la croissance des nanotubes requiert une haute température (700 à 1040 °C) et une atmosphère fortement réductrice. Ces conditions détériorent malheureusement les propriétés ferroélectriques de la plupart des matériaux précités, qui sont des oxydes. Seul le BaTiO_3 semble avoir gardé une qualité suffisante pour mener à bien des expériences. La figure 13 montre qu'il est effectivement possible d'utiliser le champ électrique généré par un nanotube de carbone sous tension pour modifier la polarisation d'une couche mince ferroélectrique située en dessous. Il n'a par contre pas été possible de prouver que les nanotubes de carbone peuvent inverser la polarisation du ferroélectrique plusieurs fois et ainsi revenir à l'état initial.

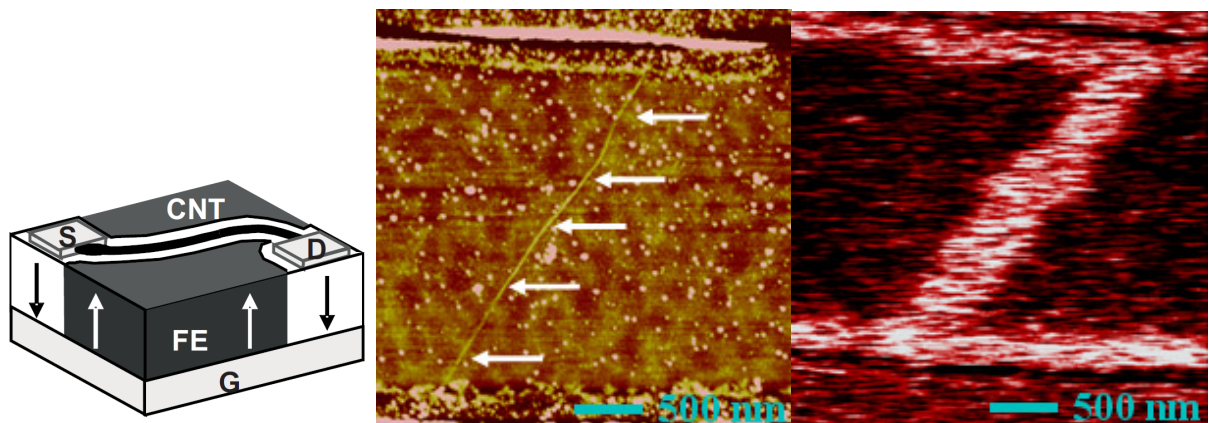


Figure 13 : À gauche, gauche, un schéma du dispositif. Au centre, une topographie de la zone montrant le nanotube de carbone (flèches blanches) en contact avec les deux électrodes (visibles aux extrémités). À droite, une image PFM de la même zone après qu'une tension de -10 V a été appliquée pendant 20 minutes entre l'électrode inférieure et le dispositif [7].

Pour comprendre le résultat de la mesure de transport effectuée sur le dispositif évoqué ci-dessus, il faut d'abord reprendre quelques points de théorie. Dans un transistor à effet de champ conventionnel, l'oxyde de grille est un diélectrique qui se polarise linéairement avec le champ électrique externe, comme illustré par la figure 11A. Le champ électrique étant dans cette géométrie proportionnel à la tension et en considérant un semi-conducteur dopé positivement (type p), on obtient alors les cycles de la figure 14 lorsque la tension de grille⁵ V_G oscille.

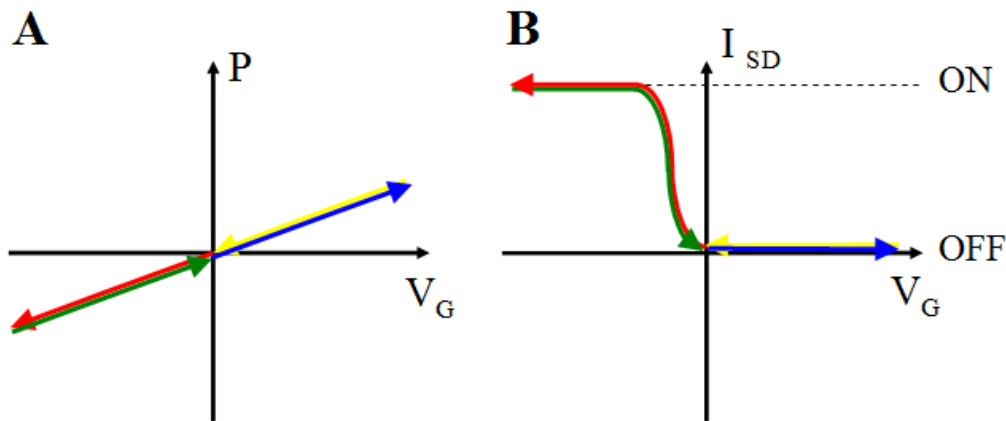


Figure 14 : Caractéristiques d'un transistor à effet de champ conventionnel, avec un oxyde de grille diélectrique et un semi-conducteur de type p . **A :** Polarisation linéaire du diélectrique en fonction de la tension de grille. **B :** Courant source-drain en fonction de la tension de grille à une tension V_{SD} fixée. Le semi-conducteur étant dopé positivement, le courant source-drain ne circule que lorsque la tension est négative. À noter que la figure représente une situation idéalisée. En réalité, il y a toujours un phénomène plus ou moins important d'injection de charge qui transforme cette courbe en une hystérèse dans le sens antihoraire.

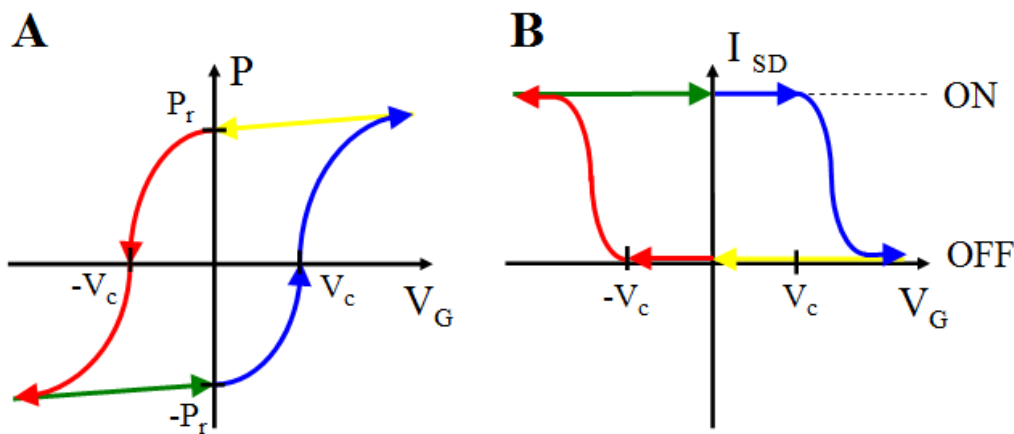


Figure 15 : Caractéristiques d'un transistor à effet de champ ferroélectrique, avec un oxyde de grille ferroélectrique et un semi-conducteur de type p . **A :** Cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction de la tension de grille. **B :** Courant source-drain en fonction de la tension de grille à une tension V_{SD} fixée. Les quatre étapes du cycle d'oscillation de la tension de grille sont représentées par des flèches de même couleur sur les deux parties de la figure. On voit ainsi par comparaison avec la figure 14B que les changements d'états du transistor (ON \rightarrow

⁵ En anglais : *gate voltage*

OFF et OFF \rightarrow ON) sont retardés si l'oxyde de grille est ferroélectrique, ce qui conduit à un cycle dans le sens horaire.

Examinons maintenant le cas du transistor à effet de champ ferroélectrique. Dans ce cas, la courbe de la polarisation en fonction de la tension de grille forme un cycle d'hystérésis (figure 15A). Comme la polarisation ne change de signe que lorsque la tension de grille dépasse la tension coercitive V_c , le changement d'état du transistor est retardé tant lors de l'augmentation que lors de la diminution de la tension de grille, ce qui conduit au cycle horaire du courant source-drain en fonction de la tension de grille (figure 15B).

Comme un nanotube de carbone semi-conducteur est de type p (les porteurs de charge sont des trous [21]), on peut assimiler le dispositif décrit par Paruch *et al.* à un transistor à effet de champ ferroélectrique où le nanotube joue le rôle de canal entre la source et le drain. On s'attendrait donc à un cycle horaire comme sur la figure 15B lors d'une mesure de transport où la tension de grille oscille. Or la figure 16 montre certes une courbe d'hystérésis, mais celle-ci n'est pas due à un effet de champ ferroélectrique, car le sens est antihoraire. Il se pourrait que cet effet soit dû à une injection de charge dans des états de surface [7].

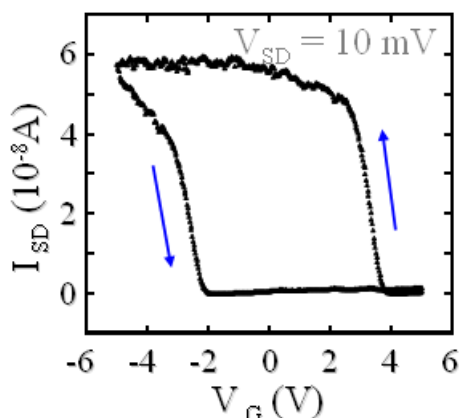


Figure 16 : Hystérèse dans le sens antihoraire observée lors de la variation de la tension sur l'électrode inférieure. La signature d'un effet de champ ferroélectrique serait une courbe d'hystérèse dans le sens inverse [7].

Une cause possible de ce résultat inattendu est la détérioration de la couche mince ferroélectrique de $BaTiO_3$ par les $700^\circ C$ nécessaires à la croissance des nanotubes de carbone. La ferroélectricité n'a certes pas été complètement perdue, comme le prouve la figure 13, mais les mesures de rugosité de la surface ne laissent aucun doute quant à la dégradation de celle-ci. La question est donc de savoir si cette détérioration est l'obstacle principal à la réalisation d'un dispositif utilisant l'effet de champ ferroélectrique, ou si même avec une couche mince ferroélectrique intacte, des effets d'injection de charge empêcheraient l'observation du phénomène désiré. Une procédure susceptible de répondre à cette question est d'utiliser des nanotubes de carbone intacts sur une surface ferroélectrique également intacte. Pour une première démonstration de faisabilité, on peut envisager la dispersion de nanotubes monofeuillets disponibles dans le commerce sur une couche mince ferroélectrique en parfait état, afin d'éliminer toute influence de la phase de croissance des nanotubes. Si le test est concluant, on peut imaginer un transfert plus précis et plus propre des nanotubes avec la méthode décrite par Huang *et al.* [8].

On notera ici que les mesures (voir figure 17), que Sakurai *et al.* [6] ont effectuées sur des nanotubes de carbone déposés sur du $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ polycristallin, suggèrent la présence d'un effet de champ ferroélectrique durant la variation de la tension de grille. Des raisons techniques semblent avoir empêché la mesure du cycle complet de l'oscillation de la tension de grille sans interruption. Il en résulte une courbe en deux parties indiquant un sens horaire. Compte tenu de la discussion qui précède sur l'importance du sens de ce cycle, il paraît indispensable de confirmer ce résultat par une mesure sans interruption du courant source-drain en fonction d'une modulation complète de la tension de grille.

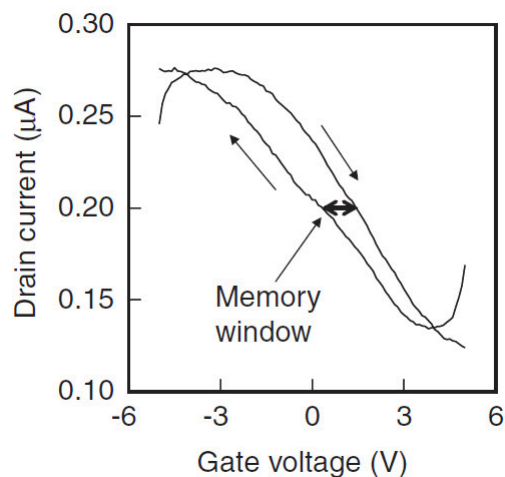


Figure 17 : Courant à travers un nanotube de carbone déposé sur du $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ polycristallin en fonction de la tension de grille. La courbe en deux parties semble avoir un sens horaire, ce qui confirmerait l'effet de champ ferroélectrique [6].

L'article de Paruch *et al.* [7] présente également une simulation (*COMSOL MULTIPHYSICS*) du champ électrique émis par un nanotube de carbone de 2 nm de diamètre en contact avec une couche mince de 200 nm de BaTiO_3 , avec une tension de 10 V entre le nanotube et l'électrode inférieure. Conformément au modèle d'un fil chargé infiniment long, le champ semble décroître inversement proportionnellement à la distance avec des valeurs de l'ordre de 10^7 [V/m] à proximité du nanotube.

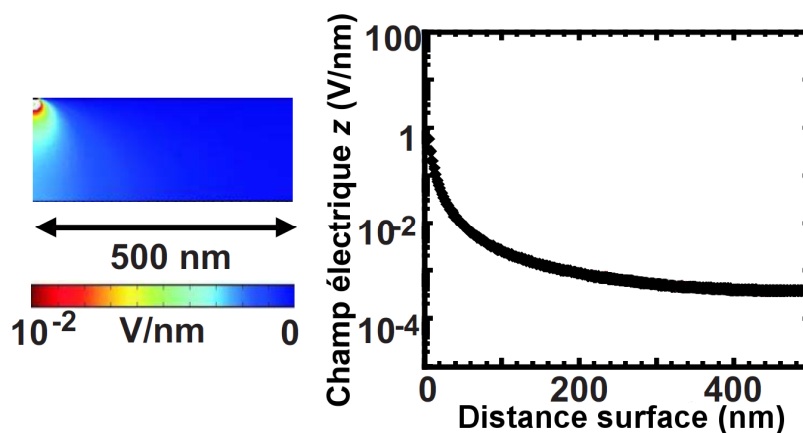


Figure 18 : Champ électrique selon la composante E_z généré par le nanotube de carbone mis sous tension [7].

Chapitre 3

Techniques de mesure

3.1. Microscope à force atomique

Le microscope à force atomique⁶ est un microscope à sonde locale, dont l'utilité principale est de visualiser à l'échelle nanométrique la topographie d'un échantillon. Le principe de base repose sur les interactions entre la pointe d'un microlevier⁷ et la surface à examiner. À une certaine distance, la force de van der Waals attire la pointe, alors qu'à très petite distance, la répulsion électronique la repousse. Lorsque la topographie force la pointe à bouger, le microlevier très flexible se courbe, ce qui dévie le rayon laser qui est pointé dessus. Les photodiodes permettent de mesurer cette déflexion et de la convertir en distance linéaire. Des éléments piézoélectriques permettent de déplacer la pointe et ainsi de balayer toute la surface de la zone à mesurer.

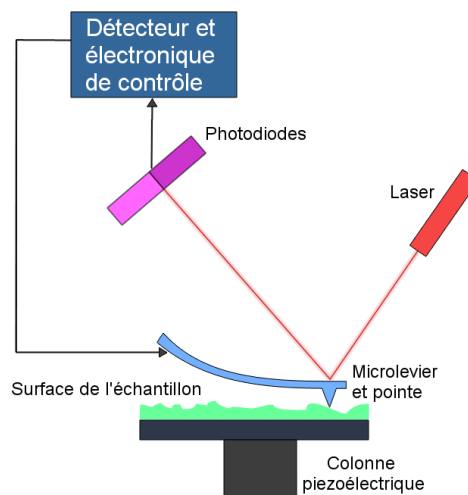


Figure 19 : Schéma de fonctionnement d'un microscope à force atomique avec le rayon laser qui est réfléchi par le dos du microlevier et arrive sur les photodiodes. La colonne piézoélectrique permet de faire bouger la pointe de manière à toujours rester proche de la distance d'équilibre [33].

⁶ En anglais : AFM pour *atomic force microscope*

⁷ En anglais : *cantilever*

Le microscope à force atomique utilisé pour ce travail (un *Veeco Dimension V*) permet de mesurer la topographie avec deux modes différents. Le premier mode dit « contact » utilise fortement la répulsion électronique et est donc destructif pour des objets fragiles comme les nanotubes de carbone. La pointe est en contact avec la surface de l'échantillon et balaie celui-ci avec une certaine force nécessaire à maintenir ce contact. Le second mode dit « tapping » n'utilise qu'un contact intermittent entre la pointe et l'échantillon. Dans ce mode, un élément piézoélectrique fait vibrer le microlevier à une fréquence proche de la résonance. Lorsque la pointe est approchée de l'échantillon, elle subit la répulsion électronique et voit donc son amplitude de vibration diminuer, ce qui permet de déterminer la distance par rapport à la surface et donc de créer l'image.

3.2. PFM

La technique dite PFM⁸ est une adaptation du mode « contact » de l'AFM décrit ci-dessus et permet de faire une image de l'état de polarisation d'un échantillon ferroélectrique. Le principe utilisé est que tout matériau ferroélectrique est également piézoélectrique. En appliquant une tension entre la pointe de l'AFM (qui doit donc être conductrice) et l'électrode inférieure de l'échantillon (voir la figure 40 de la section 4.8), on crée un champ électrique qui aura comme conséquence de contracter ou de dilater la couche mince ferroélectrique. La pointe de l'AFM étant en contact à ce moment, la contraction ou la dilatation aura donc une incidence sur la déflexion du rayon laser sur les photodiodes, ce qui permet la mesure. Étant donné que c'est la variation de la déflexion qui est la grandeur d'intérêt, la technique utilisée consiste à appliquer une tension alternative pour permettre de mesurer un grand nombre de fois la variation de la déflexion pour chaque point de l'image. La petite valeur (50 pm/V) du coefficient piézoélectrique force l'utilisation d'un amplificateur à détection synchrone⁹ pour extraire la réponse du système à la fréquence exacte d'excitation.

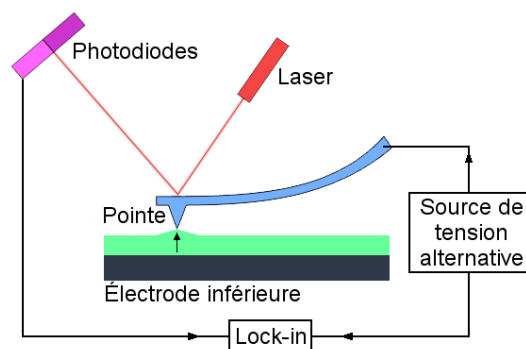


Figure 20 : Schéma de fonctionnement d'une mesure PFM, où une tension alternative est appliquée entre la pointe et l'électrode inférieure [34].

Si la polarisation des dipôles électriques est parallèle au champ électrique créé entre la pointe et l'électrode inférieure, la déformation piézoélectrique va être en phase avec le signal alternatif appliqué. Dans le cas opposé, la déformation va être en opposition de phase. La phase de la mesure PFM permet donc de déterminer le signe de la polarisation.

⁸ De l'anglais *Piezoresponse Force Microscopy*

⁹ En anglais : *lock-in amplifier*

3.3. EFM

Contrairement à la technique PFM, qui est sensible à la polarisation ferroélectrique, la technique EFM¹⁰ est sensible aux charges électriques présentes à la surface de l'échantillon. Pour cela, on utilise également une pointe avec un revêtement conducteur et le mode spécial « interleave » pour s'affranchir des effets de la topographie. Dans ce mode, la pointe balaie en mode « tapping » chaque ligne de l'image deux fois, dont la première sert à enregistrer la topographie. Pour le second passage, la pointe est séparée de l'échantillon d'une distance de l'ordre de la dizaine de nanomètres et parcourt le même trajet à une distance constante de la surface (ligne rouge sur la figure 21) grâce à la topographie enregistrée lors du premier passage.

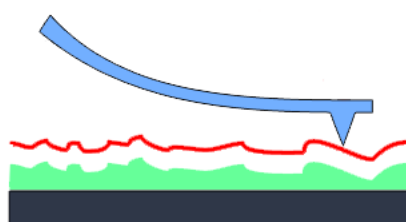


Figure 21 : Illustration du mode « interleave », où la pointe parcourt d'abord la surface puis la ligne indiquée en rouge, à une distance constante de la surface [34].

Lors du second passage, seules les forces électrostatiques ont une influence qui se manifeste par une variation de la fréquence de résonance du microlevier. Habituellement, cette variation est très faible et une façon de la mettre en évidence est d'utiliser la variation de la phase entre l'oscillation du microlevier et celle de l'élément piézoélectrique exciteur. L'avantage de cette méthode est d'être non destructive, car elle est basée sur une mesure en mode « tapping ».

3.4. Microscope à balayage électronique

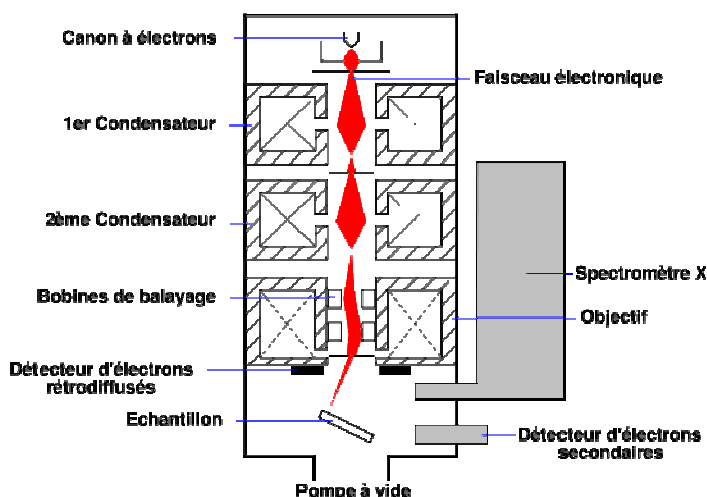


Figure 22 : Schéma d'un microscope électronique à balayage [35].

¹⁰ De l'anglais *Electric Force Microscopy*

Le microscope à balayage électronique (MEB) contient un canon à électrons disposé au sommet de ce qu'on appelle la colonne électronique. Ce canon est généralement constitué d'un filament de tungstène chauffé suffisamment pour que des électrons s'en échappent. Un champ électrique d'une tension de l'ordre de 20 kV accélère ensuite les électrons vers le bas de la colonne électronique. Sur leur chemin, les électrons passent à travers plusieurs condensateurs qui jouent le rôle de lentilles électroniques, ce qui permet de focaliser le faisceau d'électrons. Juste avant d'atteindre l'échantillon, le faisceau passe entre deux paires de bobines disposées perpendiculairement qui permettent de guider magnétiquement le faisceau et ainsi de balayer la surface de l'échantillon (d'où le nom de microscope électronique à balayage). Pour éviter toute interaction parasite, toute la colonne doit naturellement être sous vide d'air.

Lorsque le faisceau d'électrons percute l'échantillon, plusieurs phénomènes physiques ont lieu, ce qui permet plusieurs mesures différentes. Tout d'abord, les électrons très énergétiques du faisceau peuvent transmettre de l'énergie à des électrons des couches supérieures de matière de l'échantillon. Ces électrons qu'on appelle électrons secondaires peuvent alors être éjectés de leurs atomes respectifs et être détectés. Les électrons recueillis par le détecteur sont émis à une profondeur allant de 10 à 100 nm. La quantité d'électrons secondaires détectés dépend donc fortement des variations de la surface de l'échantillon. L'image résultant de la mesure de ces électrons secondaires est donc une image topographique de la surface.

Il se peut aussi que les électrons du faisceau interagissent avec les noyaux atomiques de façon quasi élastique et qu'ils soient rétrodiffusés. Ce phénomène est d'autant plus fréquent que les noyaux rencontrés ont une charge élevée (grand numéro atomique) et se produit habituellement à une profondeur de l'ordre de 100 nm à 1 μm . L'image résultant de cette mesure n'a donc pas grand-chose à voir avec la topographie de la surface, mais beaucoup plus avec la répartition des éléments chimiques. Car plus le noyau est chargé, plus il va rétrodiffuser d'électrons et plus la zone concernée sur l'image va être claire. De part les dimensions typiques des nanotubes de carbone, ce mode n'est pas vraiment utile pour les distinguer, étant donné la profondeur de la zone de mesure.

Le MEB est une technique générale pour localiser des éléments à la surface d'un échantillon, par exemple pour déterminer la présence de nanotubes de carbone. L'observation détaillée de ceux-ci est plus difficile, car la surface de l'échantillon n'est pas conductrice. Les électrons du canon restent donc à la surface, ce qui provoque un phénomène de chargement qui dégrade assez rapidement la qualité de l'image obtenue, sans compter que l'exposition directe au faisceau peut également endommager les nanotubes. Dans le cadre de mon travail, je n'ai utilisé le MEB que pour l'optimisation de la technique de dispersion, en appliquant un fin revêtement d'or sur l'échantillon pour éviter une accumulation de charges.

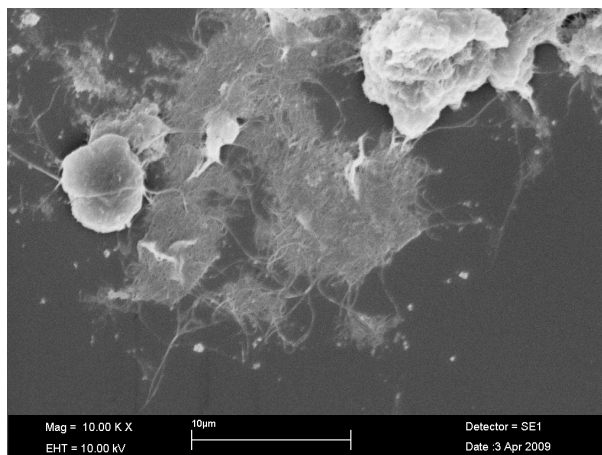


Figure 23 : Image au MEB avec grossissement 10'000x d'une zone avec des agglomérats ainsi que des nanotubes de carbone.

3.5. Diffraction aux rayons X

Dans le cadre de la caractérisation des nanotubes de carbone achetés auprès de sources commerciales, j'ai pu utiliser deux diffractomètres aux rayons X de type différents. Mais quelque soit le type de diffractomètre, le principe de base reste toujours la loi de Bragg, qui relie l'angle de diffraction, la distance interatomique et la longueur d'onde des rayons X :

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

Comme l'illustre la figure 24, cela signifie que la distance supplémentaire nécessaire au faisceau de rayons X pour être réfléchi par un atome d'une couche atomique plus basse est exactement un multiple de la longueur d'onde, ce qui permet une interférence constructive et donc un faisceau de rayons X diffracté significatif.

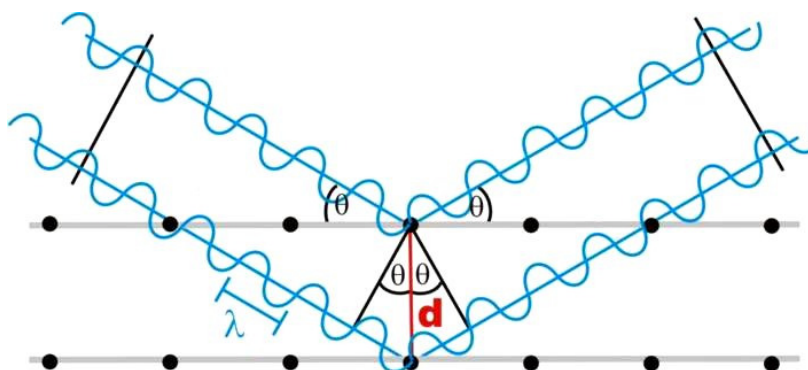


Figure 24 : Principe de la loi de Bragg [36].

Une application simple de ce principe est la géométrie dite de Bragg-Brentano qui est utilisée par bon nombre de diffractomètres à poudre. Comme illustré par la figure 25, l'installation comprend une source de rayons X, un porte-échantillon mobile et un détecteur de rayons X mobile. La rotation du porte-échantillon et du détecteur permet, d'une part, de garder le même angle pour le faisceau incident et le faisceau diffracté par rapport à la surface de l'échantillon et, d'autre part, de faire varier cet angle progressivement pour mesurer les différentes configurations. Malheureusement, la diffraction ne peut pas être mesurée pour les

petits angles, car dans ce cas le faisceau incident risque d'atteindre directement le détecteur et de saturer la mesure. Or c'est précisément entre 2 et 4° que se trouve un pic intéressant pour l'étude des nanotubes de carbone.

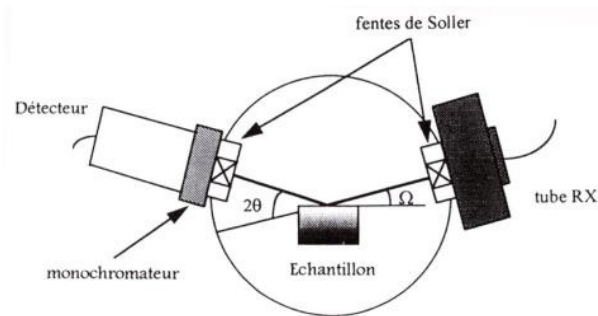


Figure 25 : Schéma de principe d'un diffractomètre de type Bragg-Brentano [37].

La géométrie de Debye-Scherrer illustrée à la figure 26 permet de mesurer la diffraction pour de plus petits angles. Cette fois-ci, la mesure ne se fait pas sur un point unique, mais sur tout un anneau entourant l'échantillon qui se trouve dans un tube au centre du dispositif. Le faisceau de rayons X incident est diffracté pour former un cône avec un angle défini par la loi de Bragg. L'intersection d'un cône avec le détecteur forme alors un cercle ou plutôt deux arcs de cercle, comme l'illustre la figure 26. L'analyse de ces arcs de cercle permet alors de déterminer l'intensité de la diffraction en fonction de l'angle et de reconstituer ainsi le diffractogramme.

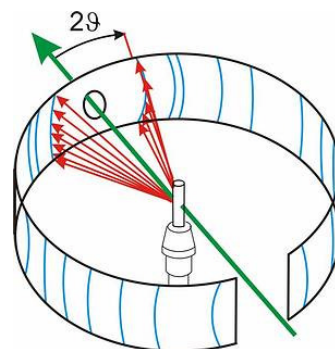


Figure 26 : Schéma de principe d'un diffractomètre de type Debye-Scherrer [38].

Chapitre 4

Dispositif expérimental

4.1. Explications générales

Comme dit dans l'introduction, le but général de ce travail est d'étudier les interactions qu'il y a entre des nanotubes de carbone et une couche mince ferroélectrique. Plus concrètement, deux objectifs ont été définis. Premièrement, il s'agit d'étudier la conductivité d'un nanotube de carbone en fonction de la polarisation de la couche mince ferroélectrique sur laquelle il repose. Deuxièmement, il s'agit d'étudier l'inversion de la polarisation de cette même couche mince ferroélectrique sous l'influence du champ électrique généré par un nanotube de carbone mis sous tension.

Le premier objectif impose plus de contraintes au dispositif expérimental, ce qui explique pourquoi la géométrie de l'expérience est basée sur celui-ci. Afin d'effectuer une mesure de conductivité, donc de transport électrique, il faut réussir à connecter l'objet à mesurer au monde extérieur. Pour réaliser ceci avec des nanotubes de carbone, j'ai utilisé la technique de la photolithographie décrite plus en détail à la section 4.3. Pour éviter la difficulté de positionner précisément un nanotube sur une paire d'électrode, j'ai choisi l'approche illustrée par la figure 27, consistant à créer un grand nombre d'électrodes et de déposer les nanotubes par un dépôt d'une suspension. La conductivité des nanotubes en contact électrique avec deux électrodes pourra alors être mesurée.

Le second objectif est moins contraignant, étant donné qu'il suffit qu'un nanotube de carbone soit en contact avec une seule électrode. En effet, si cette électrode est mise sous tension, la tension est également appliquée au nanotube en contact électrique avec celle-ci. Bien qu'il n'y ait pas de courant qui circule dans cette configuration, il y a création d'un champ électrique entre le nanotube et l'électrode inférieure. À condition que le champ électrique soit supérieur au champ coercitif limite, la polarisation de la couche mince ferroélectrique change.

Diverses circonstances ont fait que le premier objectif n'a pas pu être atteint. Mais comme ces mesures seront effectuées dans le cadre de la suite de mes études et que toute la géométrie du dispositif expérimentale a été conçue en vue de cet objectif, j'ai trouvé important d'en parler ici.

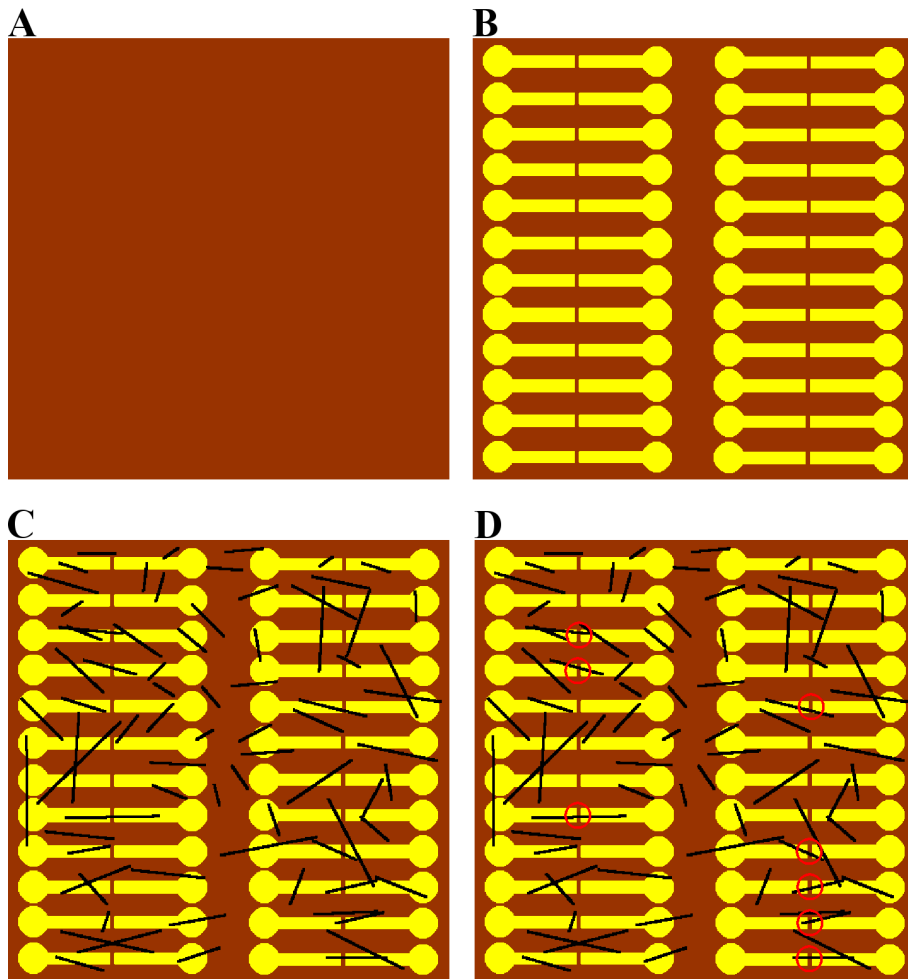


Figure 27 : Illustration de la méthode développée pour réaliser le dispositif expérimental servant à la mesure de conductivité de nanotubes de carbone. **A** : Découpage et nettoyage d'un substrat recouvert d'une couche mince ferroélectrique. **B** : Création d'un grand nombre de paires d'électrodes par photolithographie. **C** : Dépôt de nanotubes de carbone sur l'ensemble de la surface. **D** : Recherche des nanotubes de carbone qui sont en contact avec les deux électrodes d'une même paire (cercles rouges).

4.2. Croissance du film ferroélectrique

Les couches minces ferroélectriques utilisées dans ce travail sont réalisées par Florian Guy, étudiant à l'école d'ingénieur de Genève, sous la direction de Stefano Gariglio, avec la technique de pulvérisation radiofréquence à effet magnétron¹¹. Cette technique nécessitant une enceinte de déposition sous vide (figure 28) utilise le principe de dépôt physique en phase vapeur¹² pour arracher les atomes de la cible par un plasma d'argon et d'oxygène qui est créé par une forte tension appliquée entre l'anode et la cathode du canon. Les éléments de la cible arrivent alors individuellement sur le substrat où ils se réarrangent selon une structure cristalline épitaxiale. Un corps de chauffe permet d'adapter la température du substrat et de la

¹¹ En anglais : *radio frequency magnetron sputtering*

¹² En anglais : PVD pour *physical vapor deposition*

couche mince cristalline en formation, afin d'optimiser la formation de la phase cristalline souhaitée, ainsi que la qualité de sa structure. Les autres paramètres influençant la qualité du résultat sont la pression et la proportion des gaz introduits, la puissance du canon, ainsi que le temps de déposition.

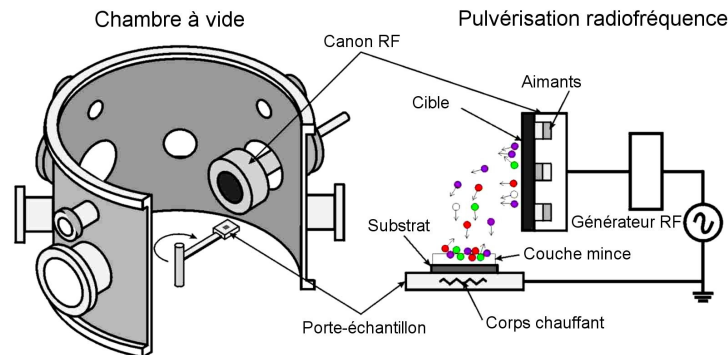


Figure 28 : Schéma d'une enceinte de déposition par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron. Le canon à droite permet de vaporiser les éléments de la cible et de les déposer sur le substrat visible au centre [39].

Les échantillons réalisés par Florian avec cette technique sont constitués d'un substrat de 5 par 5 mm de SrTiO_3 (abrégé STO) sur lequel est déposée une première couche de SrRuO_3 (abrégé SRO) conductrice, qui servira d'électrode inférieure, puis une seconde couche généralement plus épaisse de $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ (abrégé PZT), qui présente les propriétés ferroélectriques utilisées pour l'expérience.

4.3. Photolithographie

La photolithographie est un processus qui utilise la lumière pour transférer un motif géométrique d'un masque sur un échantillon. Il existe ce qu'on appelle la photolithographie positive et la photolithographie négative. Dans le premier cas, la zone d'intérêt est transparente dans le masque et dans le second cas, la zone d'intérêt est opaque et le reste du masque est transparent. Je vais détailler le principe général de ces deux méthodes ci-dessous et laisser les détails techniques pour la section suivante.

Les différentes étapes du processus de photolithographie positive sont détaillées sur la figure 29. À partir d'un échantillon préalablement nettoyé, il faut appliquer une couche de photorésine spécifique au type de photolithographie prévu, donc ici une résine pour photolithographie positive (étape 2). L'étape suivante (3) consiste à préparer la résine à l'exposition en la durcissant par chauffage. Puis on aligne le masque avec son motif sur l'échantillon à l'aide de l'aligneur de masque¹³ (4) et on expose la partie non occultée par le masque à une forte lumière UV (5). L'étape 6 montre l'échantillon après avoir enlevé le masque, avec sa zone centrale qui a été exposée à la lumière UV. Ce traitement a pour effet de modifier les propriétés chimiques de la résine exposée. On continue le processus en plongeant l'échantillon dans un liquide développeur qui a la propriété de dissoudre la résine exposée et

¹³ En anglais : *mask aligner*

pas celle qui n'a pas été exposée. On se retrouve donc avec un échantillon recouvert de photorésine partout sauf dans la zone d'intérêt (7).

Les étapes suivantes permettent de créer des électrodes métalliques sur l'échantillon. Après le développement, il faut recouvrir tout l'échantillon d'une ou de plusieurs couches de métal (8). La dernière opération (appelée « lift-off ») consiste à tremper l'échantillon recouvert de métal dans un solvant capable de dissoudre la résine durcie. La couche métallique située au-dessus de la résine est alors également retirée de l'échantillon et il ne reste une couche métallique que dans la zone d'intérêt définie par le masque.

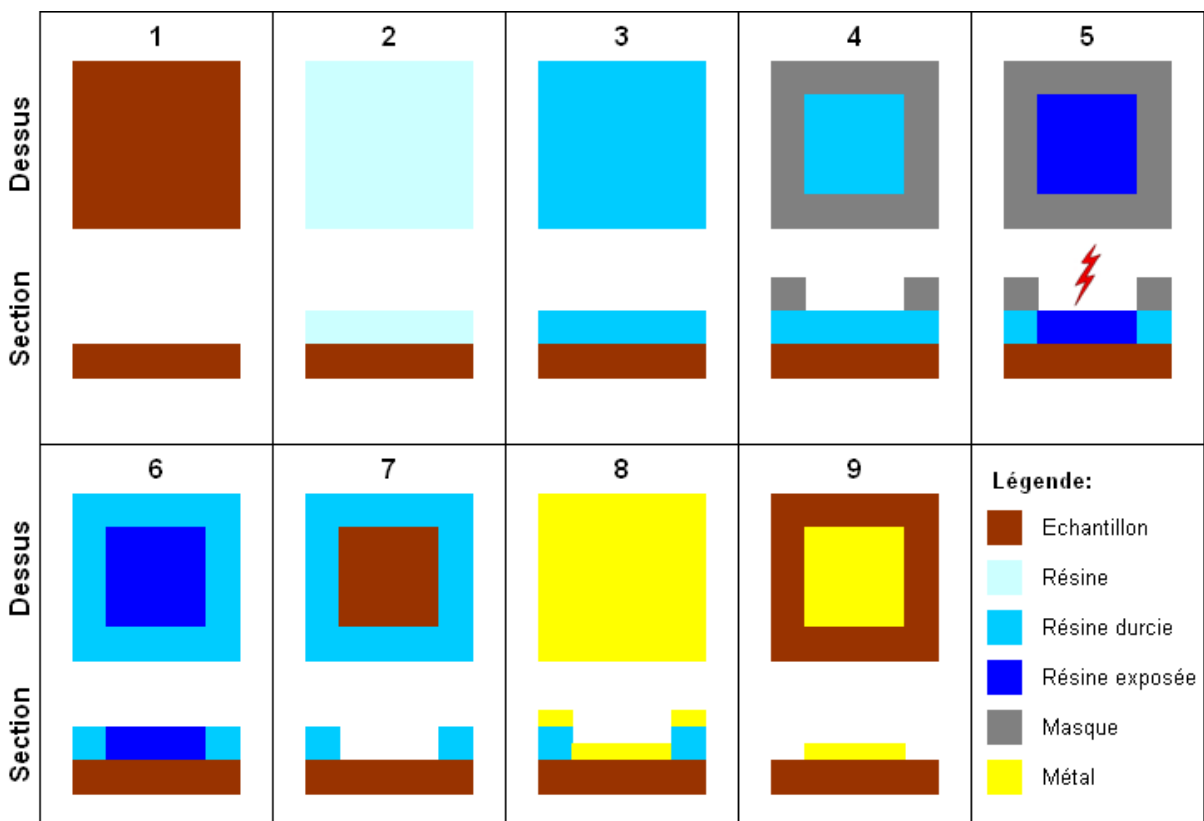


Figure 29 : Les différentes étapes de la création d'électrodes métalliques par photolithographie positive.

Le processus de photolithographie négative détaillé sur la figure 30 est similaire, les différences se concentrant sur les étapes 4 à 7. À noter que la photorésine est également différente. Aux étapes 4 et 5, on voit que le masque recouvre la zone d'intérêt contrairement au processus de photolithographie positive et que c'est le reste qui est exposé. À l'étape 6, on se retrouve logiquement avec un échantillon où les zones de résine exposées et non-exposées sont inversées par rapport au processus précédent. L'autre différence essentielle entre la photolithographie positive et négative est l'action du développeur. Dans le second cas, le développeur ne dissout pas la partie exposée mais la partie non exposée. D'un point de vue topographique, on retrouve ainsi la même structure après développement (7) avec les deux processus, ce qui permet d'exécuter la dernière étape de déposition de métal et de lift-off de la même manière.

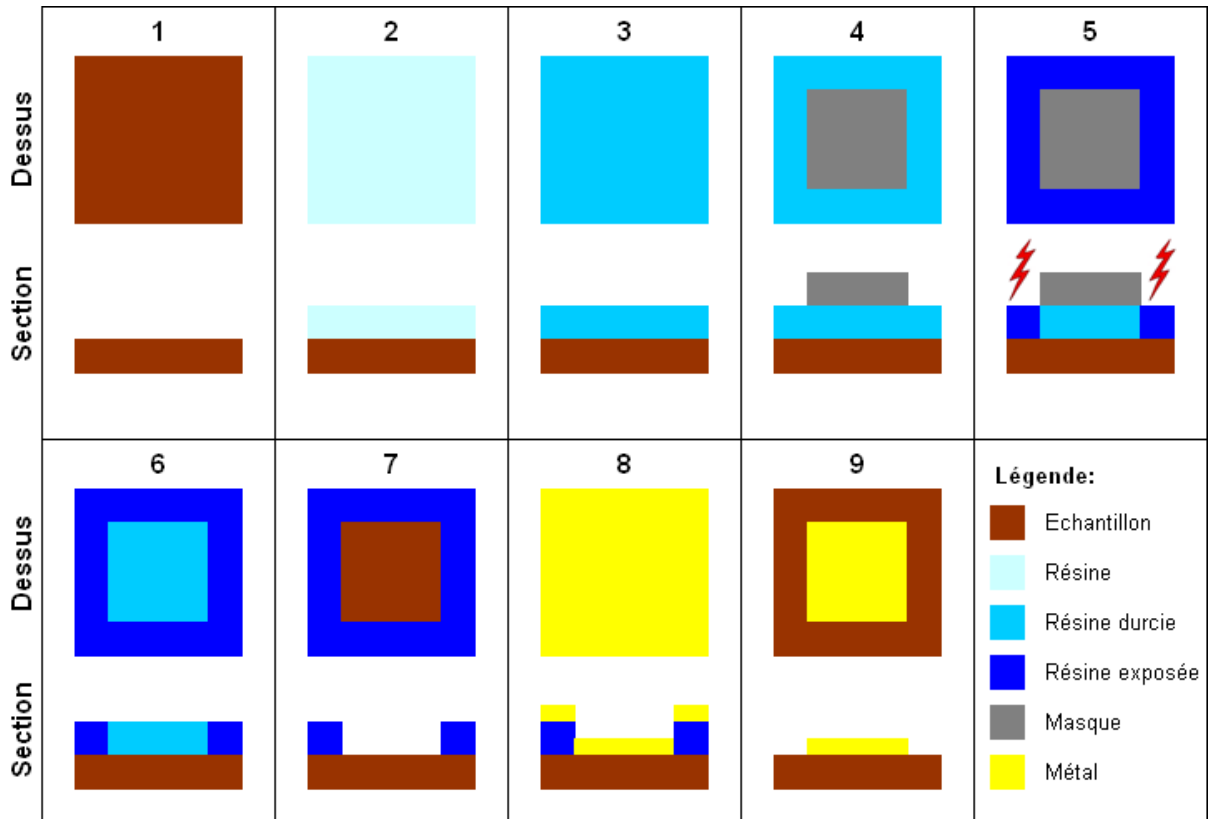


Figure 30 : Les différentes étapes de la création d'électrodes métalliques par photolithographie négative.

4.4. Création du photomasque

Afin de réaliser les électrodes nécessaires aux mesures, j'ai dû créer mon propre photomasque. La conception de celui-ci a été réalisée avec le logiciel *CleWin* et la réalisation confiée à la société *Selba SA* de Versoix.

La forme générale d'une paire d'électrodes dont j'ai besoin pour réaliser la mesure de transport est illustrée par la figure 31. Au centre se trouve l'écart¹⁴ entre les deux électrodes sur lequel doit venir se poser un nanotube de carbone. Aux extrémités se trouvent des disques suffisamment grands pour qu'on puisse y faire le contact avec une aiguille métallique, contact qui permettra de relier le dispositif au monde extérieur et donc aux appareils de mesure. Les deux disques sont séparés du centre du dispositif pour permettre le contact des aiguilles sur les disques tout en effectuant une mesure AFM au centre.

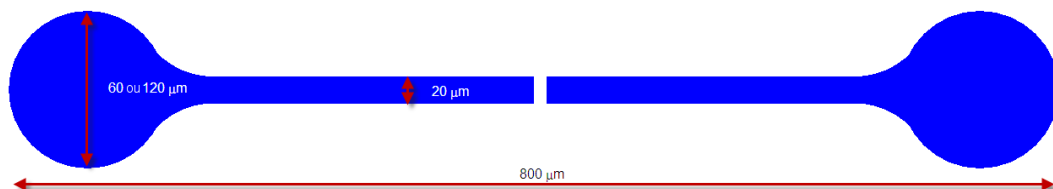


Figure 31 : Schéma d'une paire d'électrodes conçue pour permettre des mesures de transports de nanotubes.

¹⁴ En anglais : *gap*

Comme ce n'est qu'après le processus d'optimisation de l'annexe A que j'ai su exactement quel serait le masque idéal, j'ai dû prévoir un certain nombre d'options. La première variable était l'utilisation de la photolithographie positive ou négative. Afin de pouvoir tester les deux approches, je devais prévoir des motifs en positif et en négatif sur le masque. La deuxième variable était la taille des disques aux extrémités. Pour être sûr de pouvoir faire le contact avec les aiguilles, il faut des disques le plus grand possible et pour minimiser les problèmes de fuite de courant à travers le PZT, il faut des disques le plus petit possible. Le compromis a été d'en faire deux versions : 60 μm et 120 μm de diamètre. La troisième variable est l'écart en micromètres entre les deux électrodes. Plus il est petit, plus il y a de chances qu'un nanotube de carbone puisse faire la connexion, mais plus la photolithographie devient délicate. Au final, j'ai décidé de faire des écarts de 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5, 7 et 10 μm .

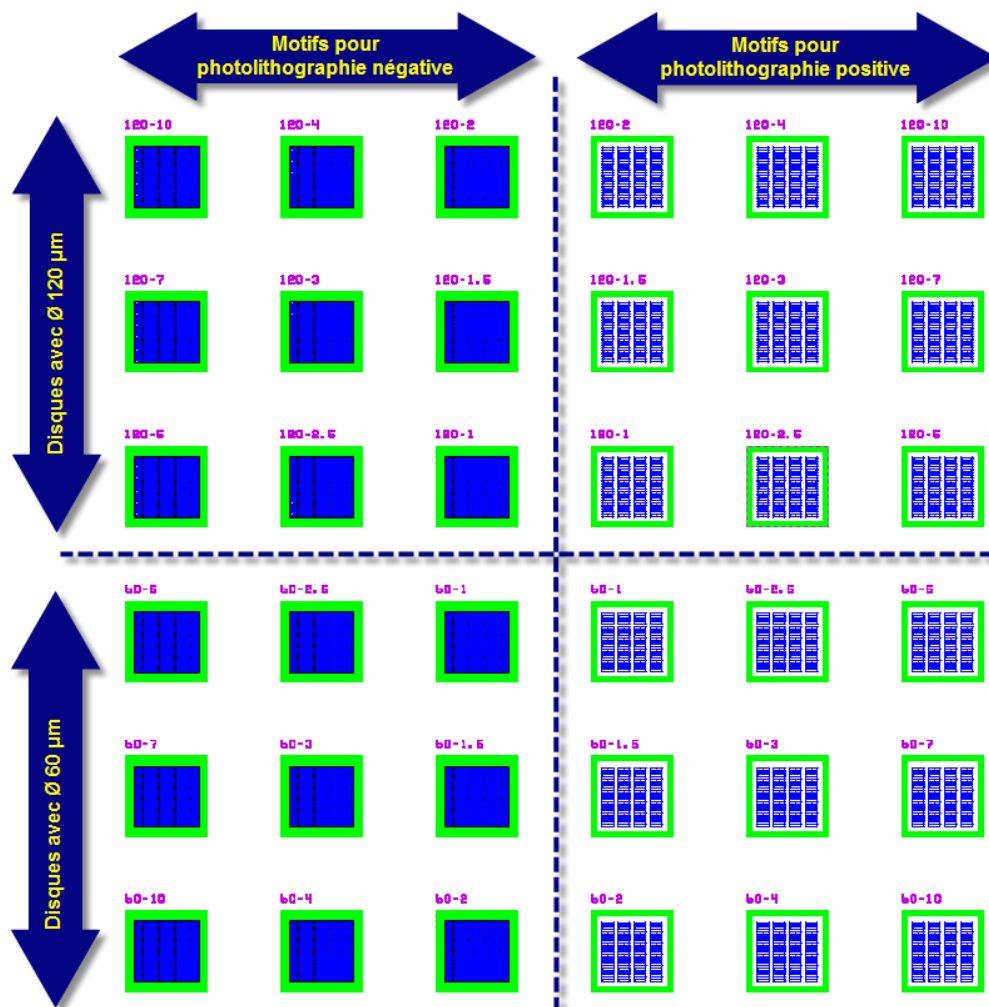


Figure 32 : Schéma complet du photomasque. Avec les différentes variantes retenues, il y a au final 36 motifs de 5 par 5 mm avec chacun 4 colonnes de 27 paires d'électrodes, soit au total 108 paires d'électrodes. Les motifs pour photolithographie négative se trouvent sur le côté gauche, tandis que les motifs pour photolithographie positive se trouvent sur le côté droit. Les motifs avec des disques de contact ayant 120 μm de diamètre se trouvent dans la moitié supérieure, tandis que les motifs avec des disques de contact n'ayant que 60 μm de diamètre se trouvent dans la moitié inférieure.

4.5. Création des électrodes

4.5.1. Photolithographie

Du fait de la taille relativement petite des nanotubes utilisés (2 à 3 μm comme on le verra dans la section 4.7), l'écart entre les électrodes doit être de l'ordre du μm , ce qui pousse la technique de la photolithographie optique à ses limites. En effet, les problèmes de diffraction qui surviennent lorsque de la lumière traverse un orifice ayant un diamètre du même ordre de grandeur que sa longueur d'onde font qu'il est absolument nécessaire d'avoir un temps d'exposition et un temps de développement optimal, ce qui implique un certain travail d'optimisation. Le processus final ainsi déterminé utilise la photolithographie positive avec de la résine *Shipley Microposit S1813* appliquée par enduction centrifuge¹⁵ à 4000 tours par minutes pendant 60 secondes. La résine est ensuite chauffée à 115°C pendant 90 secondes pour qu'elle durcisse, exposée pendant 10 secondes à la lumière UV (longueur d'onde entre 350 et 450 nm avec une intensité nominale de 14.4 mW/cm²) et finalement développée pendant 23 secondes dans le développeur pour résine *S1813* (modèle « 351 ») dilué à 1:4. Le motif utilisé est celui avec des disques de connexion de 60 μm de diamètre avec un écart entre les électrodes de 1.5 μm . Le protocole détaillé ainsi que les détails d'optimisations sont présentés dans l'annexe A.

4.5.2. Nettoyage au plasma cleaner

Dans un monde idéal, les parois de la résine après la photolithographie seraient parfaitement verticales comme sur la figure 29. Malheureusement, dans le monde réel, le motif après développement ressemble plus à la figure 33A ci-dessous. C'est-à-dire que les bords de la résine sont arrondis et qu'il peut rester des traces de résine là où il ne devrait pas y en avoir.

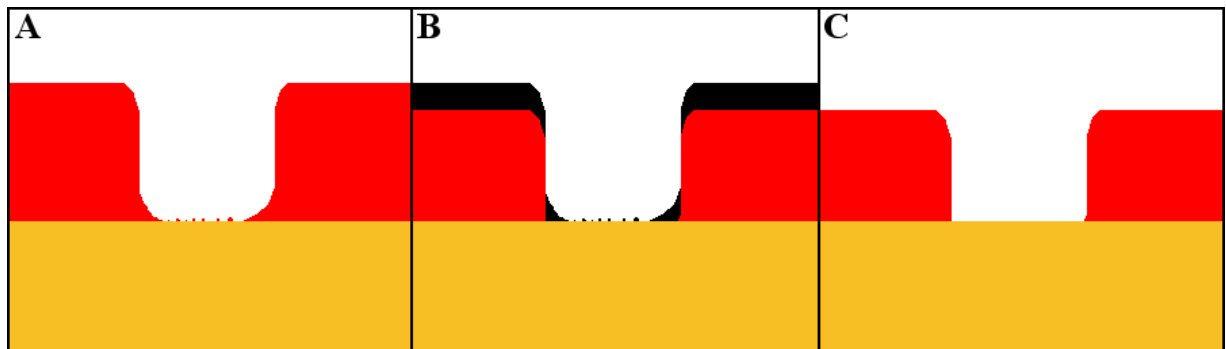


Figure 33 : Schéma de principe de l'utilisation du plasma cleaner. Le rouge représente la photorésine, le jaune le substrat et le noir la partie superficielle de la photorésine attaquée par le plasma cleaner. Une fois la partie représentée en noire détruite par le plasma, le motif est mieux défini comme représenté sur l'image de droite.

La solution à ce problème est d'utiliser un plasma cleaner qui est un appareil qui permet de nettoyer une surface par génération d'un plasma. Dans mon cas, j'utilise le modèle *PDC-002* de *Harrick Plasma*, qui crée un plasma par ionisation de l'oxygène. Les électrons très énergétiques et les ions parviennent alors à attaquer les liaisons organiques (carbone-hydrogène) présentes dans la résine et la plupart des contaminants de surface. Cette méthode

¹⁵ En anglais : *spin coating*

peut se résumer par l'ablation d'une certaine épaisseur de tous les composés organiques présents sur l'échantillon. Les paramètres d'utilisation du plasma cleaner ont été les suivants : après trois purges de la chambre avec l'oxygène pur, laisser descendre la pression au minimum de ce que permet la pompe (environ 100 mTorr), puis allumer le générateur haute fréquence à la puissance maximale pendant 20 minutes. D'après la calibration que j'ai effectuée, de tels paramètres engendrent une ablation de la résine de 6 nm par minute. Le processus complet enlève donc une couche d'environ 120 nm, ce qui devrait représenter la totalité de la résine présente au centre du motif.

Un autre avantage du traitement au plasma cleaner est de modifier chimiquement les propriétés de la surface de l'échantillon. L'effet le plus bénéfique pour mon travail est de rendre la surface plus adhésive lors de l'évaporation de la couche métallique, ce qui minimise le risque de décollement des électrodes au mauvais endroit.

4.5.3. Dépôt par évaporation des électrodes

Le dépôt du métal pour les électrodes se fait à l'aide d'un évaporateur *Plassys MEB 550 S*. Cet appareil permet de déposer une fine couche métallique sur un échantillon en vaporisant une cible de ce métal avec un faisceau d'électrons. Évidemment, un tel procédé nécessite d'opérer dans un vide assez poussé (de l'ordre de 10^{-8} mbar). Un capteur permet de connaître et de contrôler le taux de déposition avec une résolution de l'ordre de l'Angstrom par minute, d'où une grande précision sur l'épaisseur de métal déposée. Un autre avantage de l'appareil est de permettre le dépôt de plusieurs métaux à la suite, sans avoir besoin d'ouvrir l'appareil et donc de casser le vide.

Dans le cadre de mon travail, j'ai utilisé l'évaporateur pour déposer une couche de 5 nm de titane suivie de 50 nm d'or sur les échantillons de PZT. Le titane est pensé comme une couche d'adhésion qui a parfaitement joué son rôle, comme on le verra plus loin. L'or est choisi pour sa très faible résistivité, ce qui en fait un bon métal pour créer des contacts et également pour son travail de sortie¹⁶ compatible avec les nanotubes de carbone. Dans le cas contraire, il se formerait une barrière de Schottky importante à l'interface entre l'électrode et le nanotube de carbone, qui pourrait être la résistance dominante de tout le dispositif.

¹⁶ En anglais : *work function*



Figure 34 : Photographie de l'évaporateur *Plassys MEB 550 S*. La chambre de dépôt se trouve à droite, les pompes sont en partie visibles au centre et l'électronique de contrôle et d'alimentation est située dans le rack visible à gauche.

4.5.4. Lift-off

Le lift-off est le processus qui consiste à décoller la couche de métal située au-dessus de la photorésine et correspond à l'étape 9 de la figure 29. Pour cela, l'échantillon est immergé dans du « *Remover 1165* » chauffé à 60°C pendant 30 minutes, puis rincé à la pissette d'acétone. Pour éliminer les dépôts d'or qui se seraient éventuellement formés ainsi que les « oreilles » qui se sont formées le long des bords du motif (voir la section A.4.5 pour plus de détails), l'échantillon est immergé dans de l'acétone et plongé dans un bain ultrason durant 1 minute. Pour terminer, l'échantillon est à nouveau rincé à la pissette d'acétone, puis au pistolet à eau et finalement séché à l'azote.

4.5.5. Caractérisation des électrodes obtenues

En appliquant la procédure décrite des sections précédentes, j'ai pu obtenir des électrodes qui respectaient toutes les caractéristiques prévues. L'écart entre les électrodes fait en moyenne 1.5 μm et les marqueurs de position ayant une largeur de 2 μm sont parfaitement visibles comme le montre l'image prise au microscope optique de la figure 35.

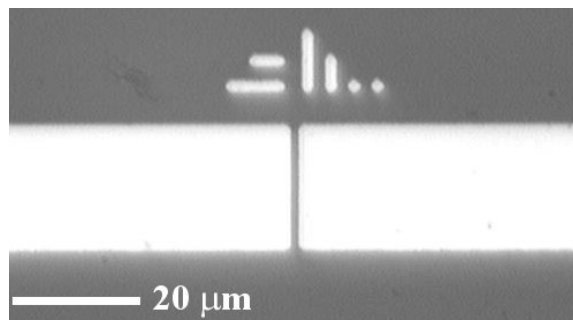


Figure 35 : Image au microscope optique avec un grossissement de 1000x de l'écart entre deux électrodes.

Pour avoir une meilleure résolution, j'ai observé l'écart entre les électrodes à l'AFM. La figure 36 ci-dessous montre, d'une part, que les bords des électrodes sont parfaitement définis et, d'autre part, que le processus de photolithographie a créé une bordure haute de quelques dizaines de nanomètres à chaque extrémité des électrodes. Bien que l'origine est restée inconnue, la suite du travail montrera que sa présence ne pose pas de problème.

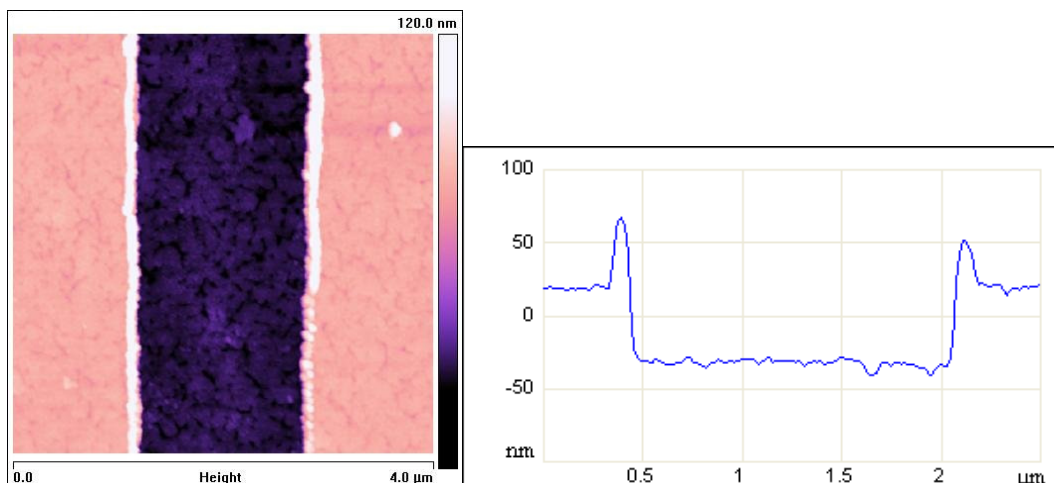


Figure 36 : Mesure AFM de la qualité de l'écart entre les électrodes.

Les motifs créés par photolithographie (électrodes et marqueurs) sont particulièrement résistants. D'une part, ils résistent bien au traitement dans le bain ultrason pendant en tout cas cinq minutes et, d'autre part, ils ne sont pas facilement rayés par l'application des aiguilles servant à effectuer la connexion aux instruments. Sur la figure 37 ci-dessous, on voit par exemple une électrode ayant servie sept fois et qui est à peine endommagée.

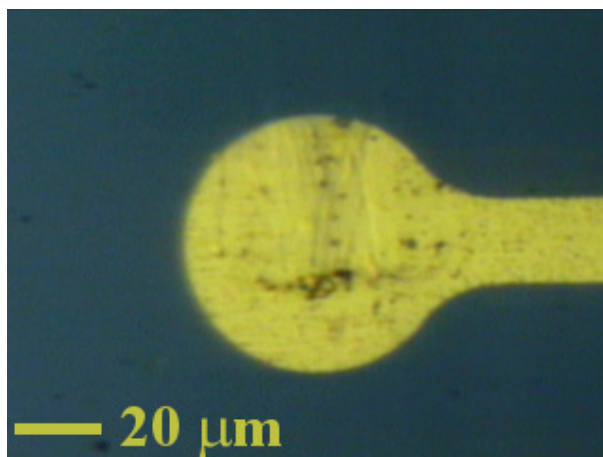


Figure 37 : Image au microscope optique d'une électrode ayant été contactée sept fois avec l'aiguille de la station sous pointes. Des rayures sont certes visibles, mais le fonctionnement n'est nullement altéré.

4.6. Suspension des nanotubes

Dans le vocabulaire chimique, une suspension est un mélange dans lequel un produit généralement solide finement divisé est combiné avec un autre produit généralement liquide de telle manière que la sédimentation ne soit pas immédiate. Dans notre cas, il s'agit de

suspendre des nanotubes de carbone dans un solvant avec dans l'idéal aucune séparation même à long terme. Après plusieurs essais décrits dans l'annexe B, j'ai adopté la méthode décrite dans l'article de Islam *et al.* [40], qui utilise de l'eau comme solvant et du dodécylbenzènesulfonate de sodium (NaDDBS) comme surfactant pour augmenter la stabilité de la suspension.

Concrètement, j'ai d'abord préparé une solution d'eau déionisée et de NaDDBS avec un rapport massique de 1:1000 pour ce dernier (1 mg de NaDDBS par ml d'eau). Cette solution est ensuite agitée à l'aide d'un agitateur magnétique durant plusieurs heures jusqu'à la dissolution complète du surfactant. J'ai ensuite ajouté les nanotubes de carbone du fabricant *SES Research* avec une concentration de 0.1 mg par ml d'eau (et donc un rapport CNT : NaDDBS de 1:10). La suspension ainsi créée est mise au bain ultrason (30 W, 45 kHz) durant 24 heures dans un récipient fermé. À la fin du processus, la suspension est noire, homogène et totalement opaque.

À la date d'écriture de ce mémoire, aucune suspension réalisée en suivant cette procédure n'a décanté. Pour la suspension réalisée avec les concentrations évoquées ci-dessus et utilisée pour la suite du travail, cela fait plus de deux mois depuis la dernière agitation dans le bain ultrason et pour une suspension d'essai réalisée avec une concentration de nanotube de carbone cinq fois plus faible, cela fait même plus de quatre mois.

4.7. Dispersion des nanotubes

La dispersion est l'étape qui consiste à répartir les nanotubes de carbone à la surface de l'échantillon. Il s'agit donc de passer de l'étape de la suspension homogène dans un liquide à un dépôt le plus homogène possible sur la surface plane de l'échantillon. Après plusieurs essais décrits dans l'annexe C, la méthode par enduction centrifuge s'est révélée être la plus efficace pour obtenir un maximum de nanotubes de carbone individuels à la surface de l'échantillon.

La phase de préparation consiste à agiter la suspension de nanotubes de carbone dans le bain ultrason durant au moins une heure et de traiter l'échantillon au plasma cleaner durant 15 minutes pour rendre sa surface hydrophile (voir section C.4). Le dépôt proprement dit s'effectue ensuite à l'aide d'une pipette de précision avec laquelle une goutte de 20 μ l de suspension est déposée sur l'échantillon. Après un temps d'attente de 3 minutes qui doit permettre aux nanotubes de se déposer sur la surface de l'échantillon et d'y adhérer par des forces de van der Waals, le spinner est enclenché. Après une période initiale de rotation lente, la vitesse de rotation augmente à 4000 tours par minute pour éjecter la totalité du liquide. Cette procédure est ensuite répétée trois fois pour augmenter le nombre de nanotubes de carbone déposés à la surface de l'échantillon. L'annexe C décrit la programmation du spinner ainsi que les essais qui ont permis de valider ce protocole et la figure 38 ci-dessous illustre un résultat typique de cette méthode sur un échantillon de silicium poli ayant permis de tester la méthode.

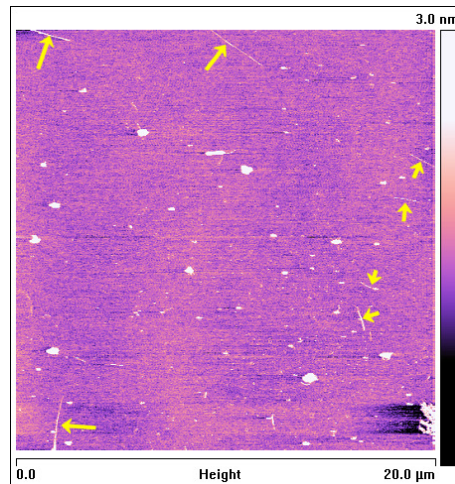


Figure 38 : Résultat typique d'une dispersion de nanotubes sur un échantillon de silicium poli, obtenu à l'aide d'une mesure AFM en mode tapping. Les grandes flèches montrent des nanotubes longs de plus de 2 μm et les petites flèches des nanotubes plus courts. Les gros points blancs sont probablement du carbone amorphe.

4.8. Application des tensions

Pour appliquer la tension entre l'électrode d'or choisie et l'électrode inférieure (couche de SRO), j'ai utilisé une station sous pointes cryogénique¹⁷ *Lake Shore CPX* qu'on voit sur la figure 39. Bien que ces possibilités n'aient pas encore été utilisées, l'instrument permet de travailler dans un vide de 10^{-7} mbar à une température de 4 K. Dans le cadre de ce travail, le principal intérêt de l'appareil est qu'il permet de positionner avec précision des pointes conductrices sur l'échantillon et ainsi de connecter celui-ci au générateur de tension.

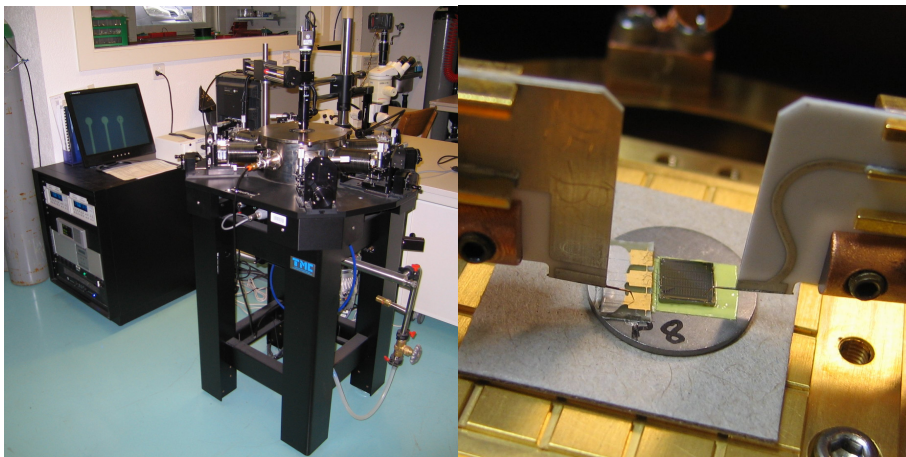


Figure 39 : À gauche, la station sous pointes cryogénique *Lake Shore CPX* utilisée pour positionner avec précision les aiguilles de contact. L'écran de contrôle visible à gauche affiche l'image du microscope avec l'extrémité de trois électrodes. À droite, on voit les deux aiguilles en contact avec le dispositif expérimental.

Afin de pouvoir appliquer une tension entre une électrode créée par photolithographie et l'électrode inférieure constituée d'une couche conductrice de SRO, un pontage vers un contact d'or situé à côté de l'échantillon est effectué comme le montre la figure 40 ci-dessous. Dans le

¹⁷ En anglais : *cryogenic probe station*

cadre des mesures PFM décrites dans le chapitre 5, l'appareil de mesure utilise le porte-échantillon comme un des contacts électriques. C'est la raison pour laquelle une pâte d'argent conductrice relie électriquement le porte-échantillon au contact d'or lui-même relié à la couche de SRO.

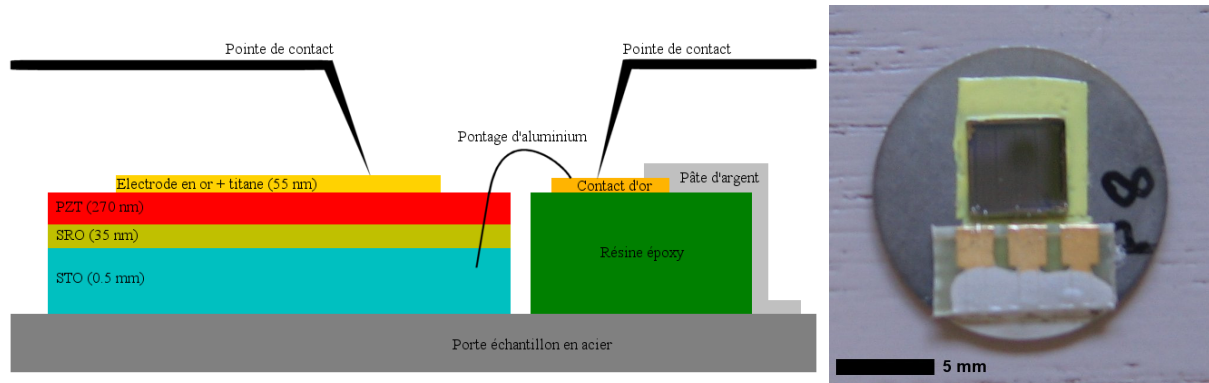


Figure 40 : Le schéma à gauche illustre le dispositif expérimental vu en coupe. La résine époxy et le contact d'or proviennent d'une portion de circuit imprimé. La connexion entre le contact d'or et la couche conductrice de SRO est faite avec un pontage. La soudure de celui-ci par ultrason perce les fines couches de PZT et SRO, ce qui assure la connexion électrique entre la couche conductrice de SRO et le contact d'or. À droite, une vue de dessus du dispositif.

Chapitre 5

Mesures, résultats et discussions

5.1. Caractéristiques des échantillons

5.1.1. L'échantillon P5

L'échantillon que j'ai appelé P5 est basé sur un substrat de 5 par 5 mm de STO sur lequel a été déposé une couche d'environ 35 nm de SRO conductrice, qui servira d'électrode inférieure, puis une couche d'environ 270 nm de PZT. La couche est volontairement plutôt épaisse afin de diminuer le risque de courant de fuite. Le paramètre de maille c selon l'axe (001) du PZT est de 4.148 Å. La rugosité de la surface (rms¹⁸) varie entre 1,1 et 1,3 nm suivant la position de la mesure sur l'échantillon. L'écart vertical maximal est d'environ 9 nm. La figure 41 illustre la topographie de cet échantillon.

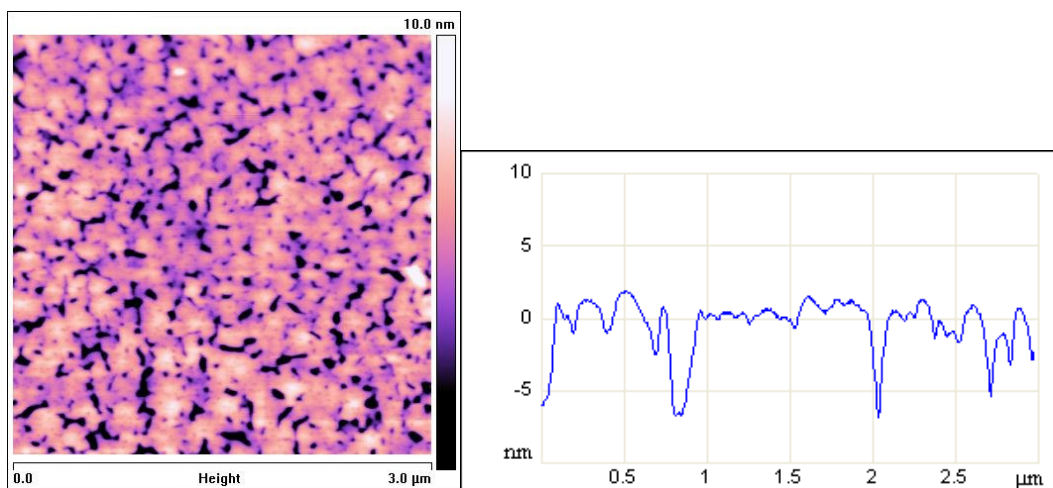


Figure 41 : Topographie de l'échantillon P5 et mesure transversale pour illustrer l'amplitude des variations.

Lorsque la couche de PZT est déposée, la polarisation ferroélectrique est naturellement orientée vers le haut. J'ai déterminé par essais successifs qu'il faut appliquer une tension d'au moins +4.8 V entre la pointe de l'AFM et l'électrode inférieure pour tourner la polarisation vers le bas. Une fois que toute une zone a sa polarisation orientée vers le bas, j'ai pu

¹⁸ De l'anglais *Root Mean Square value*

déterminer qu'il faut une tension d'au moins -5.5 V pour retourner l'orientation de la polarisation vers le haut.

La figure 42 illustre la capacité du PZT à être polarisé et le type d'image obtenu par l'imagerie PFM. Les zones A et C ont été balayées avec une tension de +10 V entre la pointe du microscope et l'électrode de fond, tandis que la zone B a été balayée avec une tension de -10 V. Bien que le débordement du domaine ferroélectrique hors de la zone balayée par la pointe soit fort pratique pour la discussion ci-dessous, cela ne constitue absolument pas un cas habituel et est plutôt le signe d'une qualité de PZT non optimale.

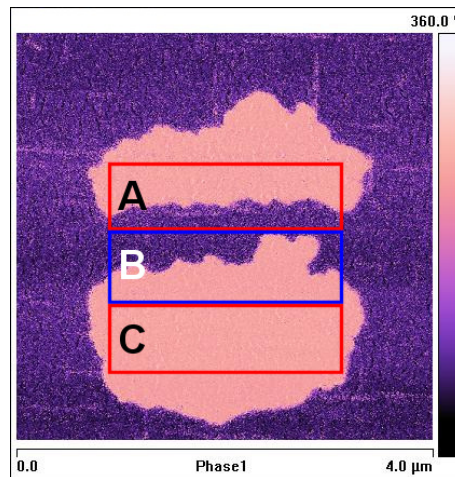


Figure 42 : La zone A a été parcourue par la pointe de l'AFM sur laquelle une tension de +10 V a été appliquée. Ce processus a engendré un domaine polarisé vers le bas qui a débordé du rectangle A. Par la suite, la zone B a été parcourue par la pointe avec une tension de -10 V, ce qui a engendré un domaine polarisé vers le haut qui a également débordé du rectangle B (visible au bas du rectangle A). Finalement, le rectangle C a été parcouru par la pointe avec une tension de +10 V, ce qui a engendré un nouveau domaine polarisé vers le haut qui a lui aussi considérablement débordé du rectangle C. À noter que ce phénomène de débordement est d'autant plus important que la tension appliquée est grande. Avec la tension limite de juste +4.8 V, ce phénomène est beaucoup moins marqué.

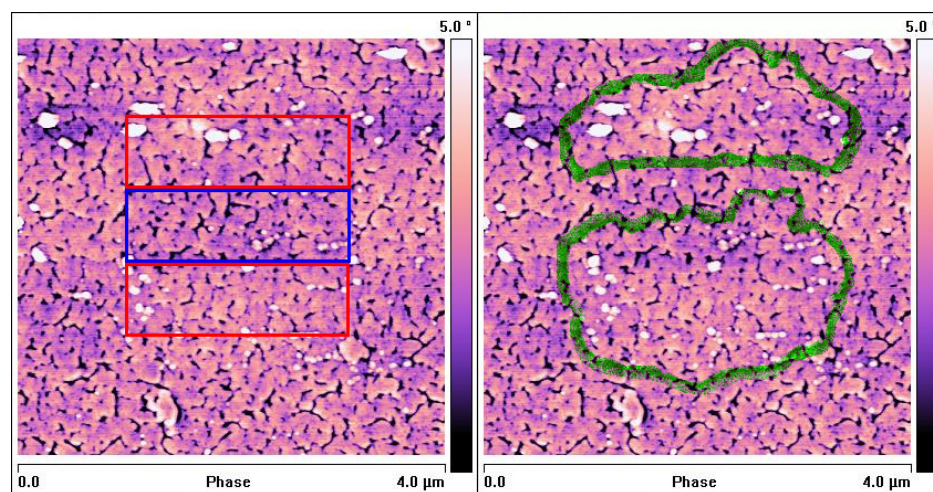


Figure 43 : Images EFM de la même zone que celle de la figure 42. À gauche, les rectangles rouges et bleus illustrent les zones parcourues par la pointe de l'AFM avec des tensions successivement positives, négatives puis positives. On reconnaît ces zones dans l'image EFM. À droite, la même image avec cette fois en vert les bords des domaines ferroélectriques tels que mesurés en PFM (figure 42).

J'ai essayé de mesurer la même zone avec la technique EFM sensible aux charges présentes à la surface. L'intérêt d'une telle approche est qu'elle est non destructive pour les éventuels nanotubes de carbone présents sur la surface, ce qui permettrait des mesures répétées du même nanotube de carbone. Sur l'image de gauche de la figure 43 mesurée en EFM, j'ai encadré en rouge les zones où la tension appliquée a été de +10 V et en bleu celle où la tension appliquée a été de -10 V. On distingue une corrélation entre l'image EFM et ces zones. Sur l'image de droite, j'ai inséré les bords des zones polarisées vers le bas en vert et l'on ne constate malheureusement aucune corrélation avec l'image EFM. Cette technique ne pourra donc pas être utilisée pour observer la taille de la zone où la polarisation a été inversée par un nanotube de carbone.

5.1.2. L'échantillon P8

L'échantillon que j'ai appelé P8 est également basé sur un substrat de 5 par 5 mm de STO sur lequel a été déposé une couche d'environ 35 nm de SRO, puis une couche d'environ 150 nm de PZT. Le paramètre de maille c selon l'axe (001) du PZT est de 4.137 Å. La rugosité de la surface varie entre 1,2 et 1,6 nm suivant la position de la mesure sur l'échantillon. L'écart vertical maximal est d'environ 12 nm.

La tension nécessaire à une polarisation complète vers le bas est de +4.9 V et celle nécessaire à une polarisation vers le haut de -5.0 V. Les mesures PFM et EFM donnent des résultats similaires à celles effectuées sur l'échantillon P5, la technique EFM ne pourra donc pas non plus être utilisée pour observer les zones polarisées par les nanotubes de carbone.

5.2. Inversion de la polarisation à l'aide des électrodes

Cette deuxième partie des résultats se concentre sur l'utilisation des électrodes en titane et or pour repolariser¹⁹ la couche ferroélectrique de PZT. Les résultats liés à l'utilisation des nanotubes de carbone sont présentés dans la troisième partie.

5.2.1. Tensions limites sur les électrodes

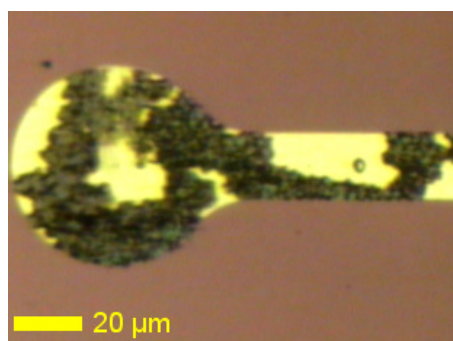


Figure 44 : Cette électrode semble brûlée et ce pas seulement au point de contact avec l'aiguille de la station sous pointes mais sur toute sa longueur. À noter que ce phénomène n'a pas une progression linéaire dans le

¹⁹ Comme le PZT est déjà naturellement polarisé, l'action du champ électrique des électrodes est en réalité une inversion de la polarisation et non pas une polarisation. Pour ne pas alourdir le texte tout en restant précis, je me permets d'utiliser dans ce contexte le verbe « repolariser » avec le sens « inverser la polarisation ».

temps : une bonne partie des dégâts apparaissent presque instantanément avec une progression très lente par la suite.

Pour l'ensemble des résultats présentés dans ce travail, la tension a été appliquée entre les électrodes d'or et la couche conductrice de SRO de l'échantillon. Plus précisément, c'est la couche de SRO qui a été mise à la masse et les tensions positives ou négatives ont été appliquées sur les électrodes à l'aide des aiguilles de la station sous pointes. Lors d'une application sous vide (pression de 10^{-5} mbar), aucun problème n'a été mis en évidence lors d'application des tensions maximales du générateur d'impulsions utilisé, c'est-à-dire +20 V et -20 V. À pression ambiante, j'ai remarqué qu'une tension trop grande détruisait les électrodes (voir figure 44). J'ai donc dû déterminer quelles étaient les tensions limites pour chaque échantillon car elles ne sont pas les mêmes. Pour l'échantillon P5, les tensions limites acceptables sont +10 V et -12 V et pour l'échantillon P8 elles sont de +7 V et -18 V. Étant donné que je n'ai testé que deux échantillons d'épaisseurs différentes, je n'ai pas pu mettre en évidence une relation entre l'épaisseur de la couche de PZT et les tensions limites qui pourraient également dépendre de la qualité du contact entre la couche d'or, celle de titane et le PZT.

5.2.2. Influence du temps d'application de la tension

En préparation pour la repolarisation de domaines ferroélectriques avec des nanotubes de carbone, j'ai d'abord étudié le comportement du PZT face à une tension appliquée sur les électrodes. Le premier aspect étudié est la taille de la zone dont la polarisation a été inversée en fonction du temps d'application de la tension sur l'électrode. Pour ce faire, j'ai utilisé l'échantillon P8 et appliqué une tension de +7 V sur 7 électrodes différentes. J'ai ensuite pris une image PFM du bord de l'électrode afin d'observer l'effet. La figure 45 montre le résultat de ces sept applications de tensions sur sept électrodes différentes. On constate tout d'abord que la zone polarisée vers le bas croît de manière très inhomogène. Sur la première image où la tension a été appliquée pendant 1 seconde, on voit des zones repolarisées à plus de 400 nm de l'électrode et d'autres en contact avec l'électrode où la polarisation n'a pas changé. Même si c'est bien au bord de l'électrode où la tension a été appliquée le plus longtemps qu'on trouve la plus large zone repolarisée, il est difficile d'établir une relation claire entre le temps d'application de la tension et la taille de la zone écrite, comme on le voit dans le tableau 2. Les défauts locaux semblent jouer un grand rôle, ce qui pourrait rendre ce dispositif intéressant dans le cadre de l'étude de la dynamique des parois de domaines sous l'angle des systèmes élastiques désordonnés [41].

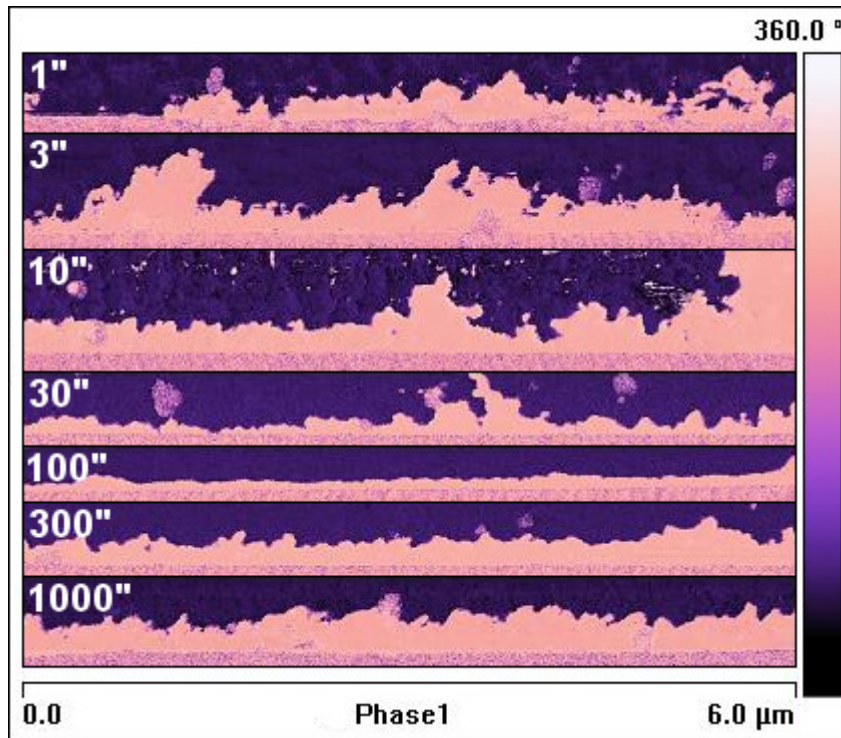


Figure 45 : Mesures PFM du bord des électrodes après l'application d'une tension de +7 V durant des temps allant de 1 à 1000 secondes.

Temps d'application de la tension [s]	Largeur moyenne de la zone repolarisée [nm]
1	160
3	250
10	230
30	110
100	85
300	200
1000	280

Tableau 2 : Largeur moyenne des zones où la polarisation a été inversée en fonction du temps d'application de la tension. Chaque mesure a été faite sur une électrode différente.

Une autre approche pour mettre en évidence la croissance de la zone repolarisée est d'appliquer successivement une tension durant différents laps de temps mais sur la même électrode et de mesurer la même zone pour mesurer l'évolution. Pour faire ceci, j'ai appliqué à nouveau +7 V durant 300 secondes puis 1000 secondes sur l'électrode ayant déjà été mise sous tension pendant 100 secondes. En effet, c'est le long de cette électrode que la zone repolarisée est la plus régulière. J'obtiens le tableau suivant :

Temps d'application de la tension [s]	Largeur moyenne de la zone repolarisée [nm]
100	85
400 (100+300)	95
1400 (100+300+1000)	105

Tableau 3 : Largeur moyenne des zones où la polarisation a été inversée en fonction du temps d'application de la tension. Les mesures sont effectuées successivement sur la même zone.

La figure 46 ci-dessous combine les images après 100 et après 1400 secondes d'application de tension, la différence entre les deux images étant mise en évidence en rouge. On remarque que la zone rouge est de largeur homogène ce qui pourrait indiquer que l'inhomogénéité de la largeur du domaine est due à la qualité du contact entre l'électrode supérieure et le PZT.

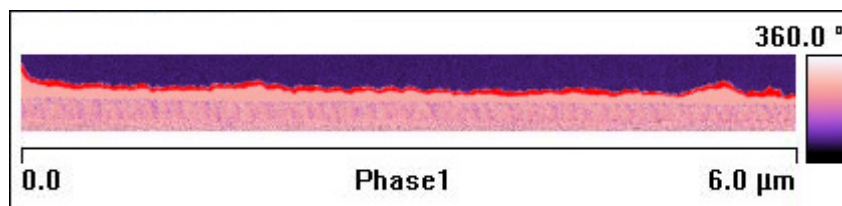


Figure 46 : Superposition des images PFM après 100 secondes et après 1400 secondes. La croissance supplémentaire du domaine polarisé vers le bas est mise en évidence en rouge.

Mise à part cette section réalisée à l'aide de l'échantillon P8, tous les autres résultats qui vont suivre ont été réalisés sur l'échantillon P5.

5.2.3. Influence de la pression et de la tension appliquée

J'ai effectué quelques essais au cours desquels j'ai testé la croissance des domaines sous vide ou avec une tension plus élevée (+20 V). Compte tenu de l'irrégularité observée dans la section précédente, aucune différence significative par rapport aux conditions habituelles (pression ambiante, +10 V de tension) n'a pu être mise en évidence.

5.2.4. Inversion répétée de la polarisation

Les mesures de la section 5.2.2 démontrent la possibilité d'inverser la polarisation de la couche mince de PZT à l'aide d'une tension appliquée entre l'électrode supérieure en or et titane et l'électrode inférieure en SRO. Pour cela, la tension appliquée sur l'électrode supérieure était positive et l'électrode inférieure était mise à la masse. En appliquant une tension négative sur l'électrode supérieure, il a pu être montré que la polarisation pouvait à nouveau être inversée, comme on pouvait s'y attendre pour une couche mince ferroélectrique. À noter toutefois que le temps nécessaire à cette seconde inversion est nettement plus élevé, étant donné qu'il a fallu appliquer une tension négative pendant 150 minutes pour changer la polarisation d'un domaine créé par l'application d'une tension positive durant seulement une minute.

5.3. Inversion de la polarisation à l'aide des nanotubes de carbone

5.3.1. Positions des nanotubes de carbone par rapport aux électrodes

Pour aborder ce problème, il faut se rappeler que les électrodes ont à peu près 55 nm de hauteur alors que le diamètre d'un nanotube de carbone est de l'ordre de 1 nm. Il est donc

légitime de se demander comment ils vont être positionnés sur la surface par rapport aux électrodes, étant donné qu'ils ont été déposés à l'aide d'un liquide. Après les premières mesures AFM, j'ai pu constater avec grand plaisir que la plupart des nanotubes de carbone étaient positionnés comme sur la figure ci-dessous, c'est-à-dire en contact latéral avec l'électrode. Il n'y a pas de contact avec le dessus de l'électrode, mais comme on le verra plus loin, il y a un contact électrique avec le côté de l'électrode en or. Du fait de la différence de hauteur entre le sommet de l'électrode et la base de l'échantillon, le signal de topographie est soit saturé, soit réglé de telle façon que la plupart des détails seraient invisibles. C'est pourquoi les figures ci-dessous montrent le signal de l'amplitude de la mesure « tapping » qu'on peut assimiler à la dérivée du signal de topographie.

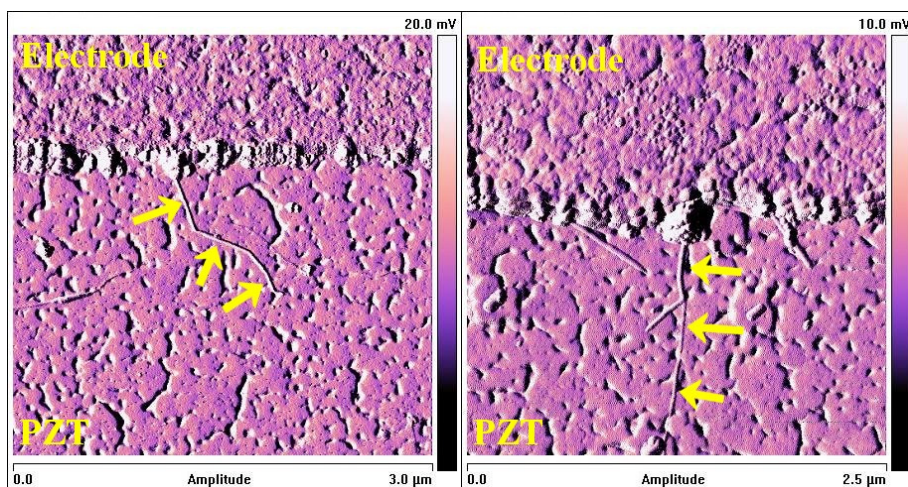


Figure 47 : Deux exemples de nanotubes (flèches jaunes) en contact latéral avec une électrode.

Parfois, il n'y a pas qu'un seul mais tout un amas de nanotubes accolé à la paroi de l'électrode et, dans d'autres cas, j'ai eu la bonne surprise de trouver un tube positionné dans l'écart touchant les deux électrodes, comme sur l'image à droite de la figure 48.

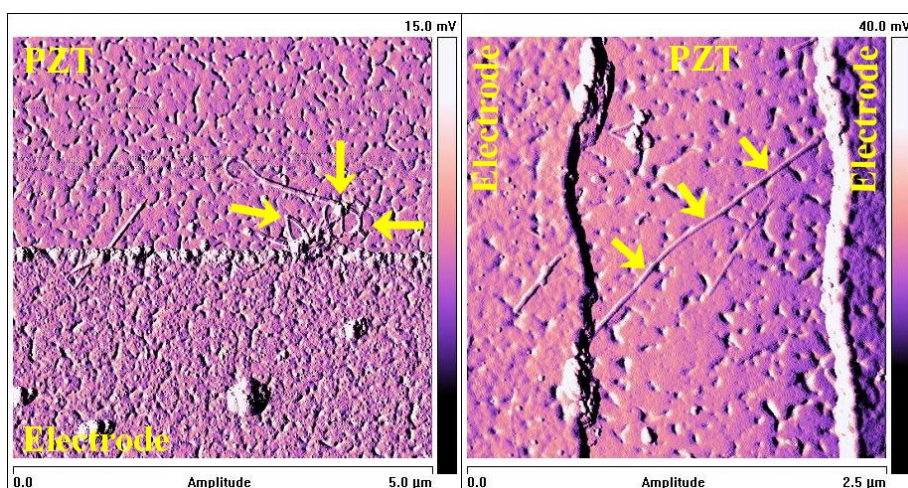


Figure 48 : Deux autres exemples de nanotubes (flèches jaunes) en contact avec une ou même deux électrodes.

Bien que ce soit plus rare, il arrive qu'un nanotube de carbone repose à la fois sur une électrode et sur la couche mince de PZT comme on peut le voir à la figure 49. Compte tenu du

fait que je n'ai examiné en détail que quatre paires d'électrodes et qu'il y en a 108 par échantillon, il y a donc de bonnes chances qu'on puisse trouver un tube dont les deux extrémités reposent sur deux électrodes différentes.

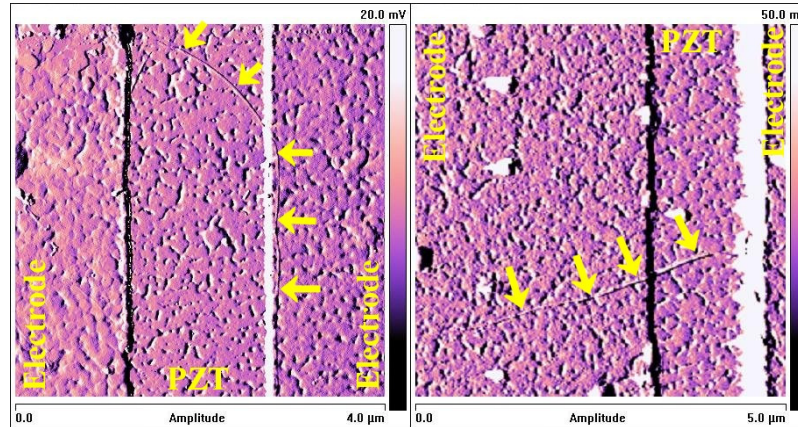


Figure 49 : Deux exemples de nanotubes (flèches jaunes) qui reposent à la fois sur une électrode et sur le PZT.

5.3.2. Inversion unique de la polarisation à l'aide de nanotubes de carbone

Après avoir appliqué une tension de +10 V sur une électrode pendant 10 secondes, j'ai cherché un nanotube de carbone connecté à cette électrode pour voir s'il a pu polariser une zone vers le bas. Les images de la figure 50 montrent que c'est effectivement le cas. Le champ électrique de l'électrode a polarisé vers le bas une bande d'environ 90 nm de large et le nanotube de carbone a polarisé vers le bas une zone d'environ 200 nm de large. On constate donc que la zone repolarisée par le nanotube de carbone est à peu près deux fois plus large que celle par l'électrode, ce qui est cohérent, car l'électrode ne repolarise le PZT que d'un seul côté du bord. On observe également que l'objet qui se trouve dans l'écart au-dessus du nanotube de carbone isolé (il se pourrait que ce soit un faisceau²⁰ de nanotubes de carbone) n'a pas modifié la polarisation autour de lui.

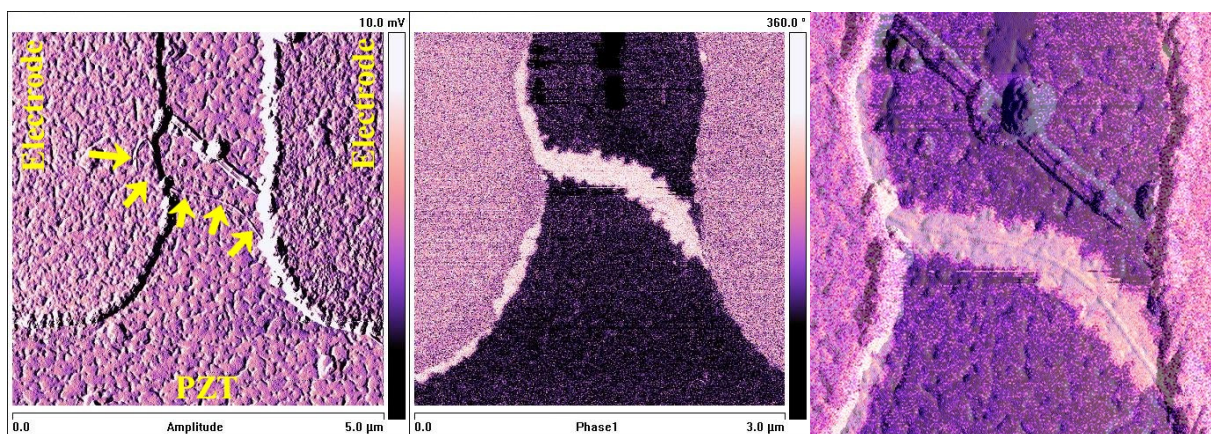


Figure 50 : La superposition (image de droite) des deux premières images montre qu'il y a une corrélation parfaite entre la position du nanotube de carbone (flèches jaunes) et celle de la zone repolarisée du PZT (image centrale). Il ne fait donc aucun doute que c'est bien le nanotube qui a repolarisé cette zone.

²⁰ En anglais : *bundle*

J'ai évoqué à la section 5.1.1 que la mesure PFM détruisait les nanotubes de carbone éventuellement présents dans le champ de vision. La figure 51 ci-dessous prise après la mesure PFM apporte la preuve indéniable de ce fait. On y voit la même zone que sur l'image de gauche de la figure 50, mais avec un champ de vision un peu plus large. Le nanotube a complètement disparu, mais deux bourrelets verticaux sont apparus. Ces bourrelets, qui correspondent exactement aux bords de la zone mesurée en PFM, sont probablement les restes du nanotube de carbone et des autres adsorbats qui étaient présents sur la surface.

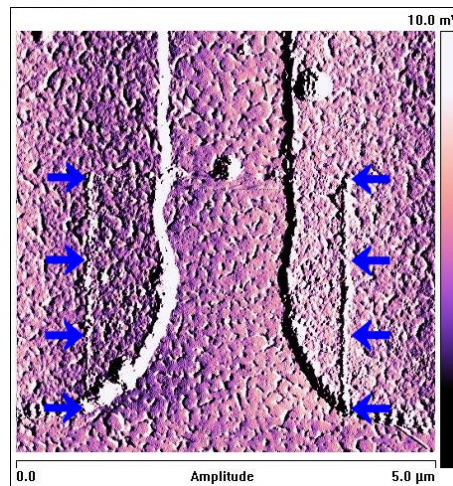


Figure 51 : Image topographique de la même zone que la figure 50. On y voit deux bourrelets longs de 3 µm et écartés de 3 µm, ce qui correspond exactement aux dimensions de la mesure PFM de la figure 50.

Sur une autre électrode, j'ai appliqué une tension de +10 V durant 1 minute. En examinant l'écart entre les deux électrodes (image de gauche de la figure 52), j'ai découvert un tube qui pourrait faire la connexion électrique. J'utilise le conditionnel, car les deux extrémités du nanotube ne sont pas posées sur les électrodes, mais semblent en contact latéral avec celles-ci. Sur l'image de droite, on a bien la confirmation que le nanotube était en contact avec l'électrode de gauche. En effet, le champ électrique de l'électrode a engendré une zone large d'environ 250 nm polarisée vers le bas et le champ électrique du nanotube une zone large d'environ 450 nm, ce qui montre qu'il y avait un contact électrique entre le nanotube et l'électrode de gauche. En observant attentivement l'image de droite, on constate qu'il y a quelques endroits où la polarisation est vers le bas, donc qu'une tension a été appliquée sur l'électrode de droite. Comme j'ai examiné tout l'écart entre les deux électrodes et qu'il n'y avait aucun autre endroit où les deux électrodes auraient pu être en contact, on en déduit qu'il y avait bien un contact électrique entre le nanotube de carbone visible sur la figure 52 et l'électrode de droite.

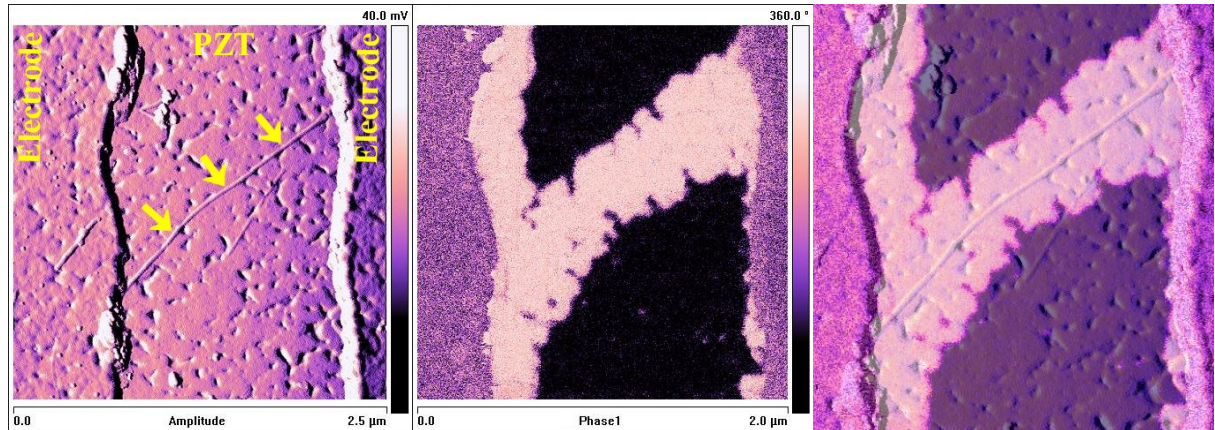


Figure 52 : Un deuxième cas où il y a une parfaite corrélation entre la position du nanotube (flèches jaunes) et la zone repolarisée.

La superposition montre à nouveau la corrélation entre les deux images. Mais cette fois-ci, il y a un élément nouveau. En dessous du nanotube qui traverse tout l'écart se trouve un nanotube plus fin, long de seulement 680 nm et visiblement en contact avec rien d'autre. D'après l'image ci-dessous, ce petit nanotube n'a eu aucune influence sur la croissance du domaine ferroélectrique polarisé vers le bas.

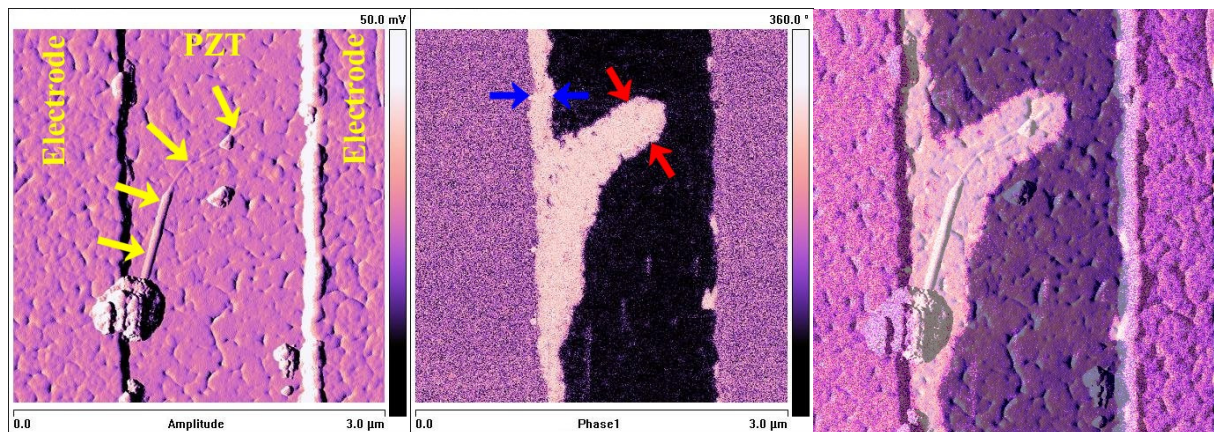


Figure 53 : La largeur de 390 nm de la zone sous l'extrémité du nanotube (flèches rouges) est à peu près deux fois plus large que la zone repolarisée large de 170 nm le long du bord de l'électrode (flèches bleues).

Sur une autre électrode, la tension de +10 V a été appliquée durant 10 minutes cette fois. L'effet est cette fois encore une polarisation vers le bas du bord de l'électrode et de la zone proche des nanotubes de carbone en contact avec l'électrode, comme on le voit sur l'image centrale de la figure 53. Bien que le temps d'application de la tension soit dix fois plus long que dans le cas ci-dessus, la zone repolarisée le long de l'électrode n'est large que de 170 nm contre 250 nm dans le cas ci-dessus. Ceci illustre encore une fois ce qu'on a vu dans la section 5.2.2 : la taille du domaine repolarisé dépend également des caractéristiques locales du PZT et il faut plus de données pour établir une relation entre le temps d'application de la tension et la croissance du domaine ferroélectrique.

5.3.3. Inversion répétée de la polarisation à l'aide de nanotubes de carbone

Comme on a vu à la section 5.3.2 qu'un nanotube de carbone pouvait écrire un domaine ferroélectrique et à la section 5.2.4 qu'un tel domaine pouvait être à nouveau polarisé vers le haut, il est tout naturel d'essayer de changer la polarisation d'un domaine deux fois avec un nanotube de carbone. Pour cela, je me suis servi de la même électrode qu'à la section 5.2.4, où j'ai d'abord appliqué une tension de +10 V pendant 1 minute, puis -12 V pendant 150 minutes sur la même électrode. Le long du bord de l'électrode, le PZT est presque partout polarisé vers le haut, comme nous l'avons déjà vu. L'aspect intéressant est donc de savoir ce qui se passe lorsqu'un nanotube de carbone touche l'électrode et qu'il écrit lui aussi un domaine ferroélectrique. La figure 54 ci-dessous illustre un tel cas où on a deux nanotubes en contact avec l'électrode. Sur l'image de droite, on voit qu'il reste des zones où la polarisation est vers le bas. Comme ces zones sont éloignées jusqu'à 630 nm de l'électrode et que je n'ai jamais vu une bande d'une telle largeur repolarisée le long d'une électrode avec une tension appliquée pendant 1 minute, on en conclut que ces zones ont bien été repolarisées par les nanotubes de carbone.

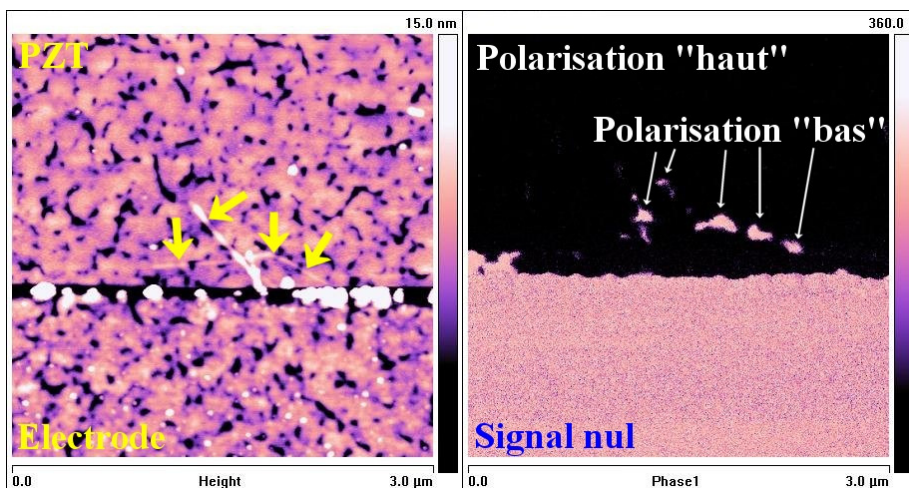


Figure 54 : À gauche, l'image topographique des nanotubes (flèches jaunes) en contact avec l'électrode. À droite, une image PFM de la même zone après application des tensions.

Sur la figure 55, où j'ai superposé les deux images de la figure 54, l'effet est encore plus flagrant : les nanotubes de carbone ont polarisé vers le bas le PZT sur une distance d'environ 200 nm (ligne rouge), puis polarisé vers le haut la zone distante de moins de 100 nm (ligne verte).

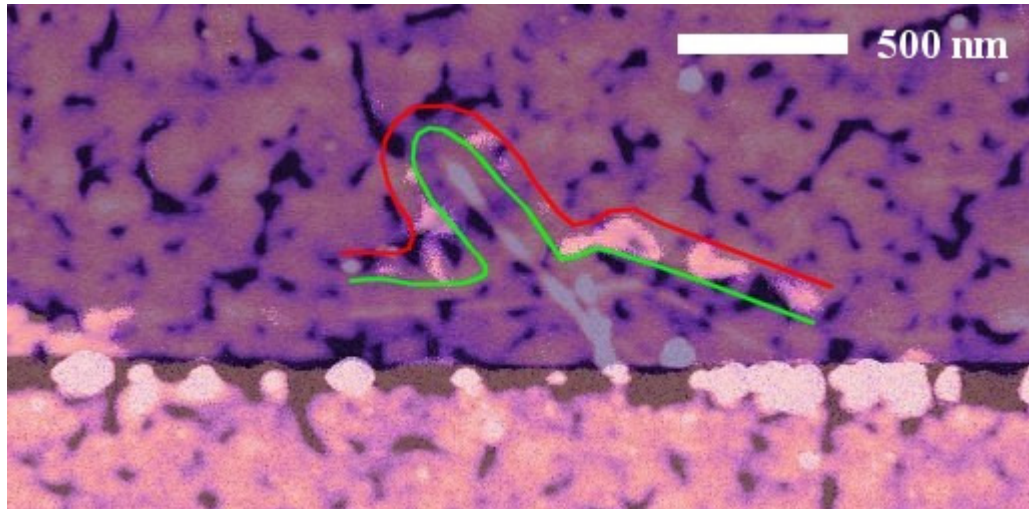


Figure 55 : Une corrélation est observée entre la forme des domaines polarisés vers le bas et la position des nanotubes de carbone, comme indiqués par les lignes sur l'image ci-dessus.

Ce phénomène n'est pas unique, étant donné que j'ai pu mesurer sur la même électrode (donc avec le même processus pour les tensions) le cas ci-dessous. À nouveau, il y a eu une zone polarisée vers le bas jusqu'à environ 200 nm des nanotubes de carbone qui a été polarisée vers le haut jusqu'à au moins 100 nm.

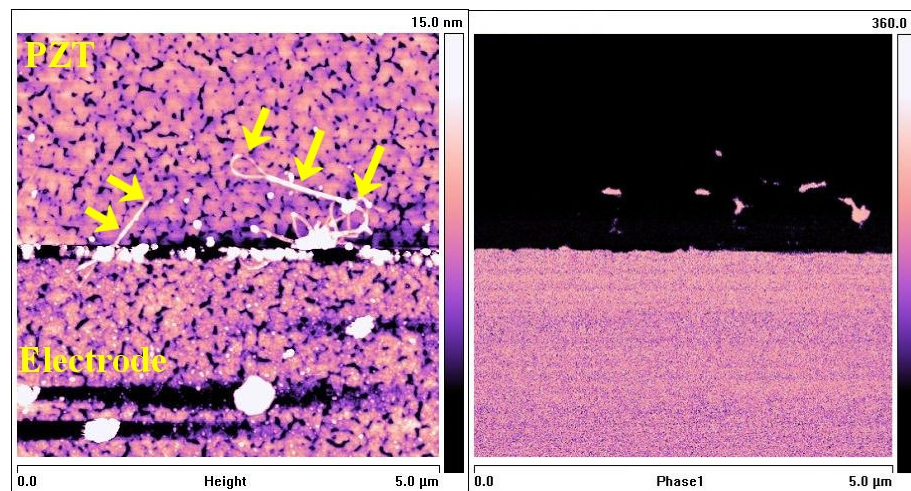


Figure 56 : Image topographique avec des nanotubes (flèches jaunes) et image PFM de la même zone après application des tensions.

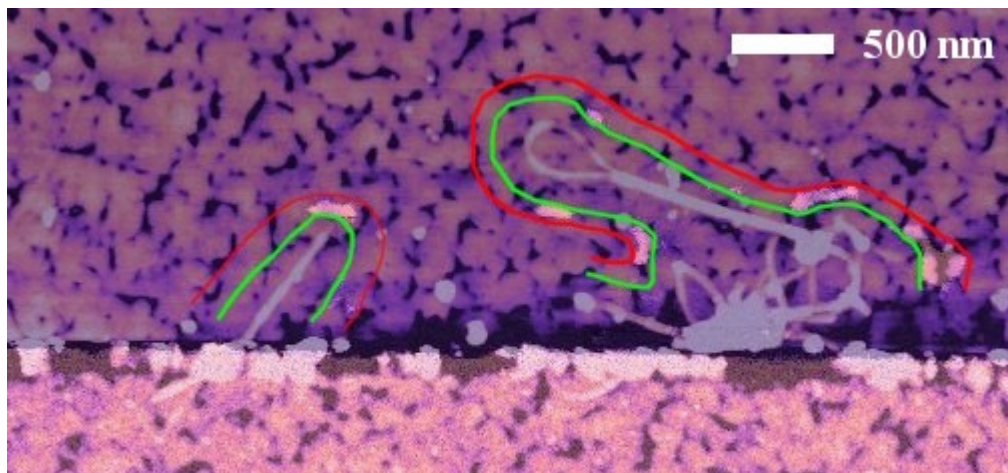


Figure 57 : La zone polarisée vers bas s’est étendue jusqu’à la ligne rouge, celle polarisée par la suite vers le haut s’étend au minimum jusqu’à la ligne verte. Les zones qui sont restées polarisées vers le bas sont toutes entre les deux lignes à environ 100 nm du nanotube le plus proche.

Étant donné qu’il a été possible d’effacer le domaine ferroélectrique écrit à proximité des nanotubes de carbone, pourquoi ne pas appliquer à nouveau une tension positive sur la même électrode pour écrire un plus petit domaine à l’intérieur de la zone qui devrait être polarisée vers le haut après les deux précédentes applications de tension ? C’est ce que j’ai fait sur la même électrode que celle utilisée ci-dessus. Pour ne pas risquer de tout recouvrir avec une zone polarisée vers le bas beaucoup trop grande, j’ai commencé par appliquer une tension positive de +10 V durant 3 secondes. Comme aucun changement n’a été visible, j’ai ensuite appliqué la même tension durant 10 secondes. Comme il n’y a toujours pas eu de changement, j’ai appliqué la tension de +10 V durant 1 minute. Cette fois-ci, une zone polarisée vers le bas est apparue à proximité de l’électrode.

Les nanotubes visibles sur la figure 58 sont situés dans une zone différente des précédentes mesures du fait du caractère destructif de la mesure PFM.

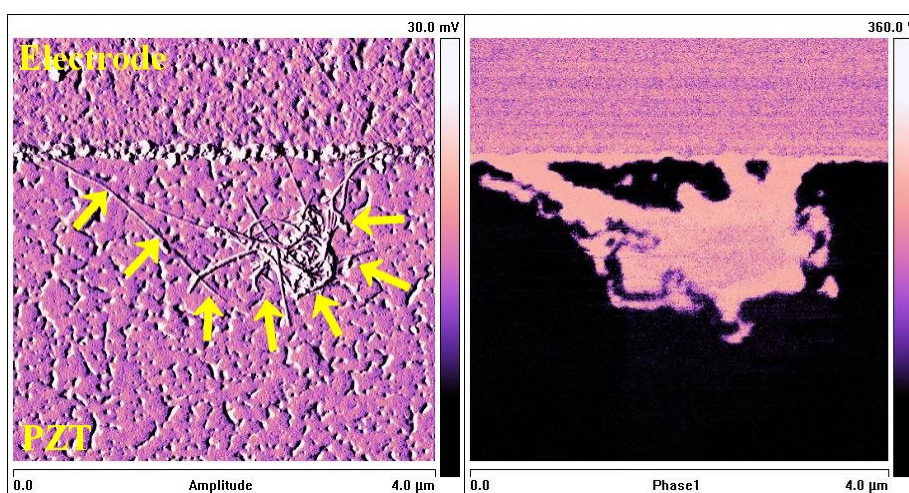


Figure 58 : À gauche, un amas de nanotubes (flèches jaunes) reposant sur le PZT à proximité de l’électrode. À droite, une image PFM après l’application des tensions successivement positive, négative puis positive. La présence du domaine prouve qu’il y a eu contact entre les nanotubes et l’électrode.

La superposition des deux images de la figure 59 montre que la zone est particulièrement instructive. En effet, au centre de l'image (cercle jaune), on voit très clairement une zone où le PZT a d'abord été polarisé vers le bas, puis vers le haut sur une distance plus petite par rapport aux nanotubes de carbone, puis encore une fois vers le bas sur une zone plus petite encore. La figure 60 est un gros plan de cette zone avec les limites des domaines mis en évidence.

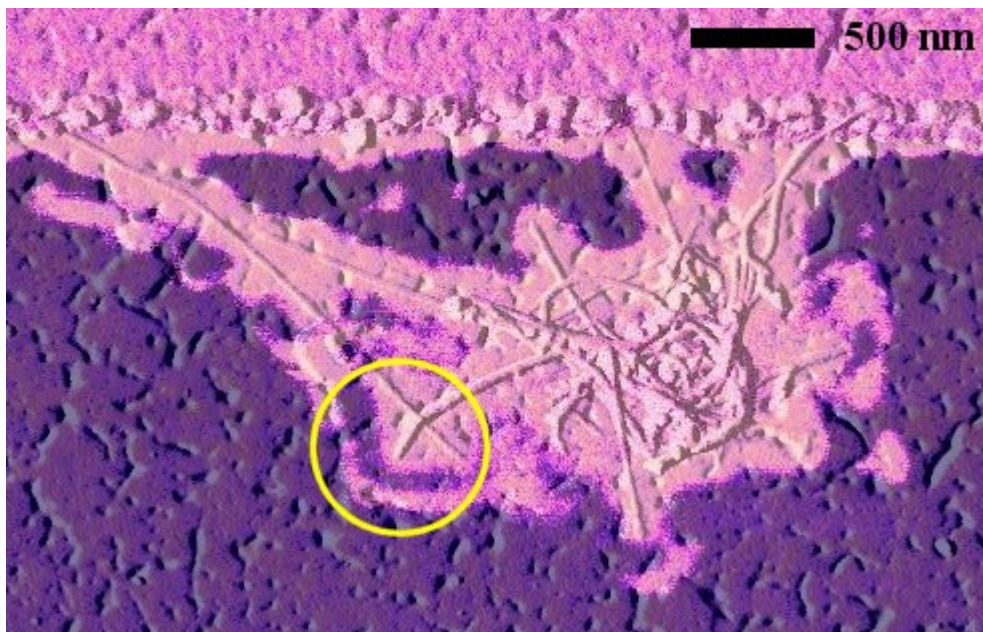


Figure 59 : Superposition des positions des nanotubes de carbone et des domaines ferroélectriques du PZT. Dans la zone entourée en jaune, on voit les traces de l'application successive d'une tension positive, puis négative puis à nouveau positive.

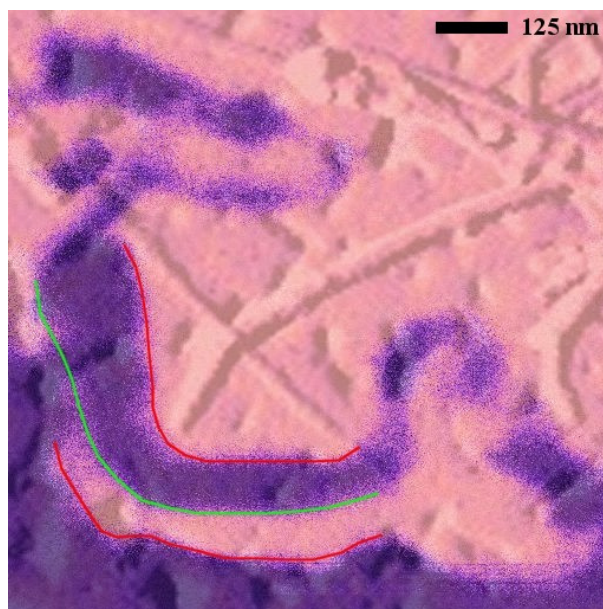


Figure 60 : Gros plan de la zone entourée de la figure 59. La ligne rouge extérieure représente la limite de la zone polarisée vers le bas lors de la première application d'une tension positive, la ligne verte la limite de la zone polarisée vers le haut lors de l'application d'une tension négative et la ligne rouge intérieure la limite de la zone polarisée vers le bas lors de la seconde application d'une tension positive.

Ces images prouvent d'une façon claire que des nanotubes de carbone ont pu changer la polarisation de la couche mince ferroélectrique de PZT environnante trois fois de suite. Il est néanmoins intéressant que la vitesse de croissance des domaines polarisés vers le bas n'ait pas été la même lors des deux applications de la tension. En effet, dans les deux cas, c'est une tension de +10 V qui a été appliquée durant 1 minute et dans les deux cas, la taille de la zone polarisée vers le bas n'est pas du tout la même. Si cela avait été le cas, il aurait été impossible de voir la bande polarisée vers le haut large d'environ 100 nm entre deux zones polarisées vers le bas.

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

Le résultat principal de ce travail est la démonstration d'un changement de polarisation réversible d'une couche mince ferroélectrique de PZT à l'aide de nanotubes de carbone. Pour être plus précis, il a pu être démontré que la polarisation du PZT dans l'environnement immédiat de nanotubes de carbone mis sous tension a pu être modifiée trois fois. Ce résultat confirme et étend le travail de Paruch *et al.* [7], tout en étant concordant dans le domaine des tensions utilisées.

Le point clé ayant permis l'obtention de ce résultat est la réalisation d'un dispositif constitué d'un substrat de STO, d'une couche mince conductrice de SRO, d'une couche mince ferroélectrique de PZT, d'électrodes conductrices en or avec une couche d'adhésion en titane et de nanotubes monofeuillets individuels. Bien que le seul résultat présenté ici concerne le changement de polarisation du PZT par mise sous tension des nanotubes, la géométrie du dispositif a été pensée pour effectuer des mesures de transport électrique à travers les nanotubes de carbone. Celles-ci ont dû être remises à plus tard non pas pour des difficultés techniques au niveau de la réalisation du dispositif, mais à cause de contraintes temporelles. Au contraire, les caractéristiques de la dispersion des nanotubes à la surface du dispositif sont même très prometteuses quant à la possibilité d'effectuer ces mesures de transport.

Bien qu'il soit encourageant pour un travail de master de non seulement confirmer un résultat scientifique existant mais d'en démontrer un nouveau, toutes les possibilités offertes par le dispositif expérimental réalisé n'ont de loin pas été exploitées. Outre les mesures de transport évoquées ci-dessus, il est possible de mesurer l'influence de la température, de la pression et de l'humidité ambiante sur le changement de polarisation et la croissance des domaines ferroélectriques. Après quelques adaptations techniques, il sera même possible d'effectuer des mesures de polarisation en même temps que la tension est appliquée, ce qui apportera un éclairage nouveau sur la problématique de la croissance des domaines. Il sera également possible d'effectuer une mesure EFM pendant que la tension est appliquée et d'observer ainsi des propriétés locales de conduction électrique.

Un résultat annexe mais néanmoins intéressant sera l'étude des propriétés des parois de domaines qui se forment non seulement le long des nanotubes mais également le long des électrodes. Le dispositif permet en effet l'observation des parois sur des longueurs de plusieurs centaines de micromètres et l'étude de l'influence de la température sur la dynamique de celles-ci.

À plus long terme, la maîtrise du contact entre les nanotubes de carbone et les électrodes, ainsi que celle de la polarisation de la couche mince ferroélectrique de PZT, devrait permettre l'étude de la conduction électrique unidimensionnelle dans un nanotube de carbone et les transitions entre une succession de points quantiques²¹ délimités par des polarités différentes du PZT et un nanotube conducteur dans toute sa longueur.

²¹ En anglais : *quantum dot*

Annexe A

Optimisation de la photolithographie

Cette annexe, ainsi que les deux suivantes, contient des éléments moins importants quant à la compréhension scientifique du travail mais néanmoins utiles à la reproduction des expériences décrites.

A.1. Description détaillée du photomasque

Une première description de ce photomasque a déjà été faite à la section 4.4. Cette section a donc pour but d'apporter quelques précisions techniques supplémentaires.

La géométrie de chaque paire d'électrodes est déjà représentée à la figure 31. Les deux disques de contact sont écartés de 0.8 mm afin de permettre le contact par des aiguilles de connexion en même temps que la mesure AFM. En tenant compte de cette dimension, d'une distance minimale de 20 μm entre deux paires d'électrodes et d'une distance de 0.6 mm par rapport au bord de l'échantillon, il est possible d'agencer 4 colonnes de 27 paires d'électrodes par motif de 5 par 5 mm. Pour les motifs destinés à la photolithographie positive, j'ai ajouté un cadre (en vert sur la figure 61) destiné à voir les bords de l'échantillon à travers le masque dans l'aligneur de masque. Cette astuce a d'ailleurs grandement facilité le travail d'alignement.

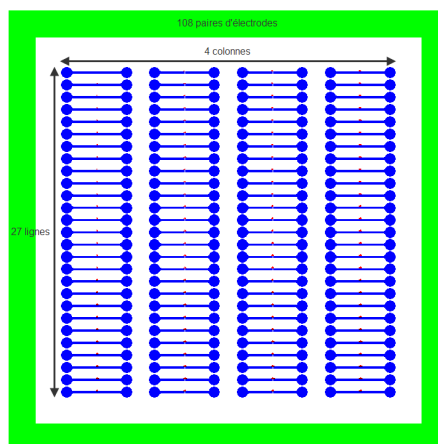


Figure 61 : Agencement des 108 paires d'électrodes en 4 colonnes de 27 lignes chacune avec un cadre de 0.3 mm de large permettant de voir l'échantillon à travers le photomasque.

Les neuf motifs qui ne se différencient que par la largeur de l'écart sont placés dans le même quart du photomasque. Un code (en violet sur la figure 62) visible à l'œil nu sur le masque permet de déterminer le diamètre des disques de contact et la largeur des écarts des différents motifs.

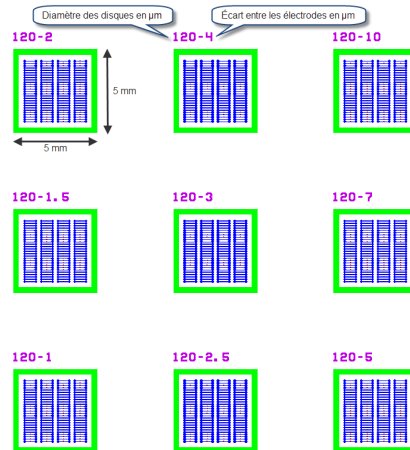


Figure 62 : Agencement des neuf motifs pour photolithographie positive ayant des disques de contact avec un diamètre de $120\ \mu\text{m}$. Les nombres au-dessus des motifs sont suffisamment grands pour être visibles à l'œil nu.

Pour faciliter le repérage lors des mesures, un système de numérotation illustré par la figure 63 a été ajouté juste au-dessus de l'écart. Basés sur des barres larges de $2\ \mu\text{m}$, ces repères permettent de déterminer la colonne et la ligne avec un motif le plus simple possible afin d'être plus résistant aux aléas de la photolithographie.

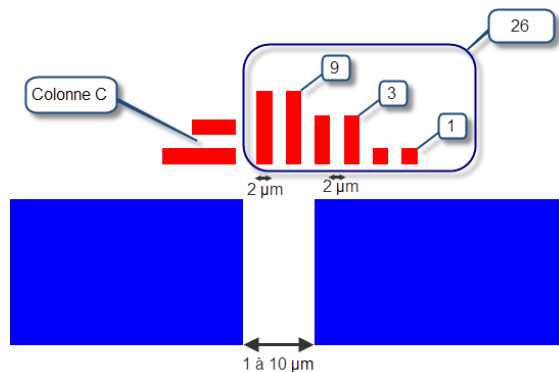


Figure 63 : Le système de numération des paires d'électrodes permet de déterminer la colonne et la ligne. Pour la colonne, il s'agit d'une ou de deux barres qui peuvent être petites ou grandes. Pour les lignes, il s'agit d'un système en base 3 où un point vaut 1, une petite barre vaut 3 et une grande barre vaut 9.

A.2. Calcul du temps d'exposition

D'après la documentation de la photorésine *S1813* de *Shipley* [42], il est possible de calculer le temps d'exposition optimal. En effet, l'épaisseur de la résine dépend de la vitesse de rotation du spinner et la dose d'exposition optimale dépend de cette épaisseur (figure 64). En connaissant en plus la puissance de la lampe UV servant à l'exposition de la résine, il est alors possible de calculer le temps d'exposition optimal. Malheureusement, les données expérimentales semblent indiquer qu'il y a une incertitude considérable dans la relation entre

la vitesse de rotation et l'épaisseur de la résine. D'autre part, la puissance de la lampe est une donnée qui change au fur et à mesure de la durée de vie de celle-ci. Ces éléments ont fait que j'ai déterminé le temps d'exposition optimal non pas par calcul mais par essais successifs, comme décrit dans la section suivante.

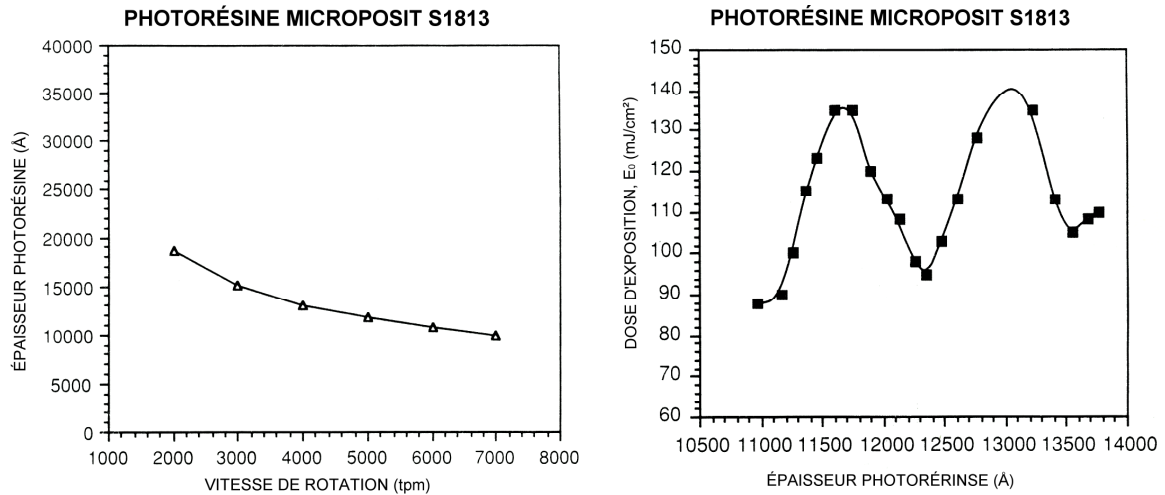


Figure 64 : À gauche, la relation entre la vitesse de rotation du spinner et l'épaisseur de la couche de résine *S1813*. À droite, la relation entre l'épaisseur de la résine et la dose d'exposition optimale [42].

A.3. Procédure d'optimisation des temps d'exposition et de développement

Comme il n'a pas été possible de calculer le temps d'exposition optimal et qu'il fallait de toute manière déterminer le temps de développement de manière expérimentale, j'ai décidé d'utiliser une technique d'optimisation par essais successifs pour déterminer la configuration qui donne le meilleur résultat. Au cours de plusieurs cycles d'optimisation, j'ai testé des temps d'exposition entre 6 et 11 secondes, ainsi que des temps de développement entre 10 et 40 secondes pour la résine pour photolithographie positive. Lors des premiers cycles, l'observation du motif dans la photorésine (voir figure 65) a été suffisante pour évaluer la qualité du résultat et donner le point de départ du cycle suivant.

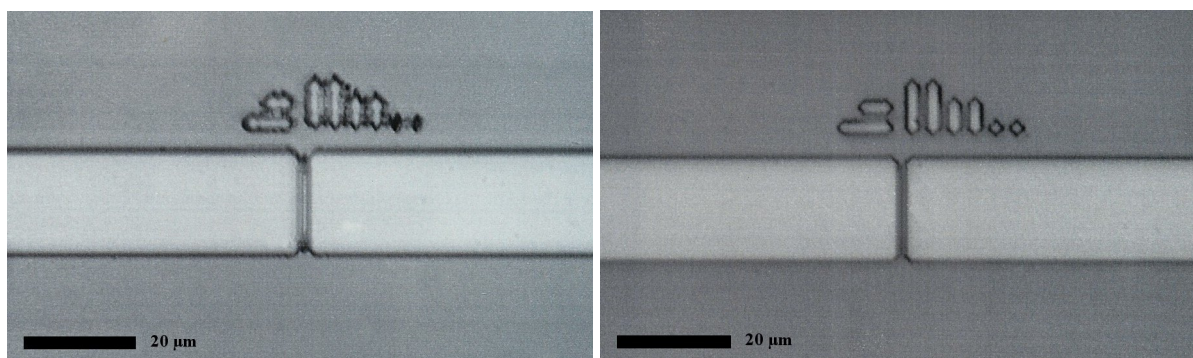


Figure 65 : Deux exemples d'images prises au microscope optique (grossissement 1000x) de la photorésine déposée sur un échantillon de silicium après le traitement de photolithographie positive. À gauche, un résultat de mauvaise qualité, où la séparation entre les différents éléments n'est pas complète. À droite, un résultat de bonne qualité, où les marqueurs sont bien séparés.

Étant donné que le résultat final est jugé sur la qualité du motif du métal déposé, l'étape d'optimisation suivante a nécessité un processus de photolithographie complet avec dépôt de métal et lift-off de la résine résiduelle. Les deux images de la figure 66 ci-dessous montrent que même avec les paramètres affinés lors des étapes précédentes, le résultat n'est pas toujours utilisable.

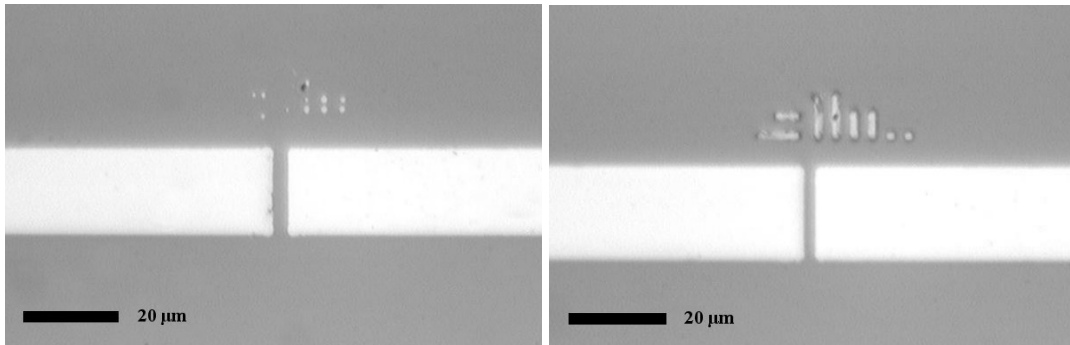


Figure 66 : Deux exemples d'images prises au microscope optique (grossissement 1000x) des électrodes et des marqueurs en or sur un échantillon de silicium. À gauche, des paramètres inadaptés ont comme résultat un écart entre les électrodes plus grand et des marqueurs incomplets. À droite, des paramètres mieux adaptés permettent d'obtenir un écart entre les électrodes de moins de 2 µm et des marqueurs bien visibles.

On notera que la photolithographie négative s'est révélée inadaptée pour créer des structures ayant des dimensions de l'ordre du micromètre. En effet, même dans le cas de la meilleure configuration obtenue avec ce processus (voir figure 67), environ 1 µm a été amputé à chaque bord, ce qui augmente de 2 µm la largeur de l'écart entre les électrodes et efface complètement les marqueurs.

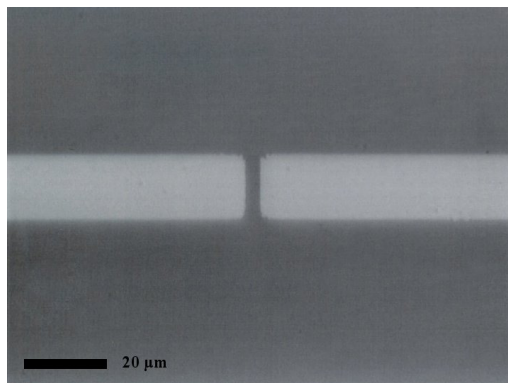


Figure 67 : Meilleur résultat obtenu avec la photolithographie négative. L'écart de 3 µm de large et l'absence de marqueurs font que cette méthode est inutilisable pour l'objectif à atteindre.

Lors de chaque cycle d'optimisation, il a été possible de déterminer la meilleure configuration parmi celles testées. Celle-ci a alors servi de base au cycle suivant, qui incluait la plupart du temps de nouveaux paramètres. C'est ainsi que les étapes successives ont visé l'optimisation des motifs dans la résine sur du silicium, des électrodes sur du silicium et finalement des électrodes sur le PZT. En effet, comme détaillé à la section A.4.4, la nature du substrat a également une influence sur le temps d'exposition optimal.

A.4. Détails techniques ayant une influence sur le résultat

A.4.1. Nettoyage de l'échantillon

Pour obtenir un résultat précis, une condition préalable est d'utiliser des échantillons propres. Non seulement il pourrait y avoir toutes sortes de saletés à la surface, y compris des traces de doigts, mais il y a aussi des restes de pâte d'argent utilisée lors de la croissance des couches minces au dos des échantillons de PZT. J'ai donc nettoyé les échantillons de la façon suivante :

- Immersion dans l'acétone avec un peu d'eau déionisée et nettoyage au bain ultrason durant 5 minutes ;
- Rinçage à l'acétone ;
- Immersion dans l'acétone avec un peu d'eau déionisée et nettoyage au bain ultrason durant 5 minutes ;
- Rinçage à l'acétone ;
- Immersion dans l'acétone avec un peu d'eau déionisée et nettoyage au bain ultrason durant 5 minutes ;
- Rinçage à l'acétone ;
- Immersion dans l'acétone avec un peu d'eau déionisée et nettoyage au bain ultrason durant 5 minutes ;
- Rinçage à l'alcool isopropylique²² ;
- Immersion dans l'IPA et nettoyage au bain ultrason durant 5 minutes ;
- Séchage rapide avec un souffle d'azote comprimé.

Les quatre cycles de nettoyage à l'acétone permettent de décoller la plupart des restes de pâte d'argent sans avoir à gratter les échantillons, ce qui pourrait les abîmer. Bien qu'étant un excellent solvant, l'acétone n'est parfois pas aussi propre que l'IPA, ce qui explique le dernier cycle de nettoyage. Le séchage rapide à l'azote comprimé permet d'éviter toute marque de séchage.

Juste avant l'application de la résine en salle blanche, les échantillons sont nettoyés une dernière fois avec le processus suivant :

- Placement de l'échantillon au centre du spinner ;
- Démarrage du spinner avec 4000 tours par minute ;
- Rinçage à l'acétone durant 5 secondes ;
- Rinçage à l'IPA durant 5 secondes ;
- Attente durant 20 secondes pour sécher l'échantillon ;
- Arrêt du spinner.

²² En anglais : IPA pour *isopropyl alcohol*

A.4.2. Contact entre le photomasque et l'échantillon

Du fait que l'écart entre les électrodes est de l'ordre du micromètre, ce qui correspond à seulement trois fois la longueur d'onde de la lumière UV utilisée pour la photolithographie, il est d'autant plus important qu'il n'y ait pas d'espace entre l'échantillon et le photomasque. Afin de garantir ceci avec l'aligneur de masque *Karl Süss MJB 3* utilisé, j'ai serré la vis de réglage de la distance entre le masque et l'échantillon (entourée en rouge sur la figure 68) au maximum, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il ne soit plus possible de la tourner avec la force des doigts. Des essais ont montré que cela est absolument nécessaire pour obtenir un résultat de bonne qualité avec la résolution de l'ordre du micromètre.

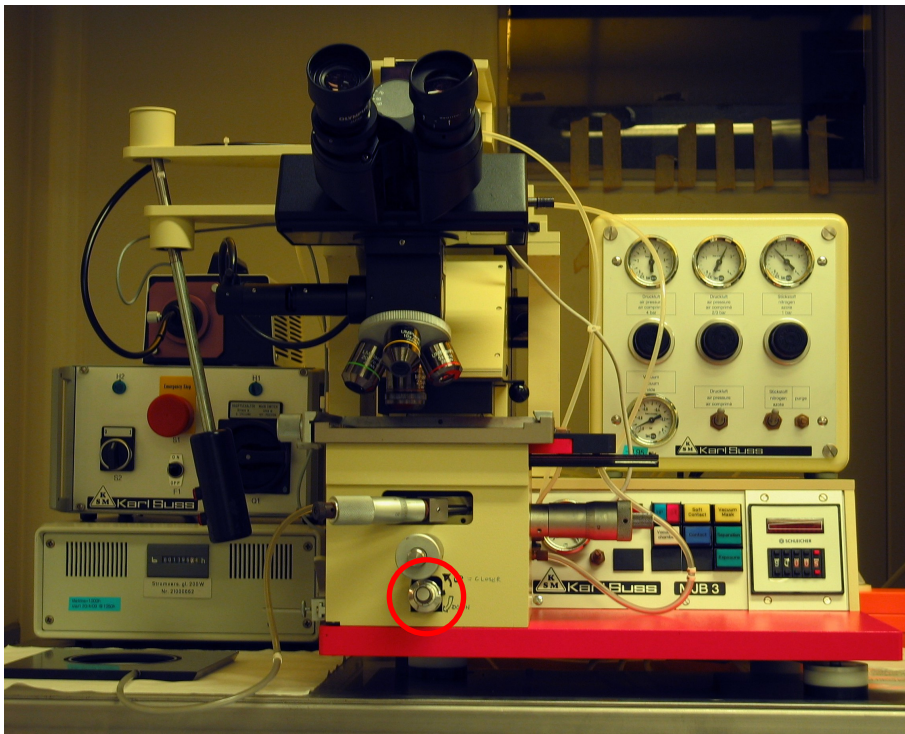


Figure 68 : L'aligneur de masque *Karl Süss MJB 3*, où la vis de réglage de la distance entre le masque et l'échantillon est mise en évidence.

Une autre astuce qui permet un meilleur contact entre l'échantillon et le photomasque est la suppression de la résine des coins de l'échantillon. En effet, après l'enduction centrifuge, l'épaisseur de la résine est homogène sur la majeure partie de l'échantillon, mais une légère proéminence se forme toujours vers les coins (voir figure 69). En enlevant cette aspérité à l'aide d'un scalpel, on assure un contact optimal entre la résine et le photomasque au centre de l'échantillon.

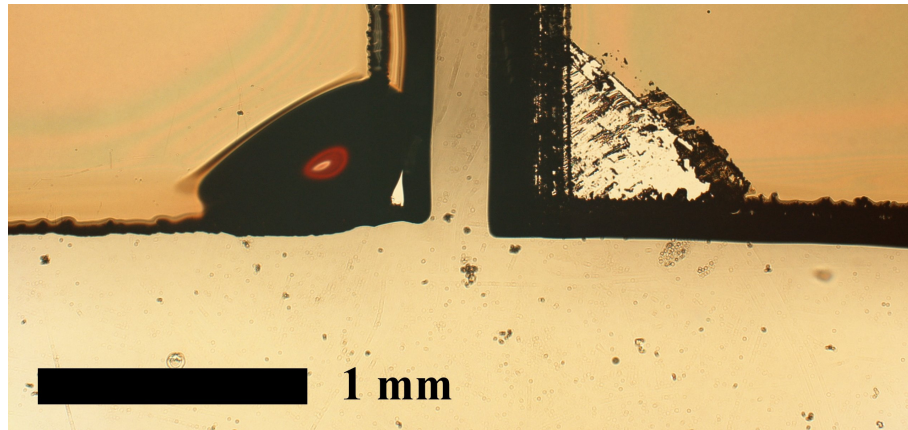


Figure 69 : À gauche, un échantillon avec une proéminence de résine dans le coin. À droite, un échantillon où cette aspérité a été enlevée au scalpel.

A.4.3. Position de l'échantillon par rapport au photomasque

Il a été observé que la position de l'échantillon par rapport au cadre de l'aligneur de masque jouait un rôle. En effet, lorsque l'échantillon n'est pas parfaitement au centre du cadre, il se forme un gradient de pression dont la conséquence est une meilleure qualité de la photolithographie du côté de la pression la plus forte. Concrètement, l'amélioration consiste en un écart entre les électrodes plus faible et des marqueurs mieux définis de ce côté-là.

Même lorsque l'échantillon est au centre du cadre de l'aligneur de masque, la largeur mesurée par AFM de l'écart n'est pas la même partout, bien qu'au niveau du photomasque ce soit le cas. A partir de 10 mesures parmi les 108 paires d'électrodes, j'ai pu établir une relation du type $\Delta = A \cdot x^2 + B \cdot x \cdot y + C \cdot y^2 + D \cdot x + E \cdot y + F$ entre la largeur Δ de l'écart et les positions x et y de celui-ci par rapport aux bords de l'échantillon (voir figure 70). L'écart minimum obtenu avec la procédure décrite à la section 4.5.1 est de $1.09 \mu\text{m}$. Sur le même échantillon mais à une position plus excentrée, l'écart le plus grand est de $1.55 \mu\text{m}$, soit tout de même 42% de plus.

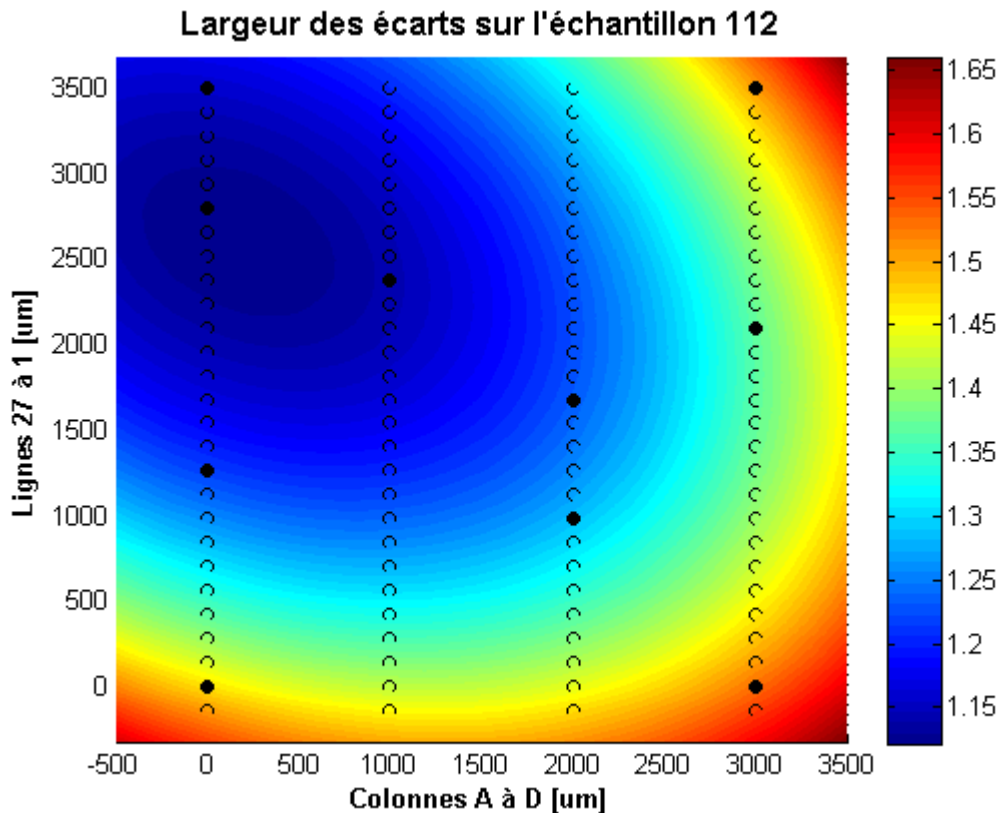


Figure 70 : Taille de l'écart entre les électrodes en fonction de la position de celui-ci sur l'échantillon. La distance nominative d'après le masque est de 1.5 μm . Les cercles représentent les positions exactes des écarts et les disques représentent les positions où la distance entre les électrodes a été mesurée par AFM. Les 10 mesures semblent indiquer une relation quadratique entre les coordonnées de la position et la distance inter-électrode.

A.4.4. Influence de la réflectivité de l'échantillon sur le temps d'exposition

Un autre élément, qui n'a d'importance que dans le cadre de la photolithographie à haute résolution, est la prise en compte de la nature du substrat. Pour être plus précis, c'est l'aspect réfléchissant ou opaque qui semble avoir une certaine influence. En effet, au cours du processus d'optimisation de la photolithographie, des substrats en silicium, STO, Nb:STO et PZT ont été utilisés. Avec un substrat en silicium, qui est le plus réfléchissant des quatre, le temps d'exposition optimal a été de 7.5 secondes. Dans les mêmes conditions expérimentales, le temps d'exposition optimal avec un substrat en PZT a été de 10 secondes. Une explication possible à ce phénomène est que le rayonnement réfléchi par le substrat participe à l'exposition de la photorésine et donc qu'une plus grande réflectivité de la surface diminue le temps d'exposition nécessaire.

A.4.5. Le problème de l'overcut

Lorsqu'on cherche à obtenir des structures nécessitant la plus haute résolution possible, il est courant d'utiliser une sous-exposition avec un surdéveloppement. L'effet combiné est que les parois de la photorésine ne sont plus verticales mais inclinées vers l'extérieur, ce qui est appelé un phénomène d'overcut et est représenté sur la figure 71A. Lors de la dissolution de la résine pendant le lift-off, il se peut alors que la pellicule de métal déposée ne se brise pas aux

bords du motif conçu, mais à l'extrémité des plans inclinés (figure 71B). Il se forme alors deux pellicules parfois appelées « oreilles » qui ne sont attachées au métal déposé que sur un seul côté (figure 71C). Ces pellicules peuvent soit se détacher complètement, soit se replier sur le métal déposé, ou encore se coller au substrat à côté du métal déposé (figure 71D), ce qui n'est généralement pas souhaité.

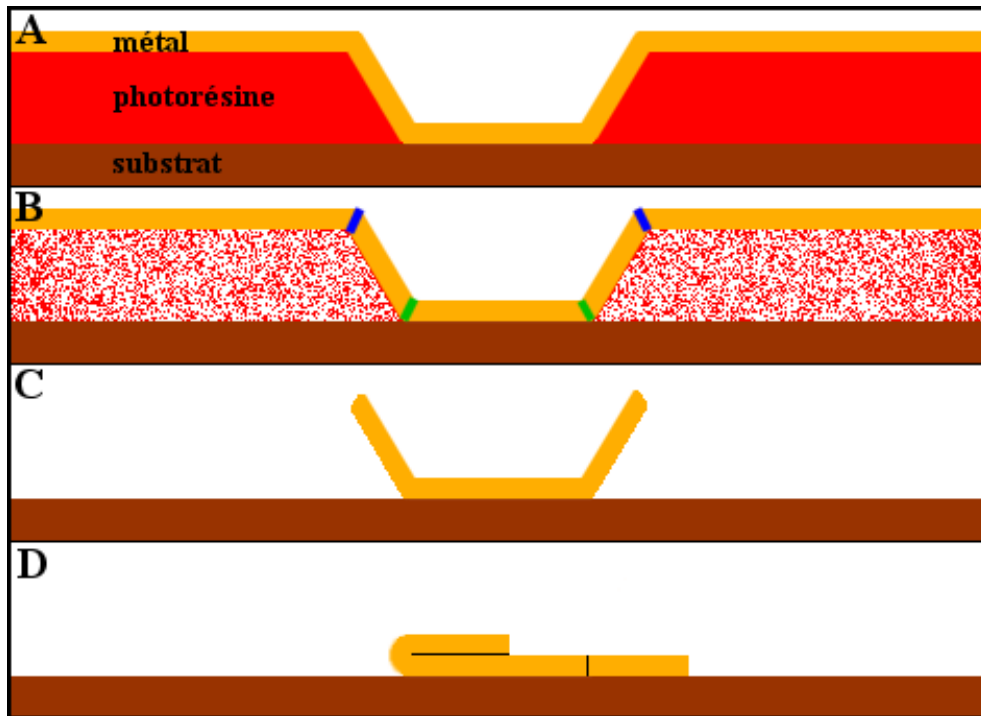


Figure 71 : **A :** Dans une situation d'overcut, la paroi de la résine n'est pas verticale mais inclinée vers l'extérieur. **B :** Lors de la dissolution de la résine, il se peut que la couche de métal déposée ne se brise pas comme prévu aux positions indiquées en vert, mais aux positions marquées en bleu. **C :** Il en résulte deux pellicules faiblement attachées au métal déposé. **D :** Ces pellicules peuvent soit se replier sur le métal déposé, soit se coller au substrat.

Une manière d'enlever ces pellicules indésirables est de plonger tout l'échantillon dans le bain ultrason. L'échantillon représenté sur la figure 72 a été plongé dans le bain ultrason durant 5 minutes plus de 24 heures après la procédure de lift-off. Malgré le délai entre le lift-off et le bain ultrason, une partie des pellicules a pu être enlevée. En mettant l'échantillon dans le bain ultrason directement après le lift-off dans le « Remover 1165 » tel que décrit à la section 4.5.4, une minute de traitement suffit pour enlever la totalité des pellicules dues à l'overcut. Comme évoqué à la section 4.5.5, les électrodes résistent parfaitement à ce traitement dans le bain ultrason.

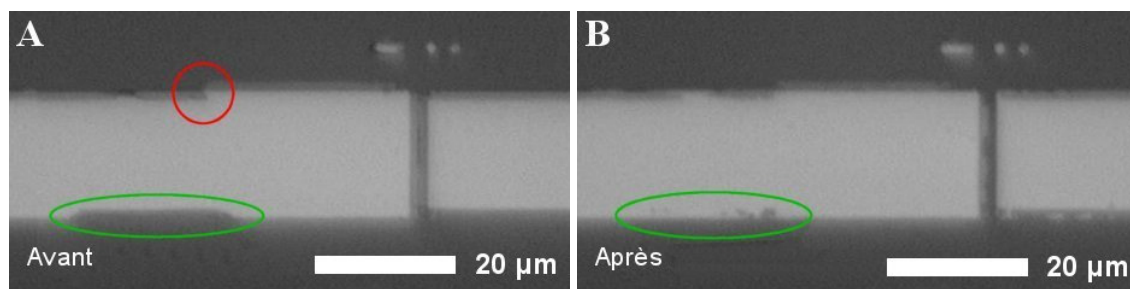


Figure 72 : À gauche, on voit l'échantillon avant le traitement dans le bain ultrason. Dans la zone entourée en rouge, la pellicule est d'abord repliée vers l'intérieur puis vers l'extérieur. À droite, on voit l'échantillon après 5 minutes dans le bain ultrason. Dans la zone entourée en vert, on voit bien la disparition d'une bonne partie de la pellicule indésirable.

Annexe B

Optimisation de la suspension

B.1. Paramètres expérimentaux d'une suspension

La procédure finalement retenue pour réaliser la suspension de nanotubes dans le cadre de ce travail a été décrite à la section 4.6. Afin de mieux comprendre le cheminement qui a permis d'aboutir à ce résultat, on peut isoler six paramètres qui définissent la suspension :

- Le fournisseur des nanotubes de carbone ;
- Le solvant ;
- La concentration de nanotubes de carbone dans le solvant ;
- Le surfactant ;
- Le rapport nanotubes de carbone : surfactant ;
- La procédure d'homogénéisation.

B.2. La phase d'optimisation

Pour les premiers essais, j'ai utilisé des nanotubes achetés chez *Cheap Tubes Inc.* dissous dans de l'eau déionisée, de l'IPA ou du toluène. Ces tentatives ont montré que sans surfactant, il n'était pas possible d'obtenir une solution stable pendant plus d'une heure. La documentation technique de *Cheap Tubes Inc.* recommande l'utilisation du surfactant appelé polyvinyl pyrrolidone (PVP), tandis que le dodécylbenzènesulfonate de sodium (NaDDBS) est le surfactant le plus mentionné dans la littérature scientifique [43,44,45]. Avec chacun de ces surfactants, utilisés comme indiqué par *Cheap Tubes Inc.* avec un ratio de 10 parts de nanotubes pour 3 parts de surfactant, des suspensions stables pendant 24 à 48 heures ont pu être réalisées. Mais après ce délai, les suspensions décantent comme on peut le voir sur la figure 73.



Figure 73 : À gauche, une suspension instable qui décante en moins de 24 heures. À droite, une suspension qui est restée stable pendant deux mois.

Paredes *et al.* [43] ont décrit de manière plus ou moins exhaustive une méthode utilisant un appareil à ultrason à pointe²³ permettant une meilleure homogénéisation de la suspension et donc une meilleure stabilité de celle-ci. Ceci a motivé l'achat de l'appareil *Hielscher UP100H*, qui est un modèle semblable à celui mentionné dans [43].

La méthode complète décrite par Paredes *et al.* comporte un traitement avec l'appareil ultrason à pointe, une centrifugation et un traitement dans un bain ultrason. Le résultat, que je n'ai malheureusement jamais pu reproduire, est une suspension de nanotubes de carbone individuels ayant une distribution des longueurs donnée par la figure 74.

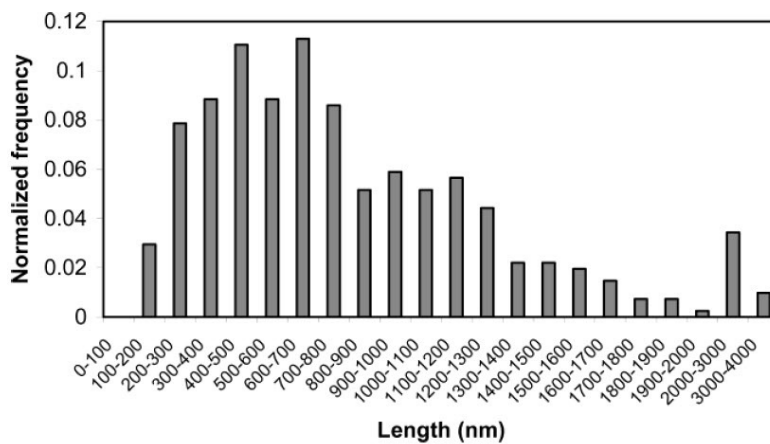


Figure 74 : Distribution des longueurs des nanotubes déposés sur un substrat en silicium d'après [43].

Après quelques semaines d'optimisation, j'ai abouti à la méthode suivante qui a permis une première dispersion individuelle de nanotubes. J'ai ajouté 1 mg de nanotubes achetés auprès de *Cheap Tubes Inc.* et 0.4 mg de NaDDBS dans 200 ml d'IPA. Le mélange est d'abord traité

²³ En anglais : *tip sonicator*

avec l'appareil à ultrason à pointe pendant 120 secondes, puis immergé dans un bain à ultrason pendant 30 minutes. La suspension ainsi réalisée reste stable pendant 1 à 2 jours et la dispersion qui a pu être obtenue montre des nanotubes longs de 1 à 2 μm avec des diamètres entre 2 à 8 nm. De tels diamètres indiquent que les nanotubes sont soit individuels, soit groupés en petits faisceaux. Le principal problème de cette méthode est que pour une raison que j'ignore, je n'ai pas réussi à obtenir une telle dispersion une seconde fois.

B.3. Méthode finale

Des progrès significatifs en termes de stabilité de la suspension ont pu être réalisés après la lecture de l'article de Islam *et al.* [40]. Il y est recommandé d'utiliser de l'eau déionisée comme solvant, un rapport massique de 10:1 entre le surfactant NaDDBS et les nanotubes et d'immerger le mélange pendant 16 à 24 heures dans un bain à ultrason (avec un couvercle d'aluminium pour éviter l'évaporation).

Des essais complémentaires ont montré qu'on obtient un meilleur résultat en dissolvant d'abord le surfactant dans l'eau par une agitation avec un barreau magnétique pendant quelques heures. D'autres essais ont permis de déterminer que le seuil de saturation de l'eau déionisée avec NaDDBS en nanotubes de carbone semble être vers 0.1 mg/ml. Ces deux constatations, ainsi que les informations tirées de [40], ont mené à la procédure finalement retenue et décrite à la section 4.6

Les considérations de la section C.1 ont conduit au remplacement des nanotubes synthétisés par *Cheap Tubes Inc.* par ceux synthétisés par *SES Research*.

B.4. Espace des paramètres explorés

Pour ne pas détailler pas à pas tous les essais entrepris lors de l'optimisation de la suspension des nanotubes, voici résumé sous forme d'un tableau les différents paramètres essayés.

Fournisseur des nanotubes de carbone	<i>Cheap Tubes Inc., Nano-C, SES Research</i>
Solvant	Eau déionisée, IPA, acétone, toluène
Concentration de nanotubes de carbone dans le solvant	0.005 mg/ml, 0.01mg/ml, 0.02 mg/ml, 0.1 mg/ml, 5 mg/ml
Surfactant	Aucun, PVP, NaDDBS
Rapport nanotubes de carbone : surfactant	10:4, 1:1, 1:5, 1:10
Procédure d'homogénéisation	Aucune, bain ultrason, appareil à ultrason à pointe, appareil à ultrason à pointe et bain ultrason

Tableau 4 : Espace des paramètres testés durant l'optimisation de la suspension.

À noter qu'un article de Martel *et al.* [46] mentionne l'utilisation du dichloroéthane comme solvant. Comme ce produit est toxique, corrosif pour les yeux, les voies respiratoires ainsi que la peau, hautement inflammable et cancérigène, d'autres pistes ont été privilégiées.

Annexe C

Optimisation de la dispersion

C.1. Qualité des nanotubes de carbone achetés

Des nanotubes de carbone ont été achetés auprès de trois fournisseurs différents : *Cheap Tubes Inc.*²⁴, *nano-c*²⁵ et *SES Research*²⁶. J'ai constaté que la qualité des produits achetés n'est pas toujours optimale.

Les nanotubes de *nano-c* n'ont par exemple jamais pu être suspendus dans un solvant, car le produit est livré sous forme granuleuse contrairement aux deux autres produits qui sont livrés sous forme de poudre. Même un traitement prolongé dans le bain ultrason n'a pu dissocier les grains livrés par *nano-c*.

D'après sa description commerciale, plus de 90% de la masse du produit de la société *Cheap Tubes Inc.* est censée être sous forme de nanotubes de carbone, le reste étant composé d'autres formes carbonées. Mais lorsqu'on observe une dispersion réalisée avec ces nanotubes, on observe des structures ayant jusqu'à 10 μm de long et 2 μm de large (en blanc sur la figure 75). Une mesure à plus petite échelle (voir figure 76) montre clairement un aspect cristallin avec des angles de 60° et 120° et des marches de 4 à 10 nm. Sans faire d'autres analyses plus poussées, il n'est pas possible d'être catégorique, mais on peut néanmoins affirmer que ces structures sont compatibles avec des fragments de graphite. Compte tenu de la surface occupée par ceux-ci en comparaison du nombre de nanotubes visibles sur la figure 75, on peut sérieusement mettre en doute le fait que plus de 90% de la masse du produit acheté soit constituée de nanotubes de carbone.

²⁴ <http://www.cheaptubesinc.com/>

²⁵ <http://www.nano-c.com/>

²⁶ <http://sesres.com/>

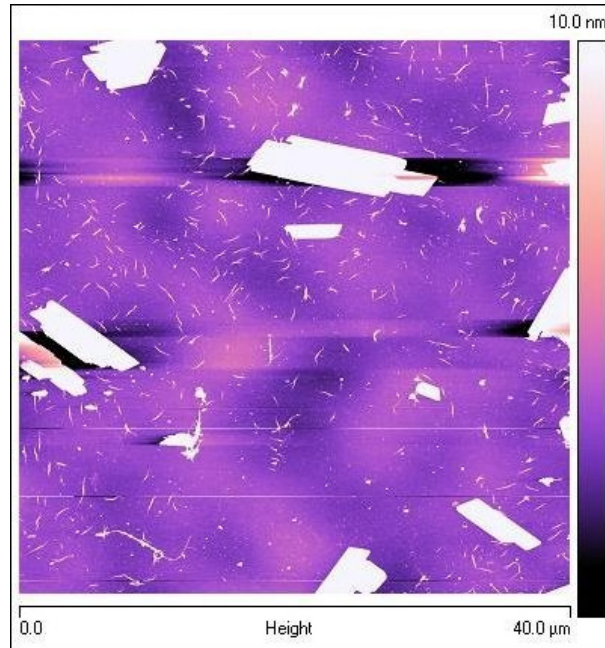


Figure 75 : Mesure AFM tapping d'une dispersion réalisée avec des nanotubes de *Cheap Tubes Inc.* On y voit des nanotubes individuels, ainsi qu'une dizaine de structures plus grandes qui pourraient être des fragments de graphite.

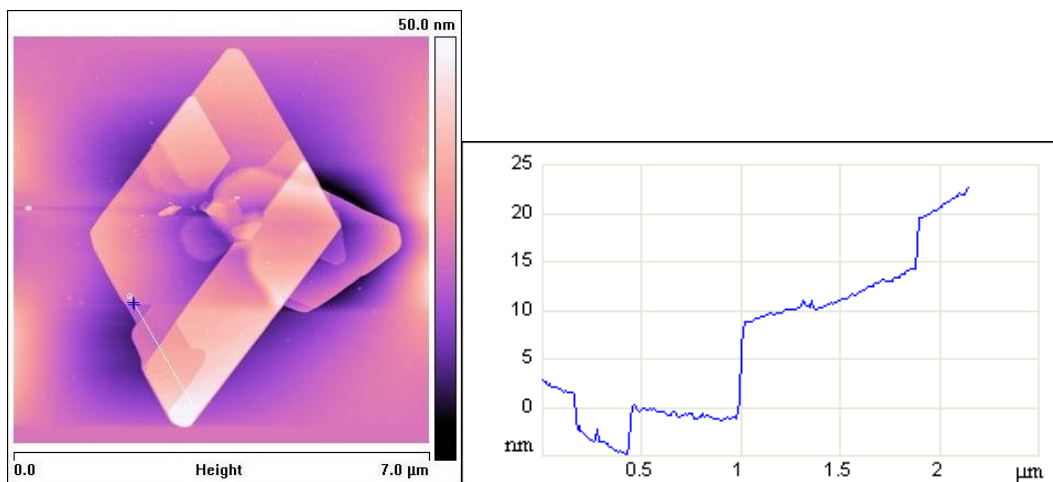


Figure 76 : Une mesure AFM tapping d'une des structures visibles sur la figure précédente montre des angles de 60° et 120° , ainsi que des plateaux qui semblent confirmer la thèse de l'impureté graphitique.

Les différents produits achetés ont été analysés aux rayons X. Le diffractomètre de type Debye-Scherrer a permis de détecter un pic important entre 2° et 4° (voir figure 77). Le maximum du pic vers 2.4° correspond d'après la loi de Bragg à une distance de 3.6 nm. Il se trouve que cette distance est compatible avec les marches observées à l'AFM (figure 76 ainsi que d'autres observations). Sans entrer dans les détails de l'analyse des rayons X, on notera encore que l'intensité du pic à 2.4° est moindre pour les nanotubes achetés chez *SES Research* que pour ceux de *Cheap Tubes Inc.* et que les premiers n'ont jamais comporté de structures graphitiques comme celles illustrées ci-dessus. Ceci semble confirmer qu'il s'agit bien d'un problème de fabrication lié à un fournisseur spécifique et non pas d'un problème systématique.

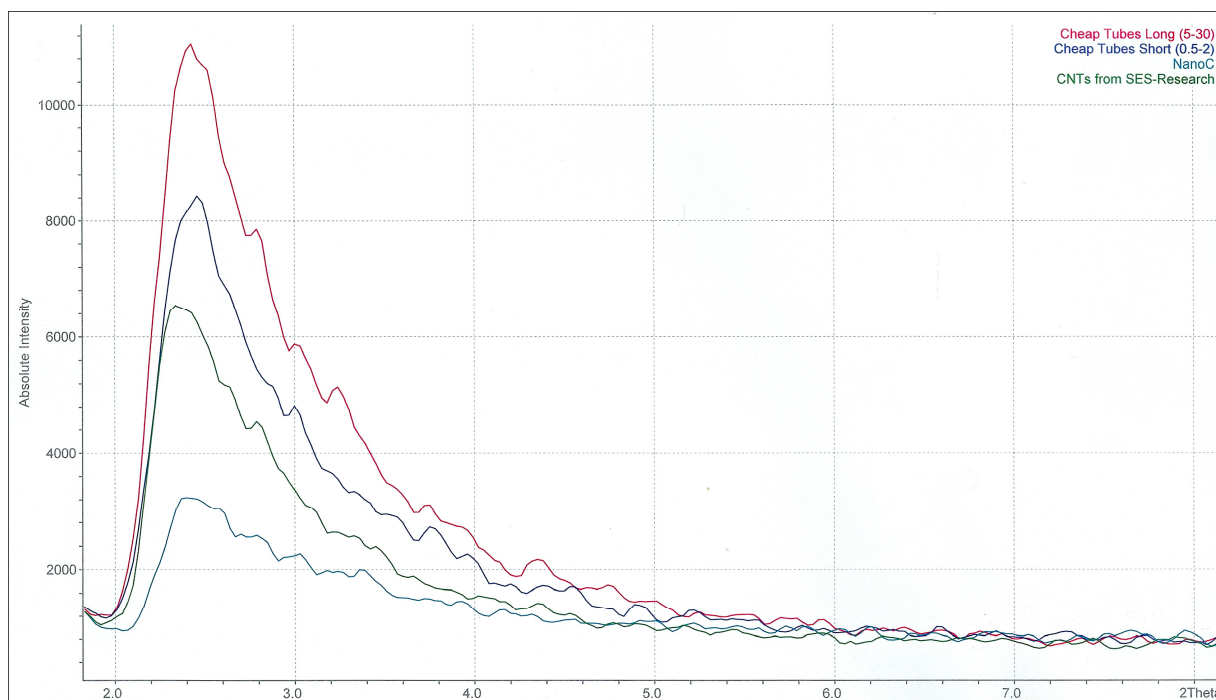


Figure 77 : Mesures aux rayons X à l'aide d'un diffractomètre de type Debye-Scherrer. Les deux premiers produits analysés viennent de chez *Cheap Tubes Inc.*, le suivant de chez *nano-c* et le dernier de chez *SES Research*. Toutes les courbes ont un pic aux alentours de 2.4° , mais avec une amplitude significativement différente, ce qui confirme une différence de composition d'un produit à l'autre.

C.2. Recherche de la meilleure technique de dépôt

Cette section présente les différentes méthodes de dépôts ayant été testées dans le cadre de l'optimisation de la dispersion.

Déposition d'une goutte de suspension sur l'échantillon et évaporation du solvant à l'air ambiant. Cette technique a donné des résultats prometteurs lors des essais avec des suspensions à base d'IPA. Lors de l'utilisation avec une suspension à base d'eau déionisée, une majeure partie du carbone est aggloméré sous forme de marques de séchages (voir figure 78).

Déposition d'une goutte de suspension sur l'échantillon et évaporation du solvant par chauffage sur une plaque chauffante. Avec cette technique, tous les solvants s'évaporent trop vite, ce qui crée systématiquement des marques de séchage.

Dépôt par immersion dans la suspension. Cette technique mentionnée par Paredes *et al.* [43] consiste à immerger complètement l'échantillon dans une position horizontale dans une suspension à forte concentration en nanotubes de carbone. Les forces de van der Waals maintiennent certains nanotubes à la surface de l'échantillon lorsque celui-ci est extrait du liquide.

Dépôt par trempage dans la suspension. Cette technique consiste à tremper l'échantillon verticalement dans une suspension et à l'extraire très lentement. Le ménisque qui se forme à l'interface de l'échantillon et de la surface du liquide doit favoriser le dépôt de nanotubes sur la surface.

Dépôt par évaporation. Cette technique mentionnée par Shimoda *et al.* [47] est une évolution de la précédente. Au lieu d'extraire lentement l'échantillon de la suspension, il y est tenu verticalement pendant que le liquide s'évapore graduellement. La concentration de nanotubes dans la suspension doit être telle qu'il y a saturation dans le ménisque, ce qui favorise le dépôt de nanotubes sur l'échantillon.

Dépôt par enduction centrifuge. Dans ce cas, une goutte de suspension est déposée sur l'échantillon qui est positionné sur le spinner. Après quelques minutes pendant lesquelles les nanotubes de carbone ont le temps de se fixer à la surface de l'échantillon par des forces de van der Waals, le spinner est allumé pour éjecter le solvant.

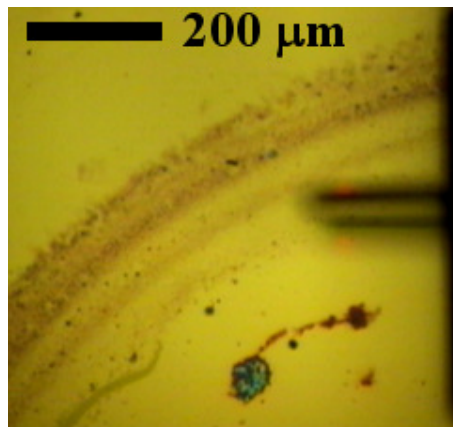


Figure 78 : Image prise avec le microscope de l'AFM d'une dispersion sur un échantillon de silicium. Lors de l'évaporation du solvant, une majeure partie du carbone s'est agglomérée sous forme d'un anneau, ce qui rend la surface totalement inhomogène. L'ombre visible à droite est celle de la pointe de l'AFM.

Après de nombreux essais avec différentes suspension et des variantes des méthodes de dépôts énumérées ci-dessus, c'est finalement avec le dépôt par enduction centrifuge que les meilleurs résultats ont pu être obtenus. Les différents paramètres ajustables de cette méthode sont présentés à la section suivante.

C.3. Recherche des paramètres optimaux pour l'enduction centrifuge

La méthode de dépôt par enduction centrifuge comporte plusieurs paramètres qu'on peut adapter pour optimiser le résultat. Ceci comprend notamment : la taille de la goutte déposée sur l'échantillon, le temps d'attente entre le dépôt de la goutte et le début de la rotation du spinner, la programmation du spinner et le nombre de répétitions de ce processus. A noter que la suspension doit être mise au bain ultrason pendant une heure avant la déposition.

Des essais ont montré que la taille optimale de la goutte est atteinte lorsque le liquide recouvre tout l'échantillon mais ne déborde pas. Pour un substrat de 5 par 5 mm, cela correspond à 20 µl (cette quantité peut être obtenue avec précision à l'aide d'une pipette Eppendorf).

Le temps d'attente optimal est de 3 minutes. Avec un temps plus court, moins de nanotubes de carbone ont le temps de se fixer à la surface par des forces de van der Waals. Avec un temps plus long, un plus grand nombre d'impuretés se fixent également sur l'échantillon.

Deux éléments sont déterminants lors de la programmation du spinner : la vitesse de rotation maximale, ainsi que le temps d'accélération pour l'atteindre. Des essais ont montré qu'avec une vitesse de rotation maximale trop basse, tout le liquide n'est pas éjecté de l'échantillon, ce qui nuit à la dispersion. Lors des essais avec des temps d'accélération plus long que 10 secondes, un plus grand nombre d'impuretés se déposent sur la surface. Au final, c'est la programmation suivante du spinner qui a été utilisée :

- Vitesse initiale nulle ;
- 5 secondes d'accélération ;
- Vitesse de 200 tours par minute pendant 5 secondes ;
- 5 secondes d'accélération ;
- Vitesse de 500 tours par minute pendant 10 secondes ;
- 5 secondes d'accélération ;
- Vitesse de 4000 tours par minute pendant 30 secondes ;
- 2 secondes de décélération ;
- Immobilisation finale.

Afin d'augmenter le nombre de nanotubes déposés, il est possible de répéter ce processus plusieurs fois de suite sur le même échantillon. Des essais ont montré que trois répétitions étaient le meilleur compromis entre la quantité de nanotubes de carbone et la quantité d'impuretés déposées.

C.4. Traitements de surface

Deux traitements visant à rendre la surface des échantillons plus hydrophile ont été envisagés. Le premier est basé sur l'utilisation du plasma cleaner déjà décrit à la section 4.5.2 et le second est basé sur un traitement chimique.

Comme déjà vu précédemment, le traitement au plasma cleaner a non seulement l'effet de détruire les molécules carbonées présentes sur la surface, mais également celui de rendre cette surface momentanément plus hydrophile. Des essais ont montré qu'un traitement de 15 minutes a un effet qui dure au moins 3 heures, sans que la rugosité de la surface ne soit notablement affectée (voir figure 79).

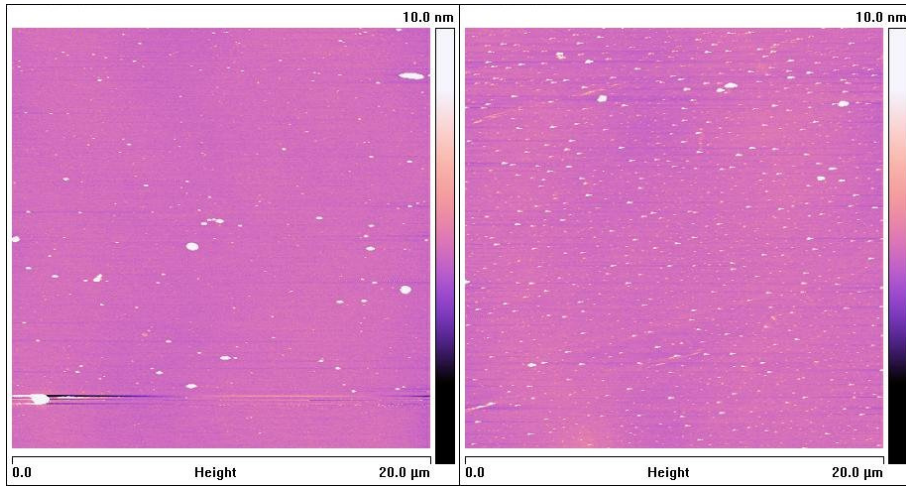


Figure 79 : À gauche, une image AFM de la surface d'un échantillon témoin en silicium. Hormis les quelques impuretés visibles en blanc, la topographie de la surface varie de moins d'un nanomètre. À droite, une image AFM d'un échantillon qui a été traité au plasma cleaner. Mis à part le nombre plus élevé d'impuretés qui peut être dû à un moins bon nettoyage, l'aspect de la surface est identique, avec une topographie qui varie également de moins d'un nanomètre.

Sinani *et al.* [48] mentionnent un traitement de surface à base de chlorure de polydiméthyl-diallylammonium²⁷ et d'acide polyacrylique²⁸. Ce processus, qui est censé rendre la surface très hydrophile, n'est malheureusement pas sans inconvénient. En effet, après le traitement, la rugosité de la surface est nettement plus élevée, comme on peut le voir sur l'image de la figure 80 qui a été prise avec des paramètres identiques aux images de la figure 79.

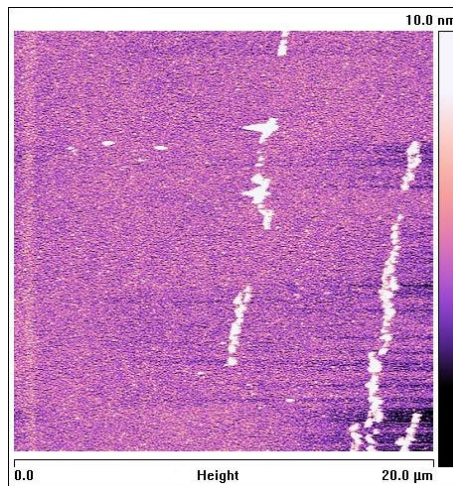


Figure 80 : Image AFM de la surface d'un échantillon de silicium après un traitement au PDDA/PAA.

Sur le gros plan de la figure 81, on voit encore mieux qu'après le traitement, la topographie de la surface varie de plus de 5 nm, ce qui représente une dégradation notable.

²⁷ En anglais : PDDA pour *poly(dimethyldiallylammonium chloride)*

²⁸ En anglais : PAA pour *polyacrylic acid*

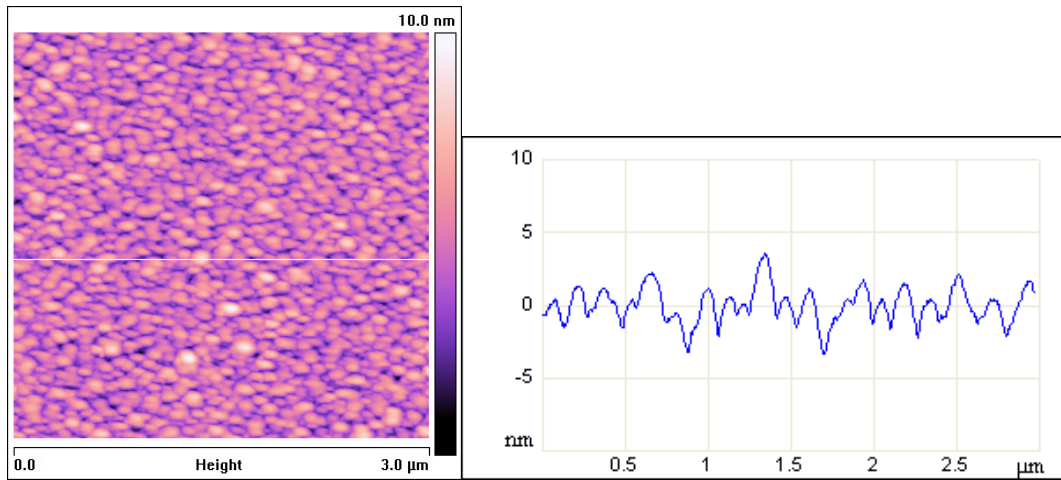


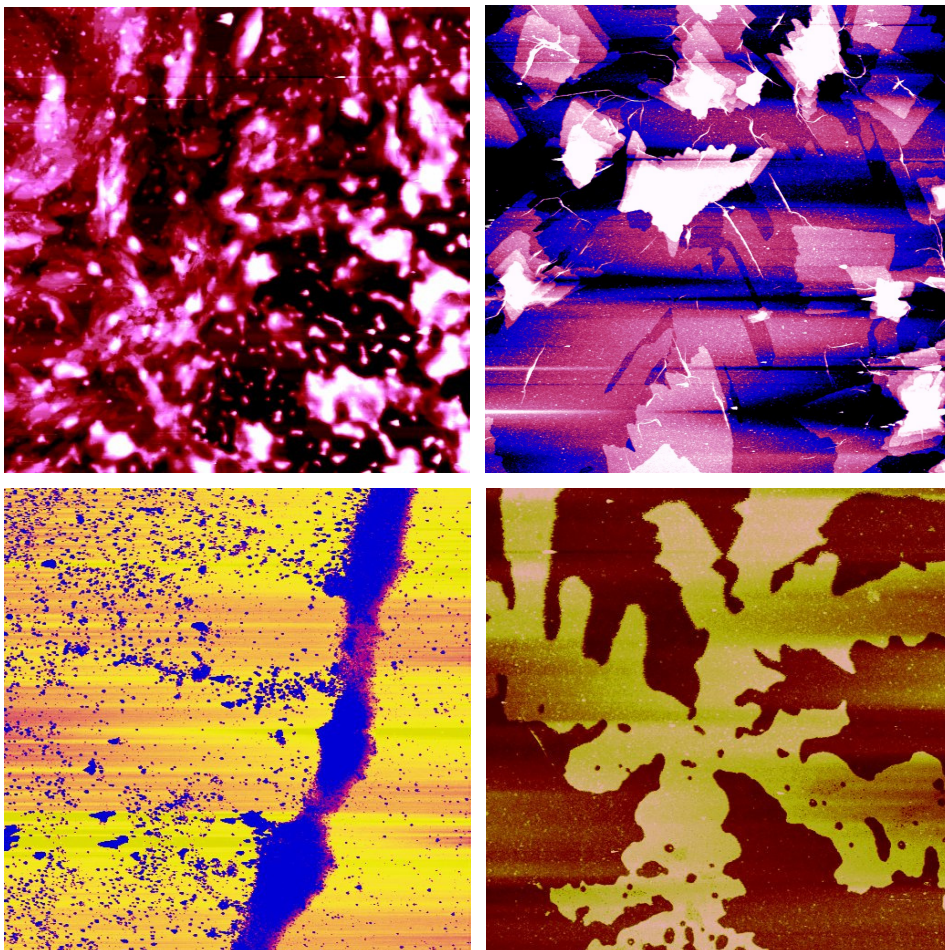
Figure 81 : Gros plan de la figure 80 et mesure transversale pour illustrer l'amplitude des variations.

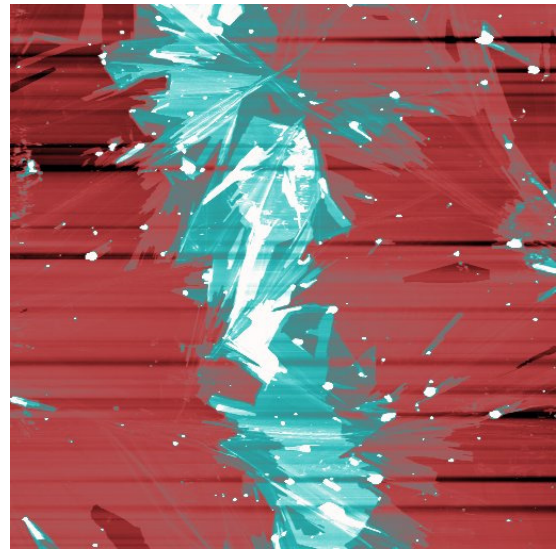
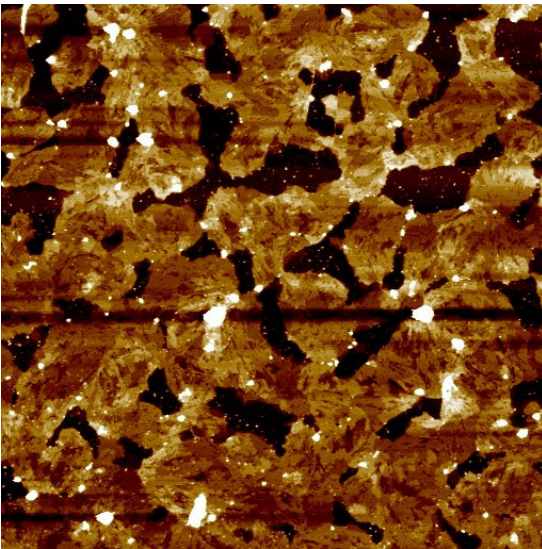
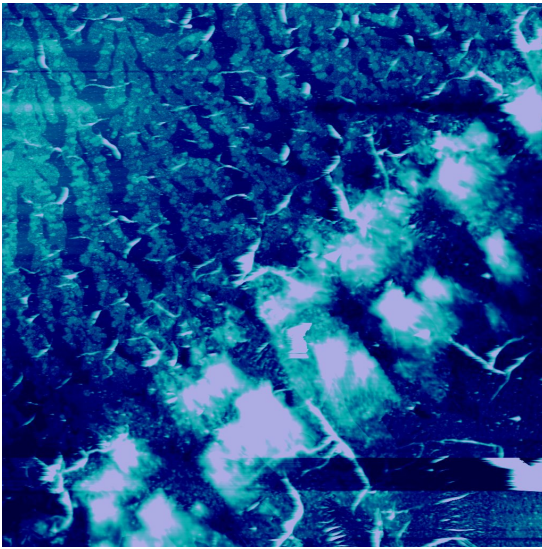
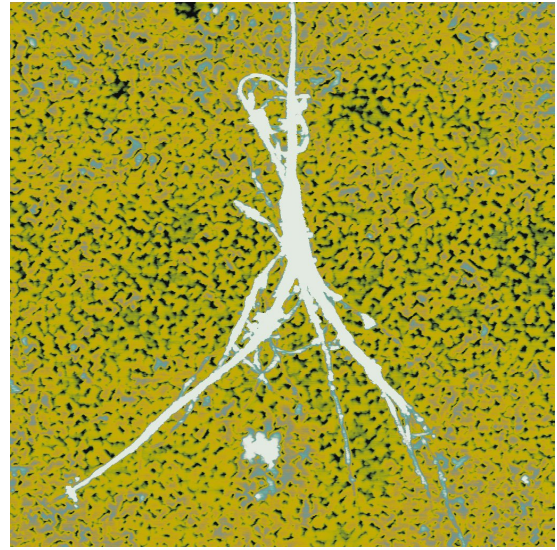
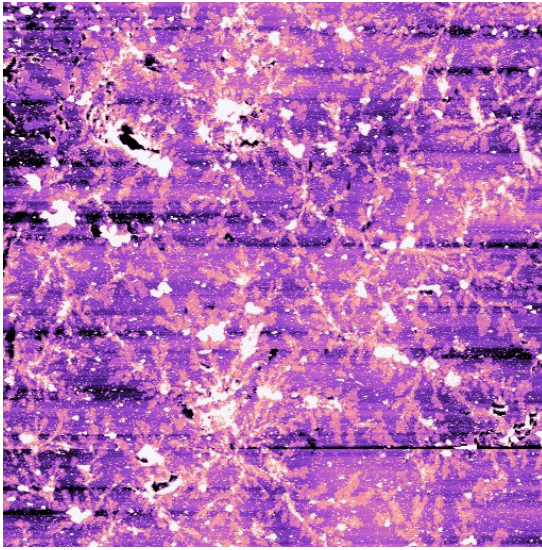
Compte tenu de l'effet négatif du traitement chimique au PDDA/PAA sur la surface du substrat, c'est finalement le traitement au plasma cleaner qui a été utilisé pour la dispersion des nanotubes de carbone sur les couches minces de PZT.

Annexe D

Microscope à formes artistiques

Suivant l'échantillon qu'on observe, le microscope à force atomique livre parfois de surprenantes images. Celles présentées ci-dessous, obtenues dans le cadre de ce travail de master, n'ont pour la plupart aucun intérêt scientifique (parfois même aucune explication scientifique) mais indéniablement un aspect esthétique. C'est dans cette optique qu'elles sont exposées ici sans légende ni échelle mais pour la plus grande délectation de l'œil humain amateur de belles formes.





Références

- [1] H. W. Kroto *et al.*, C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [3] S. J. Tans *et al.*, Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires, *Nature* **386**, 474 (1997).
- [4] M. Bockrath *et al.*, Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes, *Science* **275**, 1922 (1997).
- [5] S. J. Tans, R. M. Verschueren et C. Dekker, Room temperature transistor based on a single carbon nanotube, *Nature* **393**, 49 (1998).
- [6] T. Sakurai *et al.*, Single-wall carbon nanotube field effect transistors with non-volatile memory operation, *Japanese Journal of Applied Physics* **45**, L1036 (2006).
- [7] P. Paruch *et al.*, Polarization switching using single-walled carbon nanotubes grown on epitaxial ferroelectric thin films, *Applied Physics Letters* **93**, 132901 (2008).
- [8] X. M. H. Huang *et al.*, Controlled placement of individual carbon nanotubes, *Nano Letters* **5**, 1515 (2005).
- [9] A. K. Geim et K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature materials* **6**, 183 (2007).
- [10] T. Hayashi *et al.*, Smallest freestanding single-walled carbon nanotube, *Nano Letters* **3**, 887 (2003).
- [11] L. X. Zheng *et al.*, Ultralong single-wall carbon nanotubes, *Nature materials* **3**, 673 (2004).
- [12] T. Belin et F. Epron, Characterization methods of carbon nanotubes: a review, *Materials Science and Engineering B* **119**, 105 (2005).
- [13] The Role of Chemistry in History, Discovery, <http://itech.dickinson.edu/chemistry/?p=422>.
- [14] E.T. Thostenson, Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, *Composites Science and Technology* **61**, 1899 (2001).
- [15] S. Reich, C. Thomsen et J. Maultzsch, Carbon Nanotubes, *WILEY-VCH* (2004).
- [16] B. C. Edwards, Design and deployment of a space elevator, *Acta Astronautica* **47**, 735 (2000).
- [17] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen et J. M. Gibson, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature* **381**, 678 (1996).

-
- [18] The Physics Factbook, Density of Steel,
<http://hypertextbook.com/facts/2004/KarenSutherland.shtml>.
- [19] The Physics Hypertextbook, Elasticity, <http://physics.info/elasticity/>.
- [20] M. I. Katsnelson, Graphene : carbon in two dimensions, *Materials Today* **10**, 20 (2007).
- [21] P. L. McEuen, Single-wall carbon nanotubes, *Physics World* **13**, 31 (2000).
- [22] F. Kuemmeth *et al.*, Coupling of spin and orbital motion of electrons in carbon nanotubes, *Nature* **452**, 448 (2008).
- [23] A. Javey et J. Kong, Carbon Nanotube Electronics, Springer (2009).
- [24] T. W. Odom *et al.*, Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes, *Nature* **391**, 62 (1998).
- [25] C. Journet, Production of carbon nanotubes, *Applied Physics A* **67**, 1 (1998).
- [26] Groupe Aktas de l'université de Bilkent, Organic electronics,
<http://www.ee.bilkent.edu.tr/~aktas/research.html>.
- [27] Z. F. Ren *et al.*, Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass, *Science* **282**, 1105 (1998).
- [28] Wikipedia, Ferroelectricity, <http://en.wikipedia.org/wiki/Ferroelectricity>.
- [29] Physik Instrumente (PI) GmbH, PZT unit cell,
<http://www.physikinstrumente.com/en/products/primages.php?sortnr=400600.00>.
- [30] C. Kittel, Physique de l'état solide, 8^{ème} édition, Dunod (2007).
- [31] S. Mathews, Ferroelectric field effect transistor based on epitaxial perovskite heterostructures, *Science* **276**, 238 (1997).
- [32] P. Vettiger *et al.*, The "Millipede" - More than one thousand tips for future AFM data storage, *IBM Journal of Research and Development* **44**, 323 (2000).
- [33] Wikipedia, Atomic force microscope,
http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscope.
- [34] J. Guyonnet, Studies of magnetoelectric coupling in CoFe₂O₄-BiFeO₃ nanocomposites, *Travail de Master présenté à l'université de Genève*.
- [35] Wikipedia, Microscopie électronique à balayage,
http://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie_%C3%A9lectronique_%C3%A0_balayage.
- [36] ETH Zürich, Bragg's law of diffraction, <http://www.microscopy.ethz.ch/bragg.htm>.
- [37] T. Haure, Couches multifonctionnelles par procédé multitechnique, *Thèse présentée à l'université de Limoges*,
http://www.unilim.fr/theses/2003/sciences/2003limo0064/these_back.html.
- [38] Georg-Simon-Ohm Hochschule Nürnberg, Debye-Scherrer Diffraktometer,
<http://www.ohm-hochschule.de/typo3temp/pics/1cf2a27d5b.jpg>.
- [39] Groupe Fischer de l'université de Genève, This films and multilayers,
http://dpmc.unige.ch/gr_fischer/thinfilms.html.

- [40] M. F. Islam *et al.*, High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water, *Nano Letters* **3**, 269 (2003).
- [41] T. Giamarchi et P. Ledoussal, Elastic theory of flux lattices in the presence of weak disorder, *Physical Review B* **52**, 1242 (1995).
- [42] Shipley, Microposit® S1800® Series Photo Resists, *Documentation technique*.
- [43] J. I. Paredes et M. Burghard, Dispersions of individual single-walled carbon nanotubes of high length, *Langmuir* **20**, 5149 (2004).
- [44] V. C. Moore *et al.*, Individually suspended single-walled carbon nanotubes in various surfactants, *Nano Letters* **3**, 1379 (2003).
- [45] N. Peng *et al.*, Current instability of carbon nanotube field effect transistors, *Nanotechnology* **18**, 424035 (2007).
- [46] R. Martel *et al.*, Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors, *Applied Physics Letters* **73**, 2447 (1998).
- [47] H. Shimoda *et al.*, Self-assembly of carbon nanotubes, *Advanced Materials* **14**, 899 (2002).
- [48] V. A. Sinani *et al.*, Aqueous Dispersions of single-wall and multiwall carbon nanotubes with designed amphiphilic polycations, *Journal of the American Chemical Society* **127**, 3463 (2004).