



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique Computationnelle

Par :

M^{elle} BOUFELDJA Kawther

Sur le thème

Etude numérique des modes de vibration des nanofils cristallins

Soutenu publiquement le 29/06/2019 devant le jury composé de :

Mr DALI YUCEF Boumediène	Professeur à l'Université de Tlemcen	Président
Mme MAMOUN Souheyla	MCB à l'Université de Tlemcen	Encadreur
Mr BOUFATAH Mohammed Réda	MCB à l'Université de Tlemcen	Examineur
Mr KHEFIF Sidi Mohammed	MCB à l'ESSA de Tlemcen	Examineur

Remerciements

Ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire Automatique Tlemcen (LAT) de la Faculté des Sciences, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

Avant tout, je remercie très fort mon Dieu ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

En préambule à ce mémoire, je souhaitais adresser mes remerciements les plus sincères à mon encadreur Madame Mamoun Souheyla, Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté d'être l'encadreur de mon mémoire et pour son soutien ainsi que ses encouragements et conseils qui m'ont été très utiles pour mener à bien ce travail. Je la remercie très profondément.

Je remercie Monsieur Dali Yousef Boumediène, professeur à l'université de Tlemcen pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.

Je remercie aussi Monsieur Boufatah Mohammed Réda, Maitre de conférences à l'université de Tlemcen pour l'honneur qu'il m'a fait d'examiner ce mémoire.

Je remercie Monsieur Khefif Sidi Mohammed, Maitre de conférences à l'université de Tlemcen pour l'honneur qu'il m'a fait d'examiner ce mémoire.

Je remercie également Monsieur Brahmi Badr Eddine Nabil, Maitre de conférences à l'université de Tlemcen, pour sa grande disponibilité et ses précieux conseils.

Je tiens à exprimer ma gratitude à tous mes enseignants et professeurs pour la formation qu'ils m'ont dispensé pendant toute mes années d'études.

Un grand remerciement à mes parents et mes frères et ma sœur pour leur soutien.

Je tiens à remercier tous mes amis qui m'ont aidé de loin ou de près dans la réalisation de ce travail et en particulier Zair Asma.

Enfin, j'adresse mes vives reconnaissances à tous étudiants de Master de ma promotion.

Boufeldja Kawther

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

✂ mes très chers parents qui m'ont soutenu par leur sacrifices, et encouragements
durant mes années d'étude ... que Dieu me les gardes.

✂ mes très chères frère Amine, Yassine, Islam, et ma sœur Hayam.

✂ toutes mes amies que j'ai eu la chance d'avoir à mes côtés, et qui m'ont apporté leur
aide en particulier Boufeldja Hadjer, ZairAsma, Sabah Hafsa que je leur souhaite
beaucoupde courage pour la suite de leurs études.

✂ toutes ma famille (Boufeldja et Houzi).

Un Grand Merci

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : QU'EST-CE QU'UN NANOFIL ?	
1 Définition du nanomatériau :	6
2 Application des nanomatériaux.....	7
3 Définition du nanofil :	8
4 Elaboration des nanofils :	8
4.1 L'approche descendante « top-down » :	9
4.1.1 Lithographie électronique	10
4.1.2 Gravure chimique humide	11
4.2 L'approche ascendante « bottom-up » :	12
4.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur CVD.....	13
4.2.2 Mécanisme Vapeur-Liquide-Solide VLS.....	13
4.2.3 Mécanisme Vapeur-Solide-Solide VSS.....	16
4.2.4 Mécanisme Solide-Liquide-Solide SLS.....	16
4.2.5 Mécanisme solution-liquide-solide SLS	16
5 Types et propriétés des nanofils :	17
5.1 Nanofils de carbone	17
5.1.1 Caractéristiques	17
5.1.2 Applications	19
5.2 Nanofils métalliques.....	19
5.2.1 Caractéristiques	19
5.2.2 Applications	20
5.3 Nanofils semiconducteurs.....	21
5.3.1 Nanofils de silicium	21

5.3.1.1	Propriétés électroniques	21
5.3.1.2	Propriétés optiques	23
5.3.2	Nanofils de germanium.....	23
5.3.3	Applications des semiconducteurs	24
6	Conclusion.....	26
	Références	27

CHAPITRE 2 : MODES DE VIBRATIONS

1	Généralités sur les vibrations :.....	33
1.1	Définition d'une fonction périodique :.....	33
1.1.1	Fonction périodique du temps :.....	33
1.1.2	Fonction périodique de l'espace :	34
1.1.3	Fonction sinusoïdale.....	34
1.2	Mouvement Harmonique Simple(MHS) :.....	35
1.3	Oscillateur Harmonique Simple (OHS) :	35
2	Modèle de l'OHS à un degré de liberté :.....	36
3	Modèle de l'OHS à n degrés de liberté :	38
3.1	Cas d'un réseau unidimensionnel monoatomique :	38
3.2	Cas d'un réseau unidimensionnel diatomique :	42
4	Notions relatives aux vibrations du réseau unidimensionnel.....	45
4.1	Première zone de Brillouin :.....	45
4.2	Onde transversale et onde longitudinale	46
4.3	Vitesse de phase et vitesse de groupe	48
4.4	Quantification des vibrations du réseau	49
5	Phonons.....	50
5.1	Définition des phonons	50
5.2	Propriétés des phonons	50
5.3	Modes des phonons	51

5.3.1	Mode optique	51
5.3.2	Mode acoustique	52
6	Conclusion	53
	Références	54
CHAPITRE 3 : APPLICATIONS AUX NANOFILS		
1	Courbes de dispersion :	56
1.1	Chaîne unidimensionnelle monoatomique.....	56
1.2	Chaîne unidimensionnelle diatomique (m1 = m2)	57
1.3	Chaîne unidimensionnelle diatomique (m1 ≤ m2)	58
1.4	Nanofils semiconducteurs.....	61
1.4.1	Nanofils semiconduteurs de maille double	61
1.4.2	Nanofils à base des semiconduteurs III-V	63
2	Vitesse de groupe	65
3	Vitesse de propagation du son dans le silicium et le germanium	66
4	Conclusion	67
	Références	68
	CONCLUSION GENERALE	70

INTRODUCTION GENERALE

Nous sommes dans l'air de la miniaturisation : actuellement, les téléphones mobiles se tiennent dans nos poches ; ils sont non seulement minuscules et aplatis mais aussi performants. Les ordinateurs sont, aussi, de plus en plus petits, plus légers, maniables et utilisables comme des calepins et surtout plus puissants et d'une grande capacité de stockage. Ces objets ont pu être miniaturisés grâce à l'invention et au progrès du circuit intégré plus connu sous le nom d'une puce électronique.

Les puces électroniques ont envahi notre quotidien, on les trouve partout dans notre environnement : téléviseurs, appareils photo, cartes WIFI, voitures¹, cartes magnétiques de paiement, ... et plus récemment en constructions intelligentes.

En fait, les informations, reçues et envoyées, au sein de puces électroniques sont traitées et transformées grâce aux transistors². Le rôle de ces derniers peut être assimilé à celui des interrupteurs électriques. Afin de pouvoir effectuer de calculs puissants, il faut rassembler plusieurs dizaines de transistors.

Les lampes à vide³ utilisées dans les premiers ordinateurs, étaient fragiles, encombrantes et très gourmandes en énergie ; pour les remplacer, en 1947, on mettait au point le premier transistor en silicium qui était aussi gros qu'une ampoule. En 1959, on inventait, le premier circuit intégré, la première puce constituée d'une boîte noire en silicium dans laquelle on avait gravé des transistors.

Les outils de miniaturisation se sont développés et ont permis d'atteindre l'échelle du micromètre et même au-delà de cette dimension : en 1999, des chercheurs aux laboratoires de CEA⁴ à Grenoble, ont réalisé le fameux transistor de 20 nm [Journal 20H 1999]. Nous sommes, désormais, au cœur du « nano-monde » c.à.d. 1 000 000 000 fois plus petit qu'un mètre. C'est ridiculement petit et malgré cela, on trouve que c'est toujours grand : 20 nm est la distance qui sépare l'entrée à la sortie du transistor. Plus on diminue

¹ La majorité de modèles de voitures sont truffés d'électronique pour le contrôle des paramètres de moteur, de freinage ou encore pour le déclenchement des airbags.

² Ce sont des dispositifs constitués à base de semi-conducteur à trois électrodes actives, qui permettent de contrôler le courant en sortie

³ Appelées aussi diode à vide : ce sont des amplificateurs des signaux constituées de filaments chauffant enveloppés par des verres vidés d'air. Quand ils sont chauffés électriquement, les filaments libèrent des électrons des cathodes qui seront captés par les anodes : il en résulte un passage de courant dans un seul sens.

⁴ C'est l'abréviation du Commissariat à l'Énergie Atomique.

cette distance plus les électrons transportant les informations (signaux) mettront moins de temps pour la parcourir. Autrement dit, pendant un même laps du temps, le plus petit transistor traitera d'avantage d'informations. A ce terme, l'ordinateur basé sur ce type de transistor sera beaucoup plus performant.

Actuellement, grâce à la tendance vers l'infiniment petit, on est capable de graver de dizaines de milliers de transistors sur une plaque de silicium plus mince qu'une feuille de papier : chaque puce contenait 100 millions de transistors [Klotz F et al 2018]. Selon la loi de Moore⁵ [Moore G E 1965], le nombre de transistors sur la même surface de puce se multiplie par deux tous les 18 mois [Moore G E 1975];

D'autre part, l'équipe IBM⁶ vient d'annoncer un nouveau procédé de gravure permettant de concevoir une puce de la taille d'un ongle contenant 30 milliards de transistors⁷. Cette technologie envisagera d'avoir, en 2020, de transistors de 5 nm qui offrent un gain de performance de 40 %, avec la même consommation d'énergie, par rapport aux transistors actuels qui sont de l'ordre de 10 nm [IBM 2017].

A l'heure actuelle, les puces de nos ordinateurs peuvent réaliser 3 milliards d'opérations par seconde. Nos supers calculateurs, dépassent largement les 5000 milliards d'opérations par seconde⁸ alors que le tout premier ordinateur ENIAC⁹, utilisé par l'armée américaine en 1946 occupait une pièce de 167 m² et effectuait 5000 additions et 300 multiplications à la seconde [ENIAC 2016] !

En revanche, on se retrouve devant un autre défi à relever : l'échauffement au sein des circuits électronique ... donc la course vers la miniaturisation se continue ... on tente de fabriquer des transistors moléculaires (à base d'assemblage d'atomes) : on parle de nanofils. Aujourd'hui, de nouveaux transistors à base de nanofils de silicium et de silicium-germanium permettent l'augmentation des performances des circuits intégrés et la réduction de la puissance dissipée, ont vu le jour dans certains laboratoires [Park C et al 2012] ; [Klotz F et al 2018].

⁵ La loi de Moore est une loi empirique qui s'est toujours confirmée depuis le début des années 60.

⁶ C'est l'abréviation de la société américaine International Business Machines corporation.

⁷ Avec ce raccourci, IBM montre que les limites de la loi de Moore ne sont pas encore atteintes.

⁸ Cela sert à titre d'exemple aux simulations des dessins nucléaires ou encore à l'étude du climat.

⁹ En anglais ENIAC est l'abréviation de « Electronic Numerical Integrator And Computer ».

Au sein de tels transistors nanofils, les électrons se déplacent directement d'un point à autre sans rebondissement, ce qui élimine les échauffements contrairement au cas des transistors classiques.

En fait, les applications de nanofils ne se limitent pas uniquement au développement de transistor en nano-électronique. On les trouve bien dans d'autres secteur tel que la biologie, la médecine ou la chimie ...

Comme la théorie a l'occasion de prendre le pas et de servir comme guide aux travaux expérimentaux; dans ce cadre, nous tentons de modéliser le plus fin nanofil qu'on peut avoir en se basant sur l'approximation harmonique simple que nous présentons en détaille ses fondements dans ce mémoire de Master.

Dans ce contexte, nous avons pensé à étudier numériquement (en utilisant le langage Python) les différents modes de vibration de nanofils à base de matériaux destinés à la fabrication de transistors en électronique, à la fabrication de cellules solaire en photovoltaïque et même pour d'autres applications... Nous ciblons donc d'étudier les modes de vibration possibles au sein des nanofils semiconducteurs tel que Si, Ge, GaAs, GaSb, AlAs et AlSb. Un intérêt particulier sera porté sur le nanofil de silicium vu qu'il est et qu'il demeure le semi-conducteur le plus abondant sur terre.

Le présent mémoire comporte trois grands chapitres :

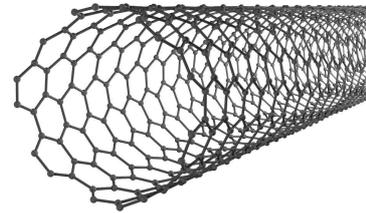
- Dans le premier chapitre, nous décrivons les matériaux nanofils, leurs procédés de fabrication, leurs propriétés, leurs types et leurs diverses applications.
- Dans le deuxième, nous exposons le bagage théorique que nous comptons utiliser pour la modélisation des nanofils et le calcul des modes de vibration .
- Dans le troisième chapitre, nous rapportons nos résultats (courbes et tableaux de valeurs) concernant les dispersions des modes de vibrations, les vitesses de groupes et les vitesses de propagation du son.

REFERENCES

- [ENIAC 2016] ENIAC programmers Project, documentaire qui rend hommage aux six femmes ayant contribué à la programmation du premier ordinateur ENIAC, Février 2016, disponible en : <http://eniacprogrammers.org/>
- [Hsu H et al 2009] Hsu H, Lee T and Fu G “A 90 nm DT-MOS transistor for high speed operation”, *European Microwave Integrated Circuits Conference (EuMIC)*, 2009
- [IBM 2017] IBM Research Alliance Builds New Transistor for 5 nm Technology, ALBANY, NY - 05 Jun 2017, article publié dans le site officiel d'IBM <https://www-03.ibm.com/press/us/en/pressrelease/52531.wss>
- [Journal 20H 1999] Vidéo - Journal télévisée de 20 H , date de diffusion : 18 octobre 1999, Source: France 2 disponible en : <https://fresques.ina.fr/jalons/fiche-media/InaEdu01502/le-transistor-de-20-nanometres.html>
- [Klotz F et al 2018] Klotz F, Le Clech L et Israël M « LA MICROELECTRONIQUE de l'électron à la fabrication de puces », CEA© Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, 2018, ISSN 1637-5408.
- [Moore G E 1965] Moore Gordon E « Cramming More Components Onto Integrated Circuits », *Electronics*, **38**, 19 Avril 1965
- [Moore G E 1975] Moore Gordon E. « Progress in Digital Integrated Electronics », *IEEE Text Speech*, 1975
- [Park C et al 2012] Park C, Ko M, Kim K, Baeka R, Sohn C, Baek C, Park S, Deen M J, Jeong Y, Lee J, “Electrical characteristics of 20-nm junctionless Si nanowire transistors”, *Solid-State Electronics* **73** ,7–10, 2012
- [Sugii T et al 2003] Sugii T, Watnabe K and Sugatani S, Transistor Design for 90 nm-Generation and Beyond, *FUJITSU Sci. Tech. J.*, **39**, 1, 9-22, June 2003

CHAPITRE 1

QU'EST-CE QU'UN NANOFIL ?



Depuis le début des années 1980, de nouvelles disciplines, notamment celle de la physique -qu'on connaît bien qu'elle est bâtie sur les fondements de la matière à l'échelle atomique- associées au préfixe « nano » sont ouvertes ; on parle, plutôt de la nano physique, de la nanotechnologie, de nanomatériaux ...

L'origine du préfixe « nano » est grec et signifie « nain ». L'échelle nanométrique¹ est celle de l'atome, l'unité constructive de la matière.

Quand aux nanomatériaux, l'appellation concerne tous matériaux naturels formés de particules nanométriques libres... nous détaillerons encore plus au début de ce premier chapitre, leur définition, leur classification et leurs diverses applications.

Parmi les nanomatériaux, les nanofils, en particulier, attirent l'attention des chercheurs par leurs propriétés induites de leur structure unidimensionnelle. Des techniques expérimentales de plus en plus élaborées ont fait leur apparition pour aller plus loin dans la fabrication de nanofils de tailles de plus en plus réduites ; nous les présentons en les illustrant par schémas indicatifs dans ce chapitre.

Autant les méthodes de fabrication de nanofils sont multiples autant les types de matériaux produits de nanofils le sont aussi. Nous citons les nanofils de carbures (à base de carbone), les nanofils métalliques, et les nanofils semiconducteurs. Nous les définissons en montrant leurs propriétés et leurs intérêts fondamentaux et industriels qui ont fait l'objectif de beaucoup de travaux théoriques et expérimentaux cette dernière décennie ... Nous projetons de présenter l'essentiel de ces travaux, dans ce chapitre, afin de comprendre ce que nous apporte cette nouvelle thématique d'enjeux et de perspectives.

¹ Pour rappel, un nanomètre est équivalent à 10^{-9} m soit 0.000 000 001 m. Conventionnellement, l'échelle nanométrique est l'intervalle allant de 1 à 100 nm.

A titre d'illustration d'ordre de grandeur, la différence de taille entre un atome et une orange est presque similaire à celle entre une orange et le globe terrestre.

1 Définition du nanomatériau :

La commission européenne a proposé en octobre 2011, dans le cadre d'une recommandation [commission européenne 2011], une définition pour le terme nanomatériau. Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé², contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant à l'échelle nanométrique c.à.d. entre 1 et 100 nm [INRS 2012].

On classe les nanomatériaux en deux grandes familles : nano-objets et matériaux nano-structurés. Nous illustrons ces deux grandes familles avec des exemples dans le Tableau 1.

Tableau 1. Présentation des deux grandes familles de nanomatériaux et leurs sous familles avec quelques exemples illustratifs

Nano-objets			Matériaux nano-structurés		
Au moins, l'une de leurs dimensions externes est à l'échelle nanométrique.			Possèdent une structure interne ou une surface à l'échelle nanométrique		
nanoparticules	nanotube/ nanofibre/ nanofil	nanofeuillet/ nanoplaquettes	agrégats et agglomérats	nano- composites	Nanoporeux
Les trois dimensions d'une nanoparticule sont à l'échelle nanométrique	Ont deux dimensions à l'échelle nanométrique, tandis que la troisième est significativement supérieure ³	Ont une seule dimension à l'échelle nanométrique, leur épaisseur.	Les nano-objets peuvent se présenter sous formes individuelle ou en ensemble	Les nano-objets peuvent être incorporés en une matrice en une surface afin d'avoir une nouvelle fonctionnalité	Ce sont des matériaux qui possèdent des pores à l'échelle nanométriques
Exemples nanoparticules de latex, d'oxyde de Titane, d'oxyde de Zinc et de fer	nanotube de carbone, nanofibre de polyester nanotube de Bore et nanofil de silicium	nanofeuillet d'argile et nanoplaquette de sélénure de cadmium	Agrégats d'or	Les polymères chargés de nanotubes de carbone utilisés en équipements sportifs afin d'améliorer leur résistance et diminuer leur poids	Agrégats de silice

² Formé d'une manière intentionnelle par l'être humain. Certains matériaux manufacturés sont produits depuis longtemps et de grandes quantités tels que le dioxyde de titane, le noir de carbone, l'alumine et la silice amorphe. D'autres matériaux manufacturés sont formés dans de moindre quantités tels que les nanotubes de carbone, les boîtes quantiques (quantum dots en anglo-saxonne) ou les dendrimères.

³ Les nanotubes, les nano-fibres et les nano-bâtonnets sont longitudinal et ayant une section comprise entre 1 et quelque dizaine de nm et de longueur comprise entre 500 et 10 000 nm.

2 Application des nanomatériaux

Lors du passage de la matière à l'échelle nanométrique, différentes propriétés inattendues et souvent différentes de celle à l'échelle macroscopique apparaissent. Raison pour laquelle les nanomatériaux font déjà partie de notre vie quotidienne. Nous regroupons les différentes applications de nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2. Différentes applications des nanomatériaux selon les secteurs d'activité [INRS 2012]

Secteurs	Exemples d'applications actuelles
Automobile, aéronautique et aérospatial	Peintures extérieures avec effet de couleur plus brillant, anti rayures, anticorrosion et antisalissure ; pneumatique plus durable et plus recyclable ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; additifs pour diesel permettant une meilleur combustion ; Détecteurs de glaces sur les ailes d'avions
Electronique et communication	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; ordinateurs et jeux électroniques ultrarapide ; technologie sans fil ; écrans plats
Agro-alimentaire	Emballage actifs ; additifs, colorants ; émulsifiants ; antiagglomérants
Chimie et matériaux	Poudres céramique ; pigments ; catalyseurs multifonctionnels ; textiles et revêtements antibactériens et ultra résistants
Constructions	Ciments autonettoyants et antipollution ; vitrages autonettoyants et antisalissure ; peintures ; vernis ; colles ; mastics
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces biocompatible pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrices abrasives ; maquillage avec une meilleur tenue
Energie	Nouvelle génération de cellules photovoltaïques ; nouveaux types de batterie ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ;
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables
décence	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et réparent d'eux mêmes

3 Définition du nanofil :

La découverte des nanofils s'est faite en 1964 de façon non intentionnelle en croissance par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition : CVD⁴) de silicium à partir d'agrégats d'or [Wagner S et al 1964]. Les fils étaient alors de dimensions micrométriques et connus sous le nom de «Whiskeys».

Un nanofil est un fil de matière dont le diamètre varie entre 10 et 900 nanomètres. Cet objet presque infiniment petit est en train de modifier notre environnement technologique. En particulier, lorsqu'il est en matière de semiconducteurs [Gil E 2016].

Il s'agit de structures longilignes (d'où le parallèle avec un fil) généralement cristallines avec une section assez diverse aussi bien en termes de taille que de forme. En fonction des matériaux utilisés, le comportement du nanofil est semi-conducteur, isolant ou métallique. Les nanofils peuvent être clés dans le développement des nanotechnologies car, contrairement à d'autres architectures, cette structure est nanométrique sur deux des trois dimensions de l'espace [Lieber C M 2011] comme il est indiqué dans le Tableau 1.

4 Elaboration des nanofils :

Comme pour tous les nanomatériaux, il existe deux approches, basées sur deux concepts de fabrication opposés, pour élaborer des objets de taille nanométrique (voir l'illustration de ces deux concepts dans la Figure 1).

La première approche consiste à prendre un objet de grande taille, puis de le tailler pour obtenir un objet de plus petite taille, c'est l'approche « **top-down** » ou descendante.

La deuxième approche part de précurseurs moléculaires, qui seront par la suite assemblés, afin d'obtenir des objets de plus grande taille, à l'échelle nanométrique, c'est l'approche « **bottom-up** » ou ascendante, dont un des exemples déjà mentionné en section 3, est l'obtention des premiers nanofils de Silicium par Wagner et Ellis, en 1964[Wagner R S 1964].

⁴ C'est la plus utilisée jusqu'à l'heure actuelle. La CVD est l'une des plus fiables mécanismes de croissance de l'approche « bottom-up ». Nous définissons ce mécanisme en détail dans la section 4.2.1.

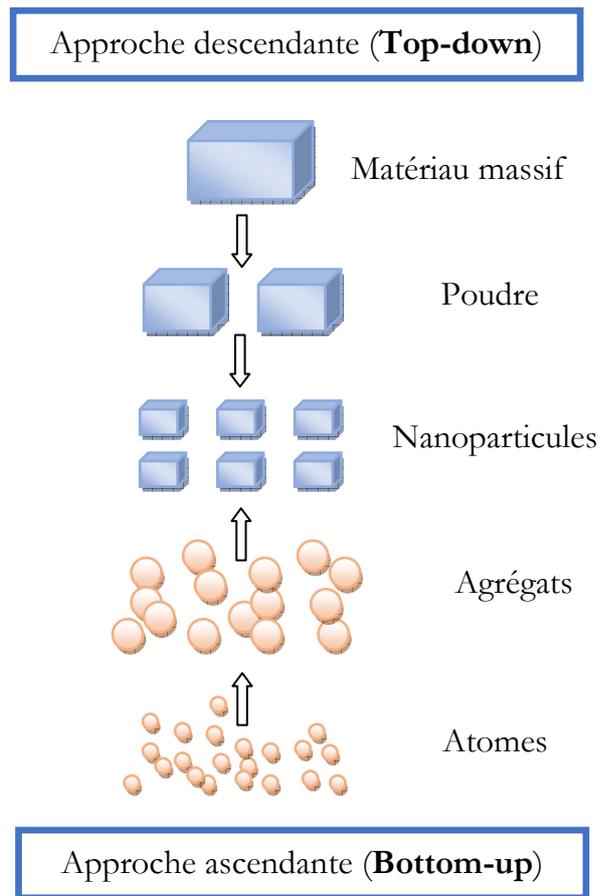


Figure 1. Schéma illustratif des deux approches de fabrication de nanomatériaux [INRS 2012]

4.1 L'approche descendante « top-down » :

C'est la méthode la plus utilisée en microélectronique pour fabriquer des dispositifs fonctionnels intégrables en des systèmes complexes. Elle est basée sur l'utilisation des techniques de lithographie, de gravure et de dépôt où la matière initiale est sculptée.

L'avantage de l'approche « top-down », par rapport à l'approche « bottom-up », est le contrôle précis aussi bien de la taille des objets réalisés que de leur localisation sur le substrat. Cette approche offre une homogénéité en taille souvent bien supérieure à ce qu'il est possible d'obtenir avec une approche "bottom-up". Evidemment, il est aussi possible d'élaborer des nanofils à hétérostructures axiales, ou encore des nanofils semiconducteurs dopés n ou p, en partant de couches adéquates.

Cependant, l'approche « top-down » est coûteuse et fournit des nanofils de mauvaise qualité morphologique due à la rugosité de surfaces après gravure.

Cette méthode commence à atteindre ses limites du fait qu'il est difficile d'atteindre des dimensions de plus en plus petites [Boukhicha R 2011].

4.1.1 Lithographie électronique

La lithographie électronique consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur une résine sensible à ces mêmes électrons, afin d'en modifier les propriétés structurales. La résolution atteint quelques nanomètres. Dans le cas d'une résine dite négative la région insolée sera polymérisée et les chaînes de polymères, une fois réorganisées, rendront cette région plus dense. Par la suite, la résine est plongée dans un développeur afin de la révéler. Les régions insolées sont plus denses et, par conséquent, vont rester sur le substrat, contrairement aux autres régions, qui vont être dissoutes par le développeur. La résine restante est alors équivalente à un masque recouvrant la surface du substrat ou de la couche [Diarra M M 2008].

Les différentes étapes sont résumées dans la figure 3 en prenant l'exemple de nanofil de silicium sur SOI (Silicon On Insulator) [Vaurette F 2008].

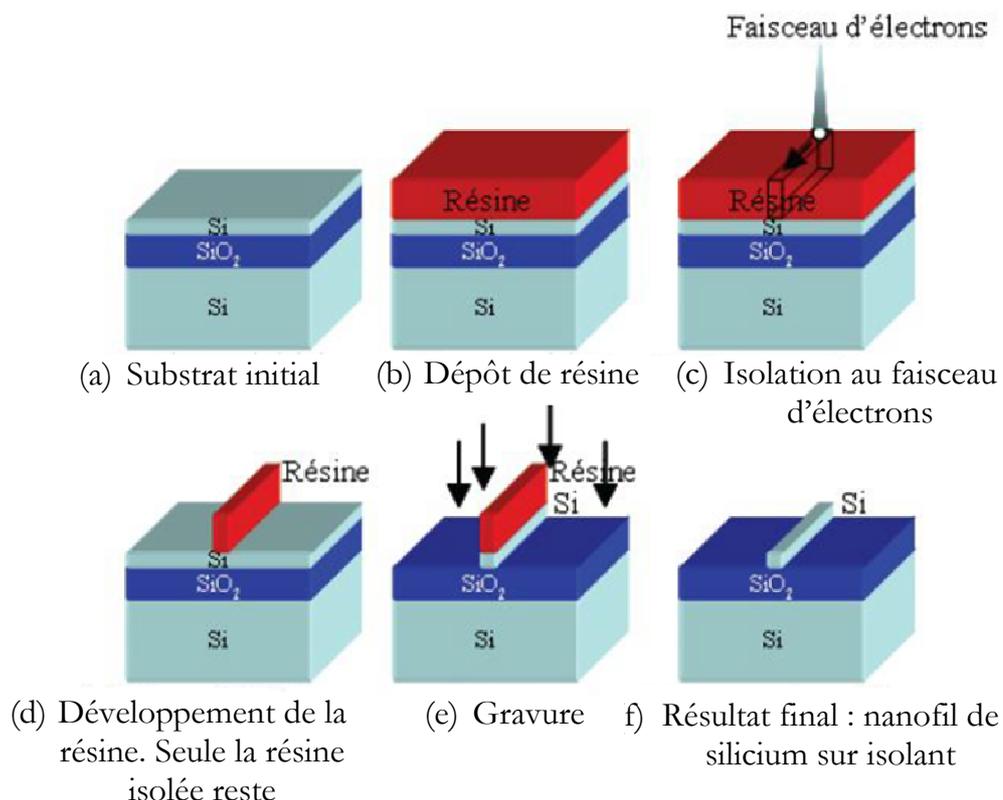


Figure 2. Différentes étapes de (a) à (f) de la lithographie électronique pour fabriquer un nanofil de silicium à partir de substrat SOI [Vaurette F 2008].

Une étape de gravure chimique permet ensuite de transférer le masque au substrat ou à la couche. Cette gravure peut être réalisée par voie humide (que nous définissons

dans la section 4.1.2) ou par voie sèche (exemple de la gravure plasma RIE⁵, de l'anglais « Reactive Ion Etching ») [Boukhicha R 2011], [Diarra M M 2008].

4.1.2 Gravure chimique humide

En 2000, X Li et al. [Li X et al 2000] proposent une méthode de gravure chimique assistée par du métal pour produire du silicium poreux. Cette réaction qu'ils nomment HOME-HF pour « H₂O₂ metal-HF etching » consiste à déposer un film mince métallique d'épaisseur inférieure à 10 nm sur la surface d'un substrat de silicium monocristallin avant d'être immergé dans un bain d'acide fluorhydrique et d'eau oxygénée pour produire en surface une couche de silicium poreux. D'après les auteurs, cette réaction est d'origine électrochimique, localisée au niveau des nanoparticules métalliques constituant le film. Pour plus de détails, nous vous invitons à consulter l'article de K. Peng et al [Peng K et al 2008] où la réaction de gravure a été clairement expliquée.

La Figure 3 présente deux images MEB⁶ de nanofils de silicium obtenus par le mécanisme de gravure chimique. Dans ce processus de gravure, la longueur des nanofils dépend du temps de gravure, et présente une relation linéaire, c'est-à-dire que la longueur des nanofils de silicium augmente avec l'augmentation du temps de gravure.

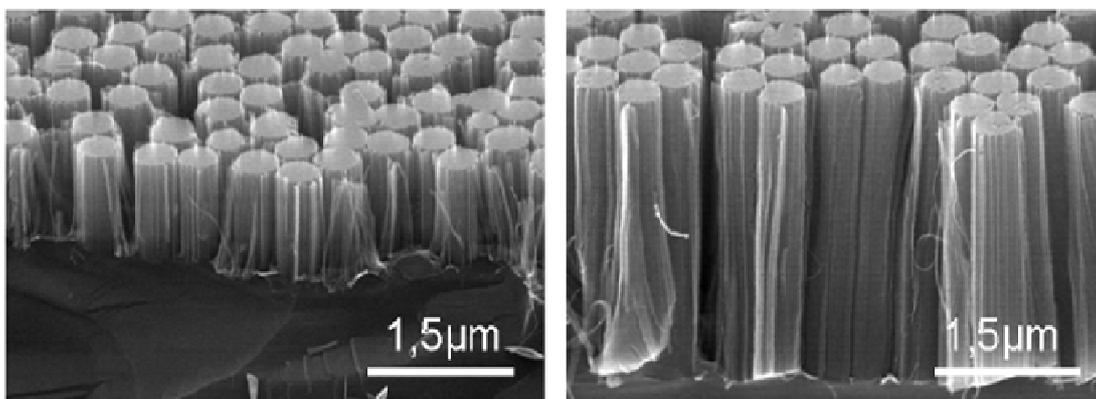


Figure 3. Images MEB de nanofils de silicium obtenus en utilisant le mécanisme de gravure [Puyoo E 2010]

Parmi les avantages de la technique de gravure chimique, on cite [Gaboriau D 2016]:

⁵ Dans le cas de la gravure plasma RIE, un flux d'ions est généralement utilisé pour graver le silicium de façon isotrope, avec la possibilité d'employer un masque afin d'obtenir des structures définies. La gravure peut être purement physique, par bombardement d'ions accélérés qui vont arracher des couches de silicium du substrat.

⁶ MEB est l'abréviation du Microscopie Electronique à Balayage.

- Elle est simple et peu coûteuse pour la fabrication de diverses nanostructures (notamment celle de silicium) avec la possibilité de contrôler divers paramètres (diamètre, longueur, orientation, niveau de dopage,...).
- Elle permet le contrôle de l'orientation des nanostructures par rapport au substrat, contrairement à la croissance par VLS⁷, l'orientation cristallographique des nanofils dépend de leur diamètre.
- Le processus de croissance par VLS permet d'obtenir uniquement des nanofils avec une section transversale circulaire, tandis que la gravure chimique assistée par un métal est beaucoup plus flexible et peut être utilisée pour l'élaboration des structures avec un ratio/surface/volume plus élevé.
- La gravure chimique assistée par métal permet la fabrication, à partir des substrats cristallins, des nano fils de silicium d'une qualité cristalline élevée.
- La méthode de gravure chimique assistée par un métal peut être utilisée pour fabriquer des pores droits, rugueux et bien définis ou des fils dont leur diamètres varie de 5nm jusqu'à 1 μ m.

Le grand souci de la gravure humide [Gaboriau D 2016], réside dans le fait d'utiliser un milieu très fortement oxydant entraîne la génération d'une forte passivation de surface, ainsi qu'un grand nombre de défauts de surface, dégradant fortement les propriétés électroniques du matériau final obtenu. Ainsi, les structures obtenues pouvant être très fragiles.

4.2 L'approche ascendante « bottom-up » :

Cette méthode dite aussi "constructiviste" a beaucoup évolué ces dernières années et conduit à des résultats remarquables.

Elle exploite l'auto-organisation des atomes pour former des structures. Elle permet d'obtenir, ainsi, des structures organisées avec une haute qualité cristalline à l'échelle nanométrique. Ceci fait qu'elle est une bonne alternative à l'approche top-down.

⁷ Nous définissons le mécanisme VLS qui fait partie de l'approche « bottom-up » dans la section 4.2.2. où nous présentons aussi des images MEB de nanofils de silicium obtenus afin de visualiser la différence qu'on peut avoir en utilisant les deux mécanismes VLS et gravure chimique.

Différentes méthodes en « bottom-up » ont été utilisées pour la synthèse de nanofils ; elles peuvent être classées en des méthodes de croissance en solution et d'autres en phase vapeur [Rao C N R 2003].

Les méthodes dites en solution incluent le dépôt électrochimique combiné à des templates [Zheng M et al 2001]. L'avantage de ces méthodes est la production à grande échelle et à bas coût.

Les méthodes en phase vapeur ont été largement utilisées pour l'élaboration des nanofils. Elles incluent les méthodes physiques telles que l'ablation laser [Morales A M et al 1998], l'évaporation thermique [Pan A et al 2005] et les méthodes chimiques tel que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition). Elles permettent un meilleur contrôle de la morphologie des nanofils par rapport à celles en solution [Dick K A A 2008]. Aujourd'hui, ce sont ces méthodes qui dominent la croissance des nanofils et sont utilisées pour produire des composants semiconducteurs intégrables dans des composants électroniques. Cependant de telles méthodes coûtent cher. Mais elles sont très avantageuse dans le sens où la gamme de précurseurs gazeux⁸ permettant de faire croître différents types de matériaux est vaste et offre un contrôle de la croissance fournissant la possibilité de réaliser des structures complexes avec les nanofils.

4.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur est un procédé couramment utilisé dans l'industrie de nanofils en général et les semiconducteurs en particulier pour produire des couches minces de solides de haute performance et de grande pureté.

La croissance CVD consiste à exposer un substrat solide à des précurseurs gazeux qui réagissent et se décomposent à sa surface pour générer le dépôt visé. L'énergie nécessaire à l'activation de la réaction chimique qui a lieu au niveau de la surface du substrat est d'origine thermique [Puyoo E 2010].

4.2.2 Mécanisme Vapeur-Liquide-Solide VLS

En 1964, Wagner et Ellis [Wagner R S et al 1964] ont observé expérimentalement la croissance catalysée par de l'or de fil de silicium. Ils ont proposé alors un nouveau

⁸ Ce sont des molécules gazeuses contenant les éléments chimiques nécessaires à la formation du nanofil. Pour l'élaboration de nanotube de carbone, on utilise le méthane (CH₄) comme gaz réactif et pour les semiconducteurs III-V, on utilise les phosphines ou les arsines et les composés organométalliques de type triméthyle-gallium. Pour l'élaboration du germanium, on utilise l'iode de germanium (GeI₂) et pour le silicium, comme nous le verrons dans la section 4.2.2, on utilise le silane (SiH₄).

mécanisme de croissance de monocristaux de silicium qu'ils nomment Vapeur-Liquide-Solide (en anglais VLS pour Vapor-Liquid-Solid). Le nom VLS vient du fait que lors de la croissance, les trois phases gazeuse, liquide et solide sont simultanément présentes.

La condition nécessaire au fonctionnement du mécanisme VLS est que le matériau semiconducteur constituant le nanofil soit soluble dans le catalyseur⁹.

La VLS consiste à faire chauffer les nanoparticules de catalyseur sur un substrat au dessus d'une température dite eutectique¹⁰ (qui dépend du catalyseur et du semiconducteur choisis) en présence des éléments constitutifs du semiconducteur sous forme vapeur, il y'a alors formation d'un alliage liquide au sein de la goutte. Lorsque le seuil de saturation est atteint dans la goutte, il y'a précipitation du semiconducteur à l'interface goutte/substrat conduisant à la nucléation¹¹ du matériau sous forme solide. La croissance du nanofil continue ainsi à l'interface solide liquide et la goutte reste au dessus du nanofil. La longueur du nanofil dépendra du temps de la réaction et son orientation dépend des conditions de croissance et/ou de son diamètre [Diarra M M 2009], [Coulon P M 2014].

Dans la Figure 4, nous présentons un exemple de nanofil de Silicium (Si) fabriqué par la VLS, le catalyseur est une particule d'or et le précurseur utilisé est du silane (SiH₄).

La décomposition du silane en silicium et en dihydrogène s'écrit :



Les atomes de silicium ainsi libérés sont alors incorporés dans la goutte liquide de l'alliage d'or et de silicium Au-Si (voir Figure 4). Cet ajout de silicium provoque une augmentation

⁹ En chimie, un catalyseur est une espèce chimique qui permet la mise en œuvre de la catalyse. Comme il n'est pas consommé lors de la réaction chimique, il est utilisé en faible quantité et n'apparaît pas dans l'équation du bilan de la réaction qu'il permet d'accélérer. Un catalyseur influe uniquement sur la cinétique chimique, en accélérant une réaction ou en permettant de privilégier une réaction par rapport à une autre.

En VLS, le catalyseur est un métal. Il peut être de l'or (Au), de l'argent (Ag), du platine (Pt), du fer (Fe), ou de l'aluminium (Al) ...

Dans le cadre de la fabrication de nanofils par VLS, il est impératif que le catalyseur forme un ensemble de gouttes sur la surface du substrat. C'est effectivement la taille et la densité surfacique des gouttes de catalyseur qui va déterminer après croissance le diamètre et la densité du tapis de nanofils créé [Puyoo E 2010].

¹⁰ La température eutectique de synthèse de nanofil de silicium par le biais d'un catalyseur en or est de l'ordre de 360 °C [Vaurette F 2008]. Plus la température est élevée au-dessus de l'eutectique et plus il faudra du silicium pour saturer la gouttelette donc plus il faudra du silicium avant que celui-ci ne commence à précipiter sous la gouttelette. A l'inverse, dans le cas où l'on se place juste au-dessus de la température eutectique, on doit avoir une quantité relativement faible de silicium dans la gouttelette.

¹¹ Le phénomène qui consiste à faire apparaître les premiers germes cristallins d'une phase solide est connu sous le terme de nucléation. Par conséquent, la précipitation de semiconducteur solide sous la goutte engendre par accumulation la croissance d'un nanofil.

de la concentration en silicium au sein de la goutte, au-delà du seuil d'équilibre thermodynamique.

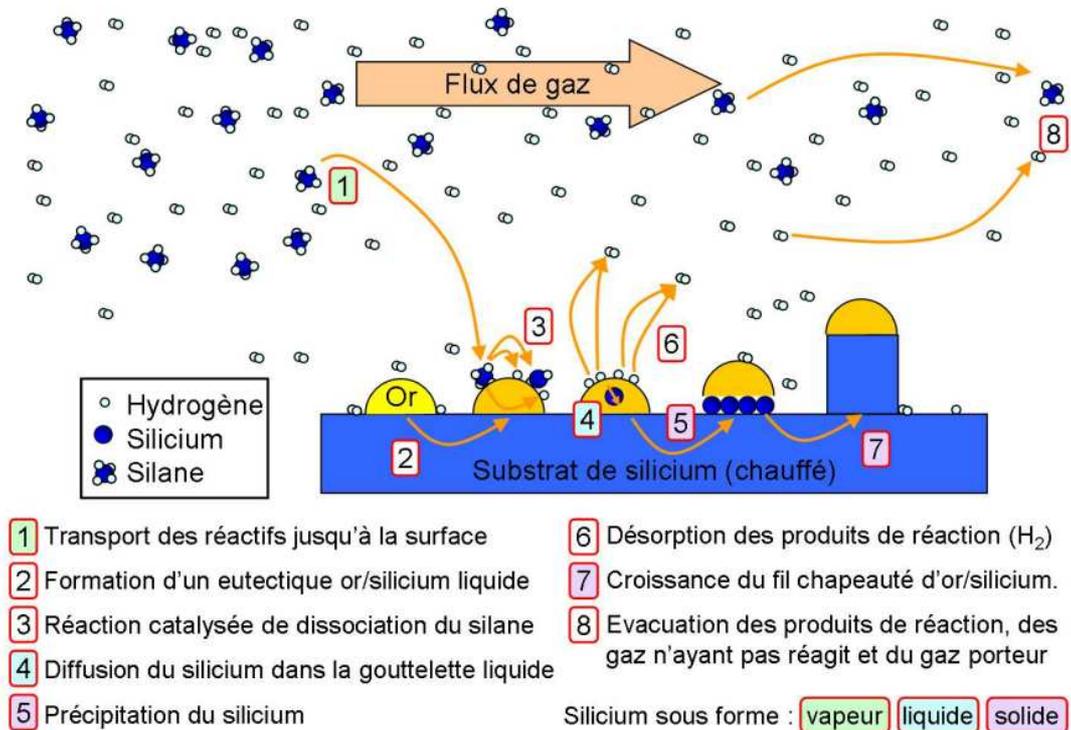


Figure 4. Différentes étapes de croissance d'un nanofil de silicium par le mécanisme VLS. Les molécules gazeuses pénètrent dans la goutte liquided'or et forment l'alliage liquide Au-Si qui se solidifie en surface de contact (nucléation). Le nanofil croit ainsi sous la goutte [David T 2008].

La Figure 5 présente deux images MEB d'un tapis de nanofils de silicium obtenu par croissance VLS au sein du réacteur CVD. Nous pouvons observer au sommet des nanofils la présence des particules d'or qui catalysent la réaction de croissance.

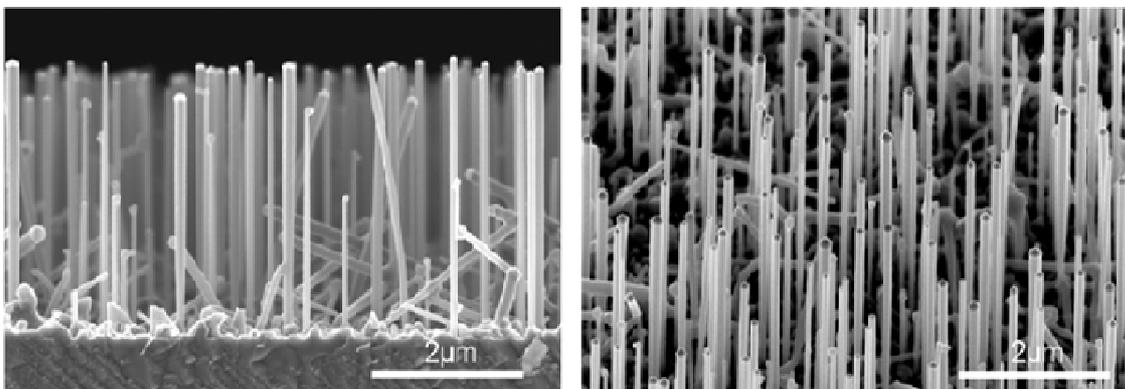


Figure 5. Images MEB d'un tapis de nanofils de silicium obtenu par le mécanisme VLS au sein du réacteur CVD [E Puyoo 2010]

La croissance VLS au sein d'un réacteur CVD permet de développer des tapis de nanofils de Si avec un contrôle du dopage. Cependant, les diamètres et l'orientation des motifs sont largement dispersés (voir Figure 5) tandis que la croissance par gravure chimique (voie humide) permet de réduire la dispersion sur ces deux paramètres (voir Figure 3).

Notons à ce niveau qu'il existe d'autres mécanismes de croissance de nanofils semiconducteurs même si elles sont moins connues et moins utilisées tel que le mécanisme Vapeur-Solide-Solide(VSS), le mécanisme Solide-Liquide-Solide(SLS) et le mécanisme Solution-Liquide-Solide (SLS). Nous les présentons brièvement dans trois sections suivantes.

4.2.3 Mécanisme Vapeur-Solide-Solide VSS

Le mécanisme de croissance VSS est similaire à celui de la VLS sauf que le métal catalyseur est dans un état solide pendant la croissance et non pas liquide.

Généralement, on a réussi à expliquer le processus de croissance des nanofils à l'aide de catalyseur métallique en VLS. Cependant, ce n'est pas le cas dans la croissance de nanofil de silicium catalysé par le Titane (Ti) [Kamins T I et al 2001]. La température de croissance est de 600°C ce qui est très inférieur à la température de l'eutectique Ti-Si. Comme la température de croissance est très basse pour que la goutte soit à l'état liquide et que tenir en compte de la réduction de la température de l'eutectique due à un effet de taille n'est pas suffisante, les auteurs ont proposé que le catalyseur soit à l'état solide.

4.2.4 Mécanisme Solide-Liquide-Solide SLS

Dans le mécanisme de croissance Solide-Liquide-Solide SLS, il n'y a pas de gaz précurseur pour l'espèce à faire croître. Par exemple pour les nanofils de silicium, les atomes de silicium diffusent à haute température depuis le substrat de silicium jusqu'à l'alliage Au-Si. Les atomes de silicium diffusent à l'intérieur de la goutte jusqu'à sursaturation et cristallisation en tant que nanofils [Hourlier-Bahloul D et al 2007]. Comme durant la croissance, le silicium est fourni seulement par le substrat, le processus de croissance est dit SLS.

4.2.5 Mécanisme solution-liquide-solide SLS

Il existe aussi le processus Solution-Liquide-Solide SLS où on remplace le gaz précurseur du mécanisme VLS par une solution. A l'aide de cette méthode, on peut

produire des nanofils cristallins de très faible diamètre [Trentler T Jet al 1995] ; [Wang F et al 2006].

5 Types et propriétés des nanofils :

Les nanofils et les nanotubes jouent un rôle particulier en raison de leur dimensionnalité. Lorsque le diamètre du nanofil ou du nanotube devient petit, les singularités dans la densité électronique d'états (Density Of States, DOS) se développent à des énergies spéciales, appelées singularités de van Hove, où la densité électronique des états devient très grande (voir Figure 6), ressemblant davantage au cas des molécules et des atomes.

En général, un long nanofil long ou un nanotube à paroi simple constitué d'une couche atomique, devrait montrer des effets quantiques prononcés dans la limite des petits diamètres.

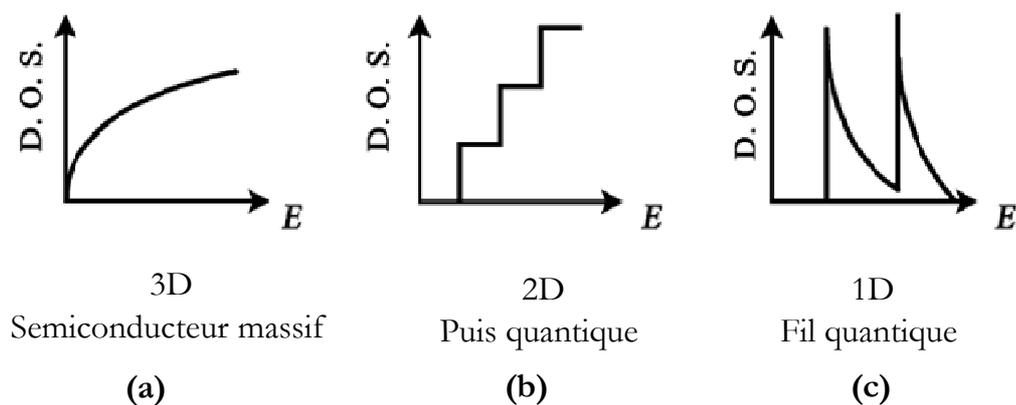


Figure 6. Densité d'état électronique pour (a) semiconducteur cristallin massif à 3 dimensions (b) puis quantique à 2 dimension et (c) fil quantique unidimensionnel.

5.1 Nanofil de carbone

5.1.1 Caractéristiques

Grâce à leurs caractéristiques physiques exceptionnelles, Les nanofils de carbone sont nanofils les plus étudiés de cette dernière décennie [Dresselhaus M S et al 2003], [Bleuse J et al 2004].

Ils sont souvent synthétisés en utilisant les techniques CVD (voir Figure 7) car elles permettent une synthèse in situ du nanotube, qui se trouve ainsi ancré par rapport à une nanostructure préexistante, ce qui autorise de multiples applications.

Comme leur nom l'indique déjà, les nanotubes de carbone (NTCs) sont des tubes creux en leur milieu, avec une longueur allant jusqu'à quelques micromètres. Leurs extrémités sont éventuellement fermées par des atomes de carbone. Ils sont aussi considérés comme des feuilles de graphène enroulées sur elles-mêmes.

Deux types de nanotubes de carbone sont distingués : les nanotubes dits « multi-feuillet » ou multi parois (MWNT: Multi-Walled NanoTubes) dont le diamètre est grand (entre 5-100 nm) et les nanotubes dits « mono-feuillet » ou mono parois (SWNT: Single-Walled NanoTubes), où le diamètre est très faible (de l'ordre du nanomètre). Ces deux types de structures de nanotube de carbones sont montrés sur la Figure 8 [Chalh M 2018].

Il est à noter que, par dérogation, les nanotubes de carbone mono parois présentant une ou plusieurs dimensions externes inférieures à 1 nm sont à considérer comme des nanofils [Bleuse J et al 2004], [INRS 2012].

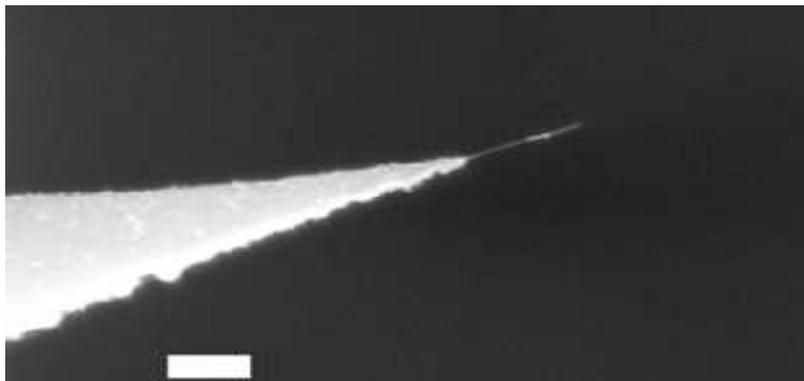


Figure 7. Image MEB de nanotubes de carbone auto assemblés lors de la croissance CVD (CNRS-Grenoble). Les barres d'échelles sont de 200nm. [Bleuse J et al 2004]

Des études montrent que les NTCs peuvent avoir une transmission allant jusqu'à 90% dans le visible et une résistance carrée variant entre 50 et 362 Ω/\square [Kymakis E et al 2007], [Kim S et al 2010]. Cependant, les NTCs comme matériaux sont très coûteux, donc leur utilisation en grandes quantités s'avère très onéreux.

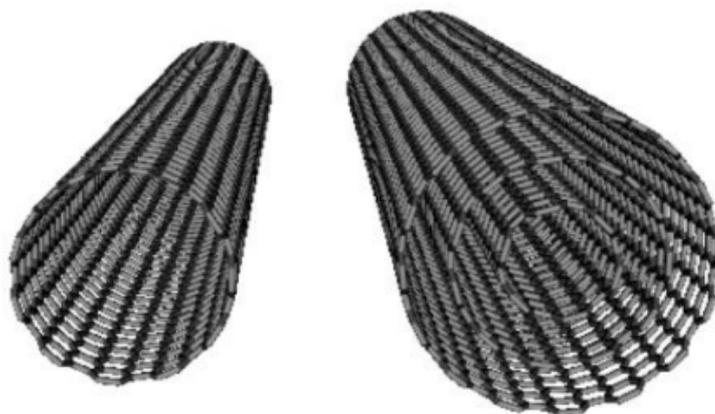


Figure 8. Représentation des structures de nanotube de carbone monoparoi (structure à gauche) et multiparoi (structure à droite).

5.1.2 Applications

Généralement, les nanotubes de carbone de type mono-parois sont les plus utilisés dans la réalisation des électrodes transparentes pour des applications en cellules solaires organiques.

On les utilise aussi pour la réalisation de transistors à effet de champ en microélectronique.

5.2 Nanofils métalliques

5.2.1 Caractéristiques

Lorsque la dimension caractéristique d'un matériau cristallin est réduite à l'échelle nanométrique, telle qu'un nanofil d'un diamètre inférieur ou égal à plusieurs centaines de nanomètres, les propriétés des matériaux peuvent changer de façon spectaculaire

[Zhang Q et al 2015].

La caractérisation des propriétés mécaniques de câbles individuels est un défi pour de nombreuses techniques de test et de mesure actuelles. En effet, la taille est plutôt petite, ce qui interdit l'application des techniques de test bien établies. En dehors de cela, la petite taille du matériau à l'échelle nanométrique rend la manipulation des expériences difficile, et des techniques spécialisées sont nécessaires pour détecter et installer des structures individuelles. Par conséquent, des méthodes et méthodologies spécifiques doivent être

développées pour quantifier les propriétés des nanofils individuels [Sofiaha A G N et al 2018].

La caractérisation morphologique des nanofils est généralement effectuée à l'aide de la microscopie électronique, à savoir la microscopie électronique à transmission (MET), la microscopie électronique à balayage (SEM) et la microscopie à force atomique (AFM) [Alducin D et al 2016], [Haque M A et al 2002]. Ces techniques microscopiques peuvent fournir des images de résolution atomique de grandes surfaces cristallines [Cherns D 1974], tout en répondant aux besoins de la technologie des systèmes micro électromécaniques (MEMS), avec la capacité de mesurer la charge même sans besoin d'imagerie, tout en présentant une résolution adéquate pour les tests de nanostructure. Les MEMS sont des dispositifs dotés d'un capteur d'actionneur et d'un capteur de charge qui mesurent la capacité du système [Zhu Y et al 2005], [Haque M A et al 2003].

5.2.2 Applications

Les nanofils métalliques peuvent être des candidats prometteurs pour l'électronique extensible et pliable en raison de leurs propriétés de transparence et d'extensibilité élevées [Lee P et al 2012] ; J Kim et ses collaborateurs [Kim J et al 2017] ont rapporté des capteurs multifonctionnels transparents et extensibles sur des lentilles de contact souples portables pour la détection sans fil du glucose et de la pression intraoculaire à haute sensibilité en utilisant un hybride graphène-argent nanofils.

S Y Hsu et ses collaborateurs [Hsu S Y et al 2008] ont discuté de l'amélioration de l'extraction chez dispositifs émettant de la lumière utilisant des réseaux de nanofils métalliques en appliquant les propriétés de diffusion importantes des réseaux de nanofils d'or à améliorer l'efficacité d'extraction des dispositifs électroluminescents organiques.

K Ikeda et ses collaborateurs [Ikeda K et al 2013] ont proposé un laser à nanofils métalliques avec nanofil d'or. Un milieu de gain semi-conducteur a indice de réfraction élevée entourant le nanofil permet la plasmon de surface à longue portée polaritons PS_LPPs d'être bien lié au nanofil même au sein d'un petit rayon d'environ 15 nm avec une faible atténuation insuffisante. En 2008, H Y Lin et ses collaborateurs [Lin H Y et al 2008] ont rapporté une méthode pratique pour la fabrication d'un nanofil d'or et d'un nanofil de titane relié à différentes électrodes métalliques et son application à la détection chimique.

5.3 Nanofils semiconducteurs

La réduction de la taille des cristaux semi-conducteurs à des grandeurs nanométriques leur confère des propriétés particulières telles que le confinement quantique (voir représentation donnée en Figure 6). Le confinement quantique des électrons est observé expérimentalement pour des diamètres inférieurs à 40 nm environ. Ainsi, la largeur de la bande interdite, dit aussi « gap », peut être modulée en fonction de la taille du nanocristal, ce qui permet d'absorber et convertir plus de photons et/ou générer plus de porteurs [Slaoui A et al 2009], [Bleuse J et al 2004].

Lorsqu'on envoie une excitation laser de longueur d'onde supérieure au gap sur un semi-conducteur, on crée des paires électron-trou (e-t) dans un état lié, appelé exciton. Si la densité de ces excitons est très forte, la liaison e-t se rompt et le système d'excitons devient un plasma d'électrons et de trous dissociés mais en forte interaction de Coulomb [Calvo V 2010].

Typiquement, quand le diamètre décroît la conductivité électrique décroît aussi. Dans le cas des semiconducteurs, la contribution électronique à la conductivité thermique est plus faible que la contribution phononique. La diffusion de bords et aux interfaces augmente dans les nanostructures ce qui conduit à la réduction de la conductivité thermique. Une autre conséquence de la réduction de taille est l'augmentation du coefficient de Seebeck à cause de la densité d'états élevée près du niveau de Fermi [Dresselhaus M S et al 2007].

Nous nous intéressons au premier lieu aux propriétés de nanofils semiconducteurs à base de silicium, matériau le plus abondant sur la croûte terrestre, puis on présente les propriétés des divers nanofils semiconducteurs.

5.3.1 Nanofils de silicium

Actuellement, les nanofils de silicium (Silicium NanoWire : SiNW) sont des semi-conducteurs unidimensionnels qui attirent beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés électroniques et optiques exceptionnelles par rapport à celle de Si massif. Nous citons quelques unes de ces propriétés brièvement dans ce qui suit.

5.3.1.1 Propriétés électroniques

L'effet de confinement quantique joue un rôle essentiel pour limiter le mouvement des particules dans la direction du confinement, ce qui affecte directement la propriété

électronique la plus critique, c'est-à-dire la bande interdite [Zhao X et al 2004], [Canham L T et al 1990].

Le Si massif a une bande interdite indirecte ($E_g \sim 1,1$ eV) où un phonon est requis avec le photon pour conserver la quantité de mouvement dans toute transition de l'électron. Cependant, le SiNW a une bande interdite directe ($E_g \sim 1,4$ eV pour un diamètre de 5 nm) [Shockley W et al 1961]. La bande interdite directe permet l'utilisation de SiNW en tant que matériau optiquement actif pour les applications en photonique [Canham L T et al 1990], [Guichard A R et al 2006].

Tsakalaos [Tsakalakos L 2007] a déclaré que l'ajustement de la bande interdite dans les SiNW se fait en contrôlant le diamètre du fil, la densité de recouvrement de la surface du fil, la composition chimique et le choix approprié de la passivation de la surface. La bande interdite augmente quand le diamètre du fil du SiNW décroît [Kurokawa Y 2017] ; [Zhao X et al 2004], [Nolan M et al 2007].

L'équation (2) décrit la relation entre l'énergie de gap E_g et le diamètre du nanofil:

$$E_g = E_g^{\text{massif}} + C \left(\frac{1}{d} \right)^\alpha \quad (2)$$

Où E_g^{massif} est l'énergie de gap connue du Si massif, α et C sont des paramètres ajustables.

La bande interdite de SiNW dépend également de l'orientation de la croissance, comme indiqué dans l'équation (3) pour un diamètre de 3 nm [Leu P W et al 2006] de SiNW.

$$E_g^{(100)} > E_g^{(112)} > E_g^{(111)} > E_g^{(110)} \quad (3)$$

Les SiNW présentent un rapport de surface/volume plus important par rapport à celui du Si massif. L'équation (4) donne la relation entre le rapport surface/volume S (en nm^{-1}) et la bande interdite E_g [Yao D et al 2008], où a est un paramètre ajustable dont la valeur est, environ 0,37 nm eV.

$$E_g = E_g^{\text{massif}} + aS \quad (4)$$

En Si massif, la mobilité du porteur de charge dépend du type de porteur et de la concentration du porteur. Cependant, la mobilité dépend du diamètre des SiNW. Lorsque le diamètre des SiNW augmente, la mobilité du porteur de charge (électron et trou) augmente à son tour [Ramanujam J et al 2011].

5.3.1.2 Propriétés optiques

Rappelons que le Si massif a une bande interdite indirecte, de ce fait il est un bon émetteur de lumière, c'est-à-dire que les vibrations du réseau (c'est-à-dire les phonons) facilitent la recombinaison électron-trou pour l'émission de lumière. En réduisant, la taille du Si massif le nombre d'atomes de surface augmente et la lumière est piégée à cause des réflexions multiples induites, qui augmentent l'absorbance optique.

Les propriétés d'absorption optique des films de SiNW sont supérieures à celles des films solides minces de Si d'épaisseur équivalente à des longueurs d'onde plus grandes [Tsakalakos L 2007]. Dans les spectres UV et IR, la réflectance des SiNW est inférieure à 5% [Sahoo M K al 2019].

La bande interdite directe de SiNW conduit à un couplage optique plus significatif (deux fois celui d'une amplitude à bande interdite indirecte) entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction [Wolfe. JP, 1982]. La spectroscopie d'absorption optique confirme que les potentiels anti réfléchissants des SiNW augmentent avec l'augmentation de la longueur des NW [Farangi M et al 2012], [Pham V T et al 2014].

5.3.2 Nanofil de germanium

Les nanofils de germanium (Germanium NanoWire : GeNW) ont particulièrement attiré l'attention en raison des meilleures caractéristiques de Ge par rapport à Si (rayon de Böhr d'exciton plus grand et mobilité de trous), qui les rendent idéales pour les applications dans les transistors pour la spintronique, et comme anode matériau dans des batteries Lithium-ion. Des recherches théoriques approfondies ont donc été menées sur ce matériau, telles que les travaux de Sk et collaborateurs [Sk M A et al 2013], qui portent principalement sur les modifications des propriétés électroniques des GeNW. Cependant, les études théoriques sur les propriétés vibratoires dans ce type de matériaux sont généralement effectuées à peine dans le SiNW et seulement quelques-unes dans le GeNW [Trejo A et al 2014].

Les propriétés vibratoires dans les nanostructures sont modifiées par effets de surface et confinement de phonons par rapport au matériau sous sa forme cristalline en massif. Un grand nombre de propriétés physiques peut être compris en termes de phonons tels que la conductance thermique, le spectre Raman, le couplage électron – phonon dans les cellules solaire, faible mobilité sur le terrain, rugosité de surface et impuretés. Également la

dispersion de phonons pourrait donner des informations sur la stabilité du GeNWs à cause de l'apparition de fréquences (imaginaire) dans la dispersion de phonons indiquant l'instabilité mécanique dans le système.

5.3.3 Applications des semiconducteurs

La géométrie de nanofils semiconducteurs facilite leur intégration en tant que transistor à effet de champ pour application en microélectronique [Bryllert T et al 2006]. Comme nous l'avons déjà initié dans l'introduction générale, les puces des ordinateurs sont faites à base d'atomes semiconducteurs de silicium. C'est encore à partir de tels matériaux qu'on peut obtenir une lumière Laser: la diode Laser des platines CD ou DVD par exemple est à base du semiconducteur GaAs, formé à partir d'atomes de gallium (symbole Ga) et d'atomes d'arsenic (symbole As); celle de la platine Blue-Ray est à base du semiconducteur GaN avec des atomes de gallium (Ga) et d'azote (symbole N). Ces diodes sont des mini-sandwiches de couches planes empilées les unes sur les autres dans un cube dont les côtés sont cent fois plus petits qu'un centimètre.

Les nanofils à base de silicium jouent un rôle décisif dans diverses applications telles que biocapteurs, transistors, batterie lithium-ion, mémoire et cellules solaire en raison de leurs propriétés dépendantes de la morphologie. Plusieurs autres semiconducteurs, tels que InP, GaAs, CdS /CuS₂, CdS /CdTe, dans la géométrie des nanofils sont activement intégrés dans les cellules solaires [Sahoo M K al 2019].

Les nanofils de silicium, de tellure de bismuth et d'antimoniure d'indium ont montré la possibilité de fabrication de dispositifs thermoélectrique aussi bien pour la génération de l'électricité que la réfrigération. Ils présentent une figure de mérite thermoélectrique élevée. L'électricité est obtenue par la conversion de la chaleur en utilisant l'effet Seebeck, l'inverse est possible en utilisant l'effet Peltier. Par exemple dans le cas des nanofils de Si, la figure de mérite peut être plus grande de deux ordres de grandeurs par rapport au matériau Si massif [Boukai A I et al 2008].

Les propriétés des nanofils leur permettent d'être à la fois des matériaux actifs (libre de défauts structuraux) et d'une cavité optique (guide d'onde). C'est en exploitant ces deux caractéristiques que des lasers pompés optiquement ont été réalisés à partir de nanofils de GaN et de nanofils cœur-coquille GaN/InGaN.

Le phénomène de relaxation de la contrainte par les surfaces libres permet de faire croître des LEDs¹² à bases de nanofils sur des substrats peu coûteux (silicium, voire même du verre). Par ailleurs, les nanofils pourraient ne pas présenter de dislocations traversantes, ce qui devrait se traduire par un taux de recombinaison non radiative infiniment long à l'intérieur du nanofil et, par conséquent, un rendement quantique interne égal à 1. Cependant, cela n'a pas encore été vérifié expérimentalement, et ce n'est vrai que si les surfaces latérales des nanofils ne constituent pas des centres de recombinaison non radiative. De plus, l'organisation, la densité et la taille des nanofil peuvent donner lieu à un effet de guidage optique (voir agir comme un cristal photonique) et si les conditions sont adéquates, mener à une meilleure extraction de la lumière [Coulon P M 2014].

Les nanofils sont de super émetteurs de lumière. Des laboratoires en collaboration avec des start-ups, cherchent à remplacer les ampoules à LED, pour diode électroluminescente) actuelles par des ampoules à tapis de nanofils environ quatre fois moins chers à fabriquer car là encore, on compte économiser sur le prix des supports. La lumière émise est plus intense car sur une géométrie en forme de nanofil, le rapport surface sur volume de l'objet nanofil est très grand LED [Gil E 2016]. L'intégration de nanofils émetteurs de lumière sur des puces de silicium permettrait de réaliser des interconnexions optiques pour accélérer le transfert de données sur puces, comme la fibre optique augmente à l'heure actuelle le transport de données sur la toile et donc le débit internet dans nos foyers [Gil E 2016].

Les réseaux de nanofils (RNF) alignés de TiO_2 à surface rugueuse sont plus bénéfiques pour l'absorption de colorant qui est étroitement liée au rendement de conversion photoélectrique des cellules solaires sensibilisées par un colorant (CSSC) [Shiming N et al 2018]. Nombreux matériaux semi-conducteurs à bande interdite large de type n (par exemple, TiO_2 [Wu W Q et al 2014], [Tiwana P et al 2011], ZnO [Chen X et al 2014], [Shi Yet al 2013] ou SnO_2 [Snaith H J et al 2010], [Son D Y et al 2015]) ont été étudiés en tant que photo-anodes dans les CSSC.

¹² Ça vient de l'abréviation de l'expression anglaise « light emitting diode ».

Parmi eux, TiO_2 est le matériau le plus photoanode largement utilisé dans les CSSC [Jose R et al 2009], [O'regan B et al 1991], [Cahen D et al 2000], [Grätzel M 2005], [Berger T et al 2007], [Hu L S et al 2007].

6 Conclusion

A travers ce premier chapitre introductif nous avons découvert le mode de nanomatériaux et notamment celui de nanofils.

Selon l'étude bibliographique présentée ici nous rappelons que :

- (i) Deux voies sont en concurrence pour la synthèse de nanomatériaux. La première appelée « bottom-up », sa problématique est de faire croître les structures 1D sur un substrat dans le meilleur des cas à l'endroit voulu, en faisant intervenir des propriétés d'auto-assemblage et d'auto-organisation de la matière. La seconde appelée « top-down » qui met en jeu les techniques de lithographie et de gravure.
- (ii) La petite section d'un nanofil estimée à quelques nm^2 implique que ses propriétés électroniques sont différentes de celles du matériau massif. Parmi les propriétés qui changent ou apparaissent, on retrouve la structure de bande, les phénomènes de transport...

REFERENCES

- [Alducin D et al 2016] Alducin D, et al, "In situ transmission electron microscopy mechanical deformation and fracture of a silver nanowire", *Scr. Mater.* **113**, 63–67, 2016
- [Bleuse J et al 2004] Bleuse Joël, Bouchiat Vincent, « Nanofils semiconducteurs et Nanotubes de carbone : une approche commune, «revue de l'observatoire des micro et nanotechnologies » OMNT, 2004.
- [Boukai A I et al 2008] Boukai A I, Bunimovich Y, Tahir-Kheli J, Yu J-K, "Goddard W A, Heath J R Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials", *Nature.* - Vol. **451**. - pp. 168-171- 2008
- [Boukhicha R 2011] BOUKHICHA Rym, « Croissance et caractérisation de nanofils de silicium et de germanium obtenus par dépôt chimique en phase vapeur sous ultravide », thèse soutenue le 3 Mars 2011, Université Paris-sud 11 (France).
- [Bryllert T et al 2006] Bryllert T, Wernersson L E, Froberg L E, Samuelson. Vertical High-Mobility Wrap-Gated InAs Nanowire Transistor *IEEE Elect Dev Lett.* - Vol. **27**. - pp. 323-325- 2006
- [Calvo V 2010] Calvo Vincent, Nanofil Silicium : la bonne (re) combinaison, *LA FEUILLE ROUGE* - N° 567 novembre 2010
- [Canham L T et al 1990] Canham, LT, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Apple Phys Lett.* **57**:1046e8, 1990
- [Chalh M 2018] Chalh Malika, « Elaboration, caractérisation et modélisation optique d'électrodes transparentes intégrant des nanofils d'Ag pour des applications solaires », thèse soutenue le 5 Juin 2018, Université de Limoges (France).
- [Cherns D 1974] Cherns D, "Direct resolution of surface atomic steps by transmission electron microscopy", *Philos. Mag.* **30** (3) 549–556, 1974
- [Commission Européenne 2011] http://ec.europa.eu/environnement/chemicals/nanotech/pdf/commission_recommandation.pdf
- [Coulon P M 2014] Coulon Pierre Marie, « Croissance et caractérisation de nanofils/microfils de GaN », thèse soutenue le 6 Juin 2014, Université de Nice- Sophia Antipolis (France)
- [David T 2008] David Tomas, « Croissance guidée et caractérisations de nanofils de silicium latéralement organisés dans une matrice d'alumine nanoporeuse », thèse soutenue le 28 Novembre 2008, Université Joseph Fourier - Grenoble 1 (France)

- [Diarra M M 2008] Diarra Mamadou Marcel « Etude théorique de nanofils semiconducteurs » thèse soutenue le 31 Mars 2009, Université des sciences et technologie de Lille (France).
- [Dick K A A 2008] Dick K A “A review of nanowire growth promoted by alloys and non-alloying elements with emphasis on Au-assisted IIIeV nanowires”, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* - Vol. **54**. - pp. 138-173, 2008
- [Dresselhaus M Set al 2003] Dresselhaus M S, Lin Y M, Rabin O, Jorio A, Souza A G Filho M A Pimenta R SaitoGe, Samsonidze G, and Dresselhaus G, “Nanowires and nanotubes”, *Materials Science and Engineering C* **23** , 129–140, 2003
- [Dresselhaus M Set al 2007] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y, Yang R G, Lee H, Wang D Z, Ren. Z F, Fleurial J-P, Gogna P, “New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials” *Advanced Materials*. - Vol. **19**. - pp. 1043-1053- 2007
- [Farangi M et al 2012] Farangi M, Zahedifar M, Mozdianfard M R, PakzamirM H, Effects of silicon nanowires length on solar cells photovoltaic properties. *Appl Phys A*. **109**, 299e306, 2012
- [Gaboriau D 2016] GaboriauDorian, Nanostructures de silicium par croissance chimique catalysée: une plate-forme pour des applications micro-super condensateurs, thèse soutenue le 30 Novembre 2016, Communauté Université Grenoble Alpes (France)
- [Gil E 2016] Les nanofils semiconducteurs : de minuscules objets pour de grands pas technologiques ? Article de Gil. E paru le 05/10/2016.
https://www.huffingtonpost.fr/evelyne-gil/les-proprietes-des-nanofils_b_7265484.html
- [Guichard A R et al 2006] Guichard A R, Barsic D N, Sharma S, Kamins T I, Brongersma M L, “Tunable light emission from quantum-confined excitons in TiSi₂-catalyzed silicon nanowires”. *Nano Lett.* **6**, 2140e4, 2006
- [Haque M A et al 2002] Haque M A, Saif M T A, In-situ tensile testing of nano-scale specimens inSEM and TEM, *Exp. Mech.* **42** (1) 123–128, 2002
- [Haque M A et al 2003] Haque M A, Saif M T A, “A review of MEMS-based microscale and nanoscale tensile and bending testing”, *Exp. Mech.* **43** (3) 248–255, 2003
- [Hourlier Bahloul D et al 2007] Hourlier-Bahloul D, Perrot P “Comprehension of the S (V) LS mechanism growth of silicon-based nanowire”, *Comptes Rendus Chimie*. - Vol. **10**. - pp. 658-665 - 2007

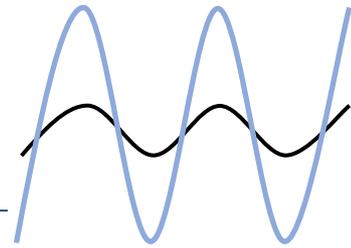
- [Hsu S Y et al 2008] Hsu S Y, et al, Extraction enhancement in organic light emitting devices by using metallic nanowire arrays, *Appl. Phys. Lett.* 92 (1), 2008.
- [Ikeda K et al 2013] Ikeda K, Kawaguchi H, Metallic nanowire lasers, *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* 30 (7), 1981–1986, 2013
- [INRS 2012] Les nanomatériaux, Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de préventions
www.inrs.fr/dms/inrs/CataloguePapier/ED/TI-ED-6050/ed6050.pdf
- [Kamins T I et al 2001] Kamins T I, Williams R S, Basille D P, Hesjedal T, Harris J S “Ti-catalyzed Si nanowires by Chemical vapor deposition: Microscopy and growth mechanisms”. *Journal of Applied Physics.* - Vol. 89. 2001
- [Kim J et al 2017] Kim J, et al, Wearable smart sensor systems integrated on soft contact lenses for wireless ocular diagnostics, *Nat. Commun.* 8, 14997, 2017
- [Kim S et al 2010] Kim S, Yim J, Wang X, Bradley D D C, Lee S, and De Mello J C, “Spin-and Spray-Deposited Single-Walled Carbon-Nanotube Electrodes for Organic Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.* vol. 20, no. 14, pp. 2310–2316, 2010.
- [Kurokawa Y et al 2017] Kurokawa Y, Yano M, Miyajima S, Yamada A, “Band gap tuning of silicon nanowire arrays for application to all-silicon tandem solar cells”. *Jpn J Appl. Phys* 56, 2017
- [Kymakis E et al 2007] Kymakis E, Stratakis E, and Koudoumas E, “Integration of carbon nanotubes as hole transport electrode in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 24, pp. 8598–8600, 2007.
- [Lee P et al 2012] Lee P, et al, “Highly stretchable and highly conductive metal electrode by very long metal nanowire percolation network”, *Adv. Mater.* 24 (25) 3326–3332, 2012
- [Leu P W et al 2006] Leu P W, Shan B, Cho K, Surface chemical control of the electronic structure of silicon nanowires: density functional calculations. *Phys Rev B*; 73:195320, 2006
- [Li X et al 2000] Li X and Bohn P W, “Metal-assisted chemical etching in HF/H₂O₂ produces porous silicon”, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 2572-2574, 2000
- [Lieber C M 2011] Lieber C M and Wang Z L, Functional nanowires, *MRS Bulletin*, Vol. 32, 2011.

- [Lin H Y et al 2008] Lin H Y, Chen H A, Lin HN, “Fabrication of a single metal nanowire connected with dissimilar metal electrodes and its application to chemical sensing”, *Anal. Chem.* 80 (6) 1937–1941, 2008
- [Morales A M et al 1998] Morales A M, Lieber C M A, “Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires” *Science.* - Vol. 279. - p. 208, 1998
- [Nolan M et al 2007] Nolan M, O'Callaghan S, Fagas G, Greer JC, Frauenheim T, Silicon nanowire band gap modification. *Nano Lett*; 7:34e8. 2007
- [Pan A et al 2005] PanA, LinX, LiuR, LiC, HeX, GaoH, and ZouB, Surface crystallization effects on the optical and electric properties of CdS nanorods, *Nanotechnology.* Vol. 16. - p. 2402, 2005
- [Peng K et al 2008] Peng K, Lu A, Zhang R, and, Lee S T, “Motility of metal nanoparticles in silicon and induced anisotropic silicon etching”, *Adv. Funct. Mater.*, 18, 3026-3035, 2008
- [Pham V T et al 2014] Pham V T, Dutta M, Bui HT, Fukata N, “Effect of nanowire length on the performance of silicon nanowires based solar cell”. *Adv Nat Sci Nanosci. Nanotechnol.* 5 , 2014
- [Puyoo E 2010] Puyoo E « Caractérisation thermique de nanofil de silicium pour des applications à la thermoélectricité », thèse soutenue le 23 Novembre 2010, université de Bordeaux 1.
- [Ramanujam J et al 2011] Ramanujam J, Shiri D, Verma A, “Silicon nanowire growth and properties: a review”. *Mater Express.* 1:105e26, 2011
- [Rao C N R 2003] Rao C N R, Deepak F L, Gundiah G, Govindara A, *Inorganic Nanowires Progress in Solid.* - Vol. 31, pp. 5-147, 2003.
- [Sahoo M K et al 2019] Sahoo Mihir Kumar, Kale Paresh, “Integration of silicon nanowires in solar cell structure for efficiency enhancement: A review” p 34-48 (5) *Journal-of-materiomics*, 2019
- [Shockley W et al 1961] Shockley W, Queisser HJ “Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells” *Appl Phys*; 32; 510e9, 1961.
- [Sk M A et al 2013] Sk M A, Ng M F, Huang L, Lim K H, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 5927, 2013
- [Slaoui A et al 2009] Slaoui Abdelilah et François Jean Guillemoles, « Nanomatériaux pour la conversion photovoltaïque », *l'actualité chimique* - juin 2009 - n° 331
- [Sofiaha A G N et al 2018] Sofiaha A G N, Samykano M, Kadirgama K, Mohan R V, Lah N A C, “Metallic nanowires: Mechanical properties – Theory and experiment”, p 325, 2018

- [Trejo A et al 2014] Trejo A, López-Palacios L, Vázquez-Medina R, Cruz-Irisson M, “Theoretical approach to the phonon modes and specific heat of germanium nanowires”, *Physica B* **453**, 14–18, 2014
- [Trentler T J et al 1995] Trentler T J, Hickman K M, Feol S C, Viano A M, Gibbons P C and Buhro W E, *Science*, **270**, 1791, 1995
- [Tsakalagos L 2007] Tsakalagos L, “Strong broadband optical absorption in silicon nanowire films”. *J Nan photonics* **1**, 013552, 2007
- [Vaurette F 2008] Vaurette François, « Fabrication « top-down » caractérisation et application de nanofils de silicium », thèse soutenue le 27 Novembre 2008, Université des sciences et technologie de Lille (France)
- [Wagner R S et al 1964] Wagner R S, Ellis W C “Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth”, *Appl. Phys. Lett.* - Vol. **4**. - p. 89-90, 1964
- [Wang F et al 2006] Wang F, Dong A, Sun J, Tang R, Yu H, Buhro W E, “Solution-Liquid-Solid Growth of Semiconductor Nanowires” *Inorganic Chemistry*. Vol. **45**. - pp. 7511-7521-2006
- [Wolfe J P 1982] Wolfe J P, “Thermodynamics of excitons in semiconductors”. *Phys Today*, **35**, 46e54, 1982
- [Yao D et al 2008] Yao D, Zhang G, Li B A, “universal expression of band gap for silicon nanowires, of different cross-section geometries”. *Nano Lett*, **8**, 4557e61, 2008.
- [Zhang Q et al 2015] Zhang Q, Li Q-K, Li M, “Internal stress and its effect on mechanical strength of metallic glass nanowires”, *Acta Mater.* **91**, 174–182, 2015
- [Zhao X et al 2004] Zhao X, Wei CM, Yang L, Chou MY, Quantum confinement and electronic properties of silicon nanowires. *Phys Rev Lett.* **92**, 2368051e4, 2004
- [Zheng M et al 2001] Zheng M, Zhang L, Zhang X, Zhang J, Li G, “Fabrication and optical absorption of ordered indium oxide nanowire array embedded in anodic alumina membranes” *Chem. Phys. Lett.* Vol. **334**. - pp. 298–302, 2001.
- [Zhu Yet al 2005] Zhu Y, Espinosa H D, “An electromechanical material testing system for in situ electron microscopy and applications”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102** (41) 14503–14508, 2005

CHAPITRE 2

MODES DE VIBRATION



Beaucoup de méthodes de simulation se basent sur l'approximation de Born-Oppenheimer [Born et al 1927] où les ions d'atomes disposés sur les nœuds de réseau de Bravais¹, sont considérés comme étant fixes. Mais ce cadre doit être dépassé car les vibrations inévitables au sein des réseaux, mettent en jeu des degrés de liberté intervenant dans la chaleur spécifique C_v : la quantification des vibrations permet de rendre compte du comportement basse température T ou C_v n'est pas constante mais plutôt proportionnelle à T^3 pour les isolants. Ce comportement se manifeste lorsque $k_B T \leq \hbar \omega$ ². D'un autre côté, les vibrations jouent un rôle majeur en conduction : le mouvement des électrons est dû aux collisions d'ions dans le réseau. La dissipation est assurée, en grande partie, par le développement d'un processus impliquant ces collisions inélastiques d'ions.

Suite aux raisons que nous citons ci-dessus, nous projetons d'étudier les modes de vibrations aux seins des matériaux nanofils. Pour cela, nous présentons, brièvement, dans le début de ce chapitre les définitions et les notions de base de vibrations.

Comme nous l'avons définis en chapitre précédent, un enchainement d'atomes (ordonnés) dans un réseau unidimensionnel peut représenter un matériau nanofil. Dans ce contexte, l'approximation harmonique simple constitue, a priori, le modèle académique³ le plus adéquat pour la modélisation d'un tel nanofil : nous définissons en détail les fondements de ce modèle et les modes de vibration possibles et leurs conséquences notamment dans les réseaux unidimensionnels monoatomique et diatomique.

¹ En cristallographie, on représente les structures atomiques en utilisant le réseau de Bravais : C'est une disposition régulière de points (nœuds) sur un squelette (directions) dans l'espace. Les nœuds portent ce qu'on appelle les motifs (atomes). A trois dimensions (3D), on a 14 réseaux de Bravais tandis qu'à une seule dimension (1D), on a un seul réseau que nous définissons au cours de ce chapitre.

² Où ω est la pulsation typique des vibrations de réseau, \hbar est la constante de Planck et k_B est la celle de Boltzman.

³ Un tel modèle est certes académique mais des systèmes réels s'en approchent, quand les couplages harmoniques sont très anisotropes, provoquant une rigidité du réseau qui rend les déplacements négligeables dans deux des trois directions de l'espace [Aslangul C 2012].

1 Généralités sur les vibrations :

1.1 Définition d'une fonction périodique :

1.1.1 Fonction périodique du temps :

Mathématiquement, une fonction u est dite fonction périodique du temps si à tout instant t , on a :

$$u(t) = u(t + T) \quad (1)$$

Tel que : T est la période temporelle, intervalle du temps pour lequel la fonction F retrouve sa valeur initiale ; La période T s'exprime en seconde (s).

Pour les mouvements rapides, on utilise, couramment, la fréquence temporelle f définie comme étant le nombre d'oscillations par seconde ; elle s'exprime donc en seconde⁻¹(s⁻¹) où encore en Hertz (Hz).

La relation entre la fréquence temporelle f et la période T est :

$$f = \frac{1}{T} \quad (2)$$

La pulsation temporelle ω , dite aussi la fréquence angulaire est définie par la relation (3) :

$$\omega = 2\pi f = \frac{2\pi}{T} \quad (3)$$

La pulsation temporelle ω s'exprime en radian/seconde (rd/s).

Dans la Figure 1, nous représentons l'allure d'une fonction périodique du temps $u(t)$.

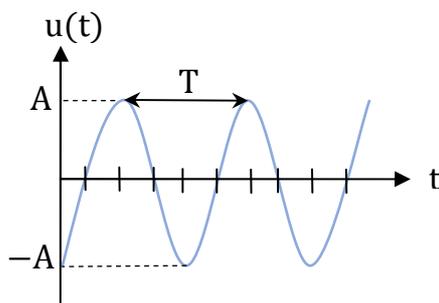


Figure 1. Représentation d'une fonction périodique du temps

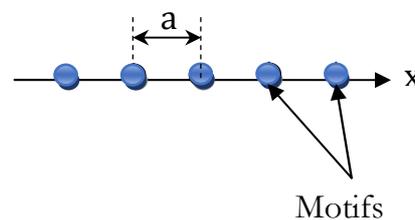


Figure 2. Représentation du réseau unidimensionnel dans l'espace qui constitue une fonction périodique d'espace

1.1.2 Fonction périodique de l'espace :

Dans l'espace unidimensionnel, il ne peut exister qu'un seul type de réseau de Bravais, qui peut être défini par une représentation périodique de points, dites nœuds, le long de la seule direction existante (voir Figure 2). La distance séparant deux nœuds successifs représente le paramètre de maille⁴ a .

Mathématiquement, une fonction u est dite fonction périodique d'espace dans un réseau unidimensionnel de paramètre a si :

$$u(a) = u(a + \lambda) \quad (4)$$

Tel que : λ est la période spatiale, appelée souvent longueur d'onde, intervalle d'espace pour laquelle la fonction u retrouve sa valeur initiale ; La longueur d'onde λ est une distance qui s'exprime en mètre (m).

Par analogie à la fréquence temporelle f , on utilise en spectroscopie la fréquence spatiale σ qui s'exprime par l'inverse de la distance (m^{-1}) :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \quad (5)$$

la périodicité dans l'espace est décrite par la pulsation spatiale k , dite aussi nombre d'onde ; elle est définie par la relation suivante:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (6)$$

La pulsation spatiale k s'exprime en radian/mètre (rd/m)

1.1.3 Fonction sinusoïdale

Une fonction u est dite sinusoïdale si elle est de la forme de l'équation (7) ou de l'équation (8) :

$$u(t) = A \cos(\omega t + \varphi) \quad (7)$$

$$u(t) = A \sin(\omega t + \varphi) \quad (8)$$

Tel que :

⁴ En cristallographie, une maille est l'unité constitutive d'une structure atomique. Sa répétition dans l'espace crée ce qu'on appelle le réseau de Bravais. A une dimension (1D), la maille est le segment séparant deux motifs (deux atomes).

⁵ La fonction sinus est équivalente à la fonction cosinus décalée de $\frac{\pi}{2}$; pour un angle α quelconque on a la relation trigonométrique suivante : $\sin(\alpha + \frac{\pi}{2}) = \cos \alpha$.

A est l'amplitude maximale de mouvement (voir sa représentation en Figure 1).

ω est la pulsation temporelle.

φ et $\hat{\varphi}$ représentent le déphasage par rapport à l'origine avec : $\hat{\varphi} = \varphi + \frac{\pi}{2}$

La fonction sinusoïdale est aussi une fonction périodique du temps, puisqu'elle est décrite en fonctions de cos ou de sin qui sont périodiques du temps.

1.2 Mouvement Harmonique Simple (MHS) :

Le Mouvement Harmonique Simple (MHS) est un mouvement vibratoire/oscillatoire (mouvement d'aller-retour autour d'une position d'équilibre), périodique du temps (qui se répète identiquement à lui-même dans le temps) et sinusoïdale (l'élongation du mouvement oscillatoire est de la forme : $A \cos(\omega t + \varphi)$ ou encore de la forme $A \sin(\omega t + \hat{\varphi})$).

1.3 Oscillateur Harmonique Simple (OHS) :

On appelle, tout simplement, un Oscillateur Harmonique Simple (OHS) tout objet ou point matériel libre décrivant le MHS que nous avons défini dans la section précédente (voir section 1.2).

Les vibrations résultent lorsqu'on écarte l'oscillateur de sa position d'équilibre ou lorsqu'on lui donne une vitesse initiale puis on le laisse vibrer librement.

Comme systèmes mécaniques, un OHS peut être une masse accrochée à un ressort, un pendule simple, un balancier d'une horloge, une rotation d'un moteur tournant à vitesse constante.... etc.

À l'échelle atomique, les vibrations résultent d'une excitation lumineuse ou thermique : les atomes arrangés sur une chaîne linéaire se mettent à vibrer en transmettant leurs énergie d'un atome à son successif. Il en résulte des quantités élémentaires au sein de réseau qu'on appelle phonon. Nous reviendrons à cette notion de phonon un peu plus loin dans ce chapitre (dans la section 5). En hypothèse harmonique, on utilise parfois le mot *élastique* au lieu *harmonique*, car en absence d'excitation lumineuse ou thermique, le système atomique ayant des liaisons *élastiques* revient à son état d'équilibre contrairement au cas de liaisons *rigides* ou *plastiques*.

2 Modèle de l'OHS à un degré de liberté :

Le modèle de l'oscillateur harmonique le plus simple et le plus utilisé est le système mécanique constitué d'une masse m accroché à un ressort ayant une constante de raideur K comme c'est illustré en Figure 3.

Ce modèle de l'OHS peut être utilisé pour modéliser un atome d'Hydrogène lié chimiquement à une surface métallique: la masse m sera celle de l'atome d'Hydrogène ($m = 1.67 \cdot 10^{-27}$ kg) et le ressort représentera la liaison atomique.

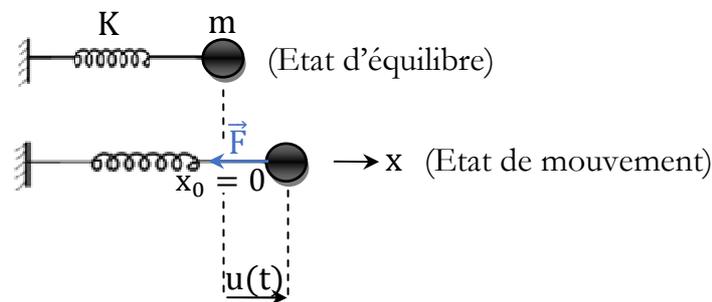


Figure 3. Oscillateur Harmonique Simple à un degré de liberté (Ressort+masse)

Le degré de liberté dépend du nombre de coordonnées généralisées d'un système oscillant. Les coordonnées généralisées sont les variables qui évoluent indépendamment les unes des autres. Leur nombre est égal au nombre de degrés de liberté du système et ça sera le nombre d'équations différentielles régissant l'évolution dans le temps.

L'équation différentielle du MHS peut être déterminée en utilisant trois méthodes : le principe fondamental de la dynamique⁶, la méthode de Lagrange⁷ où encore le principe de conservation de l'énergie totale⁸.

Nous choisissons d'établir l'équation différentielle du système illustré en Figure 3 en utilisant le principe fondamental de la dynamique (PFD). Dans ce cas, le mouvement

⁶ Généralement, connu par la deuxième loi de Newton ; c'est la méthode que nous choisissons pour la détermination de l'équation de mouvement d'un OHS à un degré de liberté et pour une bonne présentation de l'enchaînement du bagage théorique de ce chapitre, nous la maintiendrons aussi pour la détermination de l'équation de mouvement de l'OHS à n degrés de liberté.

⁷ L'appellation de la méthode revient au nom de son fondateur qui est à la fois mathématicien, mécanicien et astronome. C'est l'italien Joseph-Louis Lagrange. La méthode de Lagrange, établie en 1788, a pour but d'établir de manière systématique les équations différentielles à partir de l'expression de l'énergie cinétique E_c et celle de l'énergie potentielle E_p : $L = E_c - E_p$.

⁸ Le principe de conservation de l'énergie comme son nom l'indique consiste à déterminer l'énergie totale du système E_T qui demeure constante en oscillations libres: $E_T = E_c + E_p$.

est décrit par une seule coordonnée généralisée $u(t)$ ⁹ ce qui implique qu'on aura une seule équation de mouvement à déterminer.

Le Formalisme du PFD est le suivant :

$$\sum F_{\text{ext}} = m \frac{d^2u}{dt^2} = m\ddot{u}, \quad (9)$$

Tel que \ddot{u} est l'accélération généralisée correspondante à la coordonnée généralisée u .

La seule force extérieure F_{ext} agissant sur la masse m est la force de rappel du ressort F .

Le poids de la masse m n'intervient pas ici puisque nous avons choisi un OHS en position horizontale¹⁰.

$$\sum F_{\text{ext}} = F = m\ddot{u} \quad (10)$$

Le mouvement unidimensionnel que nous représentons en Figure 3 est suivant l'axe des x . On peut donc poser, dans ce cas :

$$u = x - x_0 \quad (11)$$

Tel que x_0 est la position d'équilibre comme c'est indiqué dans la Figure 3 qui est généralement considérée comme origine des élongations ($x_0 = 0$). Il en résulte que :

$$\ddot{u} = \ddot{x} \quad (12)$$

Ainsi la force de rappel, en considérant le cas de la dilatation¹¹, sera négative car elle est dans le sens opposé de l'axe de mouvement (voir Figure 3):

$$F = -K(x - x_0) \quad (13)$$

On obtient, après substitution:

⁹ Le déplacement $u(t)$ sera noté par la suite par u tout court; il ne faut pas oublier donc qu'il s'agit d'une fonction de temps. Par convention, on note la vitesse $\frac{du}{dt}$ par \dot{u} et l'accélération $\frac{d^2u}{dt^2}$ par \ddot{u} .

¹⁰ Bien évidemment, un OHS peut être aussi en position vertical ou même sur un plan incliné ; dans ces deux cas le poids de la masse intervient dans le calcul, mais en tenant compte de l'équilibre, le calcul se simplifie et on obtient à la fin la fameuse forme de l'équation de mouvement régissant un OHS à un degré de liberté (l'équation (15)). Pour plus de détail, nous vous inviterons à consulter les ouvrages de base de vibrations tel que [Bruneaux J et al 2008], [Bécherrawy T 2010].

¹¹ Nous pouvons aussi considérer le cas de la compression du ressort ; dans ce cas la force de rappel sera positive, car elle sera dans le même sens de l'axe de mouvement : $F = K(x_0 - x)$; compte tenu de cette forme, on trouve aussi la même équation de mouvement.

$$m\ddot{x} + Kx = 0 \quad (14)$$

En divisant par la masse m , on trouve l'équation différentielle de mouvement d'un OHS à un degrés de liberté :

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad (15)$$

D'où ω_0 représente la pulsation propre de cet oscillateur :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (16)$$

La masse oscille donc indéfiniment avec une période propre T qui peut être aussi écrite en fonction des constantes K et m :

$$T = \frac{2\pi}{\omega_0} = 2\pi\sqrt{\frac{m}{K}} \quad (17)$$

L'équation de mouvement (15) est une équation différentielle du second ordre qui admet comme solution la fonction périodique du temps $x(t)$ tel que :

$$x(t) = A \cos(\omega_0 t + \varphi) \quad (18)$$

L'élongation $x(t)$ donnée dans l'équation (18) est appelé aussi équation horaire.

Les valeurs de l'amplitude A et de la phase φ peuvent être déterminées par les conditions initiales.

3 Modèle de l'OHS à n degrés de liberté :

3.1 Cas d'un réseau unidimensionnel monoatomique :

Une chaîne atomique est une distribution périodique d'atomes successifs liés les uns aux autres par des forces interatomiques; ces forces jouent le même rôle que les ressorts dans un système masse-ressort. D'où vient l'idée, de la modélisation d'une telle chaîne atomique par le système mécanique donné la Figure 4.

Nous considérons à ce niveau, une chaîne atomique constituée d'atomes identiques de masse m et distant de a ; par conséquent, leurs liaisons interatomiques seront modélisées par des ressorts parfaits ayant tous la même constante de raideur K .

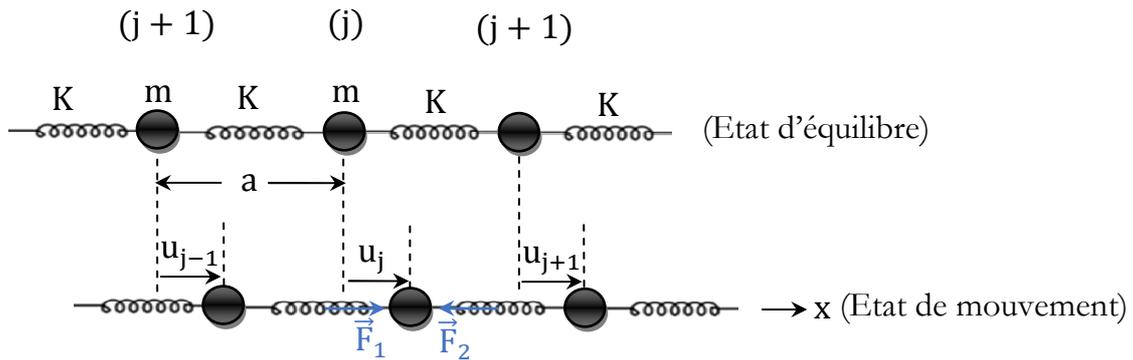


Figure 4. Oscillateur Harmonique Simple à n degré de liberté modélisant une structure cristalline unidimensionnelle monoatomique comprenant $(j = 1, 2, \dots, n)$ atomes distant de a , de masse identique m liés par la constante de force K . Les déplacements des masses m par rapport à l'équilibre sont notés $\dots u_{j-1}, u_j, u_{j+1}$

Dans un tel réseau de Bravais unidimensionnel monoatomique, les nœuds constituent les positions d'équilibre des atomes atomiques oscillants. L'oscillation de l'un de ces atomes¹², implique l'oscillation des autres atomes présents dans le réseau.

L'analyse de vibration d'une telle chaîne atomique ordonnée repose sur l'idée que l'énergie (cinétique et potentielle) due à la vibration reste petite par rapport à l'énergie de cohésion¹³. Dans le cas contraire, cela signifie que la chaîne est proche de son point de fusion et par conséquent, elle ne pourra pas s'exister. Ceci introduit automatiquement, l'hypothèse de petites oscillations : l'amplitude des vibrations devant rester faible par rapport au paramètre de maille¹⁴ [Aslangul C 2012].

Pour la modélisation illustrée dans la figure 4, la mise en équation de ce système couplé passe par la méthode suivante :

La norme de la force de rappel \vec{F}_1 exercée sur le $j^{\text{ième}}$ atome par l'atome $(j - 1)$, qui le précède, est :

$$F_1 = -K(u_j - u_{j-1}) \tag{19}$$

¹² On parle d'ici d'oscillations d'atome mais notons aussi qu'il peut s'agir d'ions dans un réseau ionique.

¹³ L'énergie de cohésion d'un solide est l'énergie qu'il faut apporter au cristal pour séparer ses constituants en atomes libres, neutre et au repos, infiniment éloignés les uns des autres et ayant la même configuration électronique. En résumé c'est l'énergie de dissociation d'un solide.

¹⁴ Dans l'hypothèse harmonique, les énergies cinétique et potentielle de vibration sont égales entre elle. Chacune représentant exactement la moitié de l'énergie totale de vibration.

Tel que u_j désigne le déplacement¹⁵ de l'atome j par rapport à sa position d'équilibre et u_{j-1} est le déplacement de l'atome $(j - 1)$ par rapport à sa position d'équilibre.

De même, la force rappel \vec{F}_2 exercée sur le $j^{\text{ième}}$ atome par l'atome $(j + 1)$ qui le suit, est :

$$F_2 = +K(u_{j+1} - u_j) \quad (20)$$

Tel que u_{j+1} est le déplacement de l'atome $(j + 1)$ par rapport à la position d'équilibre.

Ainsi la force totale F sera :

$$F = F_1 + F_2 = K(u_{j+1} - u_j) + K(u_{j-1} - u_j) \quad (21)$$

Cette expression est une fonction linéaire des déplacements et elle a la forme de la loi de Hooke¹⁶ [Kittel C 2007]. Rappelons que K est la constante de rappel entre les plans passant par les ions voisins les plus proches. Elle sera différente pour un mode longitudinal et un mode transverse.

En appliquant le principe fondamental de la dynamique sur l'ion de masse m placé en j :

$$F = F_1 + F_2 = m \frac{d^2 u_j}{dt^2} = m \ddot{u}_j \quad (22)$$

En combinant l'expression (21) à l'expression (22) on trouve l'équation de mouvement suivante :

$$\ddot{u}_j + \omega_0^2 (2u_j - u_{j+1} - u_{j-1}) = 0 \quad (23)$$

D'où ω_0 est la pulsation propre du système défini par :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (24)$$

L'équation de mouvement (23) est sous forme de combinaison linéaire homogène des déplacements. C'est une équation aux différences finies qui admet pour solutions des ondes planes en propagation de la forme complexe¹⁷ :

¹⁵ Nous optons, dans cette section, la lettre « u » pour la notation des déplacements car ces derniers peuvent être horizontales (en polarisation longitudinale), comme on vient de le voir dans la section précédente (section 2) où u correspond à la variable spatiale x , comme ils peuvent être verticales (en polarisation transverse).

¹⁶ La loi de Hooke énoncé en 1676 par le physicien Robert Hooke, modélise la déformation en présence de contraintes dans un réseau élastique (harmoniques). Elle s'applique uniquement dans le cas de petites déformations (de petites amplitudes). Voir la référence donnée pour plus de détails.

¹⁷ On utilise la notation complexe, dite aussi exponentielle, pour écrire les solutions possibles car elle permet de simplifier les calculs. En notation trigonométrique on écrit $u_j = U \cos[\omega t - kja]$.

$$u_j = Ue^{i(\omega t - kja)} \quad (25)$$

$$u_{j+1} = Ue^{i[\omega t - k(j+1)a]} = Ue^{i(\omega t - kja)} e^{-ika} \quad (26)$$

$$u_{j-1} = Ue^{i[\omega t - k(j-1)a]} = Ue^{i(\omega t - kja)} e^{ika} \quad (27)$$

Avec :

i est le nombre complexe défini tel que $i^2 = -1$.

U est l'amplitude de l'onde plane u .

k est la pulsation spatiale ($k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{a}$) que nous avons défini au début du chapitre (voir la section 1.1.2).

Ainsi l'accélération \ddot{u}_j s'écrit à son tour sous la forme complexe comme suit :

$$\ddot{u}_j = -\omega^2 Ue^{i(\omega t - kja)} \quad (28)$$

Après avoir remplacé les expressions (25), (26), (27) et (28) dans l'équation de mouvement (23) et après avoir simplifié par $Ue^{i(\omega t - kja)}$ il reste :

$$-\omega^2 + \omega_0^2(2 - e^{-ika} - e^{ika}) = 0 \quad (29)$$

L'expression (29) se réduit¹⁸ encore en :

$$-\omega^2 + 2\omega_0^2(1 - \cos ka) = 0 \quad (30)$$

Grâce à la relation trigonométrique $\cos(2\theta) = 1 - 2\sin^2\theta$, on obtient l'expression suivante :

$$-\omega^2 + 4\omega_0^2 \left[\sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) \right] = 0 \quad (31)$$

On détermine, ainsi la relation liant ω et k dite relation de dispersion $\omega(k)$:

$$\omega(k) = 2\omega_0 \left| \sin \left(\frac{ka}{2} \right) \right| \quad (32)$$

Rappelons que $\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}}$; la relation de dispersion $\omega(k)$ d'une chaîne monoatomique en interaction entre premiers voisins s'écrit donc en fonction de toutes les grandeurs caractéristiques de cet OHS sous la forme :

¹⁸ Elle se réduit en tenant compte du fait que $e^{ika} = \cos(ka) + i \sin(ka)$ et $e^{-ika} = \cos(ka) - i \sin(ka)$

$$\omega(k) = 2 \sqrt{\frac{K}{m}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \tag{33}$$

3.2 Cas d'un réseau unidimensionnel diatomique :

Considérons maintenant le cas de la chaîne linéaire diatomique (la maille élémentaire contient 2 atomes de masses différentes m_1 et m_2 ($m_1 < m_2$ ¹⁹), que nous schématisons dans Figure 5. Au sein de cette chaîne, les masses m_1 et m_2 sont alternés, espacés d'une distance a et localisés en positions ja et $ja + a$ respectivement.

Il n'est pas essentiel que les masses soient différentes, mais si les deux atomes de la base ne sont pas équivalents, les constantes de rappel seront différentes.

Le potentiel harmonique (qui ne dépend que de la distribution électronique périphérique puisqu'il est obtenue dans l'approximation des cœurs fixes) est le même pour tout les sites, entraînant que la constante de raideur K est la même partout. En revanche il y aura deux pulsations propre ω_{01} et ω_{02} :

$$\omega_{01} = \sqrt{\frac{K}{m_1}}; \omega_{02} = \sqrt{\frac{K}{m_2}} < \omega_{01}. \tag{34}$$

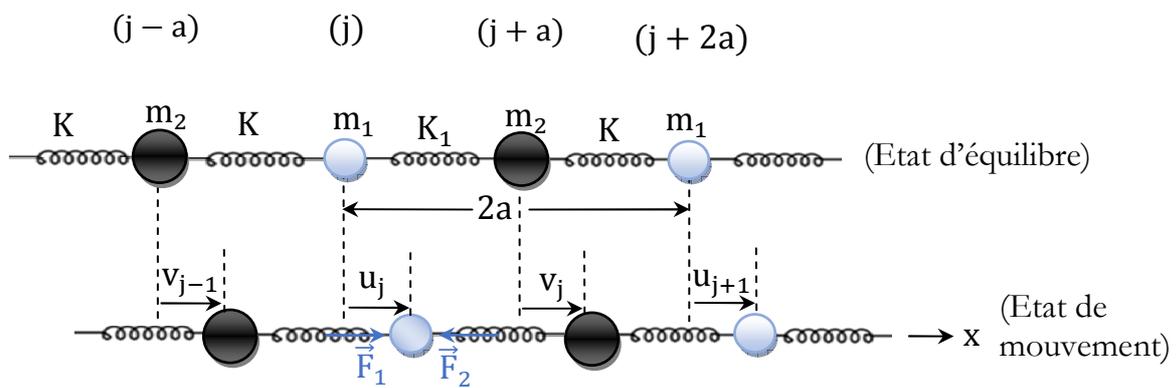


Figure 5. Oscillateur Harmonique Simple à un n degré de liberté modélisant une structure cristalline unidimensionnelle diatomique comportant les masses m_1 et m_2 liées ($m_1 < m_2$) par la constante de force K . Les déplacements de la masse m_1 sont notés $\dots u_{j-1}, u_j, u_{j+1}, \dots$ et ceux de l'atome m_2 notés $\dots v_{j-1}, v_j, v_{j+1}, \dots$

¹⁹ Ceci est un choix que nous avons opté afin de bien fixer les idées (les pulsations de vibration dépendent de ce choix).

De même que la chaîne monoatomique, le raisonnement poursuivi ci-dessous peut rester pertinent pour un solide tridimensionnel. Il s'applique par exemple aux directions de propagation [111] dans la structure NaCl et [100] dans la structure CsCl [Kittel C 2007]. Nous ferons à nouveau l'hypothèse simplificatrice que les forces sont limitées à des interactions entre premiers voisins et caractérisées par des ressorts identiques par paire d'atomes voisins.

Lorsque les deux types d'atomes de la maille se déplacent respectivement d'une distance u_j et v_j par rapport à leur position d'équilibre, ils ressentiront une force de rappel :

$$F_{1j} = K(v_{j-1} - u_j) + K(v_j - u_j) \quad (35)$$

$$F_{2j} = K(u_j - v_j) + K(u_{j+1} - v_j) \quad (36)$$

De sorte que les équations différentielles²⁰ régissant leurs mouvements prennent la forme:

$$m_1 \ddot{u}_j = K(v_{j-1} + v_j - 2u_j) \quad (37)$$

$$m_2 \ddot{v}_j = K(u_j + u_{j+1} - 2v_j) \quad (38)$$

A nouveau, les solutions couplées sont de la forme :

$$u_j = U e^{i(\omega t - kja)} \quad (39)$$

$$v_j = V e^{i(\omega t - kja)} \quad (40)$$

En substituant dans les équations du mouvement (37) et (38) on trouve :

$$-m_1 \omega^2 U = KV(1 + e^{-ika}) - 2KU \quad (41)$$

$$-m_2 \omega^2 V = KU(1 + e^{ika}) - 2KV \quad (42)$$

Ce système d'équations linéaires homogènes admet une solution non-triviale si et seulement si le déterminant des coefficients U et V se annule :

$$\begin{vmatrix} 2K - m_1 \omega^2 & -K(1 + e^{-ika}) \\ -K(1 + e^{ika}) & 2K - m_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (43)$$

²⁰ A tenir : le nombre d'équation différentielle d'un réseau atomique unidimensionnel est égale au nombre d'atome par maille élémentaire de ce réseau.

Ou de manière équivalente :

$$m_1 m_2 \omega^4 - 2K(m_1 + m_2)\omega^2 + 2K^2(1 - \cos ka) = 0 \quad (44)$$

La relation (44) est une équation bicarrée dont les solutions en ω^2 peuvent s'écrire sous la forme : (voir [Gribkovskii 1975], [Klingshirn 1995])

$$\begin{cases} \omega_+^2 = K\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) + K\sqrt{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)^2 - \frac{4}{m_1 m_2} \sin^2 ka} \\ \omega_-^2 = K\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) - K\sqrt{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)^2 - \frac{4}{m_1 m_2} \sin^2 ka} \end{cases} \quad (45)$$

Où encore :

$$\begin{cases} \omega_+^2 = \omega_{01}^2 + \omega_{02}^2 + \sqrt{(\omega_{01}^2 + \omega_{02}^2)^2 - 4\omega_{01}^2 \omega_{02}^2 \sin^2 ka} \\ \omega_-^2 = \omega_{01}^2 + \omega_{02}^2 - \sqrt{(\omega_{01}^2 + \omega_{02}^2)^2 - 4\omega_{01}^2 \omega_{02}^2 \sin^2 ka} \end{cases} \quad (46)$$

La combinaison sous la racine carrée des pulsations (46) peut s'écrire²¹ aussi sous la forme :

$$(\omega_{01}^2 + \omega_{02}^2)^2 - 4\omega_{01}^2 \omega_{02}^2 \sin^2 ka = (\omega_{01}^2 - \omega_{02}^2)^2 + 4\omega_{01}^2 \omega_{02}^2 \cos^2 ka \quad (47)$$

La formule (46) conduit Finalement aux deux branches positives $\omega_+(k)$ et $\omega_-(k)$:

$$\begin{cases} \omega_+(k) = \left(\omega_{01}^2 + \omega_{02}^2 + \sqrt{(\omega_{01}^2 - \omega_{02}^2)^2 + 4\omega_{01}^2 \omega_{02}^2 \cos^2 ka} \right)^{\frac{1}{2}} \\ \omega_-(k) = \left(\omega_{01}^2 + \omega_{02}^2 - \sqrt{(\omega_{01}^2 - \omega_{02}^2)^2 + 4\omega_{01}^2 \omega_{02}^2 \cos^2 ka} \right)^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (48)$$

En $k = 0$, ces deux pulsation valent :

$$\begin{cases} \omega_+ = \sqrt{2(\omega_{01}^2 + \omega_{02}^2)} \\ \omega_- = 0 \end{cases} \quad (49)$$

Plus précisément, le développement limité de la relation (48) au voisinage de $(ka \sim 0)$, mènent à la forme de dispersions donnée en relation (50) suivante :

²¹ C'est en se basant sur la relation trigonométrique : $\sin^2 + \cos^2 = 1$.

$$\begin{cases} \omega_+(k) \approx \sqrt{2(\omega_{01}^2 + \omega_{02}^2)} \left[1 - \frac{\omega_{01}^2 \omega_{02}^2}{2(\omega_{01}^2 + \omega_{02}^2)^2} (ka)^2 \right] \\ \omega_-(k) \approx \frac{2\omega_{01}^2 \omega_{02}^2}{\omega_{01}^2 + \omega_{02}^2} |k|a \end{cases} \quad (50)$$

On en déduit donc que la courbe de dispersion $\omega_-(k)$ s'annule linéairement en k et que la courbe de dispersion $\omega_+(k)$ est parabolique près de $k = 0$ avec une concavité négative.

4 Notions relatives aux vibrations du réseau unidimensionnel

4.1 Première zone de Brillouin :

A priori le nombre de vecteurs \vec{k} est très grand, car il correspond au nombre de mailles du réseau. Il en résulte que formellement le nombre d'états propres de l'Hamiltonien est infiniment grand. Afin de réduire le coût numérique du calcul et comme les matériaux nanofils sont caractérisés par des structures périodiques (tout à fait comme dans le cas des solides à 3D), on essaye toujours de réduire le système le maximum possible.

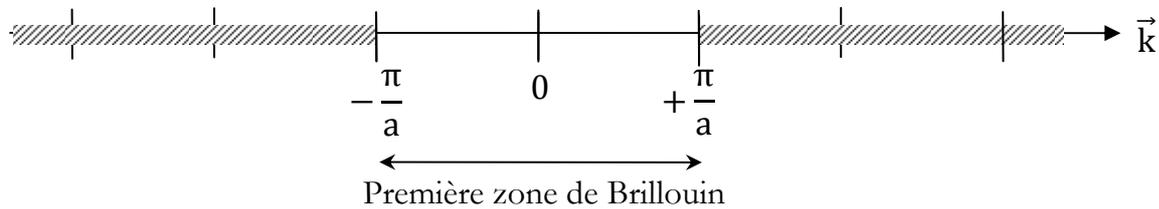


Figure 6. Représentation de la première zone de Brillouin (1^{ère} BZ) au sein d'un réseau unidimensionnel monoatomique

En principe, à chaque vecteur \vec{k} (le vecteur donnant la direction de propagation de l'excitation) sont associées 3 ondes particulières (voir section 4.2 consacrée à la description de ces ondes). Cependant, il est intéressant de constater que seuls les \vec{k} situés dans la première zone de Brillouin (1^{ère} BZ) correspondent à des ondes distinctes [Kittel C 2007].

Considérons en effet le rapport des déplacements de deux atomes successifs d'un réseau unidimensionnel :

$$\frac{u_{j+1}}{u_j} = \frac{Ue^{i[\omega t - k(j+1)a]}}{Ue^{i(\omega t - kja)}} = e^{-ika} \quad (51)$$

Ce rapport, caractéristique de chaque mouvement particulier, prend toutes les valeurs possibles lorsque k varie de 0 à 2π , c'est-à-dire lorsque $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$. Si on considère un vecteur d'onde \vec{k} tel que $\vec{k} = \vec{k} + \frac{2j\pi}{a}$ en dehors de la 1^{ère} BZ, on aura :

$$\frac{u_{j+1}}{u_j} = \frac{Ue^{i[\omega t - \vec{k}(j+1)a]}}{Ue^{i(\omega t - \vec{k}ja)}} = e^{-jka} = e^{-i(k + \frac{2j\pi}{a})a} = e^{-ika} \quad (52)$$

Ceci montre que le mouvement relatif des atomes successifs est identique pour \vec{k} et \vec{k} et que les deux cas correspondent à la même vibration. En conséquence, seuls les vecteurs d'onde situés à l'intérieur de la 1^{ère} BZ doivent être pris en compte si on veut identifier l'ensemble des vibrations distinctes des atomes du cristal [Ghosez P 2007-2008].

La plus simple définition que nous pouvons fournir pour la première zone de Brillouin est que cette dernière constitue la maille primitive du réseau réciproque. Pour un réseau atomique unidimensionnelle monoatomique, elle est définie par le segment allant de $-\frac{\pi}{a}$ à $+\frac{\pi}{a}$ (voir Figure 6). Tandis que pour un réseau unidimensionnel diatomique, la première ZB sera comprise entre $-\frac{\pi}{2a}$ et $+\frac{\pi}{2a}$ (car le vecteur \vec{k} aura la norme $k = \frac{2\pi}{a'}$ avec $a' = 2a$).

4.2 Onde transversale et onde longitudinale

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la succession d'atomes forment un réseau dans lequel les atomes sont liés les uns aux autres par des forces interatomiques. Tous les atomes du réseau étant reliés entre eux par ces forces, la mise en mouvement de l'un de ces atomes, implique donc la mise en mouvement des autres atomes présents dans le réseau, avec création d'un paquet d'onde²² se propageant le long de la direction du réseau décrite par le vecteur d'onde \vec{k} de la norme k . L'onde élastique²³ issue des mouvements atomiques peut avoir deux polarisations : On parle d'onde polarisée

²² Un paquet d'onde, comme son nom l'indique, est un ensemble d'onde résultant de la propagation de la déformation initiale dans le réseau.

²³ On appelle onde élastique toute onde correspondante à la propagation d'une déformation locale du milieu qui s'appuie sur la matière.

longitudinalement lorsque le mouvement des atomes est parallèle à la direction de propagation de l'onde (nous vous inviterons à voir l'illustration donnée en Figure 7). Mais lorsque les mouvements des atomes sont perpendiculairement à la direction de propagation, l'onde est dite polarisée transversalement (voir Figure 8) [Saci A 2011].

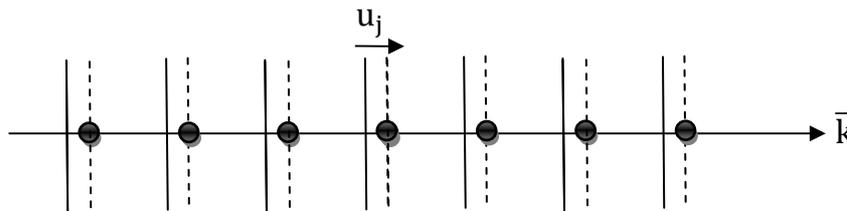


Figure 7. Onde polarisée longitudinale

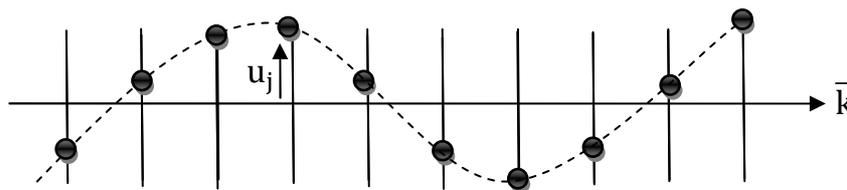


Figure 8. Onde polarisée transverse

Généralement, en considérant les 3 directions possibles de vibration des atomes, à chaque vecteur \vec{k} seront associées une onde longitudinale ($\vec{u}_j \parallel \vec{k}$) et deux ondes transverses ($\vec{u}_j \perp \vec{k}$).

Rappelons ici que dans le cas des chaînes atomiques unidimensionnelles (chaînes mono et diatomiques) que nous avons schématisé en section 3, nous avons considéré que les déplacements atomiques s'effectuent dans la direction de la chaîne (voir la Figure 4 et la Figure 5); ces déplacements causent des vibrations longitudinales. Nous pouvons bien évidemment choisir des déplacements dans l'une des deux directions perpendiculaires à celle-ci. Nous aurons ainsi des vibrations transverses.

Notons que pour chacune des trois directions de vibrations, on peut écrire une équation de mouvement similaire à l'équation (23). Néanmoins la valeur de la constante de force K est généralement différente en fonction de la direction [Ghosez P 2007-2008].

4.3 Vitesse de phase et vitesse de groupe

Comme la force qui s'oppose à la déformation a l'origine de la propagation des ondes transversales et longitudinale est différente pour les types d'ondes (longitudinal et transverse), elles peuvent avoir des vitesses différentes.

Même si les ondes se propagent dans le même milieu, la vitesse de ces deux types d'ondes est différente, car elles ne sont pas de même nature. Toutes les ondes longitudinales ont la même vitesse et toutes les ondes transversales ont la même vitesse, différente de celle des ondes longitudinales [Bouhedja S 2005].

A titre d'exemple, nous citons le cas des séismes qui sont à l'origine des ondes longitudinales et transversales qui se propagent dans le sol. Dans ce cas, les ondes longitudinales vont plus vite que les ondes transversales. En gros, les ondes longitudinales ont une vitesse d'environ 6 km/s près de la surface de la terre alors que les ondes transversales ont plutôt une vitesse d'environ 3 km/s.

La vitesse de phase v_ϕ d'une onde est la vitesse à laquelle la phase de l'onde se propage; elle peut être calculée à partir de la relation :

$$v_\phi = \frac{\omega}{k} \quad (53)$$

La vitesse de groupe v_g d'un paquet d'ondes décrit la transmission de l'énergie dans le réseau ; elle peut être déterminée à partir de la relation :

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \quad (54)$$

Dans le cas de la chaîne monoatomique, on déduit à partir de la relation (33) que :

$$v_\phi = \frac{2}{k} \sqrt{\frac{K}{m}} \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \quad (55)$$

$$v_g = \sqrt{\frac{Ka^2}{m}} \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \quad (56)$$

Dans ce cas, au bord de la première zone de Brillouin $k = \frac{\pi}{a}$, la vitesse de groupe v_g s'annule. Ce qui correspond à une onde stationnaire. Pour k très petit, on considère

²⁴ En cas des ondes électromagnétique qui se propage dans le vide (l'air), on a $v_\phi = \frac{\omega}{k} = c$ tel que c est la vitesse de propagation de la lumière. Dans ce cas, on dit alors que le vide est un milieu non dispersif.

l'approximation des petites oscillations $\sin \frac{ka}{2} \approx \frac{ka}{2}$ ainsi la relation de dispersion (33) devient :

$$\omega = ka \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (57)$$

Qu'on l'écrive encore sous la forme suivante :

$$\omega = kv_0 \quad (58)$$

Avec $v_0 = a \sqrt{\frac{K}{m}}$ est la vitesse de propagation du son du matériau. Cette vitesse est indépendante de la fréquence dans le cas de grande longueur d'onde.

4.4 Quantification des vibrations du réseau

Si on regarde les choses d'un point de vue quantique, l'interprétation est le hamiltonien de la chaîne d'ions est :

$$\sum_{j \in \mathbb{Z}} \frac{P_j^2}{2m} + \frac{1}{2} K \sum_{j \in \mathbb{Z}} (u_j - u_{j+1})^2 \quad (59)$$

Où P_j est le moment conjugué (impulsion) de l'ion situé au voisinage du point ja . Compte tenu de $[u_i, P_j] = i\hbar \delta_{ij}$, les équations de Heisenberg seront :

$$i\hbar \frac{d}{dt} u_{jH} = [u_j, H]_H = \sum_{j' \in \mathbb{Z}} \frac{1}{2m} [u_j, P_{j'}^2]_H = \frac{i\hbar}{m} P_{jH} \Leftrightarrow \dot{u}_{j,H} = \frac{P_{jH}}{m} \quad (60)$$

Et :

$$i\hbar \frac{d}{dt} P_{jH} [P_j, H]_H = \frac{1}{2} K \sum_{j' \in \mathbb{H}} [P_j (u_{j'} - u_{j'+1})^2]_H \quad (61)$$

Le commutateur est nul si $j' \neq j, j-1$; la somme donne donc les deux seuls termes non-nuls :

$$[P_j, (u_j - u_{j+1})^2 + (u_{j-1} - u_j)^2]_H = -2i\hbar (2u_j - u_{j+1} - u_{j-1}) \quad (62)$$

D'où $\frac{d}{dt} P_{jH} = -K(2u_j - u_{j+1} - u_{j-1})$; avec la relation (60), on trouve bien formellement la même équation que dans le cas classique :

$$\ddot{u}_{jH} = -\omega_0^2 (2u_j - u_{j+1} - u_{j-1})_H \quad (63)$$

Qui est la version quantique de l'équation (23). La seule distinction entre ces deux équations est la nature des objets qui y figurent : des coordonnées $u_j(t)$ au sens classique, ou des observables $u_{jH}(t)$ en représentation de Heisenberg. Dans un cas comme dans l'autre, on est en face d'un système linéaire de n inconnues, qui se traite toujours de la même façon, puisque, en définitive, tous ces objets commutent toujours entre eux : l'algèbre reste donc classique (commutative) [Aslangul C 2012].

5 Phonons

5.1 Définition des phonons

Puisque les atomes dans le réseau sont liés par des forces de rappel importantes, des ondes élastiques vont pouvoir se propager dans un tel milieu. Or, tout comme l'énergie d'une onde électromagnétique²⁵, l'énergie d'une onde élastique dans un réseau est quantifiée : le quantum d'énergie associé est le phonon.

Si un réseau vibre à la fréquence angulaire ω (pulsation): l'énergie du mode élastique de phonon est :

$$\varepsilon = \hbar\omega \quad (64)$$

Tel que \hbar est la constante réduite de Plank²⁶.

Le phonon est une notion de mécanique quantique faisant appel au concept de dualité onde-corpuscule: il peut se manifester soit comme une onde, soit comme un paquet élémentaire.

5.2 Propriétés des phonons

Les phonons jouent un rôle très important dans la connaissance des propriétés physiques des réseaux, dont la capacité calorifique²⁷, la conductivité thermique²⁸, conductivité électrique²⁹ où même la capacité de propagation du son.

²⁵ Le quantum d'énergie associé à l'énergie d'une onde électromagnétique est le photon.

²⁶ $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054\,571\,800 \times 10^{-34} \text{ J s}$ où encore $\hbar = 6.582\,119\,514 \times 10^{-16} \text{ eV s}$

²⁷ C'est la capacité d'une matière à stocker de la chaleur.

²⁸ C'est la capacité d'une matière à conduire la chaleur.

²⁹ C'est la capacité d'une matière à conduire le courant électrique.

5.3 Modes des phonons

De manière générale, pour un réseau tridimensionnel (3D) possédant N atomes par maille élémentaire, le nombre de modes³⁰ de vibration de phonons sera $3N$: 3 modes acoustiques et $3(N - 1)$ modes optiques. Pour un réseau unidimensionnel (1D) possédant N atomes par maille élémentaire, le nombre de modes de vibration de phonons se réduit en N : 1 mode acoustique et $(N - 1)$ modes optiques [Kittel C 2007].

Pour plus d'illustration, Examinons les deux cas que nous avons traités précédemment :

Dans le cas du réseau unidimensionnel monoatomique : on a un seul atome par maille $N = 1$ ce qui implique l'apparition d'un seul mode de vibration qui est le mode acoustique (pas de mode optique). Ce dernier est donc défini par la relation de dispersion $\omega(\mathbf{k})$ (33) démontrée dans la section 3.1.

Dans le cas du réseau unidimensionnel diatomique : on a deux atomes par maille $N = 2$ ce qui implique l'apparition de deux modes de vibration : un mode acoustique et un mode optique. Ceci justifie l'obtention des deux relations de dispersions $\omega_+(\mathbf{k})$ et $\omega_-(\mathbf{k})$ dans la section 3.2 (voir la relation (48)).

5.3.1 Mode optique

On vient de citer que les modes de vibration optiques correspondants aux phonons optiques sont présents dans les solides qui comportent plusieurs atomes par maille. Ils sont appelés "optiques" parce que dans les cristaux ioniques les phonons sont très facilement excités par des ondes lumineuses. Ceci est dû au fait qu'ils correspondent à des modes de vibration pour lesquels les ions positifs et négatifs situés sur des sites adjacents du réseau se rapprochent et s'éloignent les uns des autres en créant un moment dipolaire électrique oscillant avec le temps.

En général, les modes optiques sont transverses (TO) ou longitudinaux (LO) selon que leur polarisation soit perpendiculaire ou parallèle à la direction de propagation de l'onde donnée par $\vec{\mathbf{k}}$.

³⁰ Un mode propre de vibration est la façon par laquelle se propage l'onde (on l'appelle aussi mode normal de vibration). Dans le cas de réseau unidimensionnel monoatomique et diatomique, le nombre de modes de vibration coïncide avec celui de branche.

Dans les cristaux polaires³¹, le splitting³² LO-TO subsiste en centre de la première zone de Brillouin ($\vec{k} \rightarrow 0$).

5.3.2 Mode acoustique

Les modes acoustiques³³ correspondent typiquement aux ondes sonores dans un réseau.

En général, un mode acoustique peut être transverse (TA) ou longitudinal (LA) selon que sa polarisation soit perpendiculaire ou parallèle à la direction de propagation de l'onde.

Quand la vitesse de phase v_ϕ et la vitesse de groupe v_g du paquet d'onde se coïncident, il en résulte une branche acoustique [Aslangul C 2012]. Formellement, ceci s'explique par :

$$\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\omega(k)}{k} = C^{\text{ste}} \Leftrightarrow \text{Branche acoustique} \quad (65)$$

Notons qu'une onde acoustique est moins énergétique qu'une onde optique d'où l'attribution de la dispersion $\omega_+(k)$ au mode optique (branche optique) et $\omega_-(k)$ au mode acoustique (branche acoustique). $\omega_+(k)$ et $\omega_-(k)$ sont données par la relation (48).

Nous présenterons ces dispersions dans le chapitre 3 consacrés aux résultats.

³¹ Ils sont actifs en Raman et en infrarouge IR

³² C'est la séparation entre ces deux branches.

³³ L'acoustique physique est le domaine de la physique qui étudie les phénomènes sonores.

6 Conclusion

En conclusion, lorsqu'on cherche à modéliser les modes de vibration d'une chaîne atomique de n atomes en vibration longitudinal:

- (i) On ne considère que les vecteurs d'onde de la 1^{ère} BZ en raison de la nature répétitive du réseau.
- (ii) En cas de réseau unidimensionnel constitué d'un atome par maille, on aura un seul un mode de vibration décrit par $\omega(\mathbf{k}) = 2\omega_0 \left| \sin\left(\frac{\mathbf{k}a}{2}\right) \right|$; c'est le mode acoustique longitudinal qu'on note $\omega_{\text{LA}}(\mathbf{k})$
- (iii) En cas de réseau unidimensionnel constitué deux atomes de masses différentes par maille, on aura deux modes de vibration décrits par :

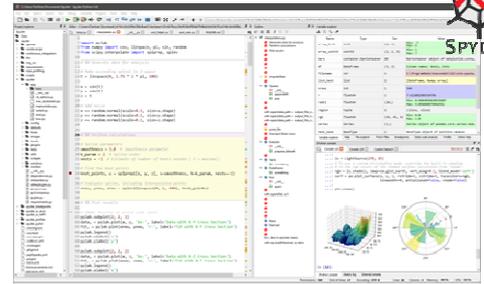
$$\begin{cases} \omega_+(\mathbf{k}) = \left(\omega_{01}^2 + \omega_{02}^2 + \sqrt{(\omega_{01}^2 - \omega_{02}^2)^2 + 4\omega_{01}^2 \omega_{02}^2 \cos^2 \mathbf{k}a} \right)^{\frac{1}{2}} \\ \omega_-(\mathbf{k}) = \left(\omega_{01}^2 + \omega_{02}^2 - \sqrt{(\omega_{01}^2 - \omega_{02}^2)^2 + 4\omega_{01}^2 \omega_{02}^2 \cos^2 \mathbf{k}a} \right)^{\frac{1}{2}} \end{cases};$$

Tel que $\omega_+(\mathbf{k})$ est le mode optique longitudinal qu'on note $\omega_{\text{LO}}(\mathbf{k})$ et $\omega_-(\mathbf{k})$ est le mode acoustique longitudinal qu'on note $\omega_{\text{LA}}(\mathbf{k})$.

L'énergie de vibration atomique est quantifiée et le quantum d'énergie associé est appelé phonon : au même titre que le quantum d'énergie rayonnante appelé photon.

REFERENCES

- [Aslangul C 2012] Aslangul C « Mécanique quantique 2, développements et applications à basse énergie », 2^{ème} édition, de boeck ISBN 978-2-8041-6626-7, 2012
- [Bécherrawy T 2010] Bécherrawy T « Vibrations et ondes » Lavoisier ISBN 978-2-7462-2556-5, 2010
- [Born M et al 1927] Born M Oppenheimer J R, *Ann. Physik.d* **84**, 457-484, 1927
- [Bouhedja S 2005] Bouhedja S « Etude des vitesses des ondes de surface et de l'atténuation du mode de Rayleigh via un capteur fonctionnant en champ noir », thèse soutenue en 2005, Université de Constantine (Algérie)
- [Bruneaux J et al 2008] Bruneaux J et Matricon J « Vibrations, Ondes, Physique LMD L2 et L3 », Ellipses ISBN 978-2-7298-3904-8, 2008
- [Ghosez P 2007-2008] Ghosez P et Raty J Y, Polycopie de cours : « Physique des matériaux », Université de Liège (Belgique) France, 2007-2008.
- [Gribkovskii V P 1975] Gribkovskii V P “Theory of Light Absorption and Emission in Semiconductors” *Minsk: Nauka I Tekhnika*, 1975
- [Kittel C 2007] Kittel C, « Physique de l'état solide », 8^{ème} édition, ISBN 978-2-10-049710-2, DUNOD, 2007
- [Klingshirn C 1995] Klingshirn C “Semiconductor Optics” Berlin: Springer ISBN 978-3-540-38347-5, 2007
- [Saci A 2011] Saci A « Transport thermique dans les milieux nanostructures $(\text{GaAs})_n/(\text{AlAs})_n$ » thèse soutenue le 12 Décembre 2011, Université Pierre et Marie Curie Pris VI (France)



CHAPITRE 3

APPLICATION AUX NANOFILS

La description du mouvement atomique vibrationnel d'un cristal massif en termes de phonons suppose une invariance en translation. Cela correspond à une élimination de la limite du système, en supposant qu'il est beaucoup plus grand que la longueur d'onde et le libre parcours moyen des phonons considérés [Aslangul C 2012]. En passant à l'échelle nanométrique, la réduction de taille a d'abord un impact sur les vibrations des longues longueurs d'ondes, ce qui conduit à la quantification des modes de vibration associés aux phonons optiques et acoustiques proches du centre de la zone de Brillouin.

La modélisation théorique des phonons optiques et acoustiques est essentielle pour comprendre les propriétés élastiques de nanofils. Elle offre un grand potentiel pour leur caractérisation : les caractéristiques de ces modes (fréquence, amplitude, ...) dépendent des paramètres intrinsèques du nanofil tel que la taille, la forme, la composition et les constantes élastiques.

Nous programmons, en utilisant le langage Python (Spider version 3), le modèle de l'approximation harmonique simple que nous présentons en chapitre 2 pour étudier les modes de phonons optiques longitudinaux (LO) et acoustiques longitudinaux (LA) pour différents nanofils semiconducteurs. Nous présentons les résultats de notre programmation dans ce chapitre 3.

Nous nous intéressons beaucoup plus au silicium (Si), germanium (Ge) et aux semiconducteurs III-V tel que GaAs, GaSb, AlAs et AlSb.

A partir des courbes de dispersions de ces matériaux nanofils, nous déduisons la vitesse de groupe et la vitesse de son qui se propage à travers.

1 Courbes de dispersion :

1.1 Chaîne unidimensionnelle monoatomique

Comme première étape, nous présentons l'allure de la dispersion qu'on peut avoir dans le cas du nanofil monoatomique comportant un atome par maille élémentaire. Pour ce faire, nous traçons, dans la première zone de Brillouin $k \in [-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$, la dispersion donnée par la formule (32) que nous avons développées en chapitre 2. L'allure ainsi obtenue est représentée dans la Figure 1 ci-dessous.

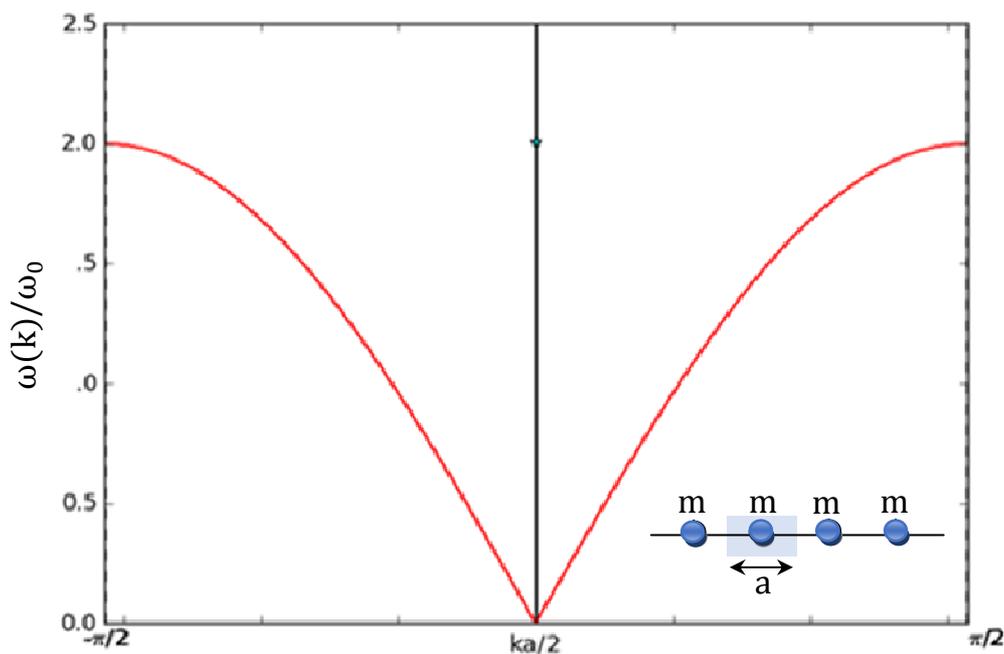


Figure 1. Courbe de dispersion pour une chaîne unidimensionnelle monoatomique dans la 1^{ère} ZB ; c'est la branche acoustique.

La seule branche obtenue en Figure 1 est une branche acoustique ce qui est évident puisqu'on a un atome par maille, nous aurons un seul mode qui est le mode acoustique (voir l'explication donnée en section 5.3 du chapitre 2).

La fréquence, et par conséquent l'énergie de ce mode acoustique s'annulent au centre de la première zone de Brillouin¹.

¹ Le centre de la zone de Brillouin est appelé par convention le point gamma Γ .

On remarque ainsi qu'au bord de la 1^{ère} ZB, les atomes voisins vibrent à la même fréquence qui vaut $2\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}}$.

1.2 Chaîne unidimensionnelle diatomique ($m_1 = m_2$)

Nous présentons ici l'allure des dispersions qu'on peut avoir dans le cas du nanofil diatomique comportant deux atomes de masses identiques ($m_1 = m_2$) distant de $2a$.

Il est à noter que rien n'interdit de considérer la chaîne précédente comme une chaîne de la maille $a' = 2a$ avec une base à deux atomes identiques séparés de la même distance a . La chaîne est donc constituée de molécules diatomiques [Aslangul C 2012], [Kittel C 2007]. Tenant compte de cette considération, la première zone de Brillouin s'étend donc dans l'intervalle limité par $\pm \frac{\pi}{2a}$.

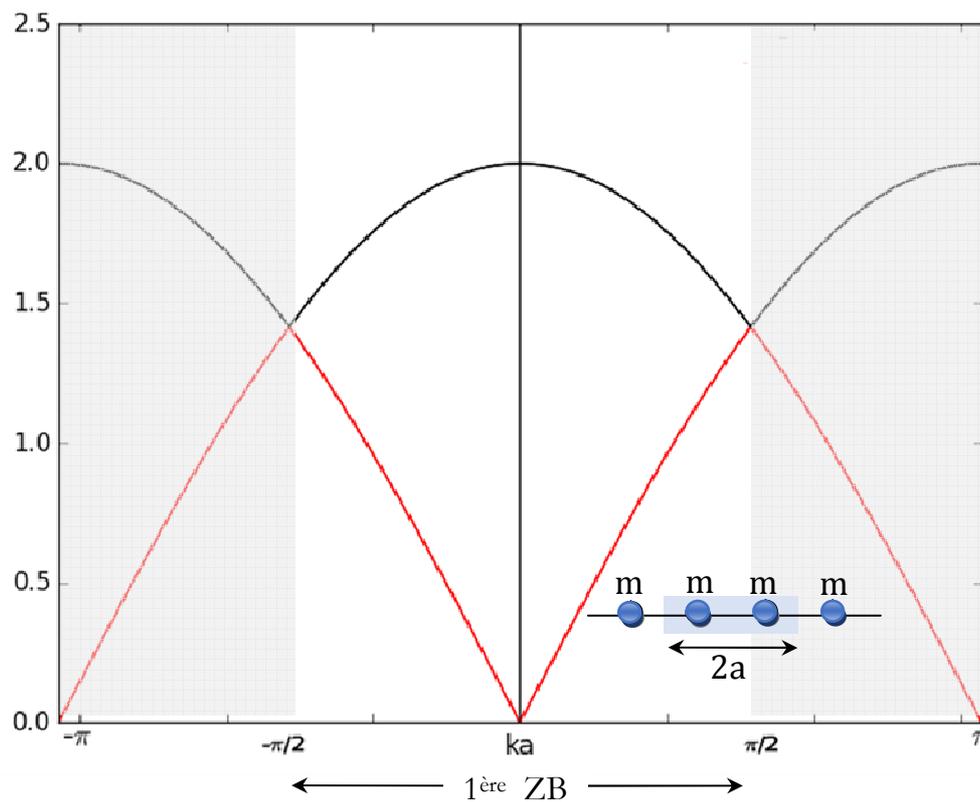


Figure 2. Courbes de dispersion pour une chaîne unidimensionnelle diatomique comprenant deux atomes identiques par maille ($m_1 = m_2 = m$). La courbe en rouge est la branche acoustique et la courbe en noir est la branche optique. La 1^{ère} ZB est deux fois plus petite que celle de la chaîne monoatomique représentée en Figure 1.

Dans ce cas, nous traçons, dans la première zone de Brillouin $k \in [-\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}]$, les dispersions données par les formules (48) que nous avons développées en chapitre 2 (voir les courbes présentées en Figure 2).

Les deux branches obtenues correspondent respectivement au mode longitudinal acoustique (LA) décrit par la pulsation ω_- et au mode longitudinal optique (LO) décrit par la pulsation ω_+ .

Au centre de la 1^{ère} ZB, ces deux pulsations valent d'après la formule (49) :

$$\omega_- = \omega_{LA} = 0$$

Et

$$\omega_+ = \omega_{LO} = \sqrt{4\omega_{01}^2} = 2\omega_{01} = 2\omega_{02} = 2\omega_0 = 2\sqrt{\frac{K}{m}}$$

Nous observons qu'au centre de la 1^{ère} ZB, en $k = 0$, les deux atomes distant de $2a$ vibrent en phase en mode acoustique de pulsation ω_{LA} , tandis que dans le mode optique de pulsation ω_{LO} , ces deux atomes vibrent en opposition de phase. Ceci est évident, car formellement, on trouve après avoir remplacé ω_{LA} et ω_{LO} dans les équations du mouvement (41) et (42) :

$$\frac{U_{LA}}{V_{LA}} = 1 \quad \text{et} \quad \frac{U_{LO}}{V_{LO}} = -1.$$

En bord de la zone de Brillouin $k = \pm \frac{\pi}{2a}$, les pulsations des deux modes se rejoignent en $\sqrt{2}\omega_{01}$: $\omega_{LO} = \omega_{LA} = \sqrt{2}\omega_{01}$ et les déplacements correspondents sont obtenus après substitution dans les équations du mouvement (41) et (42) :

$$V_{LA} = 0 \quad \text{et} \quad U_{LA} \text{ est quelconque.}$$

$$U_{LO} = 0 \quad \text{et} \quad V_{LO} \text{ est quelconque.}$$

La branche acoustique part de 0 en $k = 0$ et atteint sa valeur maximale $\sqrt{2}\omega_{01}$ en $k = \pm \frac{\pi}{2a}$.

1.3 Chaîne unidimensionnelle diatomique ($m_1 \leq m_2$)

Prenons à ce niveau un cas plus général d'une chaîne unidimensionnelle comprenant deux masses différentes par maille élémentaire. Nous adoptons $m_1 \leq m_2$.

Dans le même intervalle de la première zone de Brillouin $k \in [-\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}]$ considéré dans la section précédente, nous traçons les dispersions données par les deux formules (48) du

chapitre 2 pour différents rapports de masses² $\frac{m_1}{m_2} = 0.25$; $\frac{m_1}{m_2} = 0.5$; $\frac{m_1}{m_2} = 0.75$ et $\frac{m_1}{m_2} = 0.98$. Les résultats des tracés sont présentés en Figure 3.

Dans ce cas où les masses sont complètement différentes, on a aussi deux branches, une optique et une autre acoustique qui ne se rejoignent pas en $k = \pm \frac{\pi}{2a}$: il apparaît donc un gap au bornes de la 1^{ère} ZB par rapport au cas traité précédemment où les deux masses par maille étaient identiques ($m_1 = m_2 = m$) (voir courbe 2).

Pour les quatre différents rapports, les deux branches sont à peu près paraboliques avec des concavités opposées et sont séparés par le gap $\sqrt{2}(\omega_{01} - \omega_{02})$.

Nous remarquons que plus le rapport de masse augmente³, les dispersions des deux branches, aux bornes de la 1^{ère} ZB, se rapprochent et ainsi la largeur du gap diminue (elle s'annule quand $m_1 = m_2$).

Aussi, plus le rapport de masse augmente, la branche acoustique prendra la forme linéaire et la branche optique (parabolique) subisse une concavité plus importante.

² Afin de pouvoir tracer les lois de dispersions pour une chaîne diatomique, on les réécrit à partir de la relation (48) en fonction de rapport de pulsation propre $\frac{\omega_{02}^2}{\omega_{01}^2}$ qui vaut $\frac{m_1}{m_2}$.

³ C.à.d. quand la masse m_1 devient presque égale à la masse m_2 .

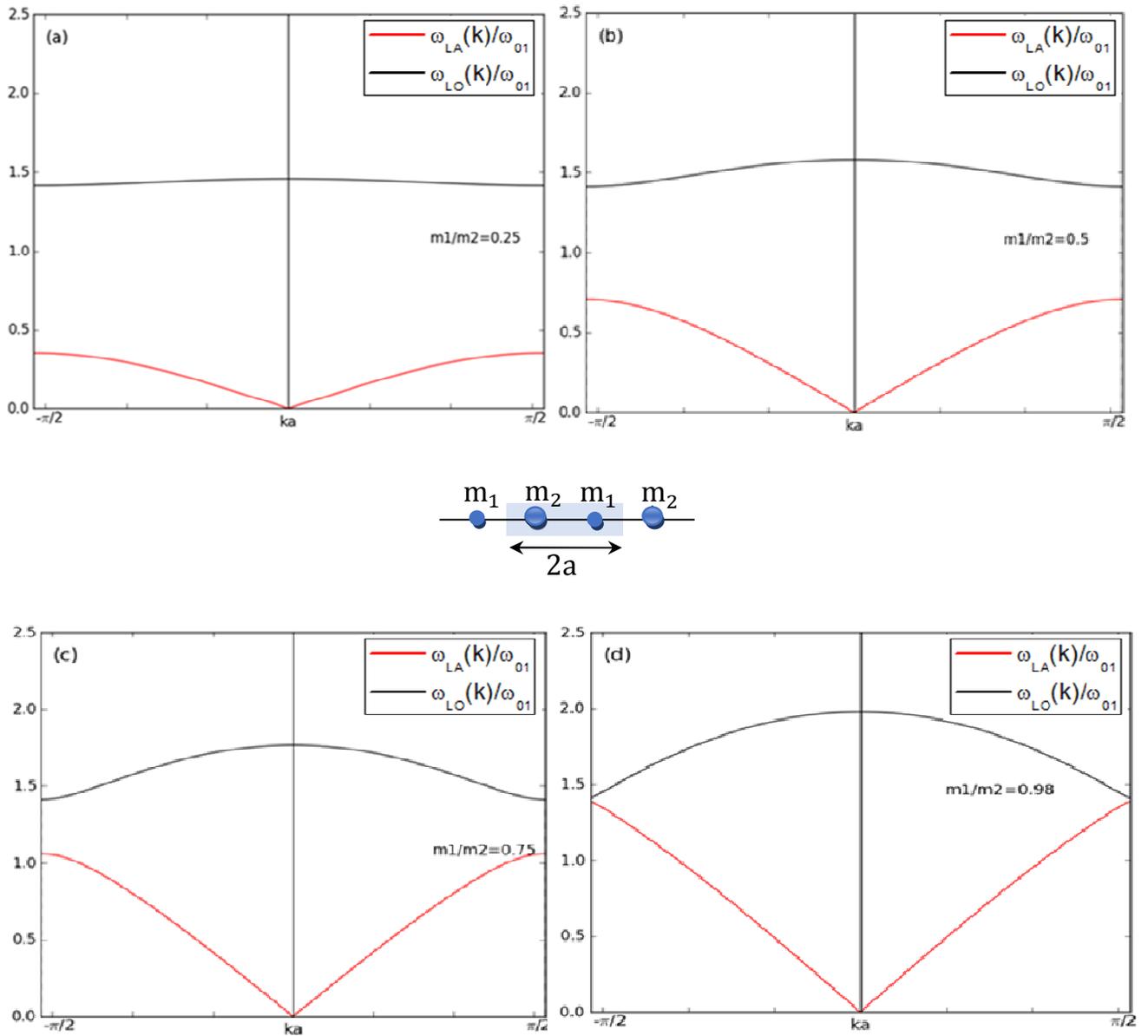


Figure 3. Courbes de dispersion pour une chaîne unidimensionnelle diatomique comprenant deux atomes différents par maille correspondant à différents rapports de masse. Les courbes rouges sont les branches acoustiques et les courbes noirs sont les branches optiques.

1.4 Nanofils semiconducteurs

1.4.1 Nanofils semiconducteurs de maille double

Dans le tableau 1, nous rassemblons les données nécessaires pour tracer les dispersions d'un nanofil de silicium et celui du germanium.

Nous avons déterminé les valeurs des constantes de forces K du tableau 1 à partir de la relation $\omega_{LO}(k = 0) = \sqrt{2(\omega_{01}^2 + \omega_{02}^2)}$ développée dans le chapitre 2 qui se simplifie en

$$\omega_{LO}(k = 0) = \sqrt{4 \frac{K}{m}}$$

en cas de la maille double ($m_1 = m_2$).

Tableau 1. Grandeurs intrinsèques relatives aux nanofils à base de silicium et du germanium

	Données		Nos calculs	
	Masse m (u.m.a)	Fréquence spatiale σ_{LO} (cm^{-1})	Pulsation ω_{LO} (rd. s^{-1})	Constante de force K (kg. s^{-2})
Si	28.085	517 ^a (517 ^b)	$2\pi 17.838 10^{12\text{d}}$	146.265
Ge	72.64	306 ^a (300 ^c)	$2\pi 9.174 10^{12}$	100.05

^a Donnée théorique⁴ à partir de l'article [Giannozzi P et al 1991]

^b Donnée expérimentale à partir de l'article [Nilsson G et al 1972]

^c Donnée expérimentale⁵ à partir de l'article [Gouveia R C et al 2016]

^d Donnée théorique⁶ à partir de l'article [Huang M J et al 2010]

Nous apportons dans la Figure 4, les dispersions correspondantes aux nanofils de silicium et du germanium.

⁴ Ce sont des valeurs ab initio qui ont été obtenues par l'approximation LDA (Local Density Approximation).

⁵ C'est le résultat d'analyse RAMAN d'un nanofil de germanium élaboré par le mécanisme VLS [Gouveia R C et al 2016]. Les auteurs, ici, ont fabriqué cinq échantillons en utilisant différents catalyseurs métalliques (le cuivre, l'or, le Nickel, l'argent et l'indium) et ont obtenue la même fréquence pour tous leurs échantillons.

⁶ La pulsation $2\pi 17.838 10^{12}$ rd. s^{-1} a été déduite à partir de la courbe de dispersion obtenue par simulation en utilisant la méthode de la dynamique moléculaire ; cette valeur correspond à la pulsation optique longitudinale au centre de la première zone de Brillouin dans la direction [100] [Huang M J et al 2010]. Dans cet article, Huang et ses collaborateurs ont simulé un nanofil de silicium de 1.6 nm de diamètre et de 109 nm de longueur à une température égale à 300 Kelvin. Les vibrations des atomes autour de leurs positions d'équilibre sont causées en jouant sur la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzman.

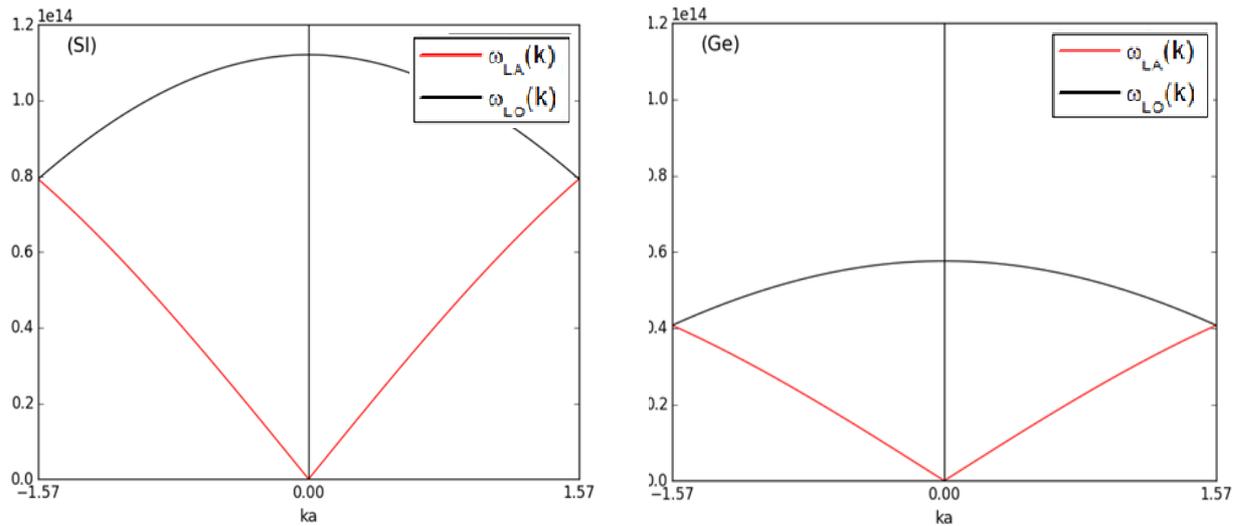


Figure 4. Courbes de dispersions d'un nanofil de silicium (à gauche) et d'un nanofil de germanium (à droite). Les pulsations ici sont exprimées en $\text{rd}\cdot\text{s}^{-1}$.

D'après l'étude rapportée dans la section précédente (section 1.3), on s'attend à ce que les deux branches optique et acoustique se rejoignent aux bornes de la 1^{ère} ZB pour le nanofil de silicium et celui du germanium (pas de gap entre les deux branches).

En revanche, puisque les atomes de silicium sont plus légers que ceux du germanium, ils possèdent des modes de vibrations (pulsations) plus grandes.

A titre de comparaison, nous rapportons à ce niveau les courbes de dispersion de la 1^{ère} ZB du silicium en nanofil et massif (voir Figure 5). Nous reproduisons les fréquences de dispersion en THz afin de bien visualiser à la comparaison.

Nos résultats sont en très bon accord avec d'autres études théoriques et expérimentales réalisées ces dernières années [Huang M J et al 2010].

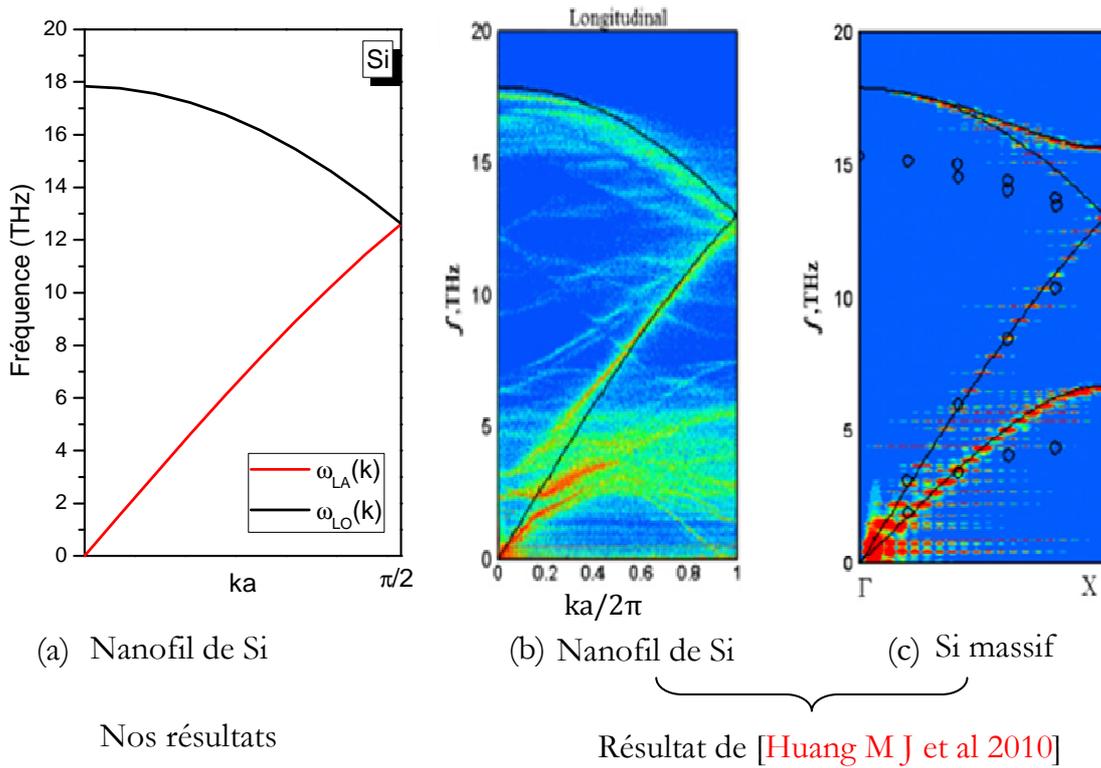


Figure 5. Comparaison entre les dispersions du silicium massif et le nanofil de silicim. Les points en (c) sont des données expérimentales [Weber W 1977], [Nilsson G et al 1972].

1.4.2 Nanofils à base des semiconducteurs III-V

De même, nous regroupons les données relatives aux nanofils semiconducteurs suivants : GaAs, GaSb, AlAs et AlSb dans le tableau 2 afin de pouvoir produire leurs dispersions respectives.

Tableau 2. Grandeurs intrinsèques relatives aux nanofils à base de semiconducteurs III-V

	Données			Nos calculs	
	Masse m_1 (u.m.a)	Masse m_2 (u.m.a)	Fréquence spatiale σ_{LO} (cm^{-1})	Pulsation ω_{LO} (rd. s^{-1})	Constante de force K (kg. s^{-2})
GaAs	69.723	74.922	291 ^a	$2\pi 8.724 10^{12}$	89.97
GaSb	69.723	121.76	237 ^a	$2\pi 7.110 10^{12}$	73.365
AlAs	26.982	74.922	400 ^a	$2\pi 1.2 10^{12}$	93.5087
AlSb	26.982	121.76	334 ^a	$2\pi 1.002 10^{12}$	72.59

^a Données théoriques à partir de l'article [Giannozzi P et al 1991]

Les dispersions correspondantes aux nanofils GaAs, GaSb, AlAs et AlSb sont représentées dans la Figure 6.

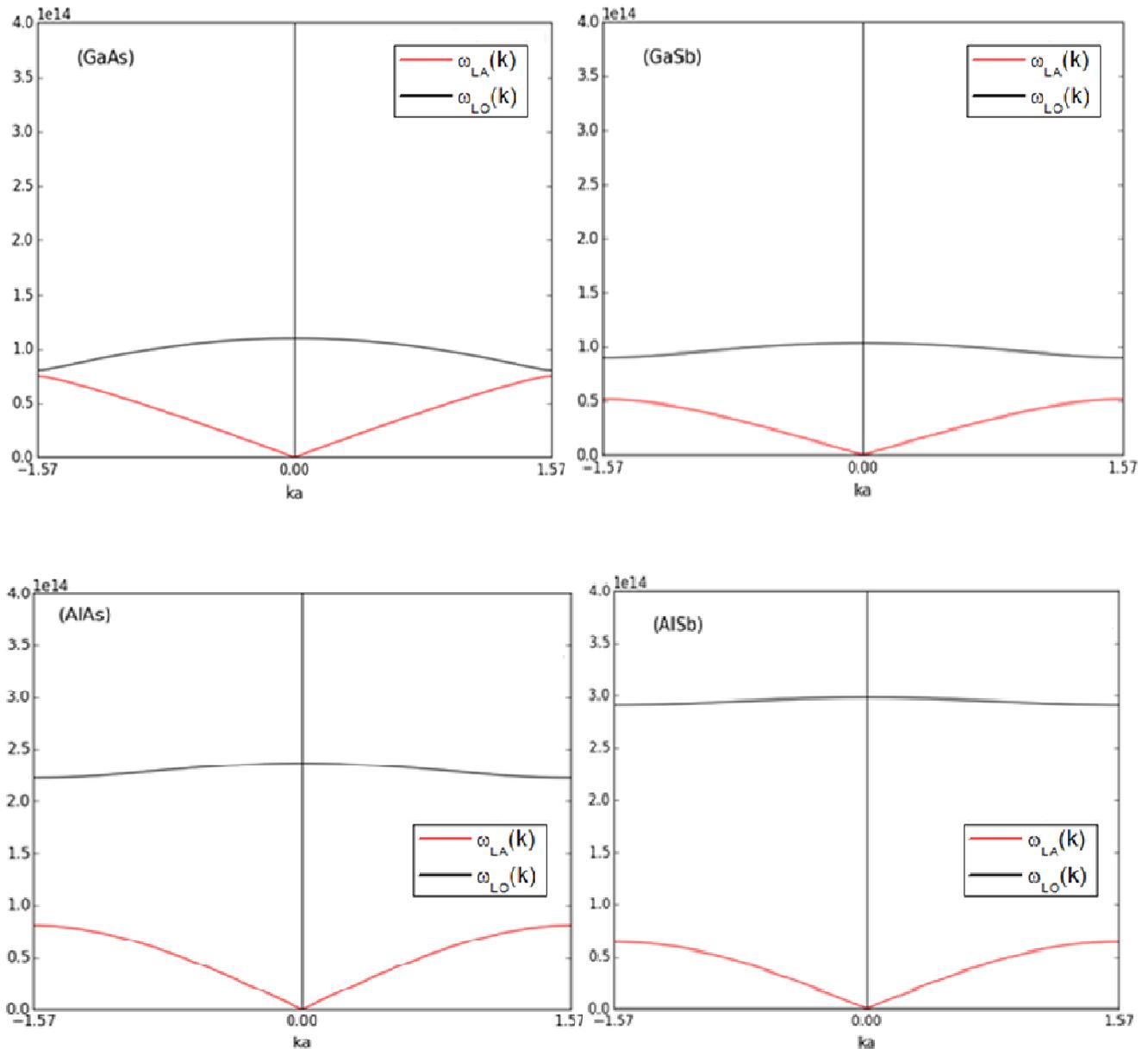


Figure 6. Courbes de dispersions des nanofils semiconducteurs : GaAs, GaSb, AlAs et AlSb

Nous remarquons que le gap le plus petit correspond au nanofil semiconducteur GaAs et le plus grand correspond au nanofil semiconducteur AlSb. Ceci s'explique par le fait que la masse du Gallium (Ga) est très proche à celle de l'arsénique (As), tandis que celle de l'aluminium (Al) est différente à celle de l'antimoine (Sb). Le tableau 3 résume les valeurs numériques obtenues des différents gaps séparant la branche optique de la branche acoustique, des nanofils semiconducteurs étudiés : Si, Ge, GaAs, GaSb, AlAs et

AlSb. Nous avons introduit aussi les rapports de masses entre les différents atomes constituant ces nanofils semiconducteurs afin de bien illustrer la dépendance entre le gap et les masses des atomes.

Tableau 3. Valeurs de gap entre la branche acoustique et la branche optique pour les nanofils semiconducteurs étudiés

	Gap ($\times 10^{13}$ rd /s)	Rapport de masse ($\frac{m_1}{m_2}$)
Si	0	1
Ge	0	1
GaAs	0.2736	0.9183
GaSb	1.5217	0.5726
AlAs	4.1349	0.3601
AlSb	4.4316	0.2216

2 Vitesse de groupe

Dans la figure 7, nous illustrons la vitesse du groupe pour les nanofils semiconducteurs de silicium et germanium. Nous pouvons constater que la vitesse du groupe de silicium est plus importante à celle du germanium au centre de la zone de Brillouin. Ceci est dû principalement à l'effet de la masse de l'atome. En effet le silicium est plus léger que le germanium.

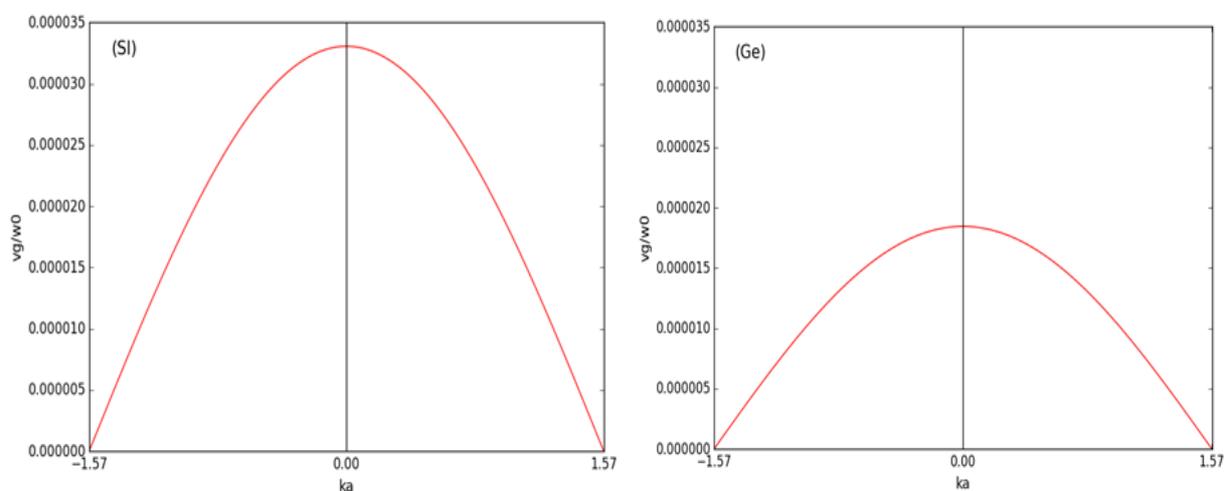


Figure 7. Vitesses de groupe des nanofils semiconducteurs de silicium et germanium

3 Vitesse de propagation du son dans le silicium et le germanium

Nous avons calculé la vitesse de propagation du son v_0 dans le nanofil de silicium et le nanofil de germanium en se basant sur la relation $v_0 = a \sqrt{\frac{K}{m}}$; les valeurs obtenues de ces vitesses sont données dans le tableau 4. Nous pouvons remarquer que la vitesse du son dans le nanofil semiconducteur est très importante que celle dans le semiconducteur massif. Selon les calculs, ceci peut conduire à la conclusion que le son se propage plus rapidement dans le nanofil que dans le massif. Nos calculs sont considérés comme des prédictions et aucune donnée n'est trouvée dans la littérature à notre niveau afin de mener une bonne comparaison. Cependant un travail de simulation ou expérimental est très bien souhaité à ce stade.

Tableau 4. Valeurs de paramètres de maille et vitesses du son pour le silicium et le germanium

		Notre calcul	Autres calculs
	Paramètre de maille a (nm)	La vitesse de son v_0 (m/s) Pour Nanofil	La vitesse de son v_0 (m/s) Pour Massif
Si	0.5431	30419	8 433 m·s ⁻¹ à 20 °C ^a
Ge	0.5658	16298	5 400 m·s ⁻¹ à 20 °C ^b

^a Donnée relative au silicium massif [[Wikipedia Silicium](#)].

^b Donnée relative au germanium massif [[Wikipedia Germanium](#)].

4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté nos résultats de calcul numérique en utilisant la programmation par le langage Python. Nous avons pu déterminer les différents modes de vibrations (acoustique et optique) des différents nanofils semiconducteurs Si, Ge, GaAs, GaSb, AlAs et AlSb. En conséquence, nous avons déduit le gap séparant la branche optique de la branche acoustique et nous avons montré que ce paramètre important dépend fortement du rapport de masse des atomes constituant le nanofil. Nous avons déterminé par la suite la vitesse du groupe et la vitesse du son. Nos calculs prédictifs montrent que le son se propage très rapidement dans le nanofil semiconducteur que dans le semiconducteur massif. A cause du manque de données issues de la littérature à notre niveau, notre travail peut être considéré comme un bon support pour d'autres travaux théoriques et expérimentaux dans le futur afin de bien consolider nos résultats.

REFERENCES

- [Aslangul C 2012] Aslangul C « Mécanique quantique 2, développements et applications à basse énergie » 2^{ème} édition, de boeck ISBN 978-2-8041-6626-7, 2012
- [Giannozzi P et al 1991] Giannozzi P, Gironcoli S, Pavone P and Baroni S “Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors” *Phys. Rev B*, **43**, 9, 1991
- [Gouveia R C et al 2016] Gouveia R C, Kamimura H, Munhoz R, Rodrigues A D, Leite E R and Chiquito A J “Germanium nanowires grown using different catalyst metals” *Materials Chemistry and Physics* **183**, 145-151, 2016
- [Huang M J et al 2010] Huang M J, Weng C C and Chang T M “An investigation of the phonon properties of silicon nanowires” *International Journal of Thermal Sciences* **49**, 1095-1102, 2010
- [Kittel C 2007] Kittel C « Physique de l'état solide », 8^{ème} édition, DUNOD, ISBN 978-2-10-049710-2, 2007
- [Nilsson G et al 1972] Nilsson G and Nelin G “Study of the homology between silicon and germanium by thermal-neutron spectrometry” *Phys. Rev.* **86**, 3777-3786, 1972
- [Weber W 1977] Weber W “Adiabatic bond charge model for the phonon in diamond, Si, Ge, and (alpha)-Sn” *Phys. Rev. B* **15**, 4789-4803, 1977
- [Wikipedia Germanium] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Germanium>
- [Wikipedia Silicium] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Silicium>

CONCLUSION GENERALE

Les matériaux nanofils sont des nanostructures possédant un diamètre allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres, et présentant dans tous les cas un rapport d'aspect (ratio hauteur/diamètre) important. Ces derniers sont utilisés comme contacts électriques ou comme parties intégrantes de composants, et notamment ils sont utilisés dans le stockage de l'information en électronique.

La proximité relative de surfaces (latérales) libres, ainsi que le rapport surface/volume important confèrent aux matériaux nanofils des propriétés structurales, optiques et électriques différentes de celles des matériaux massifs.

Malgré que les méthodes d'élaboration des nanofils soient nombreuses, elles ne combinent pas encore la production de masse et les tailles nanométriques. D'autre part, l'ensemble de phénomènes physiques observés en nanofils ne sont pas tous expliqués ou parfaitement compris. Donc les enjeux sont réellement importants et la maîtrise du nanofil en particulier demeure capitale.

Dans ce mémoire de Master, nous avons investigué par programmation numérique, en utilisant le langage Python, les modes de vibration acoustiques et optiques possibles des différents nanofils semiconducteurs à savoir : Si, Ge, GaAs, GaSb, AlAs et AlSb.

Nous avons tous d'abord développé la partie théorique dans laquelle nous avons présenté les différents lois et équations mathématiques qui gouvernent les vibrations pour les différents nanofils que ce soit homogènes (même type d'atome) ou hétérogènes (atomes différents).

Ensuite, nous avons appliqué notre développement théorique au différents nanofils semiconducteurs à travers la programmation numérique comme c'est indiqué ci-dessus. Nous avons pu déterminer les différents modes de vibrations (acoustique et optique) des différents nanofils semiconducteurs Si, Ge, GaAs, GaSb, AlAs et AlSb.

Un très bon accord a été constaté entre nos résultats et les seules résultats du Huang M J et al [[Huang M J et al 2010](#)] pour les dispersions obtenues dans le cas du nanofil de silicium. Ce qui constitue un très bon support pour la suite de nos calculs.

Nous avons évalué ensuite le gap séparant la branche optique de la branche acoustique et nous avons montré que ce paramètre important dépend fortement du rapport de masse des atomes constituant le nanofil. Cependant le gap est absent dans le cas du Si et Ge. Il commence à apparaître pour le cas du GaAs et devient plus important pour le cas du AlSb.

En plus, nous avons déterminé la vitesse du groupe et la vitesse du son. La vitesse du groupe obtenue est plus importante dans le cas du Si que dans le cas du Ge. Ceci est dû principalement au fait que le Si est plus léger que le Ge. Nos calculs prédictifs montrent aussi que le son se propage très rapidement dans le nanofil semiconducteur que dans le semiconducteur massif. Nous devons souligner ici qu'à notre niveau, nous n'avons pas trouvé des données pour bien mener notre comparaison. De ce fait, nous souhaitons que notre travail peut être appuyé par d'autres travaux théoriques et expérimentaux en futur afin de bien consolider nos résultats.

TABLE DE NOTATION

CHAPITRE 1 : QU'EST-CE QU'UN NANOFIL?

E_g	l'énergie de gap
C	paramètre ajustable

Notation grègues

α	paramètre ajustable
----------	---------------------

CHAPITRE 2 : MODES DE VIBRATION

u	La fonction périodique du temps
T	La période temporelle
f	La fréquence temporelle
a	Le Paramètre de maille
k	La pulsation spatiale
A	L'amplitude maximale de mouvement
\ddot{u}	L'accélération généralisée
m	La masse
F_{ext}	La force extérieure
F	La force de rappel du ressort
x_0	La position d'équilibre
u_j	Le déplacement de l'atome j

TABLE DE NOTATION

u_{j-1}	Le déplacement de l'atome ($j - 1$)
u_{j+1}	Le déplacement de l'atome ($j + 1$)
i	Le nombre complexe défini tel que $i^2 = -1$.
U	L'amplitude de l'onde plane u .
k	La pulsation spatiale
\ddot{u}_j	L'accélération
\vec{k}	Le vecteur d'onde
v_φ	La vitesse de phase
v_0	La vitesse de propagation
P_j	Le moment conjugué (impulsion) de l'ion situé en j
x	La constante réduite de Plank

Notation grègues

ω	La pulsation temporelle
λ	La période spatiale
σ	La fréquence spatiale
φ	Le déphasage
ω_0	La pulsation propre
\hbar	La constante réduite de Plank

TABLE DE FIGURES

CHAPITRE 1 : QU'EST-CE QU'UN NANOFIL?

Figure 1. Schéma illustratif des deux approches de fabrication de nanomatériaux. 9

Figure 2. Différents étapes de (a) à (f) de la lithographie électronique pour fabriquer un nanofil de silicium à partir de substrat SOI. 10

Figure 3. Images MEB de nanofils de silicium obtenus en utilisant le mécanisme de gravure. 11

Figure 4. Différentes étapes de croissance d'un nanofil de silicium par le mécanisme VLS. Les molécules gazeuses pénètrent dans la goutte liquide d'or et forment l'alliage liquide Au-Si qui se solidifie en surface de contact (nucléation). Le nanofil croît ainsi sous la goutte. 15

Figure 5. Images MEB d'un tapis de nanofils de silicium obtenu par le mécanisme VLS au sein du réacteur CVD. 15

Figure 6. Densité d'état électronique pour (a) semi-conducteur cristallin massif à 3 dimensions (b) puis quantique à 2 dimension et (c) fil quantique unidimensionnel. 17

Figure 7. Image MEB de nanotubes de carbone auto assemblés lors de la croissance CVD (CNRS-Grenoble). Les barres d'échelles sont de 200nm. 18

Figure 8. Représentation des structures de nanotube de carbone mono paroi (structure à gauche) et multi parois (structure à droite). 19

CHAPITRE 2 : MODES DE VIBRATION

Figure 9. Représentation d'une fonction périodique du temps. 33

Figure 10. Représentation du réseau unidimensionnel dans l'espace qui constitue une fonction périodique d'espace. 33

Figure 11. Oscillateur Harmonique Simple à un degré de liberté (Ressort + masse). 36

Figure 12. Oscillateur Harmonique Simple à n degré de liberté modélisant une 39

structure cristalline unidimensionnelle monoatomique comprenant ($j = 1, 2, \dots, n$) atomes distant de a , de masse identique m liés par la constante de force K . Les déplacements des masses m par rapport à l'équilibre sont notés $\dots u_{j-1}, u_j, u_{j+1}$.

Figure 13. Oscillateur Harmonique Simple à un n degré de liberté modélisant une structure cristalline unidimensionnelle diatomique comportant les masses m_1 et m_2 liées ($m_1 < m_2$) par la constante de force K . Les déplacements de la masse m_1 sont notés $\dots u_{j-1}, u_j, u_{j+1}, \dots$ et ceux de l'atome m_2 notés $\dots v_{j-1}, v_j, v_{j+1}, \dots$ 42

Figure 14. Représentation de la première zone de Brillouin (1^{ère} BZ) au sein d'un réseau unidimensionnel monoatomique. 45

Figure 15. Onde polarisée longitudinale. 47

Figure 16. Onde polarisée transverse. 47

CHAPITRE 3 : APPLICATION AUX NANOFILS

Figure 17. Courbe de dispersion pour une chaîne unidimensionnelle monoatomique dans la 1^{ère} ZB ; c'est la branche acoustique. 56

Figure 18. Courbes de dispersion pour une chaîne unidimensionnelle diatomique comprenant deux atomes identiques par maille ($m_1 = m_2 = m$). La courbe en rouge est la branche acoustique et la courbe en noir est la branche optique. La 1^{ère} ZB est deux fois plus petite que celle de la chaîne monoatomique représenté en Figure 1. 57

Figure 19. Courbes de dispersion pour une chaîne unidimensionnelle diatomique comprenant deux atomes différents par maille correspondant à différents rapports de masse. Les courbes rouges sont les branches acoustiques et les courbes noirs sont les branches optiques. 60

Figure 20. Courbes de dispersions d'un nanofil de silicium (à gauche) et d'un nanofil de germanium (à droite). Les pulsations ici sont exprimées en rd.s^{-1} . 62

Figure 21. Comparaison entre les dispersions du silicium massif et le nanofil de silicim. Les points en (c) sont des données expérimentales. 63

Figure 22. Courbes de dispersions desnanofilsemi-conducteurs suivant : GaAs, GaSb, AlAs et AlSb 64

Figure 7. Vitesse de groupe pour un nanofil de silicium (à gauche) et celle d'un nanofil de germanium (à droite). 65

TABLE DE TABLEAUX

CHAPITRE 1 : QU'EST-CE QU'UN NANOFIL ?

Tableau 1. Présentation des deux grandes familles de nanomatériaux et leurs sous familles avec quelques exemples illustratifs. 6

Tableau 2. Différentes applications des nanomatériaux selon les secteurs d'activité. 7

CHAPITRE 3 : APPLICATION AUX NANOFILS

Tableau 3. Grandeurs intrinsèques relatives aux nanofils à base de silicium et du germanium. 61

Tableau 4. Grandeurs intrinsèques relatives aux nanofils à base de semi-conducteurs III-V. 63

Tableau 5. Valeurs de gap entre la branche acoustique et la branche optique pour les nanofils semi-conducteurs étudiés. 65

Tableau 4. Valeurs de paramètres de maille et vitesses de propagation du son pour le silicium et le germanium 66

Résumé

Malgré que les méthodes d'élaboration des nanofils soient nombreuses, elles ne combinent pas encore la production de masse et les tailles nanométriques. D'autre part, l'ensemble de phénomènes physiques observés en nanofils ne sont pas tous expliqués ou parfaitement compris.

Dans ce contexte, nous avons ciblé d'investiguer, par programmation numérique, les modes de vibration acoustiques et optiques possibles de nanofils, qui sont par définition des cristaux unidimensionnels ordonnés, à base d'une série de matériaux ; les candidats majeurs sont les fameux semiconducteurs le silicium et le germanium et quelques semiconducteurs III-V tel que le GaAs, AlAs, GaSb et AlSb.

L'étude des modes de vibration que nous avons abordée est basée sur l'idée que l'énergie (cinétique et potentielle) due à la vibration reste petite par rapport à celle de cohésion d'atomes dans les cristaux, ce qui nous a conduit à une modélisation par l'approximation harmonique classique. Cette approximation repose sur ses succès puisqu'en confrontant nos résultats de dispersions de phonons de nanofil de silicium à d'autres résultats théoriques et expérimentaux, nous avons constaté une bonne cohérence. Nous avons évalué le gap séparant la branche acoustique de la branche optique et nous avons montré qu'il dépend généralement des rapports de masse des nanofils . Nous avons aussi calculé les vitesses de groupe et les vitesses du son dans le Si et le Ge.

Mots clés : Modes de vibration, Nanofils, Etude numérique.

المخلص

على الرغم من أن هناك العديد من الطرق لتطوير أسلاك متناهية الصغر ، إلا أنها لا تجمع بعد بين الإنتاج الضخم وأحجام النانو. من ناحية أخرى ، فإن مجموعة من الظواهر الفيزيائية التي لوحظت في الأسلاك النانوية ليست كلها موضحة أو مفهومة تمامًا.

في هذا السياق ، استهدفنا ، من خلال البرمجة العددية ، البحث عن أوضاع الاهتزاز الصوتية والبصرية الممكنة للأسلاك متناهية الصغر ، والتي هي بحكم التعريف بلورات أحادية البعد مرتبة ، بناءً على سلسلة من المواد ؛ المرشحين الرئيسيين هم أشباه الموصلات الشهيرة السيليكون والجرمانيوم وبعض أشباه الموصلات V-III مثل GaAs و AlAs و GaSb و AlSb. تعتمد دراسة أوضاع الاهتزاز التي اقترناها على فكرة أن الطاقة (الحركية والاحتمالية) الناتجة عن الاهتزاز تظل صغيرة مقارنةً بتماسك الذرات في البلورات ، مما أدى بنا لنموذج التقريب التوافقي الكلاسيكي. يعتمد هذا التقريب على نجاحه لأنه ، من خلال مقارنة نتائج تشتت phonon أسلاك السيليكون فينا مع النتائج النظرية والتجريبية الأخرى ، وجدنا اتساقًا جيدًا. لقد قمنا بتقييم الفجوة بين الفرع الصوتي والفرع البصري وأظهرنا أن ذلك يعتمد عمومًا على نسب كتلة الأسلاك النانوية. حسبنا أيضًا سرعات المجموعة وسرعات الصوت في Si و Ge.

الكلمات المفتاحية: أوضاع الاهتزاز، الأسلاك النانوية، دراسة عددية

Abstract

Although there are many methods for developing nanowires, they do not yet combine mass production and nanoscale sizes. On the other hand, the set of physical phenomena observed in nanowires are not all explained or perfectly understood.

In this context, we have aimed to investigate, by numerical programming, the possible acoustic and optical vibration modes of nanowires, which are by definition one-dimensional ordered crystals, based on a series of materials; the major candidates are the famous semiconductors silicon and germanium and some III-V semiconductors such as GaAs, AlAs, GaSb and AlSb.

The study of the modes of vibration that we approached is based on the idea that the energy (kinetic and potential) due to the vibration remains small compared to that of cohesion of atoms in the crystals, which led us to modeling by the classical harmonic approximation. This approximation is based on its success since, by comparing our silicon nanowire phonon dispersion results with other theoretical and experimental results, we found a good consistency. We have evaluated the gap between the acoustic branch and the optical branch and we have shown that it generally depends on the mass ratios of the nanowires. We also calculated group velocities and sound velocities in Si and Ge.

Keywords: vibration modes, nanowires, numerical study

