

N° d'ordre : 4353

Université des Sciences et Technologies de Lille
Ecole Doctorale régionale Sciences Pour L'Ingénieur Lille Nord-de-France

THÈSE

présentée devant l'Université des Sciences et Technologies de
Lille

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université
Spécialité : Micro et Nano Technologies, Acoustique et
Télécommunications

par

Mamadou Marcel DIARRA

Étude théorique de nanofils semiconducteurs

Soutenue le **31 Mars 2009** devant le jury composé de :

Président :	Alain CAPPY
Rapporteurs :	Xavier BLASE Nicolas CAVASSILAS
Examineurs :	Yann Michel NIQUET Marc SANQUER
Directeur de thèse :	Christophe DELERUE

À Fernand et Djénèba

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut d'Électronique de Microélectronique et de Nanotechnologie dirigé par Monsieur Alain CAPPY. Je le remercie de m'avoir accueilli et d'avoir consenti à participer au jury de ma thèse. Je suis très reconnaissant à Monsieur Didier STIEVENARD, responsable du département ISEN dans lequel j'ai passé ses trois dernières années.

Je remercie Messieurs Nicolas CAVASILLAS et Xavier Blase pour l'intérêt qu'ils portent à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs, et Monsieur Marc SANQUER de bien vouloir être examinateur dans mon jury.

Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans l'aide et la disponibilité de certaines personnes :

- Monsieur Christophe DELERUE, pour qui je témoigne une reconnaissance infinie pour sa patience, son professionnalisme, sa rigueur, et son humanisme.
- Monsieur Yann Michel NIQUET, ses travaux préalables ont certainement servi à la réussite de cette thèse, je voudrais lui exprimer ma profonde gratitude.
- Monsieur Guy Allan, son savoir et son expérience ont beaucoup aidé au démarrage de cette thèse, qu'il en soit remercié.

Un immense merci à tous mes collègues et amis, thésards et anciens thésards, postdoc et anciens postdocs, à toute l'équipe du groupe physique du département ISEN et du LCI qui m'ont fait passé d'agréables et d'inoubliables moments, et d'avoir construit cet environnement dans lequel je me suis senti si à l'aise. J'ai une pensée particulière pour Florence Senez pour sa disponibilité constante.

Je voue une immense gratitude à toute ma famille pour le soutien qu'ils m'ont apporté pendant toutes ses années, en particulier à ma mère sans l'amour de laquelle je ne me serai jamais autant épanoui, à mes frères Bernard et André DIARRA pour leurs soutiens financier et moraux depuis que

je suis en France, à mes autres frères et sœurs qui n'ont jamais ménagé leurs efforts pour me pousser vers le haut. J'adresse une reconnaissance sans limite à ma femme pour m'avoir supporté et soutenu pendant ses dernières semaines.

Je remercie enfin, tous mes amis, toutes les personnes qui m'ont encouragé, ainsi que toutes les personnes que j'aime.

Table des matières

Introduction	11
1 Nanofils semiconducteurs	13
1.1 Introduction	13
1.2 Techniques de fabrication	14
1.2.1 Bottom-up	14
1.2.2 Top-down	18
1.2.3 Passivation des nanofils	21
1.3 Applications : Propriétés et applications des nanofils	22
1.3.1 En électronique	22
1.3.2 En optoélectronique-photonique	29
1.3.3 En détection biologique et chimique	30
1.4 Conclusion	32
2 Approches théoriques pour l'étude des nanofils semiconducteurs	33
2.1 Introduction	33
2.2 Rappels sur la description théorique de la matière condensée : milieu cristallin	34
2.2.1 L'ordre cristallin et sa description	34
2.3 États électroniques dans les solides cristallins	35
2.3.1 Approximation dans l'Hamiltonien : l'approximation de Born-Oppenheimer	37
2.4 Méthodes de calcul de la structure électronique	37
2.4.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	38
2.4.2 Pseudopotentiels empiriques	40
2.4.3 Liaisons fortes	41
2.5 Nanofils semiconducteurs	43
2.5.1 Structure électronique des nanofils semiconducteurs	44
2.5.2 Transport dans les nanofils semiconducteurs	51
2.6 Conclusion	56

TABLE DES MATIÈRES

3	Impuretés hydrogénéoïdes dans les nanofils : Application au silicium	57
3.1	Introduction	57
3.2	Problème de la migration des dopants vers la surface	58
3.3	Impuretés hydrogénéoïdes dans le semiconducteur massif : Rap- pels	58
3.3.1	Écrantage dans le semiconducteur massif	59
3.3.2	Donneur	60
3.3.3	Accepteur	60
3.4	Description du nanofil	61
3.5	Électrostatique dans le nanofil	63
3.5.1	Écrantage diélectrique dans le nanofil	63
3.5.2	Calcul des potentiels dans le système	64
3.6	Niveaux d'énergie des donneurs et accepteurs dans les nanofils de silicium	72
3.6.1	Liaisons fortes	72
3.6.2	États d'impuretés dans les nanofils de silicium	75
3.6.3	Énergie de liaison	82
3.7	Efficacité du dopage dans un nanofil semiconducteur	90
3.7.1	Taux d'ionisation des impuretés	90
3.8	Conclusion	92
4	Impuretés dans les nanofils entourés d'une grille annulaire	93
4.1	Introduction	93
4.2	Description	94
4.3	Méthodes	94
4.3.1	La méthode des liaisons fortes et le calcul auto-cohérent	94
4.3.2	Potentiels électrostatiques dans le système	96
4.4	Physique du système : formation de polaron	98
4.5	Énergies de liaison et de relaxation	101
4.5.1	Définitions	101
4.5.2	Difficultés	102
4.5.3	Procédure adoptée	102
4.6	Résultats	103
4.6.1	Niveaux d'impuretés dans le nanofil de silicium entouré de SiO ₂	103
4.6.2	Niveaux d'impuretés dans le nanofil de silicium entouré de HfO ₂	105
4.6.3	Discussion	107
4.6.4	Effet de la grille métallique sur les énergies	107
4.7	Conclusion	109

TABLE DES MATIÈRES

Conclusion générale et perspectives	111
A Tableaux de données sur les nanofils de silicium	113
B Potentiel créé par une charge ponctuelle dans un nanofil	121
B.1 Introduction	121
B.2 Résolution de l'équation de Poisson	122
B.2.1 Quelques propriétés des fonctions de <i>Bessel</i> I_n et K_n :	124
B.2.2 Les solutions physiques du problème	125
B.3 À la limite $R_g \rightarrow \infty$	127
B.4 Self-énergie dans le nanofil	128
B.5 Évaluation numérique	129
Bibliographie	131

Introduction générale

Les nanofils, structures unidimensionnelles semblables à de longs cheveux mais 50000 fois plus fines, à l'instar d'autres structures à l'échelle nanométrique telles que les nanotubes, les boîtes quantiques, etc, attirent toutes les attentions dans la communauté scientifique. Cela participe à la course folle pour l'augmentation des capacités des composants électroniques intégrés, imposant ainsi de réaliser des dispositifs comprenant toujours plus de transistors dans un volume toujours plus compact.

Historiquement, la course à la miniaturisation a été lancée en 1947 par l'invention du premier transistor bipolaire dans le laboratoire *Bell* par *J. Bardeen*, *W. Brattain*, et *W. Shockley*. Depuis la taille des transistors ne cesse de diminuer afin d'augmenter le nombre de composants par puce permettant de diminuer les coûts de production par composant et la rapidité des circuits. *Gordon Moore*, co-fondateur de la société Intel, a alors observé que le nombre de transistors sur une puce de silicium doublait tous les 18 mois. Ainsi, de 1978 à aujourd'hui le nombre de transistors sur les microprocesseurs est passé de 29000 à plus de 120 millions. Les progrès effectués pour la réalisation de composants à l'échelle nanométrique participent également à cet élan. Mais, les conséquences de la miniaturisation pourraient affecter le comportement des transistors (courant de fuites à travers l'oxyde par effet tunnel par exemple).

Le fonctionnement des composants électroniques dépend de la densité des porteurs de charge libre dans le semiconducteur. Dans la plupart des semiconducteurs, cette densité est contrôlée par l'ajout d'atomes dopants. Due à la diminution continue de la taille de ces composants, la présence d'interfaces et de matériaux environnant le semiconducteur sera plus importante et aura sans nul doute une influence déterminante sur les propriétés électroniques des composants. Pour maintenir l'amélioration des performances, des nouvelles architectures de transistors à effet de champ, telles que les FinFETs et les transistors à base de nanofils ont été proposées en remplacement à la technologie planaire qui est encore utilisée de nos jours, et aussi pour des applications en biologie, en chimie, etc. La mise en route de ces composants

INTRODUCTION

dépendra de la possibilité de contrôler précisément la position, et le nombre d'atomes d'impureté actifs dans le semiconducteur durant la fabrication. Il paraît clair que la densité de porteurs de charge libres dans le nanofil semiconducteur dépendra de la taille de ce nanofil.

C'est dans ce contexte qu'a été réalisé ce travail de thèse qui concerne une étude théorique des dopants dans les nanofils semiconducteurs :

Dans le premier chapitre, nous présentons une synthèse de l'état de l'art sur les techniques de fabrication des nanofils. Nous présentons les deux grandes approches utilisées pour leur réalisation que sont les méthodes *Bottom-up* et *Top-down*. Parmi ces deux voies, des techniques actuelles de fabrication montrent qu'on peut moduler la composition du nanofil le long de son axe de croissance afin d'y introduire des barrières tunnel ou des boîtes quantiques, permettant de réaliser des dispositifs originaux et innovants. Avec différents exemples d'applications de nanofils en électronique, optoélectronique, et détections biologique et chimique, nous montrons le potentiel d'application de ces nanofils dans divers domaines de la science.

La physique théorique à l'occasion de prendre le pas, et de servir de guide aux travaux expérimentaux. Dans ce cadre, nous présenterons dans le chapitre 2 quelques méthodes théoriques adaptées à l'étude de nanostructures. Nous présenterons également quelques propriétés électroniques et de transport de nanofils semiconducteurs discutées dans la littérature. Ces études montrent les effets de confinement quantique sur leurs propriétés électroniques tels que l'augmentation de la bande interdite lorsque le diamètre du nanofil diminue. Dans les deux derniers chapitres (3 et 4), nous étudions l'influence d'atomes d'impureté sur les propriétés électroniques de nanofils de silicium. Nous calculons l'énergie de liaison de dopants dans les nanofil en fonction de leur rayon. Nous montrons l'influence certaine de leur environnement diélectrique sur les propriétés électroniques de nanofils dopés, et prédisons l'efficacité de dopage dans ces nanofils. Finalement, nous discutons des conséquences de nos prédictions dans le contexte de l'utilisation de nanofils dopés en nanoélectronique.

Chapitre 1

Nanofils semiconducteurs

1.1 Introduction

Les nanofils semiconducteurs représentent des systèmes uniques pour explorer les phénomènes physiques à l'échelle nanométrique et sont considérés pour jouer un rôle important dans la course à la miniaturisation de futurs composants électroniques, notamment en électronique. La diminution de la taille de ces composants permet ainsi une densité d'intégration plus importante, améliorant et multipliant les fonctions des dispositifs. Ces applications vont concerner pratiquement tous les domaines de la science (chimie, biologie,...). Des techniques expérimentales de plus en plus élaborées ont fait leur apparition pour aller toujours plus loin dans la fabrication de nanofils de tailles de plus en plus réduites avec une précision de plus en plus accrue. De nouveaux matériaux (organiques et inorganiques) et de nouvelles architectures sont également en cours d'études dans ce cadre. Dans ce chapitre, nous verrons quelques unes des techniques de croissance et d'assemblage de nanofils.

À côté de ces ambitions nourries par les applications possibles, les nanofils revêtent également un intérêt croissant du point de vue fondamental. Nous présenterons quelques propriétés de ces objets mises en évidence grâce aux avancées technologiques de ces dernières années. À ces échelles où la physique est gouvernée par les lois de la mécanique quantique, on constate la discrétisation de la plupart des grandeurs physiques. Le transport peut par exemple être celui d'un porteur de charge unique (blocage de Coulomb) ou peut se faire via des canaux électroniques quantifiés (quantification de la conductance). Ce chapitre d'introduction pour cette thèse théorique, servira à la présentation des travaux expérimentaux qui justifient les investigations menées en théorie.

1.2 Techniques de fabrication

Il y a deux grandes philosophies en ce qui concerne la fabrication des objets de taille nanométrique. La première consiste à prendre un objet de plus grande taille, à le tailler pour obtenir un objet de plus petite taille, c'est la voie descendante ou approche *top-down*. La seconde philosophie utilise un précurseur moléculaire. En partant d'une molécule, on fait une synthèse chimique qui permet d'atteindre des objets à l'échelle nanométrique, c'est la voie ascendante ou approche *bottom-up* (fig. 1.1). Ce sont ces deux techniques que nous allons présenter dans les deux sections qui vont suivre.

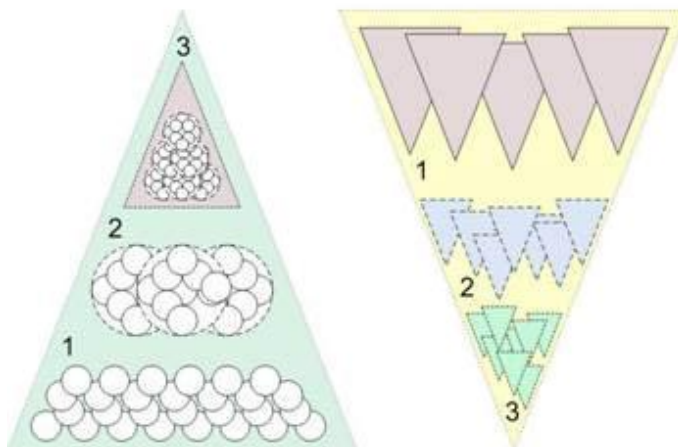


FIGURE 1.1 – Illustration schématique des techniques *bottom-up* (à gauche) et *top-down* (à droite) [1].

1.2.1 Bottom-up

La technique *bottom-up* est la voie empruntée par la nature. Elle se caractérise par une suite de processus qui apportent chacun à la fabrication de systèmes de plus en plus petits par synthèse ou par auto-assemblage. Ces processus passent par la manipulation d'atomes individuels et la construction à partir d'objets de tailles moléculaires ou nanométriques. Nous allons voir quelques exemples de ces techniques appliquées à la fabrication de nanofils dans les paragraphes à suivre.

1.2.1.1 Synthèse par VLS (Vapeur-Liquide-Solide)

Parmi les techniques *bottom-up*, la technique VLS est sans doute la plus utilisée pour réaliser la synthèse de nanofils. C'est une méthode de croissance

qui rend possible la synthèse de nanofils de matériaux semiconducteurs d'une qualité remarquable. Elle consiste à faire chauffer des nanoparticules de métal (catalyseur) sur un substrat au-dessus d'une température (qui dépend du métal et du semiconducteur choisis) en présence des éléments constitutifs du semiconducteur sous forme gazeuse, 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 matériau semiconducteur à l'interface goutte/substrat, conduisant à la nucléation du matériau sous forme solide dont le diamètre est fixé par la taille du catalyseur. 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. L'orientation des nanofils dépend des conditions de croissance et/ou de leur diamètre [2]. Sur la fig. 1.2, un exemple de nanofil de Si fabriqué par la synthèse VLS, le catalyseur est une particule d'or, et le gaz réactif utilisé est du silane (SiH_4).

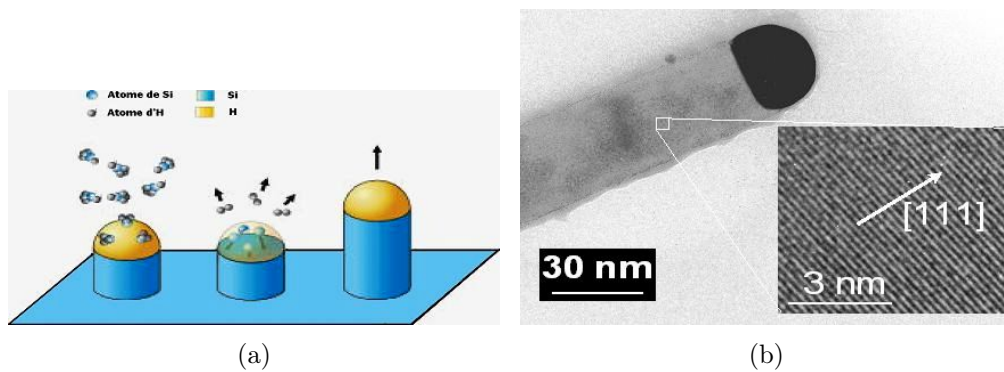


FIGURE 1.2 – (a) Représentation schématique de la croissance VLS d'un nanofil de silicium sur silicium, montrant l'adsorption du silane sur une particule Au/Si, l'incorporation des ad atomes dans la goutte Au/Si et diffusion des atomes de Si vers l'interface liquide-solide sous l'effet d'un gradient de concentration (schéma centre), et cristallisation du Si supplémentaire au niveau de l'interface liquide-solide à l'origine de la croissance du nanofil. (b) Photographie TEM d'un nanofil de silicium. Les plans (111) sont orthogonaux à la direction de croissance et sont espacés de 3 Angströms [3].

Pour être compatible avec la technologie CMOS, il faut éviter l'utilisation de l'or comme catalyseur, c'est ainsi que plusieurs autres pistes (Ag, Pt, Fe, Al,...) sont étudiées sans que les nanofils crûs soient une satisfaction en terme de qualité cristalline, de reproductibilité, et de contrôle de la direction comme ceux donnés par l'or. De même, des nanofils avec des matériaux IV-IV, III-V, II-VI (de tout groupe de semiconducteurs donc) ont été étudiés. Dans le processus VLS, le matériau semiconducteur formant le nanofil peut être généré soit à partir de la décomposition de précurseurs par un procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) comme dans l'exemple, soit par des méthodes de transferts d'énergie comme l'ablation laser pulsé

CHAPITRE 1. NANOFILS SEMICONDUCTEURS

ou encore par l'épithaxie par jets moléculaires (MBE). Par la technique VLS, on peut moduler la composition du nanofil en changeant le gaz réactif au cours de la synthèse le long de son axe de croissance ou dans la direction perpendiculaire (radiale) qui correspond à des structures cœur/coquille ou cœur/multi-coquilles. Les hétérostructures peuvent être obtenues si la dissociation des réactifs est favorisée sur la surface du nanofil (fig. 1.3(d)), de façon analogue à une croissance couche par couche d'hétérostructures planaires. On peut alors répéter le processus et avoir des multicouches (fig. 1.3(f)). Ces structures peuvent permettre la réalisation des transistors à haute mobilité (structure cœur Ge/coquille Si) comme nous le verrons par la suite. Il est également possible de concevoir des hétérostructures axiales. Dans ce dernier cas, il faut également que les différents gaz réactifs réagissent avec le même catalyseur pour permettre la suite de la croissance du nanofil (fig. 1.3(c, e)). Il faut donc trouver un catalyseur approprié pour la croissance des différents composés sous des conditions similaires. *Duan et al.* ont observés que pour une majorité des matériaux de semiconducteur de groupes III-V et IV-IV, les nanoparticules d'or répondaient à cette exigence [4]. Ainsi de nombreuses hétérostructures axiales ont été réalisées. Notons qu'il existe d'autres variantes de la technique VLS qui ont été élaborées pour la fabrication de nanofils semi-conducteurs même si elles sont beaucoup moins connues et beaucoup moins utilisées. Nous pouvons notamment citer la méthode solution-liquide-solide [5], la méthode solide-liquide-solide [6].

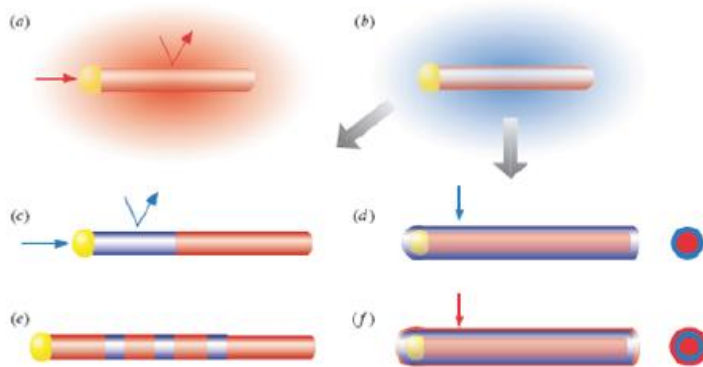


FIGURE 1.3 – Synthèse d'hétérostructures au sein de nanofils. (a) croissance 1D du nanofil. (b) Changement de gaz qui permet soit une hétérostructure axiale (c et d) si le gaz réactif est incorporé préférentiellement au niveau du catalyseur, soit radiale (d et f) si le gaz est incorporé sur la surface du nanofil [7]

1.2.1.2 Techniques d'assemblage des nanofils

Les techniques citées ci-dessus permettent de produire beaucoup de nanofils à moindre coût, mais l'un de leurs inconvénients est que les nanofils sont donnés sous forme de "forêt de nanofils" qui sont décrochés du substrat et redéposés sur un autre substrat pour être étudiés. Il faut alors rechercher les nanofils sur la surface pour pouvoir les manipuler individuellement. Ainsi, des investigations sur l'assemblage des nanofils ont mené à deux approches différentes pour contrôler l'alignement et la localisation de ceux-ci. La réalisation d'une croissance localisée, ou l'utilisation de techniques d'assemblage post-croissance.

a Croissance localisée Une des méthodes consiste à utiliser une membrane poreuse d'alumine par exemple dans laquelle la taille des pores est bien contrôlée pour faire la croissance. On fait ainsi croître des nanofils dont la taille et la direction sont imprimées par ces pores [8]. Une autre méthode consiste à localiser les catalyseurs de façon précise, cela est fait soit par lithographie électronique soit par nanoimprint qui permettent de définir la taille des catalyseurs, et donc des nanofils (fig. 1.4) [9].

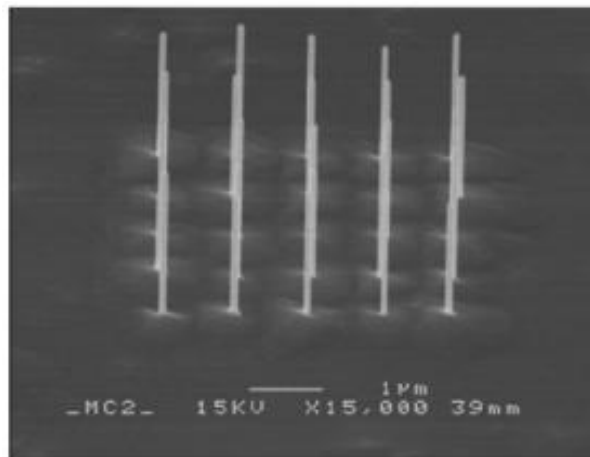


FIGURE 1.4 – Nanofils d'InAs localisés grâce à un dépôt localisé de disques d'or avant croissance [9]

b Assemblage après croissance Après croissance, les nanofils sont mis en solution par exemple en les cassant par ultra-sons. Grâce à ce liquide, différentes techniques permettent l'assemblage en grand nombre des nanofils. Parmi celles-ci, deux techniques ont été appliquées avec succès :

La première a été réalisée par *Duan et al.*, elle consiste en une méthode de

CHAPITRE 1. NANOFILS SEMICONDUCTEURS

diélectrophorèse [10]. En déposant une goutte contenant les nanofils au milieu d'électrodes, et en polarisant celles-ci entre 50 et 100V, les nanofils auront tendance à s'aligner selon le champ électrique créé (fig. 1.5(a et b)). Ainsi, en utilisant plusieurs électrodes, on peut venir aligner les nanofils de façon parallèle (fig. 1.5(c)) ou même venir les croiser en appliquant des champs perpendiculaires en deux étapes successives (fig. 1.5(d)).

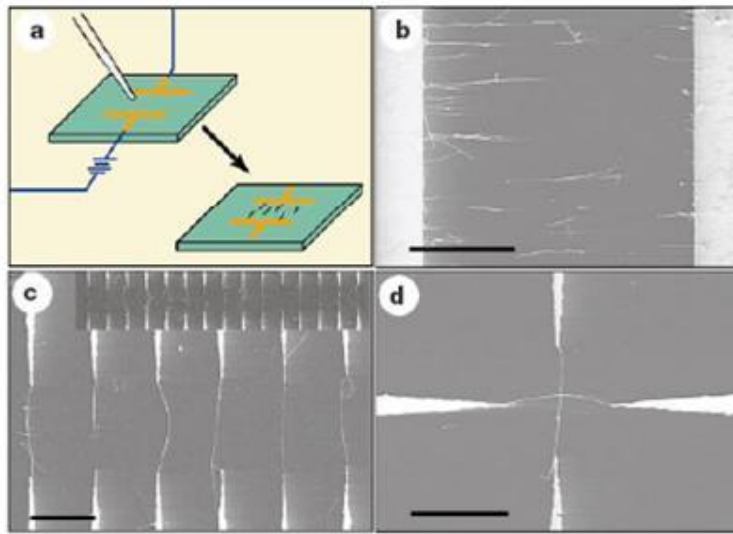


FIGURE 1.5 – Assemblage par diélectrophorèse [10].

La seconde technique développée par le groupe de *Lieber* à Harvard et par celui de *Yang* à Berkeley est l'assemblage par micro-fluidique. L'alignement des nanofils est obtenu en passant une suspension de nanofils à travers un canal micro-fluidique. L'alignement peut être étendu sur plusieurs centaines de microns et n'est limité que par la taille du canal fluïdique utilisé [11] (fig. 1.6(a)). De la même façon que par l'approche électrique, en changeant le sens du flux lors de deux étapes successives, on peut obtenir des nanofils croisés (fig. 1.6(b)). La fig. 1.6(c) montre une image MEB de nanofils croisés obtenus par cette technique.

1.2.2 Top-down

La fabrication des nanofils semiconducteurs par approche *bottom-up* se fait à moindre coût, mais l'inconvénient de ces techniques est le faible contrôle qu'on a sur les objets fabriqués. Par exemple, concernant le dopage (dont on parlera dans la suite et particulièrement dans les chapitres 3 et 4) et l'assemblage de ces structures, il y a encore des progrès à faire. Ce type de

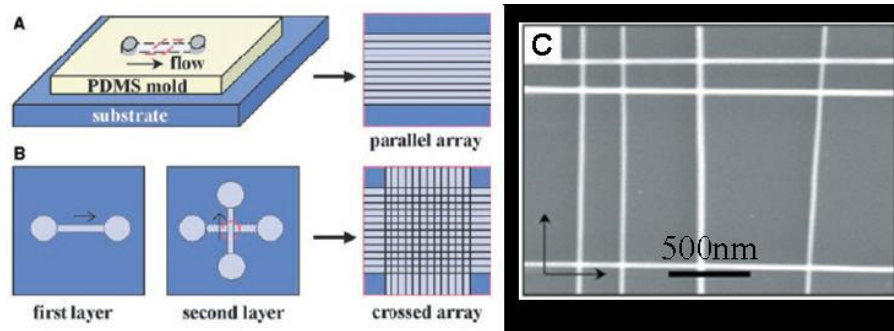


FIGURE 1.6 – Assemblage par micro-fluidique [11].

problème ne se pose pas dans les approches *top-down* puisque le dopage est celui du substrat qui est bien maîtrisé dans la micro-électronique actuelle, et que l'on sait précisément à quel endroit du substrat les nanofils sont fabriqués. Dans l'approche *top-down*, on utilise des techniques de lithographie et de gravure pour former les nanofils. Pour cela, le paramètre important est la longueur d'onde utilisée pour la lithographie, car la taille de l'objet fabriqué en dépend. La plupart des lithographies optiques (lumière visible, ultraviolet, ultraviolet profond) n'offrent pas la possibilité d'aller en deçà de 50 nm. C'est pourquoi d'autres techniques sont utilisées pour fabriquer des dispositifs de tailles inférieures, par exemple, la lithographie électronique, la lithographie en microscopie champ proche ou encore le nanoimprint. Nous allons maintenant voir quelques unes de ces techniques de fabrication.

1.2.2.1 Lithographie électronique

La lithographie électronique consiste à envoyer des électrons sur une résine sensible aux électrons afin d'en modifier les propriétés structurales. La résolution atteinte ici peut être alors de l'ordre de quelques nanomètres. Ainsi, pour une résine dite "négative", la région insolée sera polymérisée, ce qui aura pour effet de rendre cette région plus dense. De ce fait, lors de l'étape suivante qui consiste à révéler la résine en plongeant l'échantillon dans un développeur, les régions insolées étant plus denses vont rester sur le substrat alors que les autres régions vont être dissoutes par le développeur. La résine servant alors de masque, une étape de gravure permet de transférer les motifs obtenus au substrat. Cette gravure peut être faite soit par voie humide (par exemple pour le silicium, en utilisant un bain d'hydroxyde de potassium) ou par voie sèche (par exemple une gravure plasma RIE (Reactive Ion Etching) qui permet d'obtenir des flancs de gravure anisotropes). Les différentes étapes sont résumées sur la fig. 1.7 en prenant l'exemple de nanofils de silicium sur

CHAPITRE 1. NANOFILS SEMICONDUCTEURS

SOI (Silicon On Insulator). La thèse de *François Vaurette* réalisée à l'IEMN permet également d'avoir un aperçu complet sur cette technique (ref. [12]).

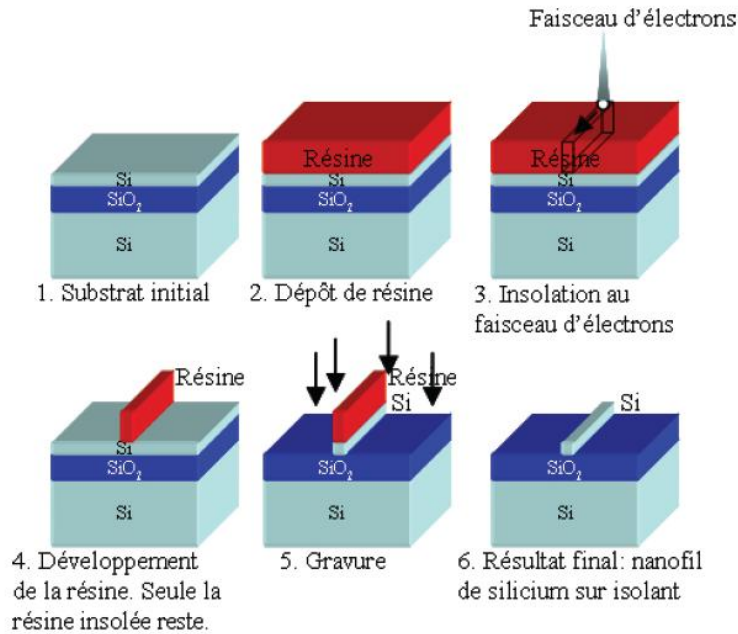


FIGURE 1.7 – Les différentes étapes de la lithographie électronique pour obtenir un nanofil de silicium à partir d'un substrat SOI. 1) Substrat initial. 2) Dépôt de résine. 3) Insolation au faisceau d'électrons. 4) Développement de la résine. Seule la résine insolée reste. 5) Gravure. 6) Résultat final : nanofil de silicium sur isolant. (de [12])

1.2.2.2 Lithographie en microscopie champ proche

L'apparition de la microscopie en champ proche (Scanning Probe Microscopy, SPM) en 1982 pour le microscope à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope, STM)[13], et en 1986 pour le microscope à force atomique (Atomic Force Microscope, AFM)[14] a permis l'observation de surfaces à l'échelle atomique, ainsi que la fabrication d'objets de taille nanométrique [15]. Le principe du STM est d'avoir une pointe métallique fixée à un tripode piézo-électrique permettant le déplacement de celle-ci dans les trois directions de façon extrêmement précise, de l'ordre de l'angström. Ensuite, une boucle de contre-réaction permet de garder un courant constant entre la pointe et l'échantillon, ce qui donne une image de la topographie de surface. Pour l'AFM, la pointe se trouve au bout d'un levier souple oscillant et la boucle de contre-réaction assure une amplitude d'oscillation constante qui conduit également à une image de la topographie de surface. Ainsi, ces microscopes

permettent de manipuler des objets de taille nanométrique, mais également de changer les propriétés des matériaux.

1.2.2.3 Le nanoimprint

La fabrication par nanoimprint est mécanique et consiste à appuyer un tampon sur un substrat couvert de résine. Ce tampon est fabriqué par des techniques conventionnelles, par exemple par lithographie électronique, puis gravure RIE. Une fois la résine chauffée au-delà de son point de transition vitreuse, le tampon est pressé sur celle-ci, puis il est retiré une fois l'ensemble refroidi (fig. 1.8). Le dessin du tampon se retrouve ainsi formé dans la résine, il est ensuite transféré au substrat par gravure RIE ou par évaporation métallique par exemple. L'avantage de cette technique par rapport à la lithographie électronique est sa rapidité d'exécution. En revanche, il est actuellement très difficile de pouvoir aligner plusieurs niveaux entre eux.

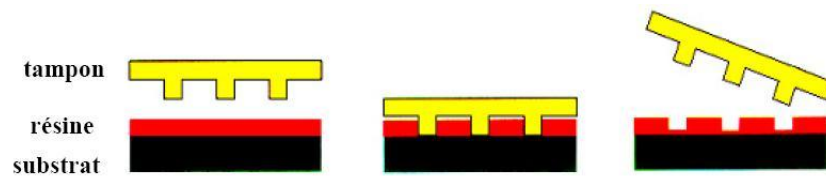


FIGURE 1.8 – Etapes de transfert du masque par nanoimprint. [12]

1.2.3 Passivation des nanofils

Dans les nanofils semiconducteurs, le rapport surface sur volume devient important. Cela pose des questions sur le rôle des états d'interface sur les propriétés de ces structures. Quelque soit la technique utilisée pour synthétiser les nanofils, ils ont souvent une forte densité de défauts de surface. Ces défauts créent une zone de déplétion près de la surface (fig. 1.9). Les nanofils de petites tailles sont les plus affectés par cette largeur de déplétion. En effet, des calculs théoriques prédisent une modification de la nature des défauts (reconstruction de surface aux bords des nanofils) pour des nanofils dont la taille serait inférieure à 3 nm [16].

Par exemple, des densités de défauts de surface de l'ordre de 10^{13} cm^{-2} ont été mesurées par *François Vaurette* pendant sa thèse (ref. [17]) sur des nanofils de silicium de 30 et 100 nm de large, de type N et P avec des largeurs de déplétion correspondantes de 1 nm et 4 nm . L'utilisation d'un plasma hydrogène est souvent faite pour passiver les défauts de surface dans le silicium [18] notamment pour améliorer les performances des transistors

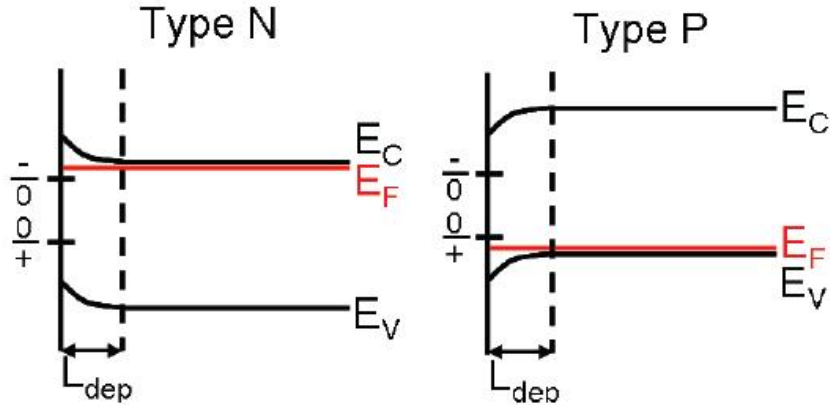


FIGURE 1.9 – Diagrammes de bande montrant les défauts de surface pour du silicium de type *P* et *N* ([12]).

[19]. Une passivation de ces défauts permet de réduire la zone dépliée, et de ce fait, la conduction sera favorisée.

1.3 Applications : Propriétés et applications des nanofils

Les nanofils semiconducteurs sont envisagés dans les technologies CMOS du futur aussi bien comme composantes actives que composantes de connexion dans les dispositifs et dans les circuits. Le fait de bien contrôler différents paramètres comme la structure, la taille, la morphologie lors du processus de croissance ou de pouvoir faire des nanofils avec différentes compositions chimiques, ouvre des perspectives très intéressantes dans de nombreux domaines de la science.

1.3.1 En électronique

L'utilisation de nanofils dans l'électronique permet de nouvelles architectures pour l'utilisation de la grille qui sert à dépléter le canal dans un transistor. La grille peut enrober le nanofil par trois côtés ou tout autour du nanofil (fig. 1.10). Cela permet ainsi un meilleur contrôle du champ dans le canal de conduction et donc de la conductivité. Ces exemples parmi d'autres applications qui seront décrites dans ce qui suit sont des champs ouverts par l'utilisation des nanofils en électronique.

1.3 Applications : Propriétés et applications des nanofils

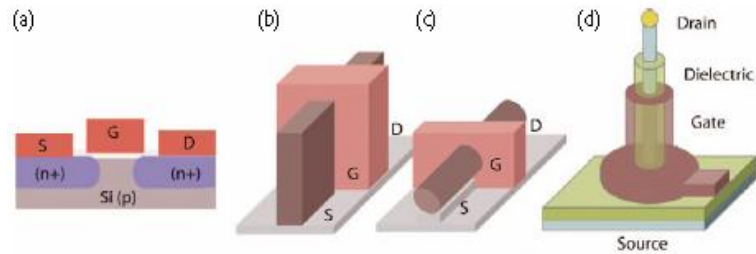


FIGURE 1.10 – Transistors à effet de champ. (a) MOSFET. (b) FinFET. (c) NWFET. (d) NWFET vertical [20]

1.3.1.1 Nanofils d'homostucture

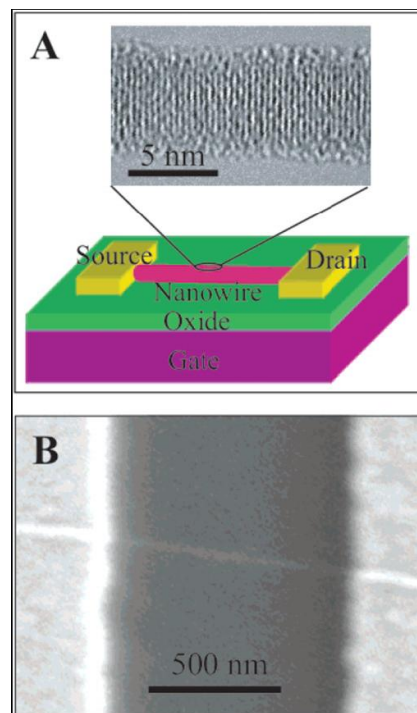


FIGURE 1.11 – (A) Illustration schématique d'un nanofil de silicium FET montrant la source et le drain, une image TEM d'un nanofil de silicium de 5 nm de diamètre. (B) Image SEM d'un nanofil de silicium [21].

a FET Les nanofils de silicium sont les plus largement étudiés parce que d'une part, le silicium est le semiconducteur le plus utilisé dans l'industrie, d'autre part parce qu'il y a une bonne maîtrise de leur croissance et de leur dopage. La fig. 1.11 montre un exemple de géométrie typique d'un transistor à effet de champ (FET) à base de nanofil (NWFET), deux électrodes constituant la source et le drain généralement faites par lithographie sur un substrat de silicium fortement dopé [21]. Elles sont reliées par un nanofil servant de canal de conduction. Une couche d'oxyde sert de support et une grille permet le contrôle du champ dans le dispositif. L'utilisation de nanofil permet une diversité géométrique de cette grille et donc permet un meilleur contrôle du champ selon l'utilisation voulue. Contrairement aux transistors conventionnels MOSFET dans lesquels les contacts au niveau de la source et du drain sont formés de silicium fortement dopé, des contacts métalliques sont utilisés en général dans les transistors à base de nanofils. Les barrières au niveau des contacts sont essentiellement des barrières Schottky [22, 23, 24]. Cela est dû à la jonction métal/semiconducteur où les effets de travail de sortie du métal et de la courbure des bandes à l'interface due aux états de surface dans le semiconducteur sont combinés. Donc, les performances d'un tel dispositif sont largement affectées par les propriétés au niveau des contacts. Par exemple *Cui et Al.* [21] ont remarqué qu'après un recuit qui peut améliorer les contacts aux source/drain, la transconductance moyenne a augmenté de 45 à 800 nS et la mobilité déduite a augmenté elle de 30 à 560 $cm^2/V.s$. Cette étude a été faite sur des dispositifs à base de nanofils de silicium de type p de diamètre compris entre 10 et 20 nm , le métal à la base des source/drain est du titane dont on sait que la hauteur de la barrière de *Schottky* avec le silicium de type p est faible. La fig. 1.12 montre le courant (I) mesuré en fonction de la tension appliquée entre la source et le drain (V_{sd}), elle montre la caractéristique $I(V)$ avant et après le recuit. Cette caractéristique devient linéaire, symétrique et le comportement du transport devient plus stable après le recuit.

La mobilité dans les dispositifs à base de nanofils peut être déduite de la transconductance mesurée ($g_m = dI/dV_g$). À de basses polarisations, le transport est gouverné par la relation suivante valable pour le transport dans un FET idéal [25].

$$g_m = \frac{\mu C}{L^2} V_{sd} \quad (1.1)$$

C est la capacité totale entre la grille et le nanofil, μ la mobilité, et L la longueur du canal dans le transistor. Sinon la transconductance mesurée (g_{ex}) avec des résistances aux contacts source/drain est déduite de sa valeur intrinsèque g_{in} [26] :

1.3 Applications : Propriétés et applications des nanofils

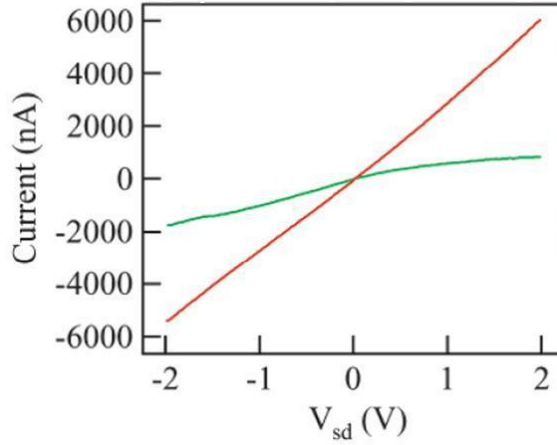


FIGURE 1.12 – Courant mesuré en fonction de la tension sur un nanofil de silicium avant (courbe verte) et après (courbe rouge) recuit. [21].

$$g_{ex} = \frac{g_{in}}{1 + g_{in}R_s + (R_s + R_d)/R_{in}} \quad (1.2)$$

R_s , et R_d sont respectivement les résistances aux contacts source/drain, et R_{in} est la résistance intrinsèque du nanofil. De l'équation 1.2, il est possible de voir que les résistances aux contacts peuvent largement influencer les performances des transistors à base de nanofils et la mobilité déduite en utilisant l'équation 1.1 ne peut refléter la mobilité intrinsèque du nanofil.

Zheng *et al.* [27] ont mené une étude sur des FET à base de nanofils de silicium avec une géométrie similaire à celle de la figure 1.11. Les nanofils de silicium utilisés dans cette étude étaient de type n (dopés avec du phosphore). Les auteurs ont observé que le dispositif avec le nanofil fortement dopé ($Si/P = 500$) montre une plus grande transconductance comparée au dispositif avec le nanofil faiblement dopé ($Si/P = 4000$) dans les mêmes conditions de mesure. Cette observation est en contradiction avec les prédictions de l'équation 1.1, car la probabilité de diffusion sur les impuretés est logiquement plus élevée dans le nanofil fortement dopé et possède une faible mobilité comme cela est le cas dans les matériaux massifs [25].

Pour comprendre ce désaccord, des mesures à quatre points ont été faites pour étudier les effets des contacts sur g_m et μ comme illustré sur la fig. 1.13. Sur la fig. 1.13(B), on peut voir que la mesure de courant en fonction de V_{sd} faite sur le nanofil fortement dopé ($Si/P = 500$) avec quatre contacts et deux contacts coïncident, cela indique que les résistances aux contacts sont négligeables. Cela peut être expliqué par le fait que la zone de charge d'espace est mince lorsque le nanofil est fortement dopé, qui, en conséquence facilite le transfert des charges à travers la barrière Schottky à l'interface métal/semiconducteur

CHAPITRE 1. NANOFILS SEMICONDUCTEURS

et minimise la résistance aux contacts. En conséquence, la transconductance mesurée g_{ex} renvoie la transconductance intrinsèque g_{in} et la valeur de la mobilité peut en être déduite en utilisant l'équation 1.1. Dans le cas du nanofil faiblement dopé (fig. 1.13(C)), la résistance mesurée avec le dispositif avec deux contacts est plus grande que celle mesurée avec celui avec quatre contacts suggérant que la résistance aux contacts est significative. Sur la fig. 1.13(D), on peut voir la mobilité moyenne obtenue sur des nanofils en fonction de leur taux de dopage.

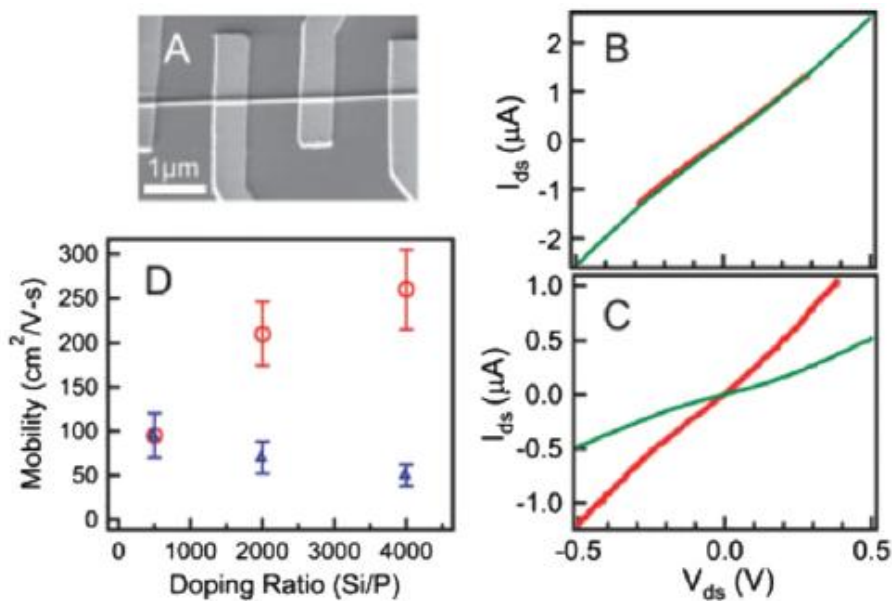


FIGURE 1.13 – (A) image SEM d'un dispositif avec un nanofil de silicium avec quatre contacts utilisé pour la mesure à quatre points. (B,C) I_{sd} en fonction de V_{sd} mesuré sur nanofil de silicium avec deux contacts (vert clair) et quatre contacts (rouge foncé); $Si/P = 500$ pour (B) et $Si/P = 4000$ pour (C). (D) La mobilité mesurée (triangles bleus) et intrinsèque (ronds rouges) en fonction du taux de dopage [27].

b SET Le comportement d'un SET (Single Electron Transistor) a d'abord été observé sur un dispositif à base de nanofil d'InP [28]. Dans cette étude, les barrières de potentiel (tunnel) étaient dues aux défauts ponctuels repartis aléatoirement le long du nanofil introduisant ainsi de multiples îlots dans le nanofil. Cette répartition aléatoire permettant donc un faible contrôle sur les paramètres du dispositif. Cependant, *Hofheinz et al.* ?? ont montré qu'un contrôle précis du dopage le long de nanofils de silicium gravés permet de faire simplement et efficacement un SET. La période de répétition des dopants est entièrement fixée par la grille du transistor, donc par lithographie. *Zhong et al.* [29] ont réalisé qu'à basse température, des dispositifs à base de nanofils agissaient comme des transistors à un électron lorsque l'énergie

1.3 Applications : Propriétés et applications des nanofils

de charge e^2/C est plus grande que l'énergie thermique $k_B T$, où C est la capacité totale du SET. Les nanofils utilisés sont des nanofils de silicium de type p de diamètre entre 3 et 6 nm qui ont été synthétisés par la méthode de croissance VLS. *Zhong et al.* ont observé le comportement d'un îlot formé entre les deux barrières tunnels (aux contacts source/drain) comme l'indique la mesure du courant sur la fig. 1.14. Sur cette figure, la courbe du courant (I) en fonction de la tension de la grille (V_g) a été faite pour $V_{sd} = 0.5 mV$ à 4.2 K, la distance entre la source et le drain sur ce dispositif étant de 400 nm. Cette courbe montre des oscillations sur une large bande de V_g , dans laquelle des pics de courant sont séparés par des zones de conductance nulle. La hauteur des pics varie avec V_g bien que cette variation n'ait pas une périodicité évidente. Ces remarques indiquent que les résultats sont intrinsèques au transport à travers le nanofil de silicium et sont de plus compatibles avec le blocage de Coulomb. En plus, la hauteur des pics du courant en fonction de V_g (fig. 1.14) suggère qu'un transport cohérent s'effectue à travers des états quantiques d'énergies régulièrement espacées dans le dispositif.

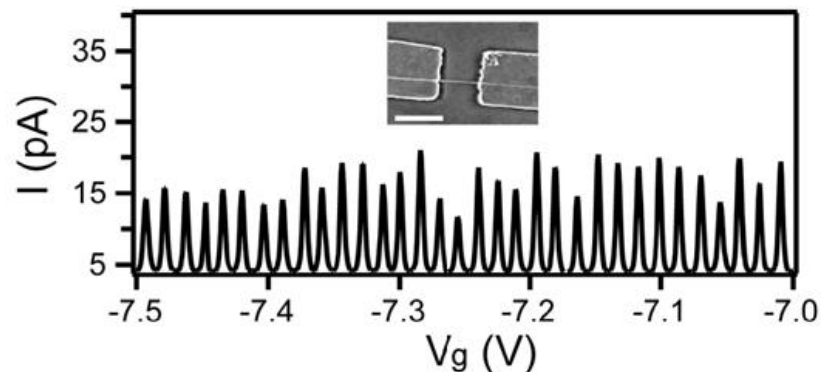


FIGURE 1.14 – (a) le blocage de Coulomb observé à 4.2K avec $V_{sd} = 0.5mV$, en haut, une image SEM du dispositif [30].

Les mesures de la caractéristique $I(V_g)$ à différentes températures ont été faites. Sur la fig. 1.15(a), on peut voir que le pic décroît rapidement lorsque la température augmente de 1.5 K à 10 K et reste approximativement constant au-dessus de 30 K. Ce comportement est une fois de plus en accord avec un transport tunnel à travers des états quantiques discrets du nanofil de silicium qui sont en résonance avec l'énergie de Fermi de la source. De plus, la température au-dessus de laquelle le pic devient constant (30 K) correspond à $\Delta E \approx 3 meV$ qui est en accord avec la valeur déterminée dans le blocage de Coulomb dans un modèle unidimensionnel. La dépendance en température de la largeur des pics est aussi en très bon accord avec les prédictions basées sur l'effet tunnel à travers un point quantique (0D). L'observation d'un trans-

CHAPITRE 1. NANOFILS SEMICONDUCTEURS

port cohérent à travers un îlot sur quelques centaines de nanomètres signifie que les nanofils de silicium ont peu de défauts ou d'impuretés. Dans les nanofils de silicium, une surface lisse est favorisée durant la croissance car cela minimise l'énergie libre totale. De fait, le HRTEM (high-resolution transmission electron micrography) montre une rugosité sur seulement une ou deux couches atomiques sur le nanofil de silicium sur une échelle de quelques centaines de nanomètres. De plus, les dopants introduits pendant la croissance migrent peut-être vers la surface, c'est pourquoi, la diffusion due aux charges d'impuretés est faible comme cela a été remarqué dans les nanocristaux semiconducteurs [31].

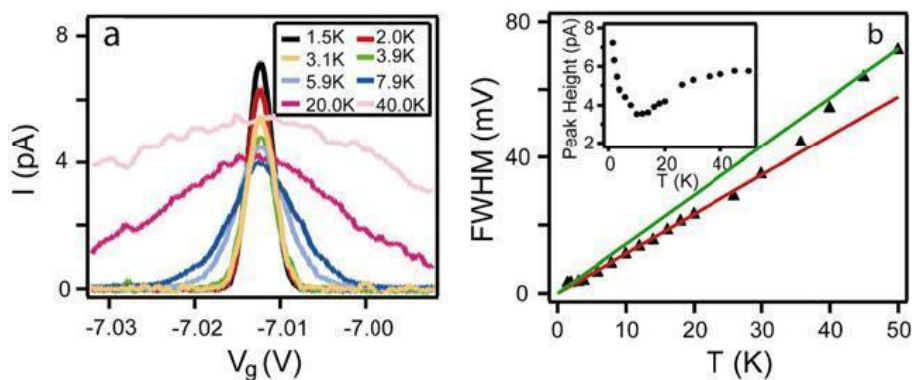


FIGURE 1.15 – (a) Caractéristique ($I(V_g)$) à différentes température faite à $V_{sd} = 50 \mu V$. (c) largeurs des Pics de conductance en (b) en fonction de la température. Les traits rouge et vert désignent respectivement les prédictions théoriques des largeurs des pics en fonction de la température dans le régime quantique ($\Delta E > k_B T$) et dans le régime classique ($\Delta E < k_B T$). Dans le petit cadre, la dépendance en température de la hauteur des pics [30].

1.3.1.2 Nanofils d'hétérostructures

Les études réalisées sur les nanofils d'homostucture montrent que les barrières au niveau des contacts métalliques sont essentiellement des barrières Schottky, cela a été vérifié par les mesures effectuées à basse température et à température ambiante. Mais les contacts ohmiques sont souvent préférés par exemple pour obtenir des transistors à haute performance ou pour sonder les propriétés intrinsèques des nanofils eux mêmes. De tels contacts ohmiques peuvent être obtenus à partir de nanofils d'hétérostructures. *Lu et al.* ont étudié des nanofils cœur/coquille de Ge/Si [32]. Cela a mis en évidence que ces nanofils ont deux grands avantages :

- 1) Des contacts ohmiques peuvent être obtenus dans ces structures.
- 2) La diffusion sur les impuretés peut être réduite.

Ces avantages peuvent être mis à profit dans un nombre important d'appli-

1.3 Applications : Propriétés et applications des nanofils

cations et d'études allant des propriétés fondamentales des systèmes de basse dimension aux transistors à haute performance. Comme on peut le remarquer sur la fig. 1.16, les contacts restent transparents au gaz de trou même à basse température. De plus, du fait du fort confinement radial des trous dans le canal de Ge, des états discrets sont formés et peuvent être étudiés via des mesures de transport [33]. Pour chaque état, les dépendances en énergie de la densité d'états et de la vitesse de groupe se compensent entre elles donnant lieu à une conductance indépendante de l'énergie. La conductance d'une sous-bande est alors la constante $2e^2/h$ s'il ne se produit pas de diffusion dans le canal (formule de *Landauer*) [33]. Sur la fig. 1.16, la conductance (dI/dV_{sd}) est tracée en fonction de la tension de grille V_g pour un nanofil de 170 nm de long. À 4.7 K , un plateau de conductance est observé avec une valeur proche de $2e^2/h$ lorsque V_g varie, cela est conforme avec un transport balistique à travers la première sous-bande. C'est une observation importante qui implique que le transport à travers le nanofil se fait effectivement via un seul mode. De plus, les porteurs de charge se déplacent de façon balistique à travers le canal avec très peu de diffusion, et le libre parcours moyen des porteurs est plus long que la longueur du canal. Le dispositif montre aussi une dépendance en température intéressante. La courbe $G(V_g)$ est préservée à la température ambiante et change peu lorsque la température croît. Cela implique que même à température ambiante, une seule sous-bande participe au transport et que le libre parcours moyen est supérieur à la longueur du canal (170 nm), donc le transport à travers le nanofil Ge/Si est balistique à cette échelle de longueur à température ambiante. Dans les systèmes 1D, il est suggéré que la diffusion par des phonons soit réduite [34]. La réduction de la diffusion des phonons acoustiques à température ambiante expliquerait le transport balistique dans le nanofils Ge/Si bien qu'une étude théorique poussée tenant compte des effets de confinement des modes de phonon doit être menée pour mieux comprendre ce comportement et en déterminer ses limites. La taille réduite et le long libre parcours moyen du gaz 1D de trou offrent une opportunité unique d'explorer de nouveaux phénomènes à l'échelle nanométrique.

1.3.2 En optoélectronique-photonique

Les hétérostructures radiales offrent des possibilités pour l'optoélectronique, puisque les matériaux actifs de type n et p nécessaires dans ces dispositifs peuvent être incorporés en tant que cœur et coquille au sein d'un même nanofil. *Qian et al.* ont montré la possibilité de réaliser ces structures à partir de nanofils à base de matériaux III-N dopés, dans des hétérostructures cœur/multi-coquilles [35]. Un cœur de GaN de type n et une coquille

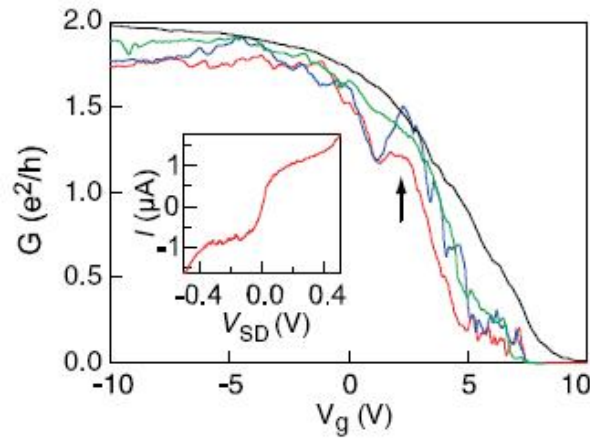


FIGURE 1.16 – Transport à travers une sous-bande dans le nanofil Ge/Si, la conductance est mesurée en fonction de la tension de grille à différentes températures : les courbes noire, verte, bleue, et rouge correspondent respectivement à 300 K, 50 K, 10 K, et 4.7 K. Dans le petit cadre, la caractéristique $I(V_{sd})$ à $V_g = 10$ V [32].

extérieure de GaN de type p servent de couches d'injection d'électrons et de trous. Une coquille en $In_xGa_{1-x}N$ permet d'avoir un puits quantique à gap modulable pour la recombinaison radiative des porteurs injectés, et une couche d' $AlGaN$ est incorporée pour augmenter le confinement des porteurs et des photons dans la couche active d' $InGaN$. La figure 1.17(a) montre la structure du nanofil ainsi que le diagramme de bande associé. Les caractéristiques de courant en fonction de la tension pour ces nanofils avec des contacts séparés sur le type p et le type n montrent la rectification de courant attendue pour une diode $p - n$ (fig. 1.17(b)). En polarisation directe, le dispositif donne une forte émission de lumière, dont la couleur dépend de la composition en indium définie durant la synthèse (fig. 1.17(c)). En augmentant la composition de la coquille d' $In_xGa_{1-x}N$, de 1% à 35%, l'émission varie de 367 nm à 577 nm, couvrant la région des courtes longueurs d'onde du spectre visible, du violet au jaune (fig. 1.17(d)).

1.3.3 En détection biologique et chimique

L'utilisation de nanofils pour la détection d'interactions biologiques a suscité de nombreux travaux. Par exemple, la conversion d'un transistor à base de nanofil en un capteur pour la détection de marqueurs présents lors d'un cancer consiste à fonctionnaliser la surface des nanofils (de silicium dans ce cas) avec des groupements terminaux permettant de greffer par la suite des récepteurs spécifiques sur le nanofil. Ensuite, le marqueur réagira uniquement avec le récepteur qui lui est spécifique, ce qui changera la conductance du

1.3 Applications : Propriétés et applications des nanofils

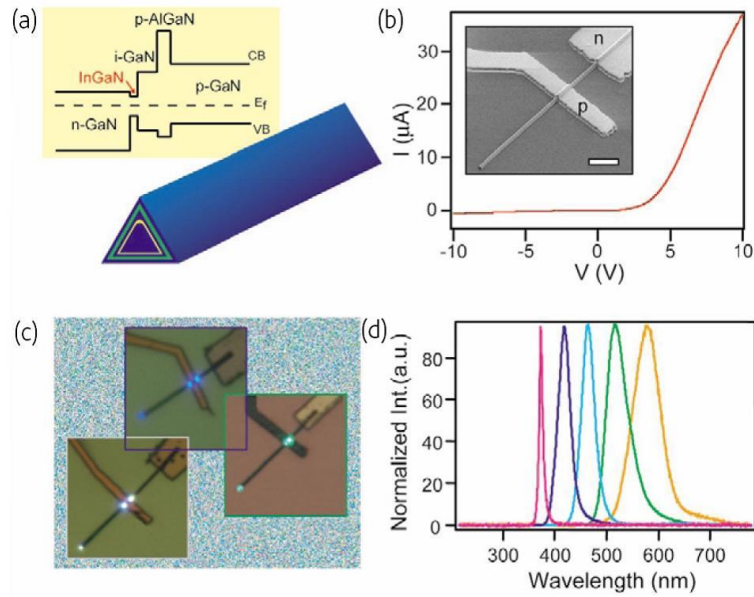


FIGURE 1.17 – (a) Schéma de la structure radiale et du diagramme de bande associé. (b) $I - V$ avec des contacts sur le cœur de type N et sur la coquille externe de type P . Échelle de l'image MEB : $2 \mu\text{m}$. (c) Images d'électroluminescence de trois dispositifs avec une composition en Indium de 15% (bleu), 30% (vert), et 35% (jaune). (d) Spectres d'électroluminescence pour 5 dispositifs avec 1%, 10%, 20%, 25% et 35% d'Indium (de gauche à droite) [35].

nanofil. Ainsi, *Zheng et al.* ont étudié trois types de marqueurs présents en même temps lors d'un cancer (Prostate Specific Antigen, Carcinoembryonic Antigen et Mucin-1) sur trois nanofils avec des récepteurs différents spécifiques à chaque marqueur (fig. 1.18). La conductance de chaque nanofil varie uniquement lors de l'introduction de son marqueur spécifique, et la détection peut se faire jusqu'à des concentrations de l'ordre du pico-gramme par millilitre.

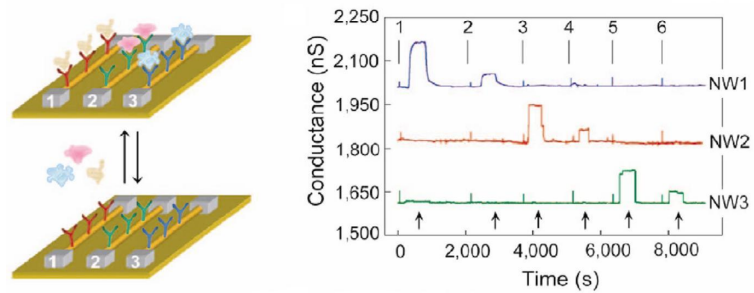


FIGURE 1.18 – Schéma d'un ensemble de 3 nanofils présentant des récepteurs spécifiques à 3 marqueurs différents présents lors d'un cancer et conductance des trois nanofils en fonction du temps. Les marqueurs sont introduits de façon séquentielle : (1) 0.9 ng/ml PSA, (2) 1.4 pg/ml PSA, (3) 0.2 ng/ml CEA, (4) 2 pg/ml CEA, (5) 0.5 ng/ml mucin-1, (6) 5 pg/ml mucin-1 [36].

1.4 Conclusion

La recherche sur les nanofils semiconducteurs gagne constamment en intérêt et la dynamique parmi les communautés de scientifiques et d'ingénieurs dans le domaine n'est pas pour infirmer cela. Dans cette présentation, nous avons tenté de souligner les progrès réalisés dans le domaine au cours des dernières années, allant de la croissance de nanofils avec un meilleur contrôle à l'échelle atomique à la caractérisation des dispositifs où les sondes révèlent des propriétés nouvelles dans ces systèmes quasi-unidimensionnels et de nouvelles structures envisageables. Une meilleure maîtrise de la croissance permet également un contrôle de la forme, de la taille, et de la composition (hétérostructures axiales et radiales) des nanofils. Des méthodes d'intégration et d'assemblage d'un grand nombre de nanofils ont été élaborées pour des applications pratiques.

En raison de la bonne mobilité des porteurs de charge et du grand rapport surface sur volume, des nanofils semiconducteurs ont été étudiés dans une variété d'applications en dehors de l'électronique, comme la détection biologique et chimique, dans la photonique, etc.

Chapitre 2

Approches théoriques pour l'étude des nanofils semiconducteurs

2.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons essayé de montrer par des exemples les raisons qui ont favorisé le développement rapide de l'intérêt pour les nanofils dans le monde comme la réduction continue de la taille des composants dans l'industrie du semiconducteur. Aussi, d'un point de vue fondamental, les nanofils présentent des propriétés physiques très intéressantes nettement différentes de celles des semiconducteurs massifs. Dans cette optique, la physique théorique a souvent pris le pas pour prédire des propriétés nouvelles de ces structures quasi-unidimensionnelles et a même parfois proposé de nouvelles architectures pour les matériaux.

Dans ce chapitre, après avoir présenté quelques méthodes théoriques utilisées pour l'étude des nanofils, nous analyserons quelques unes de leurs propriétés révélées par les études théoriques. Nous verrons l'effet de confinement quantique sur les structures de bandes dû à la réduction de la taille des nanofils. Nous verrons que cet effet est non négligeable et dépend de la direction de croissance des nanofils de très petite taille. Nous regarderons ensuite les propriétés de transport dans ces nanofils et l'influence de défauts ou d'impuretés sur ces propriétés. Nous remarquons trois types de régimes de transport selon la longueur et/ou l'influence de défauts.

2.2 Rappels sur la description théorique de la matière condensée : milieu cristallin

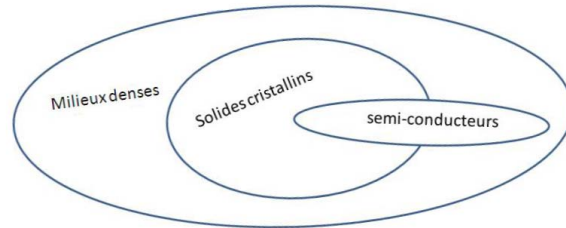


FIGURE 2.1 – Représentation illustrative de différents sous-ensembles du domaine de la physique de la matière condensée.

Le domaine de la physique de la matière condensée constitue sans doute l'un des plus importants de la physique moderne. Il est difficile de définir exactement les limites du domaine, car si au début, cela concernait les matières dites "dures", de nos jours, il est beaucoup plus vaste et englobe ce qu'on appelle désormais la matière molle et parfois liquide (fig. 2.1). Dans ce très vaste champ, notre étude va porter sur une partie non négligeable qui concerne les semiconducteurs cristallins et leurs propriétés lorsque la dimension du système est réduite (système $1D$).

2.2.1 L'ordre cristallin et sa description

On définit un cristal périodique comme l'association d'un réseau et d'un motif placé en chaque nœud du réseau. Un réseau est un ensemble de points appelés nœuds, dont les positions sont repérées par :

$$\mathbf{R}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (2.1)$$

où \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} sont des vecteurs formant une base de l'espace et u , v , w sont des entiers. Le motif est l'ensemble des atomes associés à chaque nœud du réseau.

En absence de perturbation extérieure, les propriétés physiques des cristaux (distributions de charge, potentiel cristallin,...) doivent refléter la périodicité du réseau. Soit $f(\mathbf{r})$ une fonction qui décrit une quelconque de ces propriétés, alors :

2.3 États électroniques dans les solides cristallins

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = f(\mathbf{r}) \implies f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} \tilde{f}(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} \quad (2.2)$$

avec $\mathbf{K}\cdot\mathbf{R} = 2n\pi$, n entier ; $\mathbf{R} \equiv \mathbf{R}_{\mathbf{uvw}}$.

L'ensemble $\{\mathbf{K}\}$ forme également un réseau périodique, c'est le réseau réciproque. Le réseau réciproque a été introduit en 1917 par *Peter P. Ewald*, pour simplifier l'interprétation des expériences de diffraction d'une onde (rayons X , neutrons, e^-) par un cristal. Son utilité tient à ce que le réseau est la transformée de Fourier du réseau direct. En considérant une maille primitive définie par des vecteurs de base $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$, le réseau réciproque peut être défini par ses vecteurs de bases \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* :

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}}{v}, \quad \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}}{v}, \quad \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}}{v} \quad (2.3)$$

où $v = (\mathbf{a} \wedge \mathbf{b})\cdot\mathbf{c}$ est le volume de la maille primitive.

2.3 États électroniques dans les solides cristallins

Le point de départ pour étudier les propriétés électroniques des matériaux d'un point de vue théorique est de résoudre l'équation de *Schrödinger* du système à N corps. Cela pose la problématique du nombre de particules concernées dans le système qui est immensément grand, on s'en sort souvent en utilisant des méthodes d'approximation. Le système électronique est décrit par la fonction d'onde qui dépend à la fois des coordonnées spatiales (\mathbf{r}) et de spin (σ) des électrons ainsi que des coordonnées spatiales (\mathbf{R}) des noyaux atomiques. L'Hamiltonien d'un tel système est donné par ¹ :

$$H = - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 - \sum_{k=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_k}^2 + \sum_I \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{k=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_I|} + \sum_{k=1}^n \sum_{k'>k} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}|} \quad (2.4)$$

où N , M_I , Z_I et \mathbf{R}_I représentent respectivement le nombre, la masse, la charge et la position d'un noyau, n , m , e , et \mathbf{r}_k sont leurs homologues pour un électron. Les deux premiers termes de l'équation 2.4 sont l'énergie cinétique

1. en unités électrostatiques telles que $4\pi\epsilon_0 = 1$

CHAPITRE 2. APPROCHES THÉORIQUES POUR L'ÉTUDE DES NANOFILS SEMICONDUCTEURS

des noyaux (T_i) et des électrons (T_e) respectivement, les trois derniers termes étant l'énergie d'interaction coulombienne provenant respectivement de la répulsion ion-ion (V_{ii}), de l'attraction ion-électron (V_{ie}), et de la répulsion électron-électron (V_{ee}). Pour un tel système l'énergie et la fonction d'onde sont déterminées en résolvant l'équation de *Schrödinger* stationnaire :

$$H\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_n\sigma_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_n\sigma_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \quad (2.5)$$

Ψ , et E sont la fonction d'onde et l'énergie du système.

Bien que toutes ces données soient connues en principe, la détermination complète (analytique ou numérique) du spectre (E_α, Ψ_α) des états propres du système se heurte en général à des difficultés insurmontables, et même dans les très rares cas où il peut être mis en œuvre, les résultats peuvent être très difficiles à exploiter car la dimension de l'espace de Hilbert peut être énorme. La recherche du seul état fondamental $|\Psi_0\rangle$ peut être un problème très complexe. À de rares exceptions près, seules des déterminations approchées (variationnelles par exemple) de $|\Psi_0\rangle$ sont possibles. De plus, même si on savait déterminer les états du spectre, il faudrait reconstruire à partir de cette information les fonctions de réponse physique, qui condensent sous une forme compacte l'information utile et comparable à celles fournies par les expériences de physique. Pour cela, il faut ajouter à la connaissance des fonctions d'onde, celle des éléments de matrice ($\langle\Psi_\alpha|O|\Psi_\beta\rangle$) de l'observable (O) correspondant à la propriété qu'on veut étudier. Dans une approche globale, on peut considérer le spectre sensible aux détails du problème (nature détaillée des interactions). Souvent, les mesures physiques font intervenir des énergies d'excitation faibles. Donc, il peut être judicieux de s'intéresser aux propriétés des états excités de basse énergie. Ces états de basse énergie sont moins sensibles aux détails du système et possèdent des propriétés d'*universalité*, suggérant la possibilité d'une description simplifiée du problème à basse énergie faisant appel à des théories de champ moyen. Ces remarques permettent de comprendre que suivant la propriété à étudier dans le système, il peut être plus avantageux de calculer des quantités plus compactes comme les fonctions de *Green* ou les fonctions de réponse. L'intérêt récent pour les systèmes mésoscopiques contribue tout de même à renforcer l'intérêt qu'il peut y avoir à penser en terme de "fonctions d'onde". Même si nous disposons de moyens conséquent de calculs de nos jours, les problèmes auxquels on s'attaque restent souvent inextricables sans approximations intelligentes pour l'Hamiltonien ou la fonction d'onde qui permettent de garder les informations physiques correctes.

2.3.1 Approximation dans l'Hamiltonien : l'approximation de Born-Oppenheimer

Elle consiste à découpler le mouvement des électrons et des noyaux en subdivisant le système en deux sous systèmes appariés : l'un pour les électrons, et l'autre pour les noyaux.

Le mouvement des électrons est tellement rapide qu'ils suivent presque instantanément le réseau ionique dans ses déplacements. Du point de vue des électrons, les ions sont immobiles. Le concept derrière cette approximation vient du fait que la masse des ions est beaucoup plus grande que celle des électrons ($M_I \sim 10^3 \times m$). Si nous supposons que $m/M_I \rightarrow 0$, une équation équivalente à l'équation 2.5 doit être résolue pour chaque configuration ionique $\{\mathbf{R}_I\}$ fixée :

$$H^e(\{\mathbf{R}_I\})\Phi_\alpha(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_k, \sigma\}) = (T^e + V^{e-ion} + V^{e-e})\Phi_\alpha = E^e\Phi_\alpha. \quad (2.6)$$

où H^e et Φ_α sont l'Hamiltonien et la fonction d'onde électronique associés à une configuration ionique ($\{\mathbf{R}_I\}$) donnée.

Nous remarquerons que $\{\mathbf{R}_I\}$ dans la fonction d'onde électronique n'est pas une variable du problème mais un paramètre symbolisant la configuration ionique fixée. On retrouve la fonction d'onde globale du problème (Eq. 2.5) à partir des solutions (Φ_α) de l'équation 2.6 de la façon suivante :

$$\Psi = \sum_{\alpha} \Upsilon_{\alpha}(\{\mathbf{R}_I\})\Phi_{\alpha}(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_k, \sigma\}). \quad (2.7)$$

Le coefficient $\Upsilon_{\alpha}(\{\mathbf{R}_I\})$ est donc une sorte de poids statistique qui permet de tenir compte de la contribution de chaque configuration ionique ($\{\mathbf{R}_I\}$) dans l'Hamiltonien H et dans la fonction d'onde Ψ du système. On peut par exemple considérer l'Hamiltonien électronique H^e , et la fonction d'onde Φ_{α} pour certaines configurations statistiquement plus "lourdes" afin d'obtenir l'énergie fondamentale du système.

2.4 Méthodes de calcul de la structure électronique

L'approximation de *Born-Oppenheimer* constitue une première simplification qui permet de voir le solide comme un ensemble d'électrons en interaction baignant dans le potentiel d'un ensemble de noyaux considérés comme statiques. Pour autant, la résolution de l'équation de *Schrödinger* demeure

CHAPITRE 2. APPROCHES THÉORIQUES POUR L'ÉTUDE DES NANOFILS SEMICONDUCTEURS

très complexe dans la plupart des cas et requiert généralement d'autres types d'approximations basées sur les théories de champ moyen dans lesquelles, les électrons sont considérés comme indépendants dont l'un des exemples les plus connus est l'approximation de *Hartree-Fock*.

Cependant, une autre approche pour résoudre le problème est l'utilisation de la densité électronique comme l'inconnue plutôt que la fonction d'onde électronique qui compte 3 fois autant de variables que le système contient d'électrons² : ce sont les méthodes *ab initio* dont la théorie de la fonctionnelle de la densité. Parmi les théories *ab initio*, il y a deux types de méthodes : *ab initio* partant des premiers principes de la mécanique quantique, et semi-empiriques contenant des paramètres.

2.4.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est l'une des méthodes les plus largement utilisées dans les calculs "*ab initio*" de la structure d'atomes, de molécules, de cristaux, de surfaces. Une première approche a été proposée par *Thomas* et *Fermi* dans les années 1920. Un pas important a été franchi dans l'étude de la structure électronique avec la formulation de cette théorie par *Hohenberg* et *Kohn* [37].

2.4.1.1 Principes de base

Comme mentionné précédemment, *Thomas* et *Fermi* ont été les premiers à proposer un modèle basé sur l'utilisation de la densité des électrons. Mais ce modèle comportait quelques points faibles, car quantitativement il décrivait mal les propriétés des molécules et des solides. Environ quarante ans plus tard, suivant d'autres pionniers comme *Slater*, *Hohenberg* et *Kohn* ont proposé une théorie exacte et plus élaborée. Ils ont formellement établi la densité électronique comme la quantité décrivant le système électronique, et ont établi la DFT comme étant la méthode qui détermine la densité de l'état fondamental. C'est une méthode qui a le double avantage de pouvoir traiter de nombreux types de problèmes et d'être suffisamment précise.

a Les théorèmes de Hohenberg-Kohn Les théorèmes de Hohenberg-Kohn sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants :

2. sans tenir compte des variables de spin

2.4 Méthodes de calcul de la structure électronique

Théorème 1 *Il existe une relation biunivoque entre l'ensemble des potentiels externes ($\{V_{ext}(\mathbf{r})\}$) et celui des densités électroniques ($\{n(\mathbf{r})\}$).*

Autrement dit, la densité détermine l'Hamiltonien total et l'énergie de l'état fondamental. Cette énergie est cependant obtenue comme une fonctionnelle de la densité :

$$E_v[n] = F_{HK}[n] + V_{ext}[n] \quad (2.8)$$

où F_{HK} décrit l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction des électrons, et $V_{ext}[n]$ est l'énergie potentielle du champ externe.

Théorème 2 *L'énergie de l'état fondamental peut être obtenue par une méthode variationnelle, la densité qui minimise l'énergie totale est la densité exacte de l'état fondamental.*

Cela signifie que $E_v[n_0]$ est l'énergie de l'état fondamental si et seulement si $n_0(\mathbf{r})$ est la densité de l'état fondamental. Pour une quelconque autre densité $n(\mathbf{r})$ (solutions de l'équation 2.8 et qui satisfont la contrainte sur la conservation du nombre de particules, $\int n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} = N$), l'énergie obtenue est plus grande que $E_v[n_0]$.

$$E_v[n_0] = \min_{n(\mathbf{r})}(E_v[n]) \quad (2.9)$$

b Les équations de Kohn-Sham Les équations de Kohn-Sham publiées en 1965, ont permis de faire de la DFT un outil pratique pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique [38]. Leur formulation est basée sur la mise en évidence de la correspondance entre l'ensemble des électrons en interaction avec un ensemble virtuel d'électrons sans interaction. La méthode Kohn-Sham donne en principe une solution exacte puisque le système virtuel fournit la même densité de l'état fondamental que le système réel.

L'Hamiltonien du système réel s'exprime alors sous la forme de l'Hamiltonien Kohn-Sham à une particule :

$$H_{KS}[n] = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_H[n] + V_{xc}[n] + V_{ext}[n] \quad (2.10)$$

V_H est le potentiel de *Hartree* ($V_H[n] = e^2 \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}')/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$), V_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation, il dérive de l'énergie E_{xc} ($V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$). L'équation de Schrödinger du système réel est substituée par une équation

CHAPITRE 2. APPROCHES THÉORIQUES POUR L'ÉTUDE DES NANOFILS SEMICONDUCTEURS

de Schrödinger à une particule pour décrire un système de particules sans interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} . Ce système d'équations plus facile à résoudre est le suivant :

$$H_{KS}\Phi_{oi}(\mathbf{r}) = \epsilon_{oi}\Phi_{oi}(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

où Φ_{oi} et ϵ_{oi} sont les fonctions propres et énergies propres de Kohn-Sham. Ces énergies propres ne sont pas les vraies énergies des particules et n'ont pas de significations physiques réelles. Mais par construction, les équations de *Kohn-Sham* garantissent que la densité de l'état fondamental de ce système virtuel est exactement la même que celle du système réel ($n(\mathbf{r}) = \sum_{\text{états } i \text{ occupés}} \Phi_{oi}^*(\mathbf{r})\Phi_{oi}(\mathbf{r})$).

Les théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* ainsi que le développement amenant aux équations monoélectroniques de *Kohn* et *Sham* sont parfaitement rigoureux et sont obtenus sans avoir recours à des approximations. Cependant, la fonctionnelle d'échange-corrélation apparaissant dans les équations rend toute résolution exacte impossible, sa forme analytique étant inconnue. Il est donc nécessaire d'approximer cette fonctionnelle soit en formulant une forme mathématique approchée de la fonctionnelle (méthode *ab initio*, partant des premiers principes de la mécanique quantique) ou bien en fittant sur un certain nombre de données expérimentales.

Une approximation de $E_{xc}[n]$ est suggérée par *Kohn* et *Sham* par ce qui est connu comme l'approximation de la densité locale (LDA) :

$$E_{xc}[n] \simeq \int \epsilon_{xc}^{homo}[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

où $\epsilon_{xc}^{homo}[n]$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un système homogène d'électrons de densité n . La LDA fournit une description assez précise pour des systèmes de densité électronique lentement variable.

Nous allons maintenant considérer deux méthodes semi-empiriques, les pseudopotentiels et les liaisons fortes.

2.4.2 Pseudopotentiels empiriques

L'idée générale de cette approche consiste à remplacer le potentiel réel du solide par un autre dont l'utilisation permet une très bonne description du système, et en même temps, réduit considérablement le coût de calculs. C'est une approche dans laquelle l'Hamiltonien s'écrit comme :

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r})$$

2.4 Méthodes de calcul de la structure électronique

où V est une somme de contributions atomiques :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{i,\alpha} v_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{r}_\alpha)$$

où i somme sur les mailles du réseau en \mathbf{R}_i et α indexe les atomes situés en \mathbf{r}_α dans cette maille, $v_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{r}_\alpha)$ est le pseudopotentiel créé par l'atome de type α situé en $\mathbf{R}_i + \mathbf{r}_\alpha$. Ce pseudopotentiel est par exemple ajusté pour chaque type d'atome sur la structure électronique du matériau massif calculée avec des approches *ab initio* (ref. [39]). C'est une méthode qui offre une excellente description de la structure de bandes du matériau massif dans toute la zone de *Brillouin*. Les états propres du système sont développés dans une base d'ondes planes. Les éléments de matrice de V entre deux ondes planes s'expriment de la façon suivante (ref. [40]) :

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{\alpha} e^{i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}_\alpha} \int v_\alpha(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

où Ω est le volume de la maille. $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = \sum_{\alpha} S(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) v_\alpha(\mathbf{G}' - \mathbf{G})$ avec $S(\mathbf{G}) = \sum_{\beta} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_\beta}$ et $v_\alpha(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int v_\alpha(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$. S et v_α sont respectivement les facteurs de structure et de forme de l'espèce atomique α . En pratique, les facteurs de forme sont des paramètres ajustables de manière à obtenir des structures de bandes satisfaisantes. Cette méthode a été utilisée pour calculer la structure électronique de nanostructures comme des boîtes quantiques ou des nanocristaux [41, 42].

2.4.3 Liaisons fortes

2.4.3.1 Principe

Depuis le papier de *Slater et Koster* [43], la méthode des liaisons fortes s'est imposée comme un outil puissant pour le calcul des états électroniques des solides. C'est une méthode basée sur la description de la fonction d'onde comme combinaison linéaire d'orbitales atomiques dont les éléments de la matrice de l'Hamiltonien sont des paramètres ajustables. La méthode des liaisons fortes est une méthode très efficace pour les problèmes où les fonctions d'onde sont localisées, elle est largement utilisée pour le calcul des états d'impuretés [44] (son utilisation est numériquement avantageux dans ce cas car un petit nombre d'orbitales atomiques est suffisant). Différentes variantes de la méthode ont été proposées, basées sur différents types de paramétrisations. La possibilité d'étendre la méthode au-delà des calculs de la structure de bandes a également été proposée [44, 45].

CHAPITRE 2. APPROCHES THÉORIQUES POUR L'ÉTUDE DES NANOFILS SEMICONDUCTEURS

2.4.3.2 Modèle de liaisons fortes

La méthode des liaisons fortes est une méthode empirique dont on ne connaît en général explicitement ni les fonctions de la base ni l'Hamiltonien dans l'espace réel contrairement aux approches *ab initio* qui sont basées sur la construction explicite des orbitales atomiques localisées et des éléments de matrice de l'Hamiltonien. Le point de départ de tout modèle de liaisons fortes est la définition d'un ensemble (une base) d'orbitales atomiques convenables qui sont localisées sur les positions atomiques. Un modèle de liaison forte est généralement déterminé par deux données : Les orbitales atomiques constituant la base, et la portée des interactions entre atomes voisins.

Nous utiliserons la définition du cristal donnée au paragraphe 2.2.1, et nous repèrerons les positions atomiques par \mathbf{R}_i ($i = 1, \dots, N$, N nombre d'atomes dans le système). Nous notons par $|\phi_{i\alpha}\rangle$ les orbitales atomiques de la base où i et α ($\alpha = 1, \dots, m$, m nombre d'orbitales par atome) labélisent respectivement les positions atomiques et les nombres quantiques qui caractérisent chaque orbitale atomique, $|\phi_{i\alpha}\rangle$ est une orbitale atomique centrée sur l'atome situé en \mathbf{R}_i . Les états propres $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle$ recherchés s'écrivent alors sous la forme :

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_{i,\alpha} c_{i\alpha}^{\mathbf{k}} |\phi_{i\alpha}\rangle \quad (2.13)$$

où les $c_{i\alpha}^{\mathbf{k}}$ sont des coefficients complexes. L'équation aux valeurs propres est :

$$H|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \varepsilon|\psi_{\mathbf{k}}\rangle \quad (2.14)$$

Elle s'exprime en notation matricielle comme :

$$H\Psi_{\mathbf{k}} = \varepsilon S\Psi_{\mathbf{k}} \quad (2.15)$$

où $\Psi_{\mathbf{k}}$ est le vecteur des n ($n = Nm$) coefficients $c_{i\alpha}^{\mathbf{k}}$. H est la matrice $n \times n$ de l'Hamiltonien avec les coefficients suivants :

$$\begin{aligned} H_{i\alpha,i\alpha} &= \langle \phi_{i\alpha} | H | \phi_{i\alpha} \rangle \\ H_{i\alpha,j\beta} &= \langle \phi_{i\alpha} | H | \phi_{j\beta} \rangle \end{aligned} \quad (2.16)$$

et S est la matrice de recouvrement de dimension $n \times n$ de coefficients :

$$S_{i\alpha,j\beta} = \langle \phi_{i\alpha} | \phi_{j\beta} \rangle \quad (2.17)$$

Les paramètres $H_{i\alpha,i\alpha}$ et $H_{i\alpha,j\beta}$ sont respectivement l'énergie associée à l'orbitale $|\phi_{i\alpha}\rangle$ et l'intégrale de saut (termes d'interactions entre atomes voisins). La méthode des liaisons fortes consiste à supposer une base orthogonale,

$S = I$.

Dans les semiconducteurs, la base minimale est généralement constituée d'une orbitale s et de trois orbitales p (modèle " sp^3 "). L'introduction de cinq orbitales d (modèle " sp^3d^5 ") et éventuellement d'une orbitale s supplémentaire (modèle " $sp^3d^5s^*$ ") permet d'améliorer la qualité des structures de bandes de ces matériaux. Les orbitales de la base en liaisons fortes sont différentes des orbitales atomiques de l'atome isolé, mais, leurs symétries sont conservées. Du fait de la localisation des orbitales atomiques, les termes de saut diminuent rapidement avec la distance entre les atomes situés en \mathbf{R}_i et \mathbf{R}_j . La portée du modèle, est alors limitée aux premiers, seconds, ou troisièmes voisins.

Ces approximations plus des considérations de symétrie (par exemple de translation dans un cristal) permettent de réduire le nombre de paramètres dans l'Hamiltonien. L'étape suivante consiste à l'ajustement de ces paramètres que sont les éléments de matrice de l'Hamiltonien dans le matériau massif de façon à reproduire des données expérimentales ou des résultats fournis par les calculs *ab initio* des énergies et/ou des masses effectives en particulier aux points de symétrie de la première zone de *Brillouin*. Puis, ces paramètres sont transférés aux nanostructures avec les conditions aux limites adaptées. C'est une méthode particulièrement adaptée à l'étude de nanostructures car $H \approx H_{bulk}$ en volume, et il suffit de créer les surfaces. En pratique, la passivation par l'hydrogène est le plus simple.

Dans le chapitre 3, nous utiliserons deux modèles de liaisons fortes pour calculer les structures électroniques d'impuretés hydrogénéoïdes dans les nanofils semiconducteurs : le modèle $sp^3d^5s^*$ premiers voisins deux centres avec les paramètres de *Boykin et al.* (ref. [46]) et le modèle sp^3 deuxièmes voisins trois centres avec les paramètres de *Niquet et al.* ([47]). Dans ce chapitre-ci, nous présenterons les résultats obtenus pour les structures de bandes de nanofils semiconducteurs calculées en utilisant ces modèles de liaisons fortes.

2.5 Nanofils semiconducteurs

Dans cette dernière partie, nous allons présenter quelques propriétés de nanofils semiconducteurs. Dans une première section, nous allons largement parler des propriétés électroniques de nanofils de silicium en confrontant des études utilisant une méthode *ab initio* (LDA) et l'approximation des liaisons fortes. Des propriétés de transport de nanofils seront analysées dans la section suivante.

CHAPITRE 2. APPROCHES THÉORIQUES POUR L'ÉTUDE DES NANOFILS SEMICONDUCTEURS

2.5.1 Structure électronique des nanofils semiconducteurs

La connaissance de la structure de bandes des nanofils est essentielle pour comprendre les propriétés de ces nanofils, notamment les propriétés optiques et de transport. Nous allons présenter ces structures de bandes dans ce qui suit.

2.5.1.1 Nanofils IV-IV : nanofil de silicium

Rappelons que le silicium massif est un semiconducteur ayant une bande interdite (gap) "indirecte" de l'ordre de 1.17 eV avec des minima de bande de conduction situés aux environs de $0,85$ le long des axes ΓX ($\langle 001 \rangle$ et équivalents) et un maximum de bande de valence en Γ . Ces bandes de valence et de conduction sont connues et assez bien décrites dans la toute la zone de *Brillouin* (fig. 2.2). La masse effective longitudinale de l'électron ($m_l^* \sim 0.9163 m_0$) est beaucoup plus grande que la masse effective transverse ($m_t^* \sim 0.1905 m_0$).

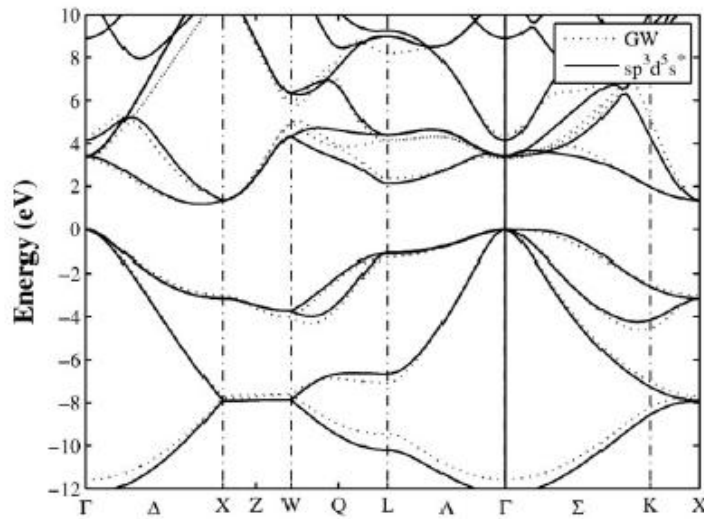


FIGURE 2.2 – Structure de bandes de conduction et de valence du silicium massif dans la zone de *Brillouin* obtenues en liaisons fortes $sp^3d^5s^*$ ou par une méthode *ab initio* GW ([48]).

Les nanofils composés d'éléments ayant des structures de type diamant ou zinc-blende comme le silicium croissent généralement suivant les directions cristallographiques $\langle 001 \rangle$ (Δ), $\langle 110 \rangle$ (Σ) ou $\langle 111 \rangle$ (Λ) (voir fig. 2.3) selon leur taille et leurs conditions de croissance (cf. chapitre 1).

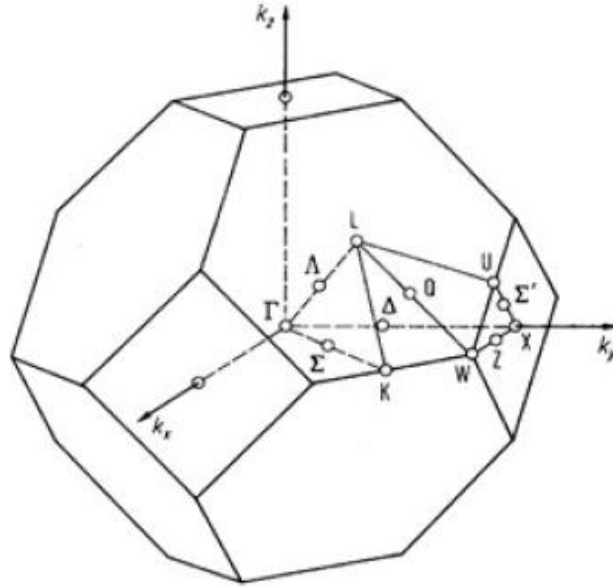


FIGURE 2.3 – Maille élémentaire dans l'espace réciproque du réseau zinc-blende avec les directions et points de hautes symétries.

a Effet de confinement quantique *X. Zhao et al.* (ref. [49]) ont mené une étude sur les propriétés électroniques des nanofils de silicium en utilisant la DFT dans l'approche de l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation GW qui est une méthode perturbative permettant d'améliorer les résultats en tenant compte d'effets des interactions électron-électron (correction self-énergie) au delà de la LDA. Il est bien connu que l'énergie fournie par les équations de *Kohn-Sham* n'est pas celle de la quasi-particule et que l'énergie de bande interdite fournie par la LDA est toujours plus petite que celle observée. Mais elle peut être corrigée par l'utilisation de l'approximation GW ([50]). Par exemple, l'énergie de la bande interdite du silicium massif fournie par la LDA est 0.58 eV , la correction apportée par l'approximation GW est de 0.5 eV , cela permet donc d'avoir une valeur assez proche de la valeur réelle.

X. Zhao et al. ont calculé l'énergie de la bande interdite de nanofils orientés $\langle 110 \rangle$ de petit diamètre. Les valeurs trouvées se comportent comme $E_{g,bulk} + Const \times (1/d)^\alpha$, où $E_{g,bulk}$ (≈ 1.08 dans leur calcul GW) est l'énergie de la bande interdite du silicium massif et $\alpha \sim 1.7$ (fig. 2.4). On peut remarquer leur dépendance en fonction de l'orientation du nanofil pour ces petits diamètres. La bande interdite augmente substantiellement lorsque le diamètre du nanofil décroît. Dans ces structures unidimensionnelles, les porteurs de charge sont confinés dans le plan orthogonal à l'axe du nanofil augmentant

CHAPITRE 2. APPROCHES THÉORIQUES POUR L'ÉTUDE DES NANOFILS SEMICONDUCTEURS

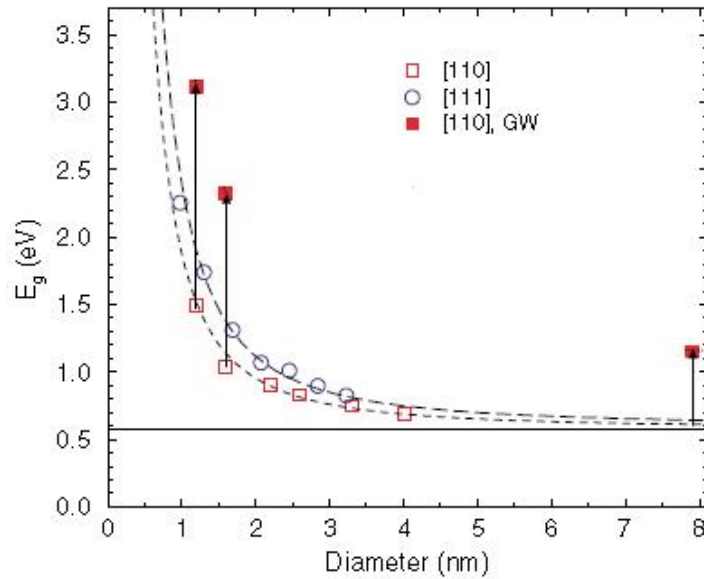


FIGURE 2.4 – Calcul en LDA de l'énergie de la bande interdite en fonction du diamètre pour des nanofils orientés $\langle 110 \rangle$ (\square) et $\langle 111 \rangle$ (\circ). (\blacksquare) correction GW de la bande interdite pour les deux plus petits nanofils orientés $\langle 110 \rangle$ et pour le silicium massif (représenté par le point en $D = 8 \text{ nm}$). La ligne horizontale représente l'énergie de la bande interdite du silicium massif calculée en LDA (ref. [49]).

ainsi leur énergie cinétique quantique (confinement) au fur et à mesure que le diamètre du nanofil diminue. Ce comportement en $1/R^{1.7}$ de l'énergie de confinement est alors valable pour les petits nanofils.

Les énergies de bande interdite calculées en LDA pour des nanofils orientés $\langle 110 \rangle$ de 1.20 et 1.60 nm de diamètre sont respectivement de 1.50 et 1.03 eV auxquelles il faut ajouter les corrections dues à l'approximation GW qui sont respectivement de 1.62 et 1.29 eV (fig. 2.4). On peut remarquer que cette correction de la self-énergie dépend fortement de la taille du nanofil et croît lorsque le diamètre du nanofil décroît. Ce point sera discuté, dans le chapitre suivant, à la section 3.5.2.2, où nous traiterons en détail cet effet de self-énergie sur la structure de bandes des nanofils dans l'approximation des liaisons fortes. On verra que son effet décroît plus lentement en fonction du rayon du nanofil ($\propto \beta/R$) que celui du confinement quantique.

Des calculs menés par *Niquet et al.* ([52]), utilisant les modèles de liaisons fortes déjà évoqués confirment l'effet de confinement quantique observé sur la structure de bandes³ de nanofils de silicium. En effet, ils l'ont exprimé sous une expression semi-analytique valable pour tous les rayons de nanofil :

3. ces calculs n'incluent pas les corrections de self-énergie. Celles-ci seront discutées au chapitre suivant.

$$\epsilon(R) - \epsilon(\infty) = \frac{K}{R^2 + aR + b} \quad (2.18)$$

où K , a , et b sont des paramètres dépendant des bandes (conduction, valence) du matériau et de l'orientation du nanofil. Cette expression désigne la différence entre les énergies de bord de bande (conduction ou valence) du matériau massif ($\epsilon(\infty)$) et du nanofil de rayon R ($\epsilon(R)$). La fig. 2.5 montre le très bon accord entre les résultats obtenus par les deux méthodes de calcul (DFT et liaisons fortes) pour l'énergie de confinement ($\epsilon_g(R) - \epsilon_g(\infty)$). Les calculs DFT sur cette figure ont été réalisés par l'équipe de *X. Blase*. De plus, le comportement de l'énergie de confinement en α/R^2 pour des nanofils de grand rayon est ce qui est attendu dans l'approximation de la masse effective (ref. [51]).

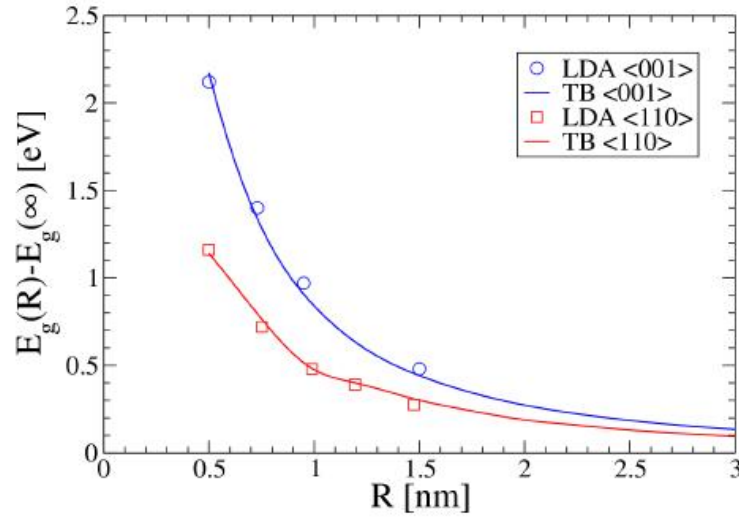


FIGURE 2.5 – Énergie de confinement en fonction du rayon du nanofil calculée avec des méthodes *ab initio* (LDA) et de liaison forte [52].

b Direction de croissance $\langle 111 \rangle$: Dans les nanofils orientés $\langle 111 \rangle$, *Zhao et al.* ont montré une transition de bande interdite "indirecte" pour les nanofils de grande taille ($R > 2 \text{ nm}$) vers une bande interdite "directe" due au repliement de bande pour les nanofils de petite taille. Cependant, la différence entre la bande interdite "indirecte" et "directe" est très petite (moins de 0.05 eV). Les calculs faits en liaisons fortes montrent également une bande interdite "indirecte" pour les nanofils de silicium orientés $\langle 111 \rangle$ tant que leur diamètre n'est pas trop petit ($R > 1 \text{ nm}$), ce qui corrobore les résultats obtenus en LDA. Dans ces nanofils, le maximum de bandes de valence se trouve

CHAPITRE 2. APPROCHES THÉORIQUES POUR L'ÉTUDE DES NANOFILS SEMICONDUCTEURS

au point Γ de la zone de *Brillouin* tandis que les minima (quasi six fois dégénérés) de bandes de conduction sont vers $k \approx \pm 0.4\pi/(a\sqrt{3})$ sauf pour les petits nanofils où ils sont vers $k \sim 0$ ($R < 1 \text{ nm}$) ([52]). La fig. 2.6 montre la structure de bandes d'un nanofil de silicium orienté $\langle 111 \rangle$ de 3 nm de rayon.

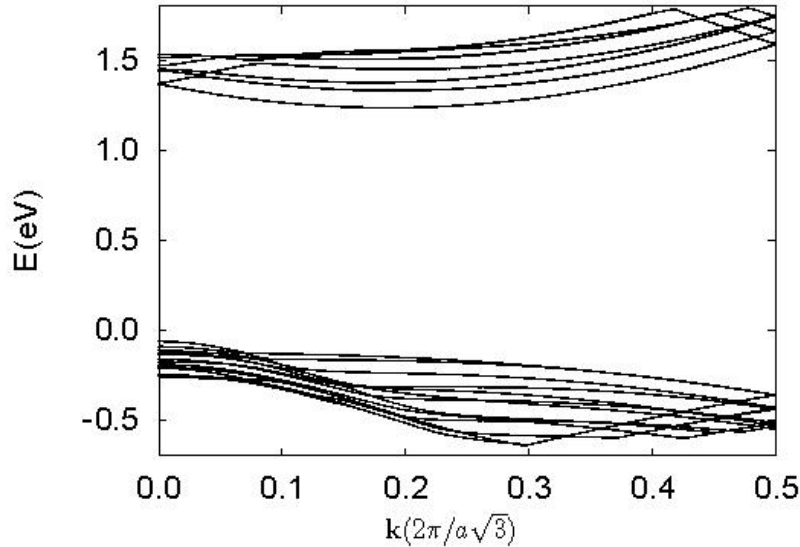


FIGURE 2.6 – Structure de bandes calculée avec le modèle $sp^3d^5s^*$ d'un nanofil de silicium orienté $\langle 111 \rangle$ de 3 nm de rayon.

La masse effective de l'électron (au minimum de bande de conduction) dans le nanofil orienté $\langle 111 \rangle$ est de $\sim 0.4 m_0$ augmentant légèrement lorsque $R \lesssim 2 \text{ nm}$ (tab. A.1). La masse effective du trou (au maximum de bandes de valence) est proche de celle du trou léger du silicium massif ($\sim 0.15 m_0$) (ref. [52]). Les tableaux A.1 et A.2 dans l'annexe A résument quelques données calculées en liaisons fortes avec les paramètres de *Boykin* et de *Niquet* sur les nanofils de silicium orientés $\langle 111 \rangle$.

c Direction de croissance $\langle 110 \rangle$: Dans les nanofils de silicium orientés $\langle 110 \rangle$, la bande interdite est "directe". Cela a été révélé à la fois par les calculs en LDA ([49]) et en liaisons fortes. En effet, les minima de bandes de conduction se situent en $k \sim 0$ (deux fois dégénérés) et, en $k \sim \pm 0.8\pi/(a\sqrt{2})$ sont projetés les quatre autres minima de bandes de conduction du silicium massif. La différence d'énergie entre ces vallées en $k = 0$ et en $k \sim \pm 0.8\pi/(a\sqrt{2})$ est donnée sur la figure 2.7. Le maximum de bandes de valence est toujours en Γ . La fig. 2.8 montre la structure de bandes d'un nanofil de silicium orienté $\langle 110 \rangle$ de 3 nm de rayon.

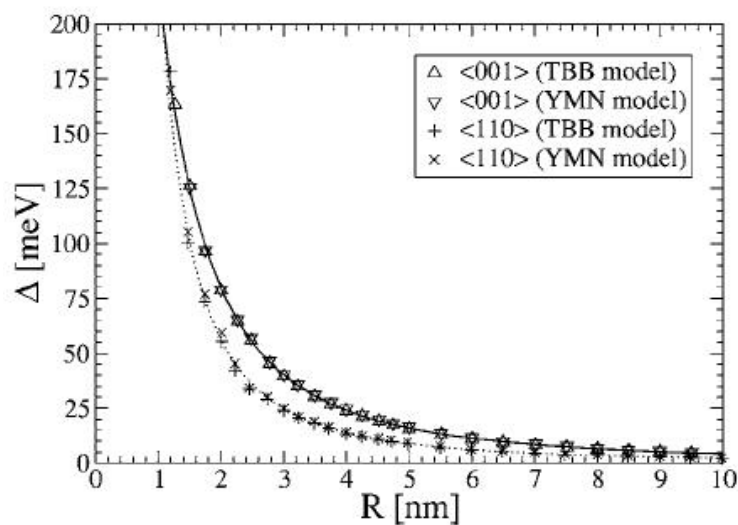


FIGURE 2.7 – Différence d'énergie calculée en liaison forte (paramètres de *Boykin* (TBB) et paramètres de *Niquet* (YMN)) entre les minima de bandes de conduction en $k = 0$ et les minima de bandes de conduction en $k \sim \pm 0.8\pi/(a\sqrt{2})$ (nanofil de silicium orienté $\langle 110 \rangle$) ou en $k \sim \pm 0.4\pi/(a\sqrt{2})$ (nanofil de silicium orienté $\langle 001 \rangle$) (ref [52]).

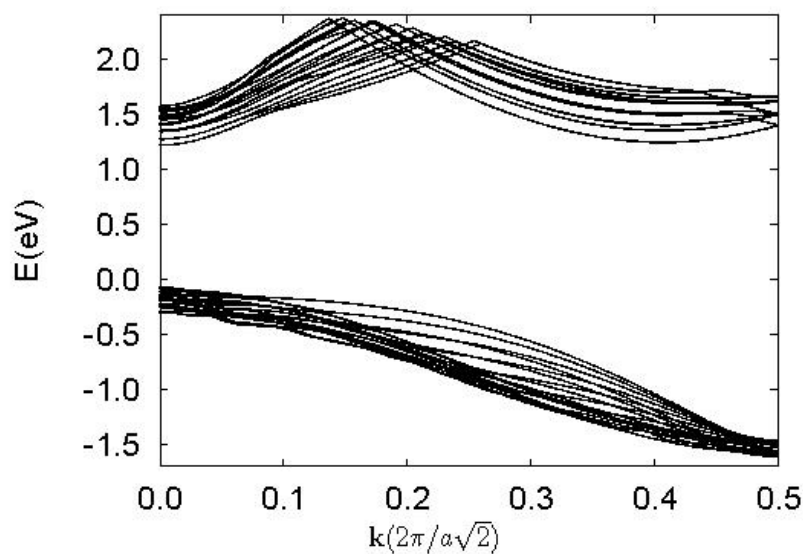


FIGURE 2.8 – Structure de bandes calculée avec le modèle $sp^3d^5s^*$ d'un nanofil de silicium orienté $\langle 110 \rangle$ de 3 nm de rayon.

Les électrons au minimum de bandes en $k \sim 0$ ont une masse longitudinale plus légère ($m^* \simeq m_t^*$) que celle des électrons au minimum en $k = \pm 0.8\pi/(a\sqrt{2})$ ($m^* \simeq 0.55 m_0$). Les trous dans ces nanofils sont plutôt légers ($m^* \sim 0.2 m_0$) (ref. [52]). Les tableaux A.3 et A.4 dans l'annexe A résument les données

CHAPITRE 2. APPROCHES THÉORIQUES POUR L'ÉTUDE DES NANOFILS SEMICONDUCTEURS

calculées en liaisons fortes avec les paramètres de *Boykin* et *Niquet* respectivement sur les nanofils de silicium orientés $\langle 110 \rangle$.

d Direction de croissance $\langle 001 \rangle$: Dans les nanofils de silicium orientés $\langle 001 \rangle$, quatre des six minima de bandes de conduction du silicium massif (ceux suivant $\langle 100 \rangle$ et $\langle 010 \rangle$) sont projetés en $k \sim 0$ tandis que les deux autres (ceux suivant $\langle 001 \rangle$) sont projetés en $k \sim \pm 0.4\pi/a$. L'énergie du minimum en $k \sim 0$ est inférieure à celle du minimum en $k \sim \pm 0.4\pi/a$ et leur différence est donnée sur la figure 2.7. De ce fait, les nanofils orientés $\langle 001 \rangle$ ont une bande interdite "directe" car le maximum de bande de valence se trouve en Γ . La fig. 2.9 montre la structure de bandes d'un nanofil de silicium orienté $\langle 001 \rangle$ de 3 nm de rayon.

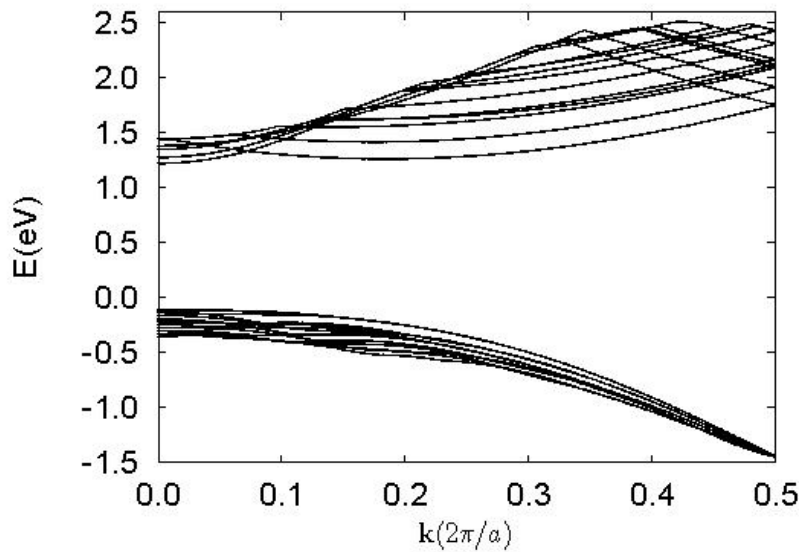


FIGURE 2.9 – Structure de bandes calculée avec le modèle $sp^3d^5s^*$ d'un nanofil de silicium orienté $\langle 001 \rangle$ de 3 nm de rayon.

Le long du nanofil, les électrons en $k \sim 0$ sont légers ($m^* \simeq m_i^*$) tandis que les électrons en $k \sim \pm 0.4\pi/a$ sont lourds ($m^* \simeq m_l^*$). Les trous dans ces nanofils sont assez lourds ($m^* \sim m_0$) augmentant jusqu'à $\sim 1.5 m_0$ pour $R = 2 \text{ nm}$ (ref. [52]). Les tableaux A.5 et A.6 dans l'annexe A résument les données calculées en liaisons fortes avec les paramètres de *Boykin* et *Niquet* respectivement sur les nanofils de silicium orientés $\langle 001 \rangle$.

2.5.1.2 Nanofils III-V

Y. M. Niquet et al. ([52]) ont étudié plusieurs matériaux semiconducteurs III–V dans leur papier. Tous les nanofils orientés $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ ainsi étudiés (*InAs*, *GaAs*, *InP*, *GaP*) ont leur minimum de bande de conduction au point Γ de la zone de *Brillouin*. L'énergie de bande interdite augmente rapidement lorsque le diamètre du nanofil décroît. Pour des nanofils de grand rayon, les masses effectives des électrons le long de l'axe du nanofil sont assez proches de celle dans le matériau massif correspondant. Aussi, elles croissent rapidement dans les nanofils de petit rayon à cause du confinement quantique car la structure de bande de conduction des matériaux massifs présente de fortes non-parabolicités aux grandes énergies. De même, le maximum de bande de valence des matériaux étudiés est en Γ .

2.5.2 Transport dans les nanofils semiconducteurs

Le grand rapport surface sur volume dans les nanofils implique que les effets de surface auront de grandes influences sur leurs propriétés de transport. Expérimentalement, *Cui et al.* [21] ont montré que la mobilité des charges augmente après la passivation des défauts de surface (cf. paragraphe 1.3.1.a). Des calculs *ab initio* sur des nanofils de silicium de petites tailles non passivés orientés $\langle 001 \rangle$ ont montré que ces nanofils pouvaient être métalliques ou semiconducteurs selon la reconstruction de leurs surfaces (ref. [53]). D'autres travaux menés par *Fernández-Serra et al.* [54] ont montré la ségrégation des dopants à la surface de nanofils de silicium passivés ou non. *Markussen et al.* ([55]) ont montré que les nanofils de silicium non passivés sont très sensibles aux défauts de surface tandis que les défauts de cœur ont par comparaison moins d'influence sur le transport. Ils montrent également que sur des nanofils passivés avec de l'hydrogène, la diffusion sur un site d'hydrogène vacant (liaison pendante de silicium) est fortement dépendante de l'énergie. Par exemple, pour un nanofil relativement long ($L > 200 \text{ nm}$), la résistance passe de celle d'un régime ohmique à celle d'un régime de localisation avec seulement une différence de 0.1 eV dans l'énergie de Fermi.

Pour l'étude de ces propriétés de transport, deux méthodes de calcul sont essentiellement utilisées : la méthode de *Kubo* dans l'espace réel, et la méthode des fonctions de *Green*. La première méthode consiste à étudier la propagation d'un paquet d'onde. La quantité centrale est le coefficient de diffusion dépendant de l'énergie et du temps.

$$D(E, t) = \frac{1}{t} \frac{\text{Tr} \{ [\mathbf{Z}(t) - \mathbf{Z}(0)]^2 \delta(E - \mathbf{H}) \}}{\text{Tr} \{ \delta(E - \mathbf{H}) \}} \quad (2.19)$$

CHAPITRE 2. APPROCHES THÉORIQUES POUR L'ÉTUDE DES NANOFILS SEMICONDUCTEURS

où $\mathbf{Z}(t)$ est l'opérateur position le long du nanofil, \mathbf{H} est la matrice de l'Hamiltonien, $Tr\{\delta(E - \mathbf{H})\}$ est la densité d'états électroniques totale. Le libre parcours moyen pour une énergie $E = E_f$ est donné par :

$$l_e(E_f) = \frac{\max\{D(E_f, t), t > 0\}}{v(E_f)} \quad (2.20)$$

où $v(E)$ est la vitesse de groupe dépendante de l'énergie. Pour un nanofil parfait, le transport des charges est balistique et le coefficient de diffusion croît linéairement avec le temps ($D(E, t) = v^2(E)t$). Cette méthode fournit donc les paramètres permettant de caractériser les propriétés de transport intrinsèques de nanofil parfait ou non, long ou non, tels que le libre parcours moyen, la mobilité. La seconde méthode (méthode de *Green*) fournit la transmission (conductance) à travers un nanofil (N) reliant deux électrodes source (S) et drain (D). Le nanofil et les deux électrodes sont respectivement décrits par les Hamiltoniens \mathbf{H}_N , \mathbf{H}_S et \mathbf{H}_D . La conductance du nanofil dépendante de l'énergie et de la longueur du nanofil est calculée avec :

$$g(E, L) = \frac{2e}{h} Tr[\mathbf{G}^\dagger(E)\Gamma_D(E)\mathbf{G}(E)\Gamma_S(E)] \quad (2.21)$$

$\mathbf{G}(E) = [E - \mathbf{H}_N - \Sigma_S(E) - \Sigma_D(E)]^{-1}$ est la fonction de *Green*, $\Sigma_{S,D}(E)$ les self-énergies des deux électrodes et $\Gamma_{S,D}(E) = -2\text{Im}[\Sigma_{S,D}(E)]$ décrivent le couplage entre le nanofil et les électrodes. Dans le régime de localisation, la résistance croît exponentiellement et la longueur de localisation (ξ) est calculée avec :

$$\xi = - \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{2L}{\langle \ln g \rangle} \quad (2.22)$$

Pour $L \ll \xi$, la résistance croît linéairement comme $R(L) = R_0 + R_0L/l_e$.

– Effet de dopant

La description théorique de la conductance des systèmes quasiunidimensionnels désordonnés est assez bien comprise aussi bien dans le régime diffusif que dans le régime de localisation [56, 57]. Le régime diffusif est caractérisé par $l_e < L < \xi$ tandis que dans le régime de localisation, $L > \xi$. La diffusion sur des défauts ou des impuretés augmente de façon importante lorsque la taille du nanofil diminue. Lorsque la longueur du nanofil et le libre parcours moyen sont comparables et sont plus courts que la longueur de cohérence, la conductance peut varier significativement pour différentes positions d'atome de dopant individuel. Les variations d'un échantillon à un autre seront donc une

question à prendre en compte. *Markussen et al.* (ref. [58]) ont étudié les effets d'impureté de phosphore des nanofils de silicium orientés $\langle 001 \rangle$ et passivés avec des atomes d'hydrogène. Dans leurs calculs, ils imposent une séparation moyenne entre dopants de $d \sim 10 \text{ nm}$ nécessaire pour avoir des dopants sans interaction.

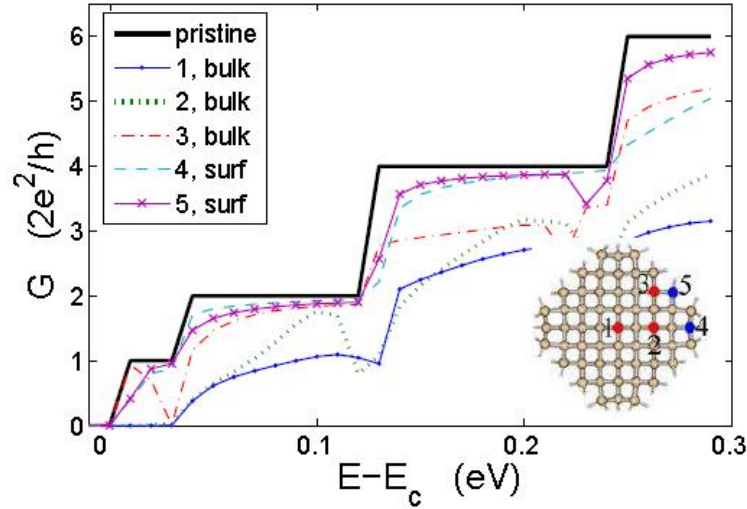


FIGURE 2.10 – Conductance en fonction de l'énergie. Chaque courbe correspond à une position spécifique de l'atome d'impureté dans le nanofil comme indiquée sur la section de nanofil sur la figure (ref. [58]).

La fig. 2.10, montre la conductance en fonction de l'énergie à travers un nanofil contenant un atome d'impureté de phosphore placé successivement à cinq positions différentes dans le nanofil (positions 1 à 5 montrées sur la section de nanofil, fig. 2.10). La conductance d'un nanofil parfait est également représentée sur la même figure en trait plein noir. Les dopants placés dans le nanofil (positions 1 à 3) diffuse généralement les électrons plus que ceux placés en surface (positions 4 et 5). Une étude statistique sur des nanofils avec une distribution uniforme pour ces différentes positions d'impureté (positions 1 à 5 équiprobables) montre différents régimes de transport selon la longueur des nanofils. La distribution de conductance passe d'un régime quasi-balistique pour des nanofils longs de 10 nm au régime diffusif pour des nanofils de 50 et 100 nm , et finalement un début de régime de localisation pour des nanofils de 200 nm . La transmission à travers le nanofil dopé décroît comme $e^{-L/\xi}$ dans le régime de localisation (Eq. 2.22).

– Effet de rugosité de surface

CHAPITRE 2. APPROCHES THÉORIQUES POUR L'ÉTUDE DES NANOFILS SEMICONDUCTEURS

La rugosité de surface est un autre type de défaut inhérent aux nanofils synthétisés par croissance VLS, et son impact sur les propriétés de transport de ces nanofils est une question qui reste ouverte. *Aurélien Lherbier* a étudié dans le cadre de sa thèse (??) effectuée au CEA de Grenoble, les effets de ces défauts sur le transport dans un nanofil de silicium de 1 nm de rayon et orienté $\langle 110 \rangle$. Il utilise les méthodes de *Kubo* et de fonctions de *Green* évoquées plus haut pour calculer les propriétés de transport. Les fluctuations de rayon de nanofil sont caractérisées par la fonction d'auto-corrélation :

$$\langle \delta R(z, \theta) \delta R(z + \delta z, \theta + \delta \theta) \rangle \equiv \delta R_0^2 e^{-\sqrt{\delta z^2 + R_0^2 \delta \theta^2} / L_r} \quad (2.23)$$

où R_0 est le rayon moyen, L_r est la longueur de corrélation des fluctuations. Dans l'approche de la théorie semiclassique du transport, les effets des défauts sont mesurés par le taux de diffusion sur ces défauts entre niveaux du système idéal. Le temps de diffusion τ généralement calculé en utilisant la règle d'or de *Fermi* peut être décomposé en deux contributions, une contribution élastique (τ_e) et une autre inélastique (τ_i) en raison de la relation de *Matthiessen* suivante :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_e} + \frac{1}{\tau_i} \quad (2.24)$$

Dans l'approche de *Kubo-Greenwood* où il simule la propagation d'un paquet d'onde électronique, le temps de diffusion $\tau_e(E)$ et le libre parcours moyen $l_e(E) = v(E)\tau_e(E)$ ($v(E)$ la vitesse moyenne) sont extraits de la saturation de la diffusivité quantique définie dans l'équation 2.19. L'extension quadratique du paquet d'onde à l'énergie E est donnée par $\Delta Z^2(E, t) = D(E, t).t$. $D(E, t)$ se comporte comme $v^2(E)t$ aux temps courts, et atteint sa valeur maximale $D_{max}(E) \sim 2v^2(E)\tau_e(E)$ dans le régime diffusif avant de décroître éventuellement à cause des effets de localisation [59]. La mobilité (μ) des porteurs de charge est une autre quantité qui permet de caractériser les propriétés de transport dans les nanofils. En l'absence de diffusion inélastique, elle est reliée à la conductivité de *Kubo* $\sigma(E_f) = n(E_f)\mu(E_f)e$, où $n(E_f)$ est la densité de charge. Sur la fig. 2.11(a) sont tracés les libres parcours moyens des électrons et des trous en fonction de l'énergie pour deux valeurs de L_r ($L_r = 0.54$ nm, $L_r = 2.17$ nm). Pour $L_r = 0.54$ nm, les libres parcours moyens de l'électron et du trou atteignent leurs maximums avec respectivement $l_e \sim 70$ nm, $l_h \sim 110$ nm. La mobilité est tracée en fonction de l'énergie de Fermi sur la fig. 2.11(b) pour les mêmes valeurs de L_r que précédemment aux températures $T \rightarrow 0$ K et $T = 300$ K. La mobilité suit la même allure que l_e à basse température.

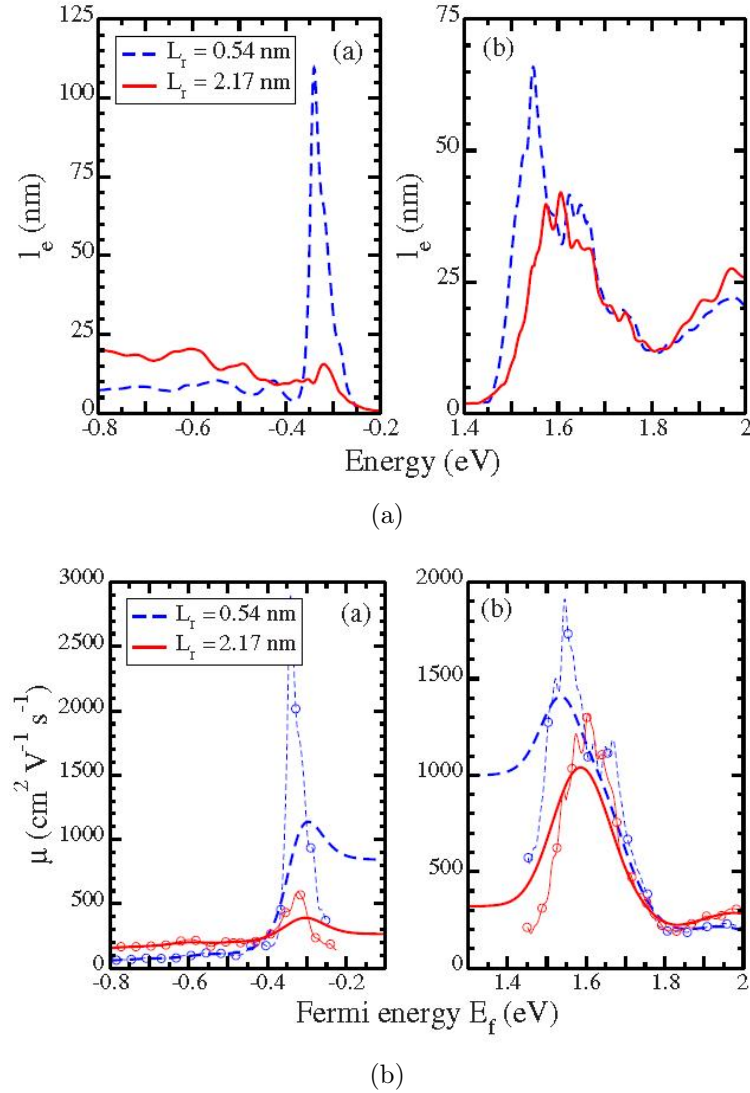


FIGURE 2.11 – (a) Libre parcours moyen des trous (à gauche) et des électrons (à droite) en fonction de l'énergie pour $L_r = 0.54 \text{ nm}$ et $L_r = 2.17 \text{ nm}$. (b) Mobilité des trous (à gauche) et des électrons (à droite) en fonction de l'énergie de Fermi pour $L_r = 0.54 \text{ nm}$ et $L_r = 2.17 \text{ nm}$. La mobilité est tracée pour $T \rightarrow 0$ (lignes claires) et $T = 300 \text{ K}$ (lignes foncées) (ref. [59]).

À basse température, l'effet de rugosité de surface domine la rétro-diffusion [60] tandis qu'à température ambiante, le couplage électron-phonon joue un rôle majeur. À basse température, En l'absence de défauts, le transport à travers les nanofils de silicium est balistique de telle sorte que la conductance de *Landauer-Büttiker* $G(E) = N_{\perp} G_0$ est quantifiée et indépendante de la longueur (L) du nanofil (fig. 2.10),

CHAPITRE 2. APPROCHES THÉORIQUES POUR L'ÉTUDE DES NANOFILS SEMICONDUCTEURS

N_{\perp} étant le nombre de canaux de conduction à l'énergie E et $G_0 = 2e^2/h$. La quantification de la conduction a été observée dans les nanofils de silicium [21]. Lorsque les nanofils sont courts et faiblement rugueux, le transport passe d'un régime balistique à un régime diffusif, la conductance devient $G \simeq N_{\perp}G_0l_e/L$ ($L \gtrsim l_e$). Dans les longs nanofils, les interférences quantiques donnent lieu à la localisation des charges ($\langle \ln(G/G_0) \rangle \propto -2L/\xi$, $L \gg \xi$).

2.6 Conclusion

Dans cette présentation, nous avons montré deux méthodes théoriques parmi les plus utilisées pour l'étude des nanofils semiconducteurs que sont la DFT et la méthode des liaisons fortes et qui constituent deux approches complémentaires.

Nous avons analysé la structure de bandes de nanofils semiconducteurs orientés suivant les directions $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, et $\langle 111 \rangle$, particulièrement celle de nanofils de silicium. L'utilisation de la DFT ne permet pas d'étudier de larges systèmes à cause des coûts informatiques demandés mais les deux méthodes fournissent des résultats qui sont en bon accord en général. Les propriétés électroniques sont fortement influencées par le confinement quantique particulièrement dans les nanofils de petite taille. Les nanofils de silicium orientés $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ montrent une bande interdite directe tandis qu'elle est indirecte pour les nanofils orientés $\langle 111 \rangle$ (pour $R > 1 \text{ nm}$).

Nous avons également résumé des travaux théoriques publiés dans la littérature concernant les propriétés de transport des nanofils semiconducteurs. Nous avons vu que le transport de charge est balistique dans un nanofil parfait à basse température. En présence de défauts ou d'impuretés, trois différents régimes de transport ont été identifiés : le transport quasi-balistique, le régime diffusif et le régime de localisation. Les quantités (mobilité, libre parcours moyen, longueur de localisation) permettant de caractériser les propriétés de transport dépendent fortement de l'énergie de la particule.

Chapitre 3

Impuretés hydrogénoïdes dans les nanofils : Application au silicium

3.1 Introduction

Les deux précédents chapitres ont servi à analyser quelques propriétés de nanofils semiconducteurs à la fois du point de vue théorique et du point de vue expérimental. Ces analyses ont ainsi révélé des propriétés intéressantes de ces nanostructures unidimensionnelles telles que les nanofils de silicium. La faisabilité de nanofils de silicium de type n et p est essentielle pour la réalisation de nombreux composants en électronique. La question du dopage est donc une question importante qui se pose pour leurs applications futures dans divers domaines de la science. On s'attend à ce que l'influence des dopants sur les propriétés électroniques et de transport augmente au fur et à mesure que les dimensions des nanofils diminueront. Comme pour les matériaux semiconducteurs massifs, nous devons répondre à un certain nombre de questions qui seront nécessaires pour la compréhension de la physique de ces systèmes, et pour leurs exploitations ultérieures : Le porteur de charge (*électron, trou*) sera-t-il faiblement lié à son noyau d'impureté comme dans le semiconducteur massif ? Faut-il un fort dopage pour avoir de bonnes propriétés électriques ? Quel sera l'effet de la position de l'impureté sur son énergie d'ionisation ? Autant de questions comme celles-là. Les nanofils étant des systèmes quasi-unidimensionnels, on s'attend à ce que ces questions ne donnent pas les mêmes réponses dans les nanofils que dans les semiconducteurs massifs. Nous essaierons de répondre à ces questions dans ce chapitre en étudiant les états d'impuretés hydrogénoïdes dans le cas particulier des nanofils de silicium, les résultats et les conclusions pourront être facilement généralisés à d'autres nanofils semiconducteurs.

3.2 Problème de la migration des dopants vers la surface

Les impuretés peuvent se trouver à la surface ou dans les nanofils soulignant la nécessité d'étudier leurs localisations et les propriétés électroniques relatives. *Fernández-Serra et al.* ont étudié le problème de la migration des atomes de *Bore* et de *Phosphore* vers la surface dans les nanofils non passivés et dans les nanofils passivés avec de l'hydrogène ([54]). Ils montrent que dans les nanofils non passivés, les impuretés migrent toujours vers la surface avec des énergies de ségrégation dépendantes du type d'impureté et des propriétés de la surface. Cela affecte considérablement la conductance des états de surface. Dans les nanofils passivés, ils trouvent que les impuretés sont piégées et rendues électriquement neutres par les états de surface réduisant significativement la concentration des porteurs de charge à température ambiante. Alors, jusqu'à une concentration critique dépendant de la taille du nanofil, la conductivité dans le nanofil croît très lentement avec la concentration des dopants. Au-delà de cette valeur critique, les impuretés s'ionisent et la concentration des porteurs de charge suit le même comportement que dans le matériau massif. Pour la même conductivité, une plus grande concentration de dopants est donc nécessaire dans les nanofils comparée au matériau massif.

3.3 Impuretés hydrogénéoïdes dans le semiconducteur massif : Rappels

Les atomes de semiconducteurs de type IV (Si, Ge) possèdent quatre électrons de valence par atome qui saturent les quatre liaisons covalentes identiques et directionnelles (par hybridation) avec leurs quatre voisins disposés dans un réseau type diamant avec deux atomes par cellule. Dans un composé III-V (GaAs, InAs, GaSb,...) ou II-VI (Cd, ZnSe,...), on a respectivement trois et cinq ou deux et six électrons de valence par atome. Cela fait en moyenne quatre électrons de valence par atome dans chaque cas. Avec ces quatre électrons en moyenne par atome, ils se comportent comme les semiconducteurs de groupe IV en formant quatre liaisons covalentes directionnelles mais légèrement polaires (deux atomes différents par cellule). Par exemple, les atomes des semiconducteurs de type III-V qui ont respectivement trois et cinq électrons de valence vont former quatre liaisons identiques légèrement ioniques parce qu'ils ont ensemble huit électrons à se partager.

3.3 Impuretés hydrogénéoïdes dans le semiconducteur massif : Rappels

3.3.1 Écrantage dans le semiconducteur massif

L'écrantage diélectrique est ce phénomène bien connu en électrostatique qui consiste en l'atténuation du champ électrique à l'intérieur d'un matériau en raison du déplacement des porteurs de charge électrique au sein de ce matériau. Lorsqu'une particule de charge $+e$ est introduite dans un semiconducteur de constante diélectrique ϵ_{in} , elle crée un champ dans ce semiconducteur. En réponse à ce champ le système se polarise, les charges (les électrons de valence dans le cas du silicium) se réorganisent de façon à atténuer l'effet du champ. De façon effective, il revient au même de dire que ce champ est créé par une particule de charge $+e/\epsilon_{in}$. Toujours de façon effective, la charge "manquante" $+e(1 - 1/\epsilon_{in})$ est repoussée à la surface du semiconducteur de volume V ($V \propto L^3$, $L \rightarrow \infty$) et n'a aucune influence sur les propriétés du matériau en volume (fig. 3.1).

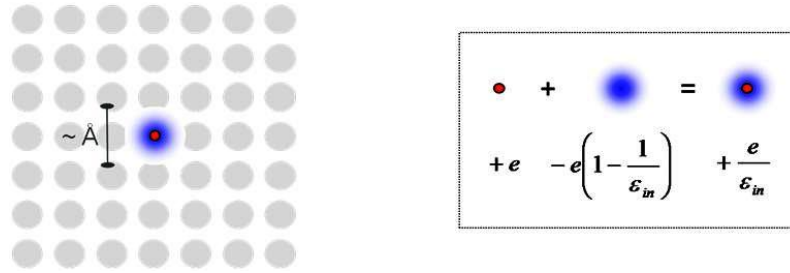


FIGURE 3.1 – Écrantage dans un semiconducteur de constante diélectrique ϵ_{in} .

Ce phénomène s'illustre dans un semiconducteur en présence d'impuretés (*donneurs, accepteurs*). Dans ce cas, le potentiel créé par le noyau de l'impureté est écranté, l'interaction entre le noyau et la quasi-particule (*électron, trou*) est traité à l'instar de l'atome d'hydrogène. Une description fonction enveloppe (ou théorie de la masse effective) permet d'avoir des résultats satisfaisants qualitativement. Dans le cas du *donneur*, on résout l'équation de *Schrödinger* effective :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_n^*} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = (\epsilon - \epsilon_{n0}) \varphi(\vec{r}) \quad (3.1)$$

où $V(\vec{r}) = -e^2/\epsilon_{in}r$. n , ϵ_{n0} et m_n^* désignent respectivement l'indice de la bande, l'énergie et la masse effective de la quasi-particule à l'extremum de cette bande.

CHAPITRE 3. IMPURETÉS HYDROGÉNOÏDES DANS LES NANOFILS : APPLICATION AU SILICIUM

3.3.2 Donneur

L'atome *donneur* a un électron de valence en trop par rapport à l'atome du semiconducteur. Il s'adapte et forme quatre orbitales hybrides directionnelles équivalentes en engageant le nombre d'électrons nécessaires pour saturer les liaisons avec ses quatre plus proches voisins, l'électron supplémentaire sera partagé par tous les atomes du réseau. Mais le *donneur* a une charge positive en plus dans son noyau qui attire l'électron excédentaire. Le potentiel d'interaction ($V(\vec{r}) = -e^2/\epsilon_{in}r$) entre le noyau et l'électron est la source d'états d'impureté peu profonds (solutions de l'équation 3.1) au dessous de la bande de conduction dans la bande interdite du semiconducteur. L'énergie de liaison $E_l \approx 13.6m^*/\epsilon_{in}^2 eV$ et le rayon de l'orbitale $a_B^* \approx 0.53\epsilon_r/m^* \text{ \AA}$ sont indépendants de l'atome d'impureté dans ce modèle.

Les travaux de *Kohn et Luttinger* [61, 62, 63] dans l'approximation de la masse effective ont permis de mieux appréhender les états des *donneurs* dans le silicium massif. Le silicium a six minima équivalents de bande de conduction situés en $k_0 = 0.85 \Gamma X$ (directions [100] du cube et équivalentes). *Kohn et Luttinger* ont écrit la fonction d'onde de l'impureté comme une combinaison linéaire des fonctions d'ondes dérivées de ces minima (solutions de 3.1) pour expliquer les premiers états de *donneur* dans le silicium. Ils prédisent ainsi des états de type s^1 formant un multiplet de six états dégénérés qui du fait de la symétrie tétraédrale du site de l'impureté sont groupés en un singulet (A_1), un doublet (E) et un triplet (T_2) [61], [62]. Des expériences menées par *Aggarwal et al.* ont montré que cette dégénérescence est levée avec $\epsilon_{1s}(A_1) < \epsilon_{1s}(T_2) \lesssim \epsilon_{1s}(E)$ (fig. 3.2), cette levée de dégénérescence est attribuée au couplage inter-vallée. Des calculs plus récents de *A. S. Martins et al.* [64] en liaisons fortes indiquent cependant que les seuls états en $\{k_0\}$ (minima de bande) ne suffisent pas pour constituer le spectre de la fonction d'onde de l'état fondamental du donneur dans l'espace réciproque.

La théorie de la masse effective est une approximation, en réalité l'énergie du niveau le plus profond (A_1) dépend fortement de la nature de l'impureté (décalage chimique). Les énergies de liaison pour l'Arsenic **As**, le Phosphore (**P**), et l'Antimoine **Sb** qui vont nous intéresser dans la suite de notre étude sont respectivement $54 meV$, $45 meV$ et $39 meV$.

3.3.3 Accepteur

L'atome *accepteur* a lui un électron de valence en moins, il s'adapte à son environnement et forme quatre orbitales hybrides directionnelles même s'il ne peut pas les saturer puisqu'il lui manque un électron de valence. Le

1. noté ainsi en référence aux états de l'atome d'hydrogène

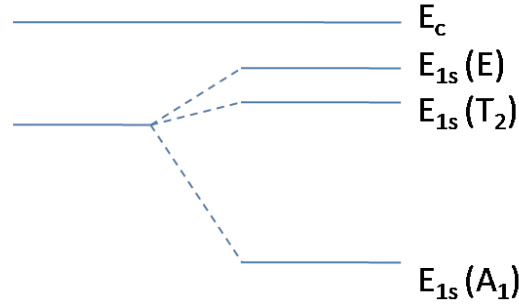


FIGURE 3.2 – Illustration schématique du levé de dégénérescence du niveau 1s d'un *donneur*.

déficit d'électron sera partagé par tous les atomes d'où la formation de lacune (*trou*) qui se déplace dans le solide. Il y a aussi une charge positive en moins dans le noyau, le trou aura tendance à rester autour du site de l'impureté. L'interaction entre le noyau d'impureté et le trou ($V(\vec{r}) = +e^2/\epsilon_{in}r$) conduit à la formation d'états d'impureté peu profonds au dessus de la bande de valence, dans la bande interdite du semiconducteur.

Le sommet de bande de valence du silicium est situé en Γ ($k = 0$) dans la première zone de Brillouin. Les fonctions d'onde atomiques qui entrent dans sa description en méthode des liaisons fortes sont construites à partir des orbitales atomiques $3p$. Le couplage spin-orbite est à la source de la séparation de deux bandes au sommet, une bande quatre fois dégénérées ($J = \frac{3}{2}$) au dessus d'une bande deux fois dégénérées ($J = \frac{1}{2}$) [65]. *C. Kittel et al.* (ref. [66]) ont traité les états *accepteur* dans le cadre de la théorie de la masse effective où le problème consiste en six (pour les six états évoqués ci-dessus) équations (de type Eq. 3.1) couplées. La fonction d'onde d'un état *accepteur* est alors donnée par

$$\psi(\vec{r}) = \sum_j \varphi_j(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \quad (3.2)$$

où $\varphi_j(\vec{r})$ sont les fonctions enveloppe qui sont de type hydrogénoïde (np), l'indice j somme sur les fonctions de Bloch $\phi_j(\vec{r})$ au sommet de la bande de valence (fig. 3.3). Pour l'atome de bore (**B**), l'énergie de liaison du *trou* au noyau de l'impureté est $44.04 \pm 0.12 \text{ meV}$ (ref. [67]).

3.4 Description du nanofil

Le nanofil est construit à partir de la structure cristallographique du semiconducteur massif en gardant tous les atomes contenus dans un cylindre

CHAPITRE 3. IMPURETÉS HYDROGÉNOÏDES DANS LES NANOFILS : APPLICATION AU SILICIUM

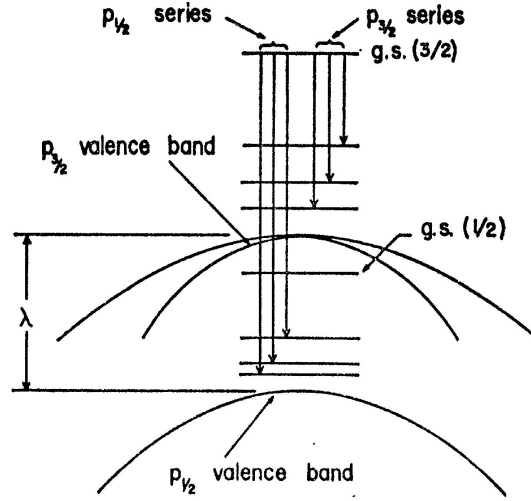


FIGURE 3.3 – Le couplage spin-orbite lève la dégénérescence de la bande de valence du silicium en $k = 0$, avec λ , la valeur de la séparation entre les bandes due à ce couplage. Les niveaux d'impuretés accepteurs sont également montrés, g.s. désignant l'état fondamental [67].

de rayon R . C'est une structure quasi-unidimensionnelle, périodique (le long de son axe) de super-cellule (fig.3.4) de longueur ℓ_w qui est un multiple entier de la longueur ℓ de la maille élémentaire du nanofil (Eq. 3.3). La maille élémentaire du nanofil semiconducteur est issue de celle du matériau massif, sa longueur (ℓ) dépend de la direction de croissance du nanofil et des paramètres de maille du semiconducteur.

$$\ell_w = N_w \ell \quad (3.3)$$

Dans le cas d'un réseau type diamant de paramètre de maille a , $\ell = a$ pour les nanofils orientés $\langle 001 \rangle$, $\ell = a\sqrt{2}$ pour les nanofils orientés $\langle 110 \rangle$, $\ell = a\sqrt{3}$ pour les nanofils orientés $\langle 111 \rangle$ (ref. [52]). Le facteur N_w est généralement pris égal à l'unité quand on étudie le nanofil parfait. Dans notre étude (dopage du nanofil) ou dans l'étude de certaines propriétés particulières du nanofil (différentes influences sur les propriétés de transport, etc), cela ne sera plus le cas, N_w prend des valeurs fixées en fonction de l'étude en question (super-cellule). Le rayon R est défini pour que le volume Ω de la maille élémentaire soit égal au volume occupé par ses N_{sc} atomes ($\Omega = N_{sc}a^3/8$).

$$R = \sqrt{\frac{N_{sc}a^3}{8\pi\ell}} \quad (3.4)$$

2. direction du cube

3.5 Électrostatique dans le nanofil

La super-cellule quand à elle contient $\mathcal{N}_{sc} = N_w N_{sc}$ atomes du semiconducteur massif, et les liaisons pendantes à sa surface sont passivées avec des atomes d'hydrogène. Le nanofil semiconducteur et son environnement extérieur sont respectivement caractérisés par les constantes diélectriques ϵ_{in} et ϵ_{out} [52]. Dans le nanofil, nous utilisons la constante diélectrique du semiconducteur massif, cela est justifié quand $R \gtrsim 2nm$ [68, 40, 49]. En effet, il est connu que seules, des valeurs moyennes de la constante diélectrique peuvent être définies. Les auteurs des ref. [69] et [70] ont montré en déterminant par trois méthodes différentes la constante diélectrique, qu'elle dépend de la procédure utilisée dans les nanostructures de très petite taille ($< 2 nm$). Ils ont ainsi montré qu'une définition générale de la constante diélectrique effective est impossible dans ces cas, et qu'une approche rigoureuse requiert un calcul auto-cohérent complet.

Dans la suite, l'axe du nanofil sera pris suivant la coordonnée z .

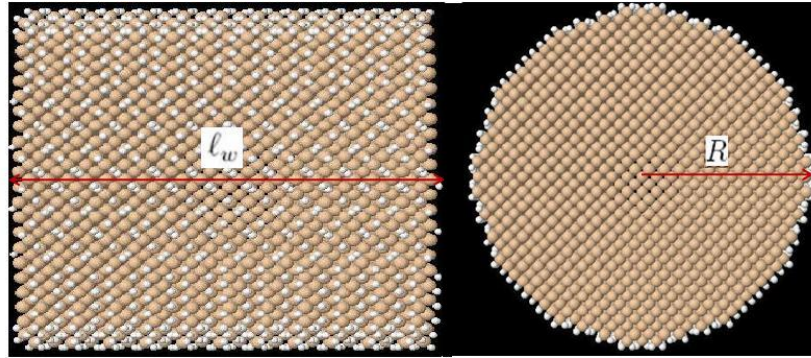


FIGURE 3.4 – super-cellule de longueur ℓ_w d'un nanofil de silicium orienté $\langle 001 \rangle$ de rayon R .

3.5 Électrostatique dans le nanofil

Nous allons voir dans les paragraphes qui suivent les différents phénomènes électrostatiques dus à la présence d'impuretés dans les nanofils ainsi que les potentiels qu'ils y induisent.

3.5.1 Écrantage diélectrique dans le nanofil

Dans un nanofil semiconducteur, la situation est complètement différente de celle du matériau massif. Une particule de charge $+e$ introduite est écran-tée dans le nanofil ($+e/\epsilon_{in}$) et la charge "manquante" est repoussée à la surface du nanofil ($r \approx R$). Mais cette dernière reste donc dans le voisinage

CHAPITRE 3. IMPURETÉS HYDROGÉNOÏDES DANS LES NANOFILS : APPLICATION AU SILICIUM

de la particule et continue donc d'avoir de l'influence sur les propriétés du nanofil. En référence au cas des interfaces planes, elle sera appelée *charge image*³. On verra dans les paragraphes suivants que cela va complètement changer le potentiel d'une impureté dans un nanofil par rapport au cas d'un semiconducteur massif. Comme on peut le voir sur la fig. 3.5, cette *charge image* ($+e(1 - 1/\epsilon_{in})$) s'étale sur une partie importante de la surface du nanofil par rapport à son diamètre. Au loin, à une distance de l'impureté grande devant R , tout se passe comme si la charge n'était plus écrantée, la charge totale vue est la charge de la particule introduite $+e$ (fig. 3.5).

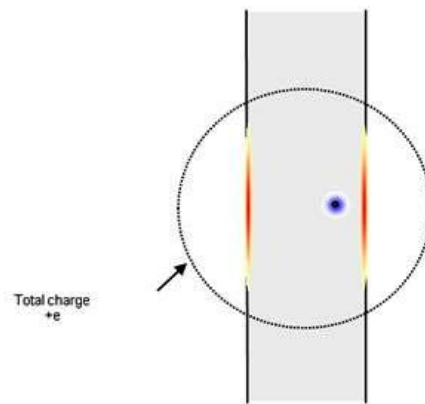


FIGURE 3.5 – Écrantage d'une charge $+e$ dans un nanofil de constante diélectrique ϵ_{in} . La charge effective est $+e/\epsilon_{in}$. La *charge image* sur les surfaces est $+e(1 - 1/\epsilon_{in})$ et donc la charge totale vue loin de l'impureté est $+e$.

Le raisonnement précédent qu'on a tenu sur l'écrantage d'une charge fixe est également valable pour une charge mobile. Dans ce dernier cas, la charge est suivie instantanément dans ses mouvements par les charges de polarisation du fait de la fréquence plasma w_p élevée dans ces matériaux (Si : $\hbar w_p \sim 16 \text{ eV}$).

3.5.2 Calcul des potentiels dans le système

Pour étudier le dopage dans un nanofil semiconducteur, on introduit une impureté hydrogéoïde (*donneur, accepteur*) par super-cellule. Cette introduction se fait par substitution d'un atome du semiconducteur par l'atome d'impureté dans les plans ($z = m\ell_w$) ($m \in \mathbb{Z}$) pour préserver la périodicité du système. Comme on l'a vu au 3.5.1, des particules ou quasi-particules chargées dans un diélectrique induisent des charges de polarisation (*charge image*, fig.3.6). Il va donc y avoir des interactions entre ces différentes particules chargées dans le nanofil.

3. ou charge de polarisation.

Dans la suite, les grandeurs seront notées en unités atomiques, tous les raisonnements sur les interactions entre les charges seront tenus sans donner de signe aux potentiels, les bons signes seront appliqués lors de la construction de l'Hamiltonien du système.

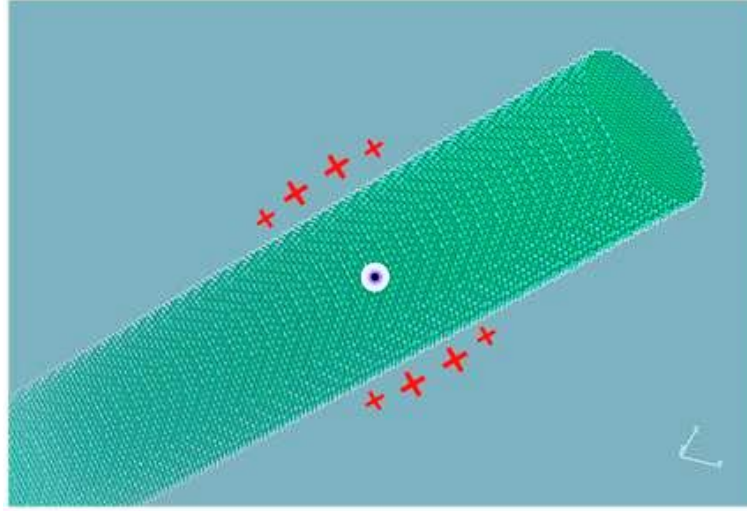


FIGURE 3.6 – charge image à la surface d'un nanofil.

3.5.2.1 Potentiel créé par l'impureté : Interaction porteur-impureté

Le porteur de charge (*électron* ou *trou*) introduit par l'impureté baigne dans le potentiel créé par le noyau de l'impureté. Dans le nanofil semiconducteur, la charge $+1$ au point \mathbf{r} crée le potentiel $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ au point \mathbf{r}' qui est solution de l'équation de Poisson.

$$\nabla_{\mathbf{r}'} [\epsilon(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] = 4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (3.5)$$

$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ peut être décomposé en deux parties :

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_b(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + V_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (3.6)$$

a Interaction directe : $V_b(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est le potentiel coulombien créé au point \mathbf{r}' par une charge ponctuelle située au point \mathbf{r} .

$$V_b(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\epsilon_{in} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.7)$$

CHAPITRE 3. IMPURETÉS HYDROGÉNOÏDES DANS LES NANOFILS : APPLICATION AU SILICIUM

Il correspond au potentiel crée par le noyau d'une impureté dans un semiconducteur massif, ce potentiel est isotrope et écranté par la constant diélectrique (ϵ_{in}) du semiconducteur (Cf. 3.5.1 et fig. 3.1).

b Interaction indirecte : $V_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est le potentiel crée au point \mathbf{r}' par les *charges images* induites par une charge située au point \mathbf{r} , V_s est solution de l'équation de Laplace.

$$\nabla_{\mathbf{r}'} [\epsilon(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} V_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] = 0 \quad (3.8)$$

En tenant compte de la géométrie cylindrique, on cherche les solutions $V(r, \theta, z)$ de l'équation (3.8) sous la forme :

$$V(r, \theta, z) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} V_{nk}(r) e^{in\theta} e^{ikz} \quad (3.9)$$

où $V_{nk}(r)$ est l'inconnue à déterminer.

En injectant cette forme dans Eq. (3.8), on trouve l'équation de Bessel modifiée :

$$\forall n, k : \left\{ r \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) - (n^2 + k^2 r^2) \right\} V_{nk}(r) = 0$$

dont la solution s'écrit :

$$V_{nk}(r) = A_{nk} I_n(|k|r) + B_{nk} K_n(|k|r)$$

où I_n et K_n sont des fonctions de Bessel modifiées de première et seconde espèces. A_{nk} , B_{nk} sont des coefficients déterminés par les conditions aux limites ci-dessous :

$$\lim_{r \rightarrow 0} V(\vec{r}) = \text{Constante finie, pour } r < R \quad \text{C.L.1}$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V(\vec{r}) = 0, \text{ pour } r > R \quad \text{C.L.2}$$

$$\lim_{r \rightarrow R^-} V(\vec{r}) = \lim_{r \rightarrow R^+} V(\vec{r}) \quad \text{C.L.3}$$

$$\lim_{r \rightarrow R^-} \epsilon_{in} \frac{\partial V(\vec{r})}{\partial r} = \lim_{r \rightarrow R^+} \epsilon_{out} \frac{\partial V(\vec{r})}{\partial r} \quad \text{C.L.4}$$

Les deux dernières relations expriment la continuité du potentiel et de la composante du champ électrique à la traversée du diélectrique. La solution correspondante est :

Pour $(r < R, r' < R)$;

$$V_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 2 \left[1 - \frac{\epsilon_{out}}{\epsilon_{in}} \right] \sum_{n \geq 0} \int_0^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} (2 - \delta_{n,0}) \cos(n\theta_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}) e^{ik(z-z')} \\ \times \frac{I_n(kr) I_n(kr') K_n(kR) K'_n(kR)}{\Delta_n(\epsilon_{in}, \epsilon_{out}, kR)}$$

Pour $(r < R, r' > R)$;

$$V_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 2 \sum_{n \geq 0} \int_0^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} (2 - \delta_{n,0}) \cos(n\theta_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}) e^{ik(z-z')} \\ \times \frac{1}{kR} \frac{I_n(kr) K_n(kr')}{\Delta_n(\epsilon_{in}, \epsilon_{out}, kR)} \quad (3.10)$$

où $\Delta_n(\epsilon_{in}, \epsilon_{out}, kR) = \epsilon_{out} K'_n(kR) I_n(kR) - \epsilon_{in} K_n(kR) I'_n(kR)$. K'_n et I'_n sont les dérivées respectives de K_n et I_n .

c Discussions physiques : Comme on vient de le voir, le potentiel $V(\mathbf{r}_0, \mathbf{r})$ créé par une impureté placée en \mathbf{r}_0 dans un nanofil semiconducteur est modifié par rapport à celui créé par une impureté dans un semiconducteur massif. Nous nous rappelons que le potentiel créé par une impureté dans un semiconducteur (équation (3.7)) est isotrope et écranté par la constante diélectrique ϵ_{in} loin de l'impureté.

– Impureté placée au centre du nanofil :

Pour une impureté placée sur l'axe du nanofil, le système est invariant par rotation autour de cet axe, par conséquent le potentiel est indépendant de $\theta_{\mathbf{r}_0\mathbf{r}}$ (fig. 3.7). Si $|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}| < R/\sqrt{\epsilon_{in}}$ (cela est surtout vrai pour $\epsilon_{in} \gg 1$) [71] le potentiel est très profond et essentiellement dominé par le premier terme de l'équation (3.6), il est en fait dominé par le potentiel sur le site de l'impureté. Pour $R/\sqrt{\epsilon_{in}} \ll |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}| < R\sqrt{\epsilon_{in}}$, le potentiel varie plus lentement et le champ reste essentiellement concentré dans le nanofil. À plus longue portée ($|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}| \gg R\sqrt{\epsilon_{in}}$), la charge totale de l'impureté (noyau) écrantée plus celle de la charge image est égale à la charge initiale de l'impureté (Cf. 3.5.1). L'ensemble impureté-charge image est équivalent à une charge placée dans le vide (fig. 3.5), $V(\mathbf{r}_0, \mathbf{r})$ se confond ainsi avec le potentiel créé par une charge placée dans le vide (fig. 3.7(c)) :

CHAPITRE 3. IMPURETÉS HYDROGÉNOÏDES DANS LES NANOFILS : APPLICATION AU SILICIUM

$$V(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}) = \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}|}$$

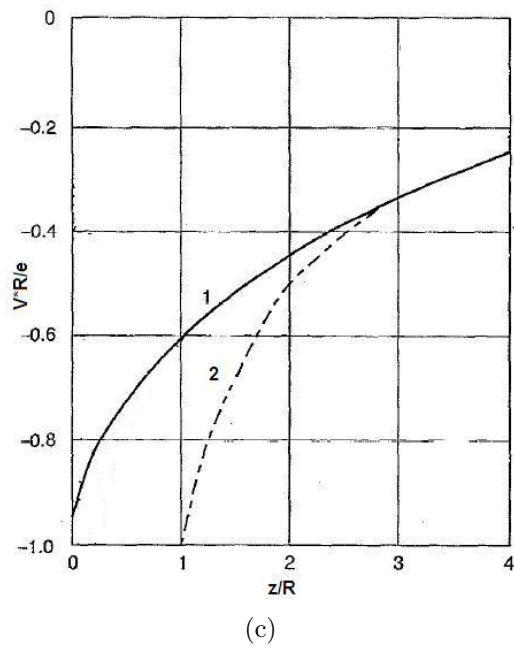
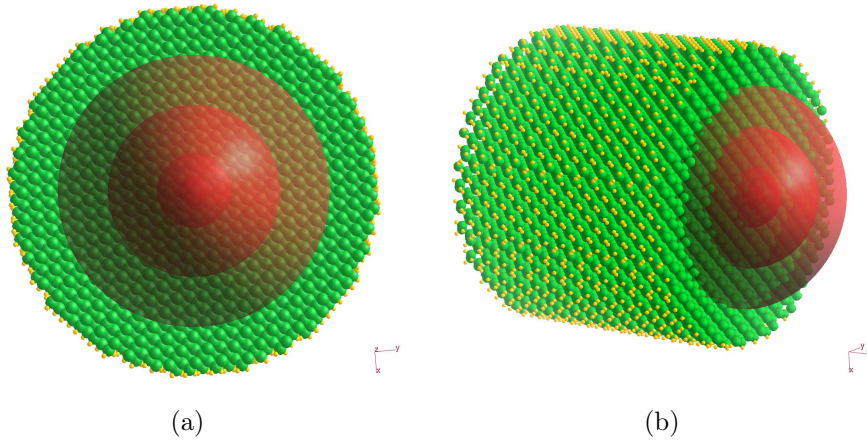
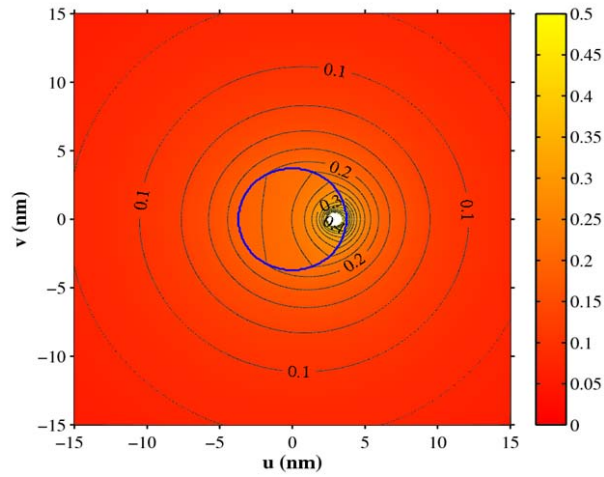


FIGURE 3.7 – Potentiel créé dans une super-cellule de silicium ($\epsilon_{in} = 11.7$) par une impureté placée sur son axe. Forme du potentiel dans le plan parallèle à la section du nanofil (a), en 3D dans le nanofil (b). (c)?? : Potentiel suivant l'axe (z) du nanofil (courbe 1). La courbe 2 est le potentiel de Coulomb ($-e/z$) dans le vide.

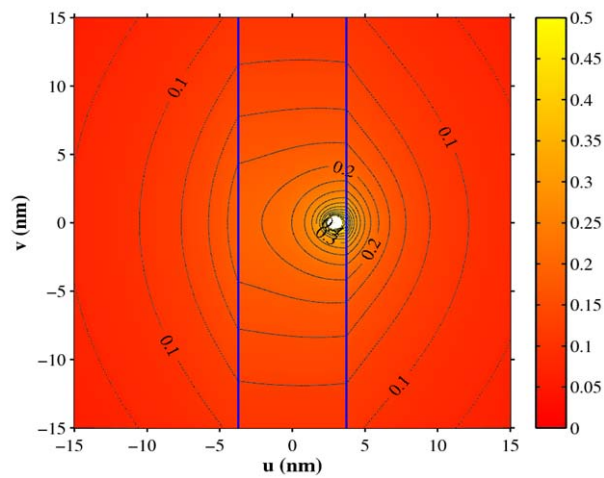
– impureté hors de l'axe du nanofil :

3.5 Électrostatique dans le nanofil

Dans ce cas, le système n'est plus invariant par rotation (figure 3.8), et le comportement du potentiel est plus complexe à décrire. Mais il reste très profond à très courte portée et se comporte comme le potentiel créé par une charge placée dans le vide à longue portée.



(a)



(b)

FIGURE 3.8 – potentiel créé par une impureté placée près de la surface du nanofil, lignes équipotentielles indiquées (lignes noires) dans le (a) plan perpendiculaire à l'axe du nanofil, (b) plan parallèle au nanofil.

3.5.2.2 Interaction porteur-porteur : Calcul des self-énergies

Nous allons nous intéresser à l'interaction entre porteur libre et la *charge image*, suivant le concept de self-énergie longuement développé dans les na-

CHAPITRE 3. IMPURETÉS HYDROGÉNOÏDES DANS LES NANOFILS : APPLICATION AU SILICIUM

nostructures semi-conductrices en général et dans les nanofils en particulier [69, 70, 52]. Nous avons vu le principe général de l'écrantage d'une particule chargée dans un nanofil semiconducteur au paragraphe 3.5.1, cela reste également valable pour des porteurs excédentaires (*électron, trou*). En effet lorsqu'un électron est injecté dans un matériau semiconducteur, il repousse les électrons de valence autour de lui et forme ainsi un trou de Coulomb [72] autour de lui (fig. 3.6). Le travail pour former ce trou de coulomb apporte une contribution importante de self-énergie à l'énergie de *gap* du matériau semiconducteur [40], cette contribution existe à la fois dans le semiconducteur massif et dans le nanofil. En fait, la méthode des liaisons fortes inclut déjà de façon empirique la self-énergie d'un électron (ou d'un trou) dans le cas du matériau massif. C'est une contribution qui peut aussi être prise en compte dans le calcul de la structure de bandes du matériau en DFT avec l'approximation GW (correction de la self-énergie). Dans le cas du nanofil, la *charge image* qui apparaît à sa surface du fait de la présence de l'électron va interagir avec ce même électron. Cette interaction va aussi apporter une contribution supplémentaire de self-énergie dans la structure de bandes du nanofil semiconducteur. Cet effet est généralement traité dans le cadre du problème à N corps [72] par une approche de la fonction de Green telle que la méthode GW [73, 74], mais il peut être estimé avec une bonne précision dans une approche électrostatique [69, 70, 75]. Nous avons précédemment calculé la contribution de la *charge image* au potentiel (Eq. 3.10), nous en déduisons l'expression de la self-énergie.

$$\Sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}V_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \quad (3.11)$$

Le facteur $\frac{1}{2}$ vient du fait qu'on apporte la distribution de charge de façon adiabatique de l'infini. Les mêmes raisonnements tiendraient pour un *trou*, et l'expression de la self-énergie est la même pour les deux types de porteur au signe près [73], [74]. $\Sigma(\mathbf{r})$ est tracée sur la fig. 3.9 pour un nanofil de silicium de rayon $R = 3.75nm$ ($\epsilon_{in} = 11.7, \epsilon_{out} = 1$ ou $\epsilon_{out} = 50$). Elle est positive à l'intérieur et négative à l'extérieur du nanofil lorsque $\epsilon_{in} > \epsilon_{out}$ car les *charges images* repoussées par un *électron* à l'intérieur du nanofil sont négatives, alors qu'un *électron* à l'extérieur du nanofil le polarise et attire des charges positives sur sa surface. Lorsque $\epsilon_{in} < \epsilon_{out}$, $\Sigma(\mathbf{r})$ est négative à l'intérieur du nanofil et positive à l'extérieur.

L'effet de la self-énergie ou de la *charge image* sera donc d'ouvrir le gap intrinsèque du nanofil quand $\epsilon_{in} > \epsilon_{out}$ car la self-énergie est approximativement constante à l'intérieur, excepté près de la surface (fig.3.9). L'évolution de la bande interdite lorsqu'on passe du matériau massif au nanofil est illustrée sur la fig. 3.10. On discute ici du gap "électronique" qui est la différence

3.5 Électrostatique dans le nanofil

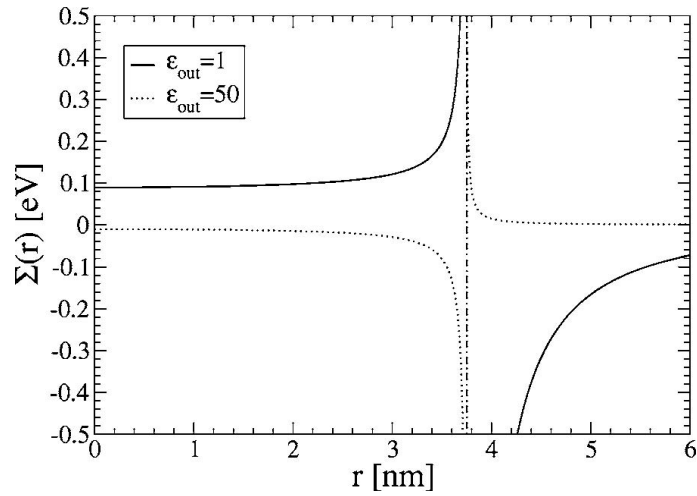


FIGURE 3.9 – Self-énergie dans un nanofil ($R = 3.75 \text{ nm}$) [52].

entre l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique du nanofil. Dans le cas du gap "optique", il faudrait également tenir compte de l'interaction électron-trou (correction excitonique).

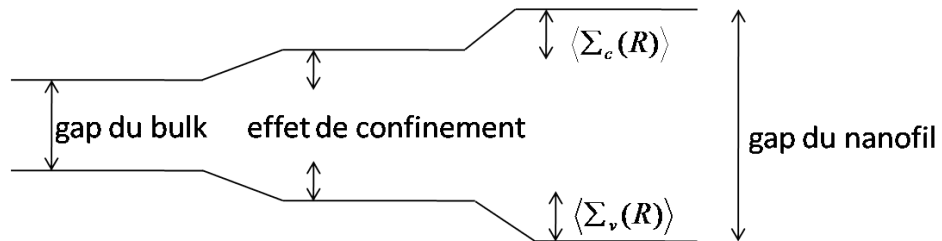


FIGURE 3.10 – Ouverture du gap du nanofil dû aux confinements quantique et diélectrique (self-énergie).

Un modèle analytique [52] peut être trouvé pour les corrections de la self-énergie $\langle \Sigma_c(R) \rangle = +\langle \varphi_c | \Sigma | \varphi_c \rangle$ et $\langle \Sigma_v(R) \rangle = -\langle \varphi_v | \Sigma | \varphi_v \rangle$, où φ_c et φ_v sont respectivement les fonctions d'onde du plus bas état de la bande de conduction et du plus haut état de la bande de valence. De très bonnes approximations de $\langle \Sigma_c(R) \rangle$ et $\langle \Sigma_v(R) \rangle$ sont obtenues en utilisant la fonction d'onde de l'état fondamental d'un potentiel cylindrique infini (Eq. 3.12).

$$\varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi KR}} J_0\left(\alpha_0 \frac{r}{R}\right) \quad (3.12)$$

Cela donne[52] :

$$\langle \Sigma(R) \rangle = \frac{1}{\epsilon_{in} R} \frac{\epsilon_{in} - \epsilon_{out}}{\epsilon_{in} + \epsilon_{out}} F\left(\frac{\epsilon_{in}}{\epsilon_{out}}\right) \quad (3.13)$$

où

$$F(x) = \frac{0.0949x^3 + 17.395x^2 + 175.739x + 200.674}{x^2 + 50.841x + 219.091} [eVnm] \quad (3.14)$$

3.6 Niveaux d'énergie des donneurs et accepteurs dans les nanofils de silicium

3.6.1 Liaisons fortes

L'approche théorique pour modéliser les dispositifs doit être capable de prendre en compte des variations de la densité de charge sur des échelles atomiques, la méthode des liaisons fortes dont le principe a déjà été développé dans le chapitre 2 est particulièrement bien adaptée pour cela. Elle fournit une description à l'échelle atomique de la structure et des propriétés électroniques des matériaux. Elle est donc bien indiquée pour le calcul des états électroniques d'impureté dans les nanofils semiconducteur pour les raisons qui viennent d'être évoquées d'une part, d'autre part parce que le rayon de *Bohr* de ces états électroniques peut être très grand. La cellule peut donc contenir un très grand nombre d'atomes ($> 10^6$), ce qui est trop grand pour être abordé par les méthodes *ab initio* qui ne peuvent traiter que des systèmes avec quelques centaines d'atomes tout au plus. L'Hamiltonien du système s'écrit :

$$H = H_0 + U_{imp} + \Sigma \quad (3.15)$$

avec H_0 Hamiltonien du nanofil sans impureté, $U_{imp} = V(\mathbf{r}_0, \mathbf{r})$ (Eq. (3.6)) potentiel induit par le noyau de l'impureté, et Σ est la self-énergie du porteur apporté par l'impureté.

La matrice de l'Hamiltonien liaisons fortes pour le nanofil sans impureté a déjà été explicitée dans le chapitre 2. Celle du potentiel se calcule tout aussi facilement en faisant l'approximation du potentiel lentement variable, on verra que cela est notamment justifié par le fait que la fonction d'onde de l'état d'impureté se concentre dans la zone où le champ est presque homogène dans le nanofil (Cf. paragraphe 3.5.2.1c). Ainsi, U_{imp} ne contribuera dans la matrice de l'Hamiltonien qu'avec des termes diagonaux :

3.6 Niveaux d'énergie des donneurs et accepteurs dans les nanofils de silicium

$$\begin{aligned}
 U_{imp}^{j\beta,i\alpha} &= \pm \langle \phi_{j,\beta} | V(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_i) | \phi_{i,\alpha} \rangle \\
 &= \pm (\Sigma(\mathbf{r}_i) - 1/\epsilon_{in} |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_i| - V_s(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_i)) \delta_{\alpha,\beta} \delta_{i,j} \text{ si } \mathbf{r}_i \neq \mathbf{r}_0 \\
 U_{imp}^{j\beta,i\alpha} &= \pm \langle \phi_{j,\beta} | V(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_i) | \phi_{i,\alpha} \rangle \\
 &= \pm (\Sigma(\mathbf{r}_i) - V_0 - V_s(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_i)) \delta_{\alpha,\beta} \delta_{i,j} \text{ si } \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_0
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

où α, β, i, j sont définis dans le chapitre 2, $+$ et $-$ sont respectivement pour un *électron* et un *trou*. V_0 est le potentiel sur le site de l'impureté qui dépend de sa nature chimique. Il sera considéré comme un paramètre ajustable.

3.6.1.1 Paramètre V_0

V_0 sera ajusté pour retrouver la valeur expérimentale de l'énergie de liaison (E_l) de l'impureté hydrogénoïde dans le semiconducteur massif. Le système est constitué d'un atome d'impureté placée au centre d'une super-cellule cubique contenant $N = 8 \left(\frac{L}{a}\right)^3$ atomes dans la structure diamant du silicium, où L est l'arête de la super-cellule. L'Hamiltonien de ce système est :

$$H = H_0 + U \tag{3.17}$$

où H_0 est l'homologue du premier terme de l'équation 3.15 dans le semiconducteur massif, U est le potentiel de l'impureté. Si R_i est la distance entre l'impureté et le site i , $U(R_i \neq 0) = \pm 1/\epsilon R_i$, $U(R_i = 0) = \pm V_0$ ($-$ pour un donneur, $+$ pour un accepteur). Les conditions aux limites périodiques sont appliquées sur les bords du système, et la super-cellule est suffisamment élargie pour que le recouvrement entre états d'impuretés voisines soit négligeable (très faible dispersion). Cela est justement vérifié sur la fig. 3.11(a), où l'on présente l'énergie (en fonction de la taille L de la cellule) de l'état fondamental d'une impureté *donneur* ($V_0 = 0.7 \text{ eV}$) calculée en deux points de la première zone de *Brillouin* (Γ et X), la dispersion de l'état est négligeable pour $L \geq 24$. Sur la fig. 3.11(b), pour $L = 30$, on calcule l'énergie de liaison de porteur pour des impuretés *donneur* en fonction de V_0 afin de déterminer les valeurs de V_0 qui reproduisent les valeurs expérimentales de l'énergie de liaison des impuretés choisies, la procédure est la même pour des impuretés *accepteur* mais nécessite des tailles de cellule plus importante car le rayon de *Bohr* des états impliqués y est encore plus grand.

Comme dans le chapitre précédent, nous utilisons deux modèles de liaisons fortes pour nos calculs : le modèle $sp^3d^5s^*$ premiers voisins deux centres avec les paramètres de *Boykin et al.* ($sp^3d^5s^*$ -*Boykin*, [46]) et le modèle sp^3

CHAPITRE 3. IMPURETÉS HYDROGÉNOÏDES DANS LES NANOFILS : APPLICATION AU SILICIUM

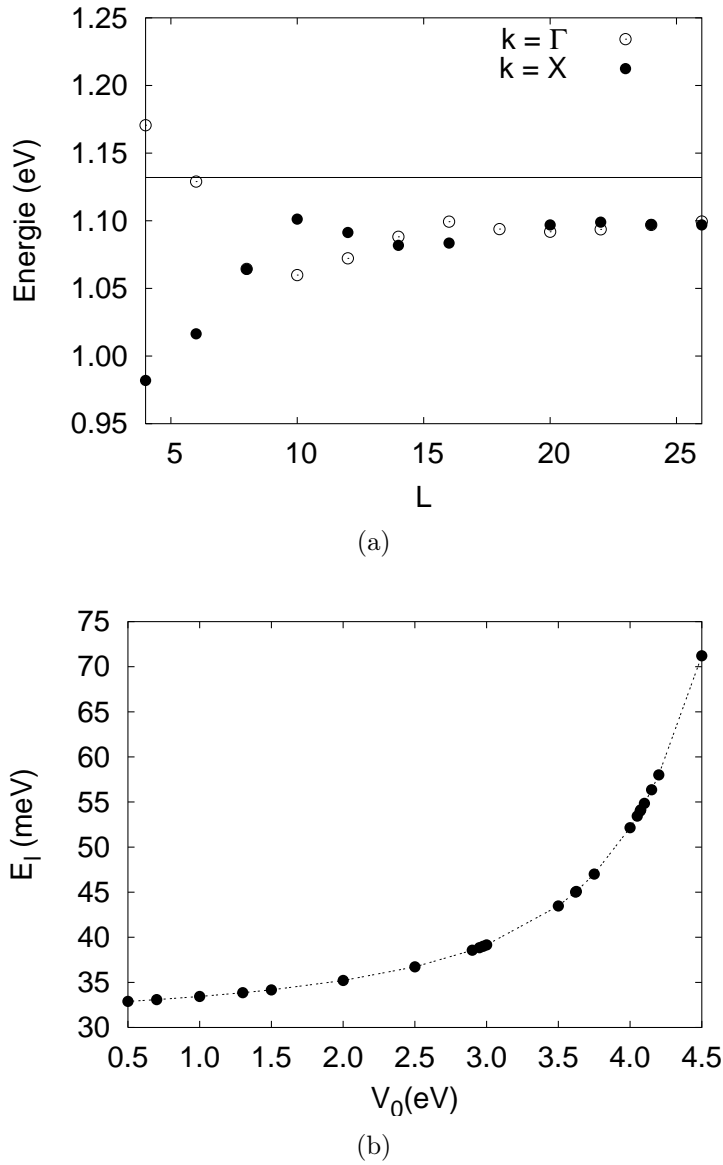


FIGURE 3.11 – (a) Énergie de l'état fondamental d'un *donneur* calculée en deux points k de la zone de Brillouin en fonction de la taille de la cellule. Trait continu : énergie du minimum de bande de conduction. (b) Énergie de liaison d'un électron en fonction de V_0 (eV)

deuxièmes voisins trois centres avec les paramètres de *Y. M. Niquet et al.* (*sp³-Niquet*, [47]). Nous tenons compte du couplage spin-orbite. Les tableaux 3.1 et 3.2 donnent les valeurs de V_0 calculées avec ces deux modèles de liaisons fortes pour différents atomes d'impureté. Nous calculons également (tab. 3.3) le rayon moyen (r_B) de l'état fondamental de ces atomes d'impureté :

3.6 Niveaux d'énergie des donneurs et accepteurs dans les nanofils de silicium

$sp^3d^5s^*$		
impureté	V_0 (eV)	E_l (meV)
Sb	2.975	39
P	3.625	45
As	4.070	54
B	1.960	45

TABLE 3.1 – V_0 calculé avec le modèle $sp^3d^5s^*$

sp^3		
impureté	V_0 (eV)	E_l (meV)
Sb	3.575	39
P	4.115	45
As	4.600	54

TABLE 3.2 – V_0 calculé avec le modèle sp^3

$$r_B = \sqrt{\langle |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}|^2 \rangle} \quad (3.18)$$

et

$$\langle |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}|^2 \rangle = \sum_i |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_i|^2 \sum_\alpha |c_{\alpha,i}|^2 \quad (3.19)$$

où les $c_{\alpha,i}$ sont les coefficients de la fonction d'onde définis dans l'équation 2.13.

3.6.2 États d'impuretés dans les nanofils de silicium

Nous calculons les états électroniques d'impuretés hydrogénoïdes dans les nanofils de silicium ($\epsilon_{in} = 11.7$) placés dans le vide ($\epsilon_{out} = 1$) en utilisant les conditions aux limites périodiques le long de l'axe du nanofil (Cf. paragraphe 3.5.2). La longueur de la cellule (Cf. paragraphe 3.4) contenant une

impureté	r_B (nm)
Sb	3.18
P	2.69
As	2.21

TABLE 3.3 – Rayon moyen de l'état fondamental calculé avec le model $sp^3d^5s^*$

CHAPITRE 3. IMPURETÉS HYDROGÉNOÏDES DANS LES NANOFILS : APPLICATION AU SILICIUM

impureté est fixée pour que le recouvrement entre états de cellules voisines soit négligeable (dispersion de la bande de l'impureté inférieure à 1 meV), il suffit donc de chercher les états en un point de la première zone de *Brillouin* ($k = 0$). Le problème est alors réduit à la diagonalisation d'une matrice creuse d'ordre $n \sim \mathcal{N}_{sc} \times N_{orb}$. En pratique nous calculons un nombre fini d'états d'impuretés *donneur* ou *accepteur* dans la bande interdite du nanofil, pour cela nous utilisons l'algorithme de *Jacobi-Davison* [76].

3.6.2.1 Fonctions et énergies propres

À l'instar du semiconducteur massif, le potentiel créé par une impureté hydrogénoïde induit des états dans la bande interdite des nanofils semiconducteurs (fig. 3.12). Ce sont ces états que nous allons analyser dans cette section.

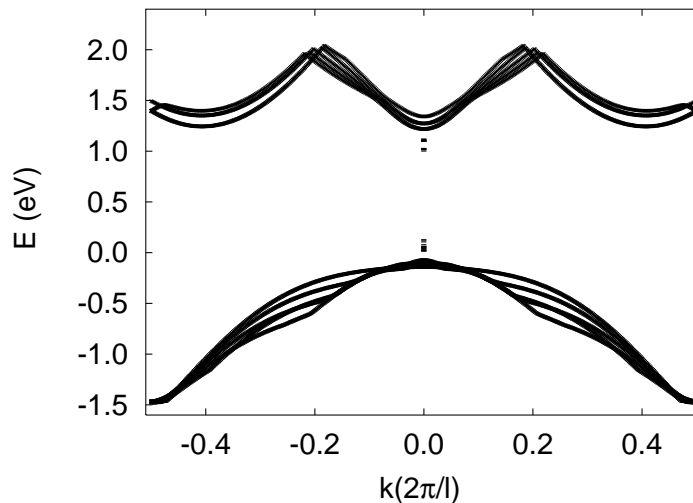


FIGURE 3.12 — Quelques bandes de valence et de conduction d'un nanofil de silicium orienté (110) de 3 nm de rayon. - États d'impuretés (**P** et **B**) dans la bande interdite.

a Les donneurs : En se basant sur l'état de connaissance des états d'impureté *donneur* dans le silicium massif, nous pouvons essayer de comprendre les états de *donneur* dans les nanofils. Nous avons vu dans le chapitre précédent que la dégénérescence des vallées (minima) de bandes de conduction du silicium massif est levée dans les nanofils. Mais elle n'est pas levée de la même façon suivant l'axe d'orientation du nanofil. Cela est certainement important pour l'interprétation des états d'impureté dans les nanofils, car comme on a pu le voir au paragraphe 3.5.2.2 (cf. fig. 3.9), deux des termes importants

3.6 Niveaux d'énergie des donneurs et accepteurs dans les nanofils de silicium

de l'Hamiltonien (Σ et V_s) sont presque constants dans le nanofil et vont juste induire un déplacement des bandes dans le nanofil. Nous allons nous intéresser aux états d'impuretés dans les nanofils dont les axes sont suivant les directions cristallographiques $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ (ou directions équivalentes) du réseau cubique. Les six premiers états d'impuretés de phosphore (\mathbf{P}) dans les nanofils ($R = 3 \text{ nm}$) orientés suivant ces directions sont donnés sur la fig. 3.13.

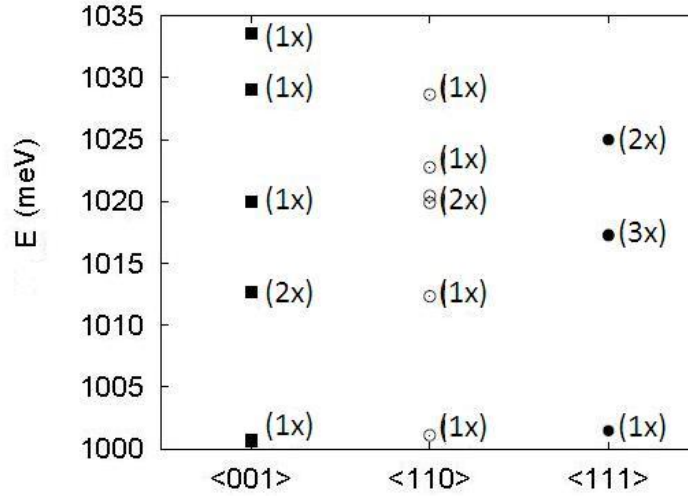


FIGURE 3.13 – Énergies des six premiers états pour le phosphore dans des nanofils ($R = 3 \text{ nm}$) orientés suivant les directions $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$.

– Direction de croissance $\langle 111 \rangle$:

Comme dans le silicium massif où il y a six vallées dégénérées en bande de conduction, les minima de bandes de conduction dans les nanofils orientés $\langle 111 \rangle$ situés en $k_{0i} \simeq \pm 0.4\pi/\ell$ sont quasi dégénérés six fois (cf. paragraphe 2.5.1.1.b). C'est également dans ces nanofils que la configuration des états d'impuretés *donneur* est celle qui rappelle le plus la situation rencontrée dans le silicium massif lorsque le rayon du nanofil n'est pas trop petit ($R > 1 \text{ nm}$). En effet, les six premiers états de *donneur* forment un singulet suivi d'un triplet et d'un doublet (fig. 3.13) comme dans le silicium massif. Ces multiplets dérivent des six états dégénérés des vallées en k_{0i} conformément à la description donnée à la section 3.3.2.

– Direction de croissance $\langle 110 \rangle$:

CHAPITRE 3. IMPURETÉS HYDROGÉNOÏDES DANS LES NANOFILS : APPLICATION AU SILICIUM

Dans les nanofils $\langle 110 \rangle$, les minima de bandes de conduction se trouvent en $k_{0i} = 0$ et $k_{1i} \simeq \pm 0.8\pi/\ell$ (cf. paragraphe 2.5.1.1.c). Ils sont respectivement dégénérés deux fois et quatre fois, et l'énergie des états en k_{0i} est légèrement inférieure à celle des états en k_{1i} (cf chapitre 2). Les six premiers états d'impuretés dans ce cas sont constitués de deux premiers singulets, d'un doublet et de deux autres singulets (fig. 3.13).

- Direction de croissance $\langle 001 \rangle$:

Le dernier cas est celui des nanofils $\langle 001 \rangle$, les minima de bandes de conduction quasi dégénérés quatre fois sont en $k_{0i} = 0$, des minima secondaires dégénérés deux fois sont situés en $k_{1i} \simeq \pm 0.4\pi/\ell$ (cf. paragraphe 2.5.1.1.d). Les six premiers niveaux de *donneur* dans ces nanofils sont composés d'un singulet, d'un doublet, et de trois autres singulets (fig. 3.13). Les deux derniers singulets sont assez proches et se resserrent au fur et à mesure que le rayon du nanofil augmente.

- Effet de confinement sur les états :

Il est aussi intéressant de voir l'effet de la taille du nanofil sur les états d'impuretés. Sur la fig. 3.14, l'énergie de l'état fondamental du **P** est donnée en fonction du rayon du nanofil pour des nanofils orientés $\langle 001 \rangle$. Comme on vient de le voir dans le paragraphe précédent, l'état d'impureté n'est pas insensible à la direction de croissance du nanofil, du moins pour les nanofils de petite taille. Plus le rayon du nanofil décroît, plus la fonction d'onde de l'électron est confinée. La fonction d'onde de l'électron est alors très sensible à deux effets, le potentiel profond de l'impureté et le confinement qu'impose la taille réduite du nanofil. Le potentiel de l'impureté apporte une contribution négative à l'énergie de l'électron par rapport au minimum de bande de conduction du silicium massif pris comme référence tandis que le confinement quantique apporte une énergie positive comme on l'a vu au 3.5.2.2. Il y a une donc compétition entre deux termes : le confinement quantique et le potentiel de l'impureté. Lorsque le rayon du nanofil est petit, l'effet du confinement sur l'état de l'impureté varie comme β/R^α ($\alpha \approx 1.4$) comme on le verra par la suite tandis que l'effet du potentiel dans le nanofil est proportionnel à l'inverse de son rayon ($-\alpha/R$).

Lorsque le rayon du nanofil est petit ($R \leq 1 \text{ nm}$), l'énergie cinétique quantique (énergie de confinement) de l'électron domine celle du potentiel, et l'énergie de l'électron dans l'état fondamental augmente quand R décroît. Lorsque le rayon du nanofil croît, l'énergie de confinement

3.6 Niveaux d'énergie des donneurs et accepteurs dans les nanofils de silicium

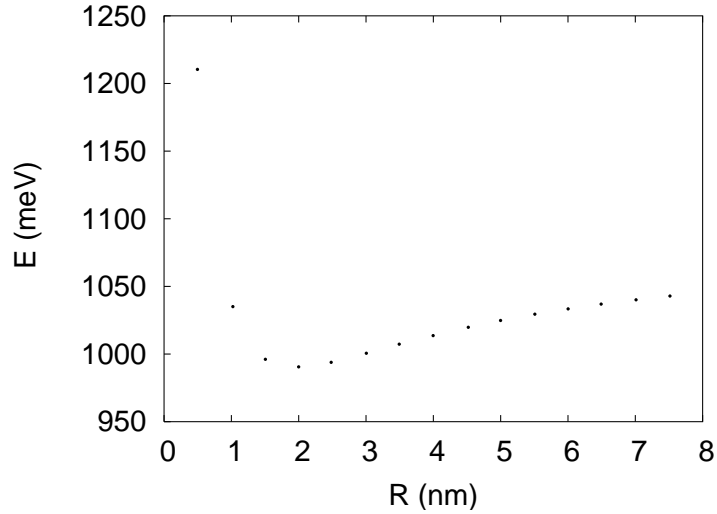


FIGURE 3.14 – Énergie de l'état fondamental pour le \mathbf{P} en fonction du rayon du nanofil de silicium ($\langle 001 \rangle$).

décroît plus rapidement que celle du potentiel, cette dernière est alors la dominante dans l'énergie de l'état fondamental. Ces comportements sont bien illustrés sur la fig. 3.14. Il faut noter que l'évolution de l'énergie de l'état fondamental montrée sur cette figure est indépendante de la direction de croissance du nanofil pour R grand.

– Fonctions d'onde :

La fig. 3.15 compare les fonctions d'onde électronique dans l'état fondamental du \mathbf{P} (fig. 3.15(a)) et au minimum de bande de conduction (fig. 3.15(b)) dans un nanofil orienté $\langle 001 \rangle$ de 3.75 nm de rayon. Les densités de charge sont représentées dans le plan xy . Nous avons calculé les rayons moyens (Eq. 3.19) de la fonction d'onde dans l'état fondamental du \mathbf{P} en fonction du rayon du nanofil. Les valeurs de ces rayons dans la direction de l'axe du nanofil ($\sqrt{\langle |\mathbf{r}_{\parallel}|^2 \rangle}$) et dans le plan transversal à l'axe ($\sqrt{\langle |\mathbf{r}_{\perp}|^2 \rangle}$) sont montrées sur la fig. 3.15(c). On peut remarquer que la fonction d'onde est plus allongée suivant l'axe du nanofil que dans la direction transverse (forme de ballon de rugby). Mais aussi, l'effet de confinement contraint la fonction d'onde lorsque le rayon du nanofil décroît (valeur décroissante du rayon moyen). La densité de probabilité ($|\Psi(\mathbf{r}_{\text{imp}})|^2$) de l'électron sur le site de l'impureté est également donnée sur la fig. 3.15(c). Elle augmente lorsque le rayon du nanofil décroît, indiquant une plus forte localisation de l'électron sur l'impureté. Une

CHAPITRE 3. IMPURETÉS HYDROGÉNOÏDES DANS LES NANOFILS : APPLICATION AU SILICIUM

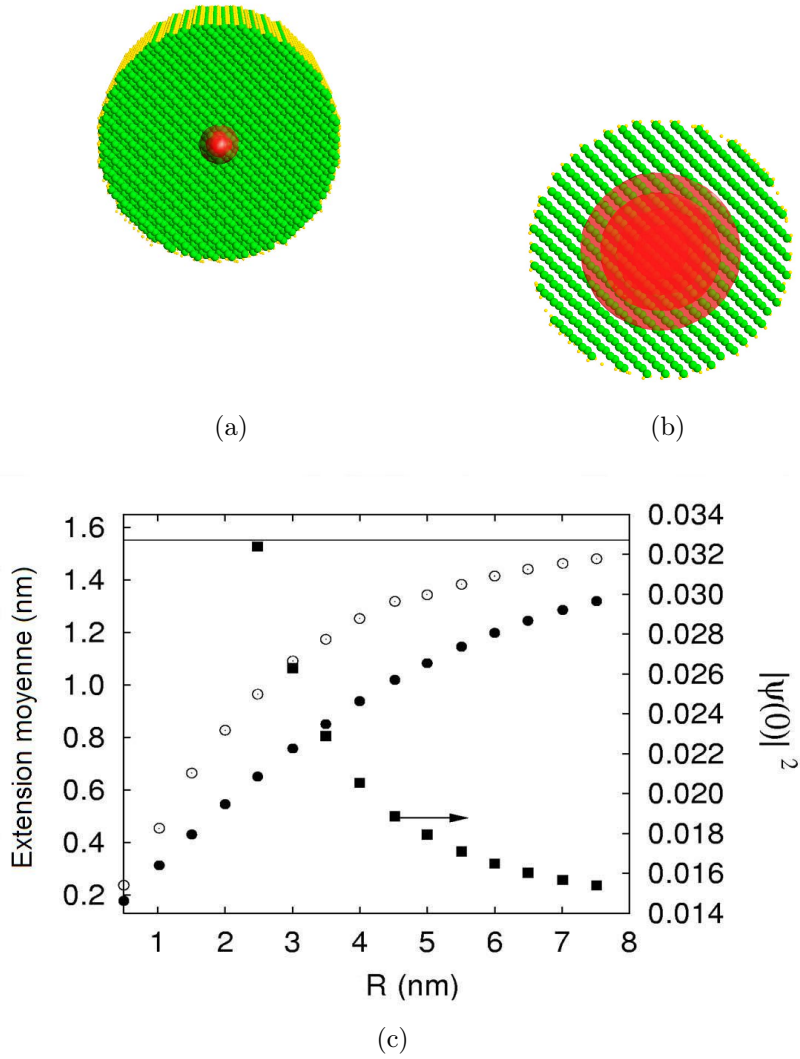


FIGURE 3.15 – (a) Forme de la fonction d’onde de l’état fondamental pour le \mathbf{P} dans un nanofil orienté $\langle 001 \rangle$ de 3.75 nm de rayon. (b) Forme de la fonction d’onde du minimum de bande de conduction dans un nanofil orienté $\langle 001 \rangle$ de 3.75 nm de rayon. (c) Extensions moyennes suivant l’axe $\sqrt{\langle |r_{\parallel}|^2 \rangle}$ (○) et dans le plan transversal à l’axe $\sqrt{\langle |r_{\perp}|^2 \rangle}$ (●) du nanofil de la fonction d’onde de l’état fondamental d’une impureté de \mathbf{P} en fonction du rayon du nanofil. — : $r_B/\sqrt{3}$ représente la limite dans le silicium massif égale à 1.55 nm . (■) : densité de probabilité de l’électron ($|\Psi(\mathbf{r}_{\text{imp}})|^2$) sur le site de l’impureté.

mesure de la structure hyperfine de la résonance de spin de l’électron par résonance paramagnétique électronique permettrait de vérifier que

3.6 Niveaux d'énergie des donneurs et accepteurs dans les nanofils de silicium

la densité sur le site d'impureté augmente quand la taille des nanofils diminue.

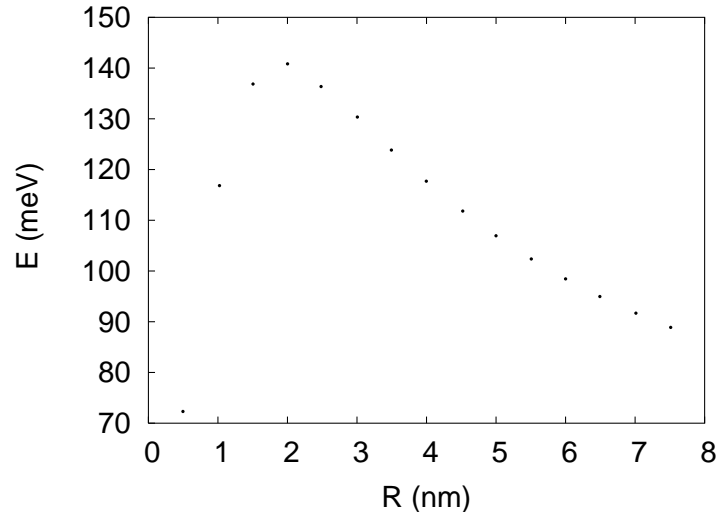


FIGURE 3.16 – Énergie de l'état fondamental pour le **B** en fonction du rayon du nanofil de silicium ($\langle 001 \rangle$).

b Les accepteurs : Comme dans le silicium massif, le maximum de bande de valence se situe en $k = 0$ (point Γ) dans les nanofils. La dégénérescence de bande en ce point est levée dans les nanofils orientés $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ mais elle est de deux dans les nanofils orientés $\langle 001 \rangle$. Comme pour les impuretés *donneur*, nous nous intéressons à l'état fondamental et aux premiers états excités de l'impureté. Sur la fig. 3.16, nous montrons l'énergie de l'état fondamental du *trou* lié à l'atome de bore (**B**) en fonction du rayon du nanofil. Son évolution s'explique exactement de la même façon que dans le paragraphe précédent à la différence près que le potentiel de l'impureté et le confinement quantique apportent respectivement des contributions positive et négative à l'énergie du trou par rapport au sommet de bande de valence du silicium massif pris comme référence. Dans les nanofils orientés $\langle 001 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$, l'état fondamental est suivi de trois doublets tandis qu'on a une série de singulets dans les nanofils orientés $\langle 110 \rangle$. Les densités de charge de trou dans l'état fondamental du **B** (fig. 3.17(a)) et au maximum de bande de valence (fig. 3.17(b)) dans un nanofil orienté $\langle 001 \rangle$ de 3.75 nm de rayon, sont représentées dans le plan (xy) sur la fig. 3.17.

CHAPITRE 3. IMPURETÉS HYDROGÉNOÏDES DANS LES NANOFILS : APPLICATION AU SILICIUM

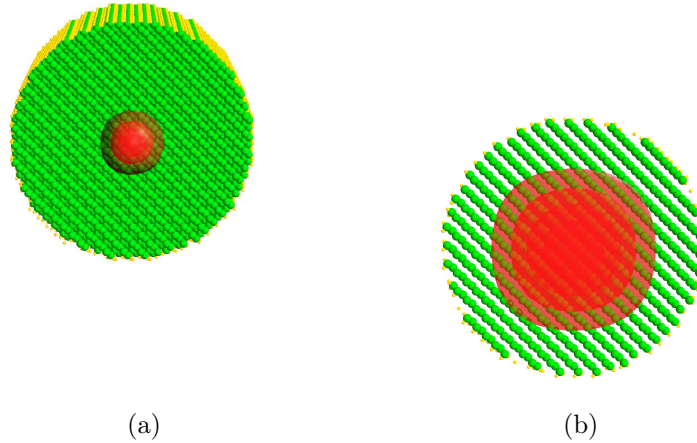


FIGURE 3.17 – (a) forme de la fonction d’onde de l’état fondamental pour le **B** dans un nanofil orienté $\langle 001 \rangle$ de 3.75 nm de rayon. (b) forme de la fonction d’onde de l’état du sommet de bande de valence dans un nanofil orienté $\langle 001 \rangle$ de 3.75 nm de rayon.

3.6.3 Énergie de liaison

3.6.3.1 Dépendance en fonction de la direction de croissance

Nous présentons sur les figures 3.18, 3.19, 3.20 et 3.22 les énergies de liaison (E_l) (en fonction du rayon du nanofil) calculées avec les deux modèles de liaisons fortes pour une impureté (**P**) placée sur l’axe de la super-cellule. Ces résultats sont présentés pour des nanofils orientés $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$. E_l est calculée en faisant la différence entre le minimum de bande de conduction (maximum de bande de valence dans le cas d’un *accepteur*) du nanofil sans impureté et l’état fondamental de l’impureté. Les résultats fournis par les deux modèles sont en excellent accord. E_l dépend de la direction de croissance uniquement dans les nanofils de petit diamètre ($R < 2$ nm, fig. 3.22). Les valeurs de E_l dans les nanofils dépassent très largement celle dans le silicium massif (E_l^B). La même tendance est observée pour une impureté *accepteur* (**B**) placée sur l’axe de la super-cellule (fig. 3.21). Les deux types d’impuretés (**P**, **B**) ont la même valeur de E_l dans le silicium massif (~ 45 meV), on retrouve cela dans les nanofils pour $R > 3$ nm. En deçà de cette taille de nanofil, E_l est sensible à la nature chimique de l’impureté⁴ et à la taille du nanofil comme cela a été mentionné tantôt.

4. $V_0 = 3.625eV$ pour **P** et $V_0 = 1.960eV$ pour **B**

3.6 Niveaux d'énergie des donneurs et accepteurs dans les nanofils de silicium

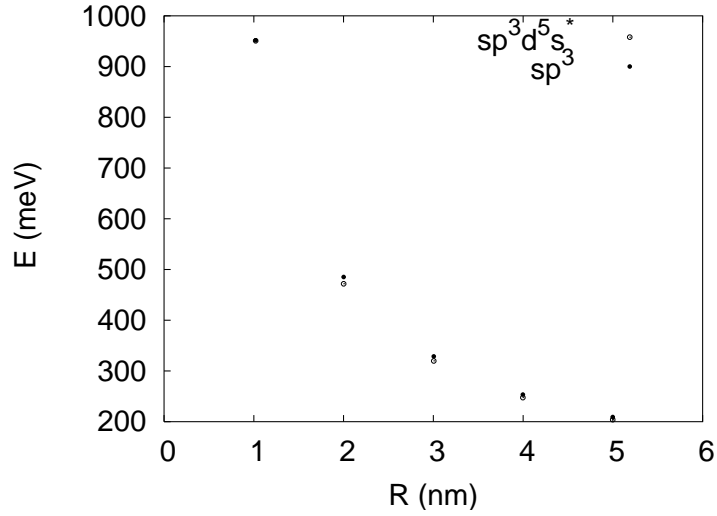


FIGURE 3.18 – Énergie de liaison E_l d'un électron lié à une impureté de **P** en fonction de R calculée avec les modèles $sp^3 d^5 s^*$ et sp^3 pour des nanofils orientés $\langle 001 \rangle$.

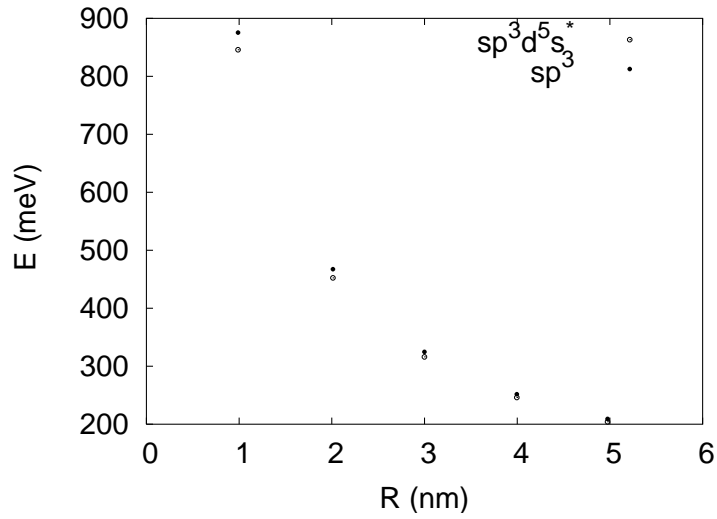


FIGURE 3.19 – Énergie de liaison E_l d'un électron lié à une impureté de **P** en fonction de R calculée avec les modèles $sp^3 d^5 s^*$ et sp^3 pour des nanofils orientés $\langle 110 \rangle$.

3.6.3.2 Dépendance en fonction de la position de l'impureté

E_l dépend peu de la position de l'impureté (*donneur* ou *accepteur*) lorsque le rayon du nanofil est grand ($R \gtrsim 2 \text{ nm}$, fig. 3.23). La densité de probabilité du porteur est grande ($> 70\%$) dans la zone où le champ induit par les *charges images* est homogène dans le nanofil (Cf. paragraphe 3.5.2.1.c), il est alors soumis à un potentiel de même intensité quelque soit la position

CHAPITRE 3. IMPURETÉS HYDROGÉNOÏDES DANS LES NANOFILS : APPLICATION AU SILICIUM

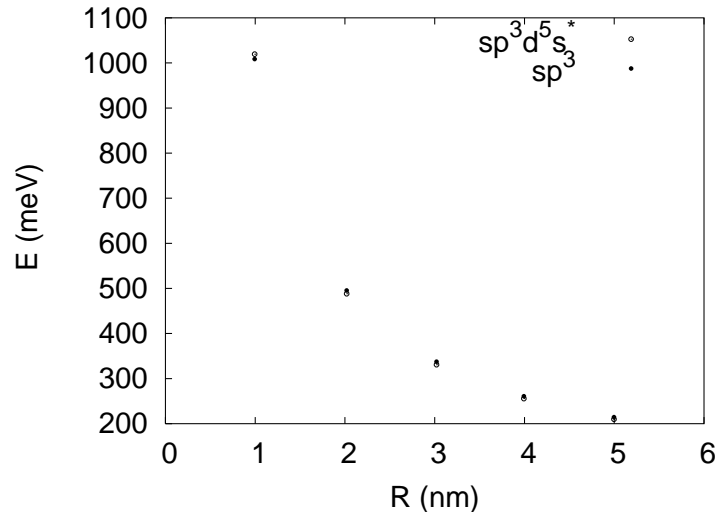


FIGURE 3.20 – Énergie de liaison E_l d'un électron lié à une impureté de **P** en fonction de R calculée avec les modèles $sp^3d^5s_3^*$ et sp^3 pour des nanofils orientés $\langle 111 \rangle$.

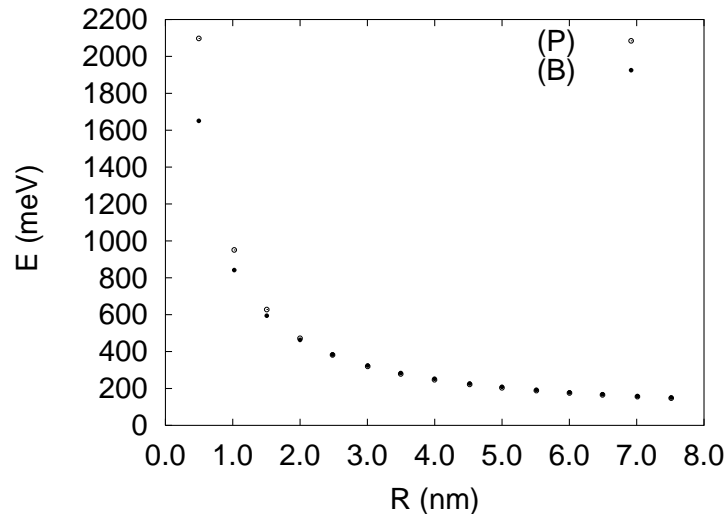
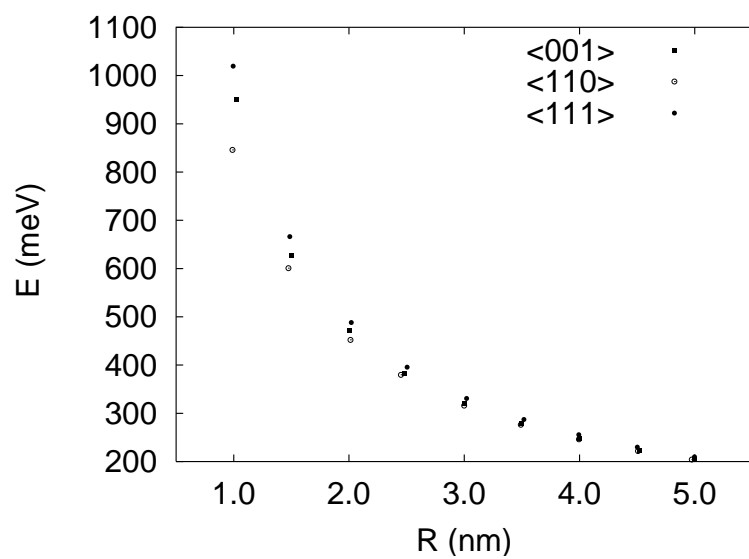


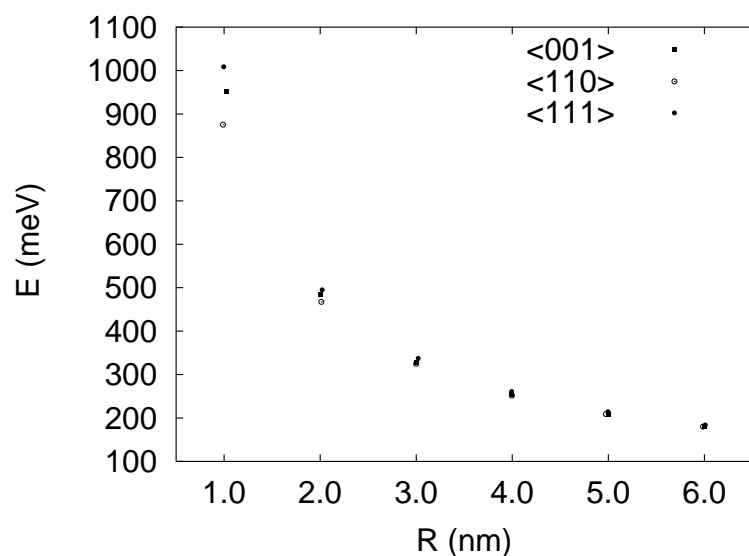
FIGURE 3.21 – E_l en fonction de R pour des impuretés **P** et **B** placées au centre de la super-cellule dans des nanofils orientés $\langle 001 \rangle$

de l'impureté. Par contre pour de petites tailles de nanofil ($R < 2 \text{ nm}$), le porteur est confiné ($r_B \sim R/\sqrt{\epsilon_{in}}$) dans la zone où le potentiel est profond et non symétrique (lorsque l'impureté n'est pas sur l'axe du nanofil, Cf. fig. 3.8), d'où une légère sensibilité de E_l à la position de l'impureté.

3.6 Niveaux d'énergie des donneurs et accepteurs dans les nanofils de silicium



(a)



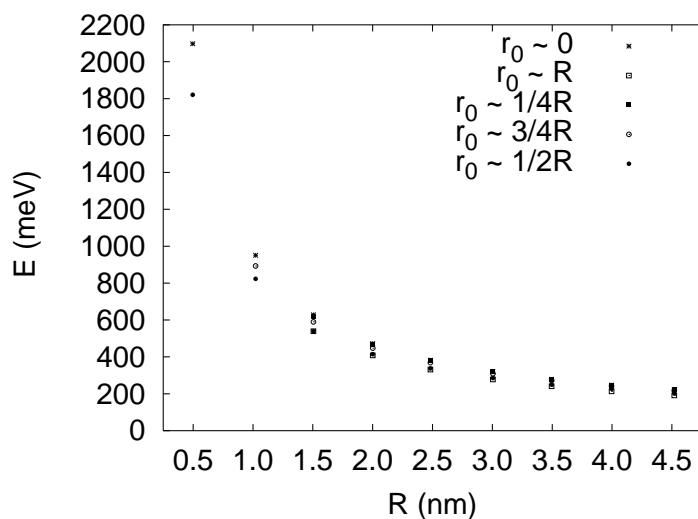
(b)

FIGURE 3.22 – Énergie de liaison E_l d'un électron lié à une impureté de **P** en fonction de R , et permettant la comparaison directe entre les orientations des nanofils. (a) calculs avec le modèle $sp^3d^5s^*$. (b) calculs avec le modèle sp^3 .

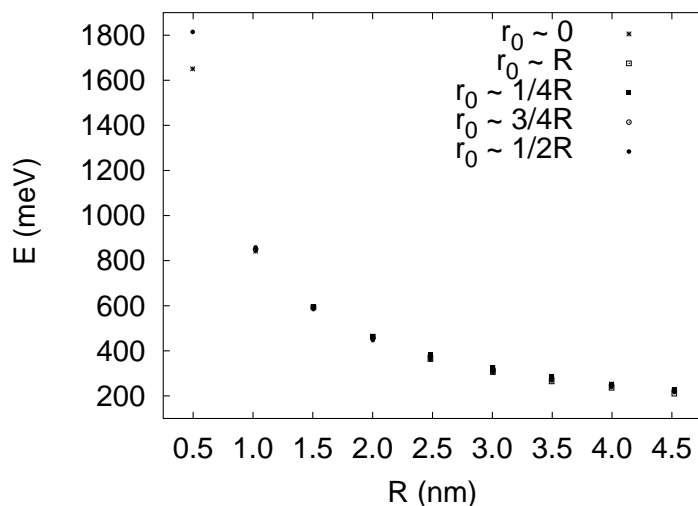
3.6.3.3 Origine de l'accroissement de l'énergie de liaison

La question est de savoir pourquoi on a de si grandes valeurs de E_l même dans les nanofils de grande taille ?

CHAPITRE 3. IMPURETÉS HYDROGÉNOÏDES DANS LES NANOFILS : APPLICATION AU SILICIUM



(a)



(b)

FIGURE 3.23 – (a) E_l en fonction de R pour du \mathbf{P} placé respectivement à $|\mathbf{r}_{0\parallel}| \sim 0$, $|\mathbf{r}_{0\parallel}| \sim R/4$, $|\mathbf{r}_{0\parallel}| \sim 3R/4$, $|\mathbf{r}_{0\parallel}| \sim R/2$ et $|\mathbf{r}_{0\parallel}| \sim R$ dans des nanofil-(001). (b) même chose pour (\mathbf{B})

– Effet de confinement quantique ?

Lorsque la taille du système devient du même ordre de grandeur ou plus petite que le rayon de Bohr de l'état d'impureté ($R \lesssim r_B$), l'effet de confinement quantique devient non négligeable dans le système. Sur

3.6 Niveaux d'énergie des donneurs et accepteurs dans les nanofils de silicium

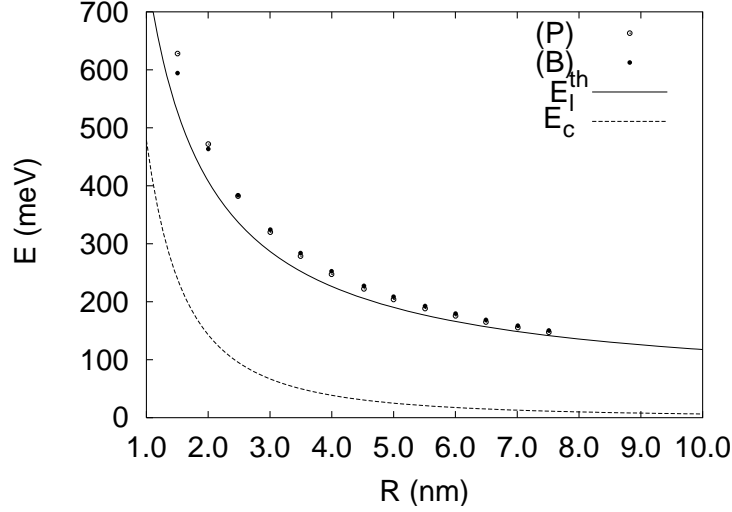


FIGURE 3.24 – E_l en fonction de R pour des impuretés **P** ou **B** placées au centre de la super-cellule dans des nanofils orientés (001) ($\epsilon_{in} = 11.7$, $\epsilon_{out} = 1$). La ligne tiretée est l'énergie de confinement dans la bande de conduction ($\epsilon_{out} = \epsilon_{in}$, Eq. 3.20). La ligne en trait plein représente l'énergie de liaison calculée avec l'équation 3.21.

la fig. 3.24, nous observons que le décalage de la bande de conduction induit par le confinement quantique (ligne tiretée) est beaucoup plus faible que E_l , et cela même pour des nanofils de petite taille ($R < 2$ nm). Il semble donc clair que le confinement quantique n'est pas la cause principale des grandes valeurs de E_l . Pour évaluer son effet plus précisément, nous calculons E_l lorsque $\epsilon_{in} = \epsilon_{out}$, c'est à dire sans confinement diélectrique ($V_s = 0$). Dans ce cas, l'augmentation de E_l par rapport à sa valeur dans le massif ne peut résulter que du confinement quantique. La fig. 3.25 montre que E_l est beaucoup plus petit que dans le cas où $\epsilon_{out} = 1$. $E_l - E_l^B$ est plus petit que le décalage de la bande de conduction induit par le confinement quantique (ligne tiretée fig. 3.25) et suit une loi en $1/R^b$. On en déduit donc la loi suivante quand $\epsilon_{out} = \epsilon_{in}$:

$$E_l = E_l^B + a \left(\frac{r_B}{R} \right)^b \quad (3.20)$$

avec :

- $a = 57.33$ meV, $b = 1.47$ pour **P**
- $a = 86.32$ meV, $b = 1.55$ pour **As**
- $a = 40.60$ meV, $b = 1.37$ pour **Sb**

– Effet de confinement diélectrique ?

CHAPITRE 3. IMPURETÉS HYDROGÉNOÏDES DANS LES NANOFILS : APPLICATION AU SILICIUM

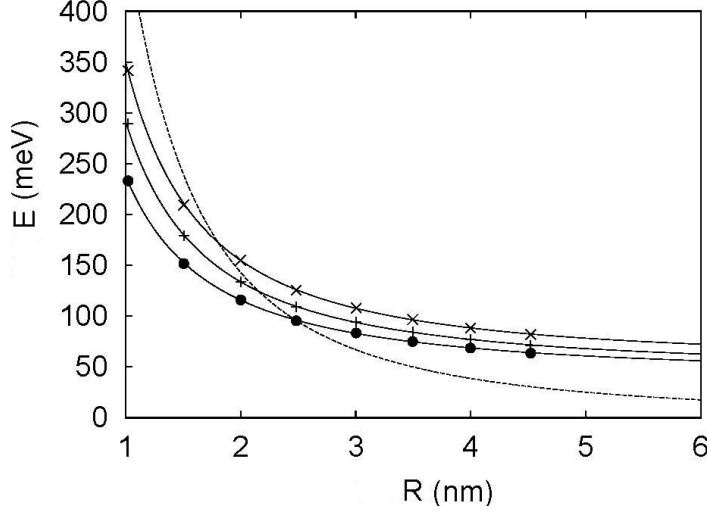


FIGURE 3.25 – E_l en fonction de R pour des impuretés $\mathbf{P}=\+$, $\mathbf{As}=\times$ et $\mathbf{Sb}=\bullet$ placée au centre de la super-cellule dans des nanofils orientés $\langle 001 \rangle$ avec $\epsilon_{in} = \epsilon_{out} = 11.7$. La ligne tiretée est la même que sur la fig. 3.24.

Quand $\epsilon_{out} = 1$, les grandes valeurs de E_l sont dues à l'interaction ($V_s(\mathbf{r}_0, \mathbf{r})$) entre le porteur et les charges de polarisation ($\pm e(1 - 1/\epsilon_{in})$) induites par le noyau de l'impureté à la surface du nanofil. Pour prouver cette interprétation, nous pouvons estimer la contribution de U_{imp} et Σ à la variation de E_l par rapport à sa valeur dans le silicium massif (E_l^B). Le terme V_s dans U_{imp} a la même origine que la self-énergie : ils sont dus tous les deux à la discontinuité de la constante diélectrique à l'interface du nanofil et de son environnement.

La self-énergie Σ est presque la même lorsque le porteur est libre ($|\psi\rangle$) ou lié ($|\psi_{imp}\rangle$), sa contribution à E_l s'annule donc lorsqu'on fait la différence entre l'extrema de bande et l'état fondamental de l'impureté.

La contribution du potentiel des charges de polarisation à U_{imp} est $\langle \psi_{imp} | V_s(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}) | \psi_{imp} \rangle$, où $|\psi_{imp}\rangle$ est la fonction d'onde du porteur lié. Dans la limite où le rayon de Bohr est petit devant R , nous pouvons remplacer \mathbf{r}_0 par \mathbf{r} . De plus, comme montré dans la référence [52] et au 3.5.2.2 (fig. 3.9), $V_s(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ est presque constant dans la région où $|\psi_{imp}\rangle$ et $|\psi\rangle$ ont une forte densité de probabilité. Nous pouvons donc écrire $\langle \psi_{imp} | V_s(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}) | \psi_{imp} \rangle \approx \langle \psi_{imp} | V_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}) | \psi_{imp} \rangle \approx \langle \psi | V_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}) | \psi \rangle = 2\langle \Sigma(R) \rangle$ (car $\Sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}V_s(\mathbf{r}, \mathbf{r})$, Eq. 3.11). Nous déduisons de l'équation 3.13 que :

$$E_l - E_l^B \approx \frac{2}{\epsilon_{in} R} \frac{\epsilon_{in} - \epsilon_{out}}{\epsilon_{in} + \epsilon_{out}} F\left(\frac{\epsilon_{in}}{\epsilon_{out}}\right) \propto \frac{1}{R} \quad (3.21)$$

3.6 Niveaux d'énergie des donneurs et accepteurs dans les nanofils de silicium

où F est précisé Eq. (3.14).

La figure 3.24 montre que E_l donné par l'Eq. (3.21) est proche des résultats obtenus en liaisons fortes, cela permet d'affirmer que les effets diélectriques (confinement diélectrique) ont une large influence sur E_l dans les nanofils.

- Prise en compte des effets de confinement quantique et diélectrique

Des discussions précédentes sur les confinements quantique et diélectrique, nous pouvons remarquer qu'une meilleure approximation de E_l est donnée par la somme des deux contributions, quantiques et diélectriques. Supposant que le terme V_b dans U_{imp} contribue à E_l de la même manière que dans le matériau massif, nous obtenons un excellent accord entre les résultats obtenus en liaisons fortes et l'expression suivante (fig. 3.26) :

$$E_l = E_l^B + a\left(\frac{r_B}{R}\right)^b + \frac{2}{\epsilon_{in}R} \frac{\epsilon_{in} - \epsilon_{out}}{\epsilon_{in} + \epsilon_{out}} F\left(\frac{\epsilon_{in}}{\epsilon_{out}}\right) \quad (3.22)$$

où a , b sont définis Eq. 3.20.

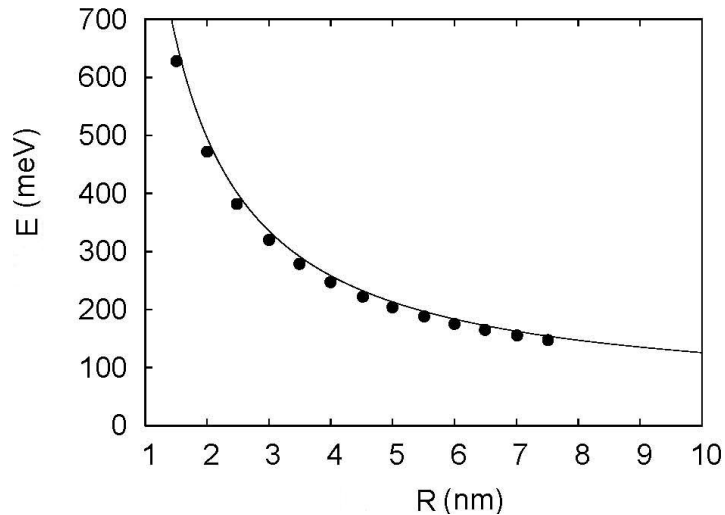


FIGURE 3.26 – E_l en fonction de R pour **P**, résultats obtenus en liaisons fortes et avec l'équation (Eq. 3.22).

3.7 Efficacité du dopage dans un nanofil semi-conducteur

3.7.1 Taux d'ionisation des impuretés

Lorsqu'on dope les semiconducteurs massifs, les porteurs de charge sont faiblement liés aux impuretés si bien qu'à température ambiante, ils sont excités dans les bandes pour améliorer la conductivité du matériau. Hors, on vient de voir dans les paragraphes précédents que dans les nanofils semiconducteurs placés dans le vide, les porteurs de charge sont si solidement liés aux impuretés qu'il est peu probable de pouvoir les ioniser à température ambiante. Nous allons donc nous intéresser à l'efficacité de dopage d'impuretés situées à l'intérieur d'un nanofil. Après avoir calculé les énergies de liaison dans les nanofils, nous allons calculer, le pourcentage d'ionisation. Nous nous intéressons ici au cas des électrons excités dans les bandes de conduction car la démarche est la même pour des trous excités dans les bandes de valence. Nous avons considéré plusieurs cas extrêmes qui ont donné les mêmes résultats : cas purement 1D, 3D et le calcul de la densité d'états exacte dans une approche numérique. Le premier cas est celui qui est développé dans la suite. La densité d'états par unité d'énergie et par unité de longueur dans les nanofils est donnée par :

$$N_c(E) = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}} \frac{1}{\sqrt{E - E_c}} \quad (3.23)$$

où E_c est l'énergie du minimum de bande de conduction. La densité d'électrons dans la bande de conduction est donnée par :

$$n = \int_{E_c}^{+\infty} N_c(E) f(E) dE \quad (3.24)$$

où $f(E) = 1/(1 + \exp[(E - E_F)/k_B T])$ est la fonction de Fermi-Dirac, avec k_B , E_F et T sont respectivement la constante de *Boltzmann*, l'énergie de *Fermi*, et la température. Comme dans la majorité des semiconducteurs ($E_F - E_c > 2k_B T$), la fonction de *Fermi* peut être approchée dans le nanofil par $f(E) \approx e^{-(E - E_F)/k_B T}$. Cela permet d'écrire la densité linéaire de porteurs libres sous la forme :

$$n = N_c e^{-(E_c - E_F)/k_B T} \quad (3.25)$$

avec $N_c = 2[(2m_e k_B T)/\hbar^2]^{1/2}$.

Soit N_d la densité de dopants dans le nanofil, la densité d'électrons excités dans la bande de conduction est alors donnée par :

3.7 Efficacité du dopage dans un nanofil semiconducteur

$$N_d^+ = \frac{N_d}{1 + 2e^{(E_F - E_d)/k_B T}} \quad (3.26)$$

où E_d est l'énergie de l'état fondamental de *donneur*.

Énergie de Fermi. Dans les nanofils, nous avons introduit un seul type d'impureté (donneur). Par conséquent, les électrons dans la bande de conduction sont ceux venant des impuretés ionisées. L'équation de neutralité peut alors s'écrire comme :

$$n = N_d^+$$

En utilisant les expressions de n et N_d^+ des équations 3.25 et 3.26, nous parvenons à l'équation suivante :

$$(e^{(E_F - E_d)/k_B T})^2 + \frac{1}{2}(e^{(E_F - E_d)/k_B T}) - \frac{N_d}{2N_c} e^{2E_l/k_B T} = 0 \quad (3.27)$$

où $E_l = E_c - E_d$ est l'énergie de liaison de l'électron à l'atome d'impureté. La racine positive de cette équation ($e^x > 0$) s'écrit :

$$e^{(E_F - E_d)/k_B T} = \frac{1}{4} \left[-1 + \left(1 + 8 \frac{N_d}{N_c} e^{E_l/k_B T} \right)^{1/2} \right] \quad (3.28)$$

d'où l'expression de l'énergie de *Fermi* en fonction de la température :

$$E_F = E_d + k_B T \ln \left\{ \frac{1}{4} \left[-1 + \left(1 + 8 \frac{N_d}{N_c} e^{E_l/k_B T} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (3.29)$$

En injectant l'expression 3.29 dans celle de n (Eq. 3.25), on aboutit à l'équation qui permet de calculer le taux d'impuretés ionisées (N_d^+/N_d) dans le nanofil :

$$\frac{n}{N_d} = \frac{N_c}{4N_d} \left[-1 + \left(1 + 8 \frac{N_d}{N_c} e^{E_l/k_B T} \right)^{1/2} \right] e^{-E_l/k_B T} \quad (3.30)$$

À partir de cette expression, nous calculons le taux d'ionisation d'atomes de **P** à température ambiante dans les nanofils de silicium placés dans le vide, orientés $\langle 001 \rangle$ en fonction de leur rayon (fig. 3.27). Le taux d'ionisation est très faible même pour des nanofils de 10 nm de diamètre et reste inférieur à 60% pour des nanofils de diamètre $D < 20$ nm.

CHAPITRE 3. IMPURETÉS HYDROGÉNOÏDES DANS LES NANOFILS : APPLICATION AU SILICIUM

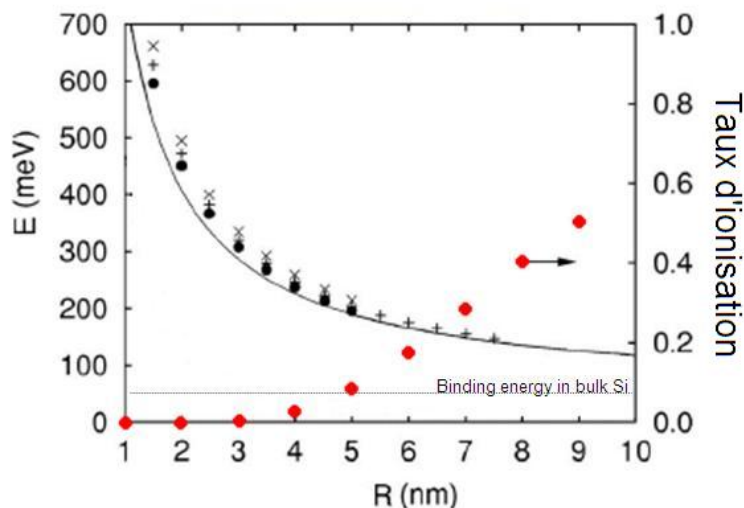


FIGURE 3.27 – Énergies de liaison en fonction du rayon de nanofil orienté (001) pour des impuretés **As** = x, **P** = +, **Sb** = •. Taux d'ionisation des impuretés à température ambiante (point rouge).

3.8 Conclusion

Des calculs en liaisons fortes incluant la correction de la self-énergie ont été effectués sur les impuretés *donneurs* et *accepteurs* dans les nanofils de silicium. La structure électronique des impuretés dépend fortement du diamètre des nanofils et de leur environnement diélectrique. Dans les nanofils placés dans le vide, l'énergie d'ionisation est augmentée de telle façon que l'excitation thermique des porteurs de charge devient peu probable. Donc, de bonnes propriétés électriques nécessitent un fort dopage, au-delà d'une densité critique (transition métal-isolant) qui doit dépendre du diamètre du nanofil et de son environnement. Ces effets dus au confinement diélectrique et à un moindre degré au confinement quantique peuvent être mis en évidence par des mesures de transport et de résonance de spin électronique à différents rayons de nanofil, températures, et densités de dopage.

Chapitre 4

Impuretés dans les nanofils entourés d'une grille annulaire

4.1 Introduction

Les récentes avancées dans la fabrication et dans la compréhension des propriétés des nanofils semiconducteurs ouvrent de nombreuses perspectives dans leurs utilisations en électronique. Dans la technologie planaire du transistor à effet de champ (Field Effect Transistor, FET), la grille servant à dépléter (ou à enrichir) le canal de conduction n'agit que d'un seul côté, et dans une seule direction. Dans la section 1.3.1, nous avons vu qu'il est possible d'enrouler une grille métallique autour d'un nanofil, soit par trois côtés, soit de façon homogène autour du nanofil (fig. 1.10), permettant ainsi un meilleur contrôle du champ dans le canal du transistor.

Dans ce chapitre, nous étudions justement l'exemple typique d'un transistor à grille annulaire dont le canal de conduction serait un nanofil semiconducteur entouré de façon homogène d'une couche d'oxyde et d'une grille métallique cylindrique. Comme dans le chapitre précédent, le nanofil contient des impuretés. Mais le problème dans ce cas-ci est plus complexe car il faut tenir compte de la réponse diélectrique de l'oxyde autour du nanofil. Cependant, l'écrantage de la grille métallique doit réduire l'influence du potentiel image dans le nanofil.

On utilise pour ces calculs la méthode des liaisons fortes mais il faut tenir compte de la réponse des ions dans l'oxyde. Comme on le verra, on n'aura besoin de calculer l'énergie totale du système que dans deux configurations ioniques statiques différentes. Cela, nous permettra de déduire des grandeurs physiques intéressantes telles que l'énergie de relaxation des ions dans l'oxyde.

CHAPITRE 4. IMPURETÉS DANS LES NANOFILS ENTOURÉS D'UNE GRILLE ANNULAIRE

4.2 Description

Nous considérons un nanofil semiconducteur de rayon R_w et de longueur ℓ . Une couche d'oxyde (SiO_2 , HfO_2) couvre ce nanofil. Cet ensemble est entouré par une grille métallique cylindrique, de rayon noté R_g (fig. 4.1). Nous voulons étudier les propriétés électroniques d'impuretés hydrogénéoïdes dans un tel système. Le nanofil semiconducteur est caractérisé par sa constante diélectrique ϵ_{in} . L'oxyde dans la couche est caractérisé par ses constantes diélectriques ϵ_{out}^0 et ϵ_{out}^∞ , ϵ_{out}^0 ou constante diélectrique statique contient les contributions ioniques et électroniques tandis que ϵ_{out}^∞ ou constante diélectrique dynamique contient la réponse électronique de l'oxyde. Dans la pratique, nous ferons notre étude sur les nanofils de silicium ($\epsilon_{in} = 11.7$). Les résultats obtenus sont facilement transposables aux nanofils de tout type de semiconducteurs car les méthodes utilisées sont générales. Nous prenons $\epsilon_{out}^0 = 26.17$ et $\epsilon_{out}^\infty = 5.37$ pour HfO_2 , $\epsilon_{out}^0 = 3.9$ et $\epsilon_{out}^\infty = 2.1$ pour SiO_2 .



FIGURE 4.1 – Illustration schématique du dispositif étudié ici, il est constitué d'un nanofil semiconducteur de rayon R_w entouré de dioxyde (SiO_2 ou HfO_2) et d'une grille métallique de rayon R_g .

4.3 Méthodes

4.3.1 La méthode des liaisons fortes et le calcul auto-cohérent

Nous avons déjà décrit la méthode des liaisons fortes dans le chapitre 2 et avons utilisé deux modèles de liaisons fortes dans le chapitre 3 pour nos calculs. Nous utiliserons ces deux mêmes modèles dans ce chapitre.

Les phénomènes électrostatiques rentrant en jeu dans ce problème nécessitent l'utilisation d'une méthode auto-cohérente en liaisons fortes pour le calcul des potentiels dans le système. En effet, nous verrons que le potentiel $V(\mathbf{r})$ de l'impureté dépend de la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r})$ de la quasi-particule lorsqu'elle est piégée sur l'atome d'impureté, ce qui requiert la résolution de l'équation de *Schrödinger-Poisson* de façon auto-cohérente compliquant significativement le problème.

Situation du problème :

Soient :

D un opérateur densité,

$\rho[D](\mathbf{r})$ la densité de charge de la quasi-particule associée à l'opérateur D ,

$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$ la fonction de *Green*, et

$V[D](\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\rho[D](\mathbf{r}')d\mathbf{r}'$ le potentiel associé à la densité de charge $\rho[D](\mathbf{r})$.

On note :

H_1 l'Hamiltonien associé au potentiel dans le nanofil avec impureté,

$H_2[D]$ l'Hamiltonien associé au potentiel $V[D](\mathbf{r})$.

L'énergie est donnée par :

$$E(D) = Tr[H_1 D] + \int \rho[D](\mathbf{r})V[D](\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4.1)$$

On cherche à minimiser $E(D)$ par rapport à l'opérateur densité D en utilisant l'algorithme de *Roothaan* [77]. Pour cela, on diagonalise l'Hamiltonien $H[D] = H_1 + H_2[D]$ de façon itérative jusqu'à auto-cohérence.

schéma du calcul auto-cohérent :

Soient Δ_k l'opérateur densité à l'itération k ,

$H_k = H[\Delta_k]$, l'Hamiltonien à l'itération k .

On note $\{\varepsilon_i^k, |\psi_i^k\rangle\}$, les énergies et états propres de H_k . On construit un opérateur densité D_{k+1} :

$$D_{k+1} = \sum_{\text{états occupés}} |\psi_i^k\rangle\langle\psi_i^k|$$

On cherche $\Delta_{k+1} \in [\Delta_k, D_{k+1}]$ qui minimise $E(\Delta_{k+1})$:

Soit $\Delta_{k+1} = \alpha D_{k+1} + (1 - \alpha)\Delta_k$, $0 < \alpha \leq 1$.

On pose $I(\rho, \rho') = \int \rho(\mathbf{r})G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$.

On calcule à chaque itération :

CHAPITRE 4. IMPURETÉS DANS LES NANOFILS ENTOURÉS D'UNE GRILLE ANNULAIRE

- $\rho(D_{k+1})$
 - $V[\rho(D_{k+1})]$
 - $a = I(\rho(D_{k+1}) - \rho(\Delta_k), \rho(D_{k+1}) - \rho(\Delta_k))$
 - $b = Tr[H(\Delta_k)(D_{k+1} - \Delta_k)]$
 - $\alpha = Min(1, -b/a)$
 - $\rho(\Delta_{k+1}) = \alpha\rho(D_{k+1}) + (1 - \alpha)\rho(\Delta_k)$
 - $V[\rho(\Delta_{k+1})] = \alpha V[\rho(D_{k+1})] + (1 - \alpha)V[\rho(\Delta_k)]$.
- Si $\|\rho(\Delta_k) - \rho(\Delta_{k+1})\| < \varepsilon$, arrêt de l'algorithme sinon poursuite du calcul.

4.3.2 Potentiels électrostatiques dans le système

Nous voulons calculer les états d'impuretés hydrogénoïdes dans le système décrit ci-dessus. Les potentiels dans le système sont solutions de l'équation de *Poisson*. Du fait de la dépendance du potentiel de l'impureté à la fonction d'onde de la quasi-particule piégée et du calcul self-consistant de ce potentiel qui en résulte, l'équation de *Poisson* est résolue en utilisant deux méthodes de calcul : La méthode des séries de *Fourier-Bessel* déjà abordée dans le chapitre précédent, et la méthode des différences finies. La première méthode permet d'une part, de calculer en une seule fois pour tout le processus auto-cohérent, les potentiels dus à l'excédent de charge dans le noyau de l'atome d'impureté (charge ponctuelle), d'autre part, de tenir compte simplement du potentiel (V_0 défini au paragraphe 3.6.1.1) sur le site de l'impureté. La seconde méthode quand elle, permet le calcul du potentiel dû à la densité de charge de la quasi-particule (liée à son atome d'impureté), et permet donc de tenir compte de l'évolution de cette densité de charge à chaque étape du calcul auto-cohérent. Le potentiel à la surface de la grille métallique est pris comme référence ($V_g = 0$).

4.3.2.1 Équation de *Poisson*

Soit à résoudre l'équation de *Poisson* suivante pour le système décrit plus haut :

$$\nabla[\epsilon(\mathbf{r})\nabla V(\mathbf{r})] = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (4.2)$$

Conformément à la géométrie du système, nous utilisons les coordonnées cylindriques. Dans cette équation, la distribution de charge comporte deux termes ($\rho(\mathbf{r}) = \rho_i(\mathbf{r}) + \rho_p(\mathbf{r})$), la charge $\rho_i(\mathbf{r})$ est la charge du noyau de l'impureté ionisée ($\rho_i(\mathbf{r}) = \pm\delta(\mathbf{r})$), et $\rho_p(\mathbf{r})$ est la densité de charge du porteur supplémentaire apporté par l'impureté dans le nanofil ($\rho_p(\mathbf{r}) = \pm|\Psi(\mathbf{r})|^2$, avec $\Psi(\mathbf{r})$ solution de l'équation de *Schrödinger*). Conformément au principe

de superposition, on peut résoudre l'équation de *Poisson* séparément pour chacune de ces densités de charge.

a Méthode semi-analytique : Fourier-Bessel La première équation est relative à la charge dans le noyau de l'impureté ionisée. Il s'agit de résoudre l'équation de *Poisson* pour une charge ponctuelle placée en \mathbf{r} dans un cylindre de rayon R_w ($|\mathbf{r}| < R_w$) entouré d'une grille métallique de rayon R_g ($R_g > R_w$). Notons \mathbf{r}' le point où est calculé le potentiel et $V_{imp}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ le potentiel solution de cette équation :

$$\nabla_{\mathbf{r}'} [\epsilon(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} V_{imp}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] = -4\pi\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (4.3)$$

Comme évoqué tantôt, nous utilisons une méthode basée sur les séries de *Fourier-Bessel* pour résoudre cette équation. Nous suivons la procédure déjà décrite dans le chapitre précédent. C'est ainsi qu'on écrit le potentiel $V_{imp}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_b(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + V_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, avec $V_b(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1/\epsilon_{in}|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, potentiel dans le semiconducteur homogène et V_s , l'énergie d'interaction créée par les charges de polarisation à l'interface semiconducteur/oxyde. V_s est solution de l'équation de *Laplace* dans le cylindre de rayon R_w ($\nabla_{\mathbf{r}'} [\epsilon(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} V_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] = 0$). Le potentiel à la surface de la grille étant pris comme référence, cela implique un changement de la condition aux limites C.L.2 parmi les quatres équations (C.L.1 à C.L.4) données dans le chapitre précédent : $V_{imp}(R_g, \theta, z) = 0$. Nous déduisons ainsi les expressions du potentiel V_{imp} dont le détail des calculs est donné dans l'annexe B.

Pour ($r < R_w, r' < R_w$) ;

$$\begin{aligned} V_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \sum_{n \geq 0} \int \frac{dk}{2\pi} (2 - \delta_{n,0}) G_{nk, R_w R_g}^{in} \\ &\times I_n(|k|r) I_n(|k|r') \cos(n\theta) e^{ikz} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Pour ($r < R_w, R_w < r' < R_g$) ;

$$\begin{aligned} V_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \sum_{n \geq 0} \int \frac{dk}{2\pi} (2 - \delta_{n,0}) G_{nk, R_w R_g}^{out} \\ &\times [K_n(|k|R_g) I_n(|k|r') - I_n(|k|R_g) K_n(|k|r')] \\ &\times I_n(|k|r) \cos(n\theta) e^{ikz} \end{aligned} \quad (4.5)$$

où $G_{nk, R_w R_g}^{in}$ et $G_{nk, R_w R_g}^{out}$ sont donnés dans l'annexe B.

CHAPITRE 4. IMPURETÉS DANS LES NANOFILS ENTOURÉS D'UNE GRILLE ANNULAIRE

Nous mettrons en évidence l'effet de la grille métallique sur le potentiel dans la suite lorsque nous parlerons des états d'impuretés électroniques dans le système. Nous verrons alors que la grille métallique écrante le potentiel créé par l'impureté.

b Méthode numérique : méthode des différences finies. La seconde équation de *Poisson* concerne la densité de charge du porteur dans le système. Notons par $V_{\Sigma}(\mathbf{r})$ le potentiel créé en \mathbf{r} par la densité de charge de la quasi-particule ($\rho_p(\mathbf{r})$), et solution de cette équation :

$$\nabla [\epsilon(\mathbf{r})\nabla V_{\Sigma}(\mathbf{r})] = -4\pi\rho_p(\mathbf{r}) \quad (4.6)$$

Cette densité de charge n'est pas connue à l'avance, elle dépend de l'état du système. Sa résolution nécessite l'utilisation d'une méthode numérique basée sur une discrétisation spatiale, la méthode des différences finies. Cela implique la mise en œuvre d'une approche comportant plusieurs étapes qui ont un effet direct sur la précision des résultats : il s'agit d'abord de définir une boîte et un maillage conformément à la géométrie du système où sera calculée une solution approximée de l'équation. Ensuite, le schéma de discrétisation des équations aux points de maillage et le choix des fonctions d'interpolation permettent d'approximer les variables dans chaque sous-domaine. Cela aboutit à un système d'équations algébriques dont la dimension est fixée par le nombre de points de discrétisation et le nombre de variables au départ. Enfin, le système linéaire qui en découle est résolu.

4.4 Physique du système : formation de polaron

Nous allons d'abord discuter de la physique du système qualitativement avant de décrire la méthode de calcul. La présence de l'impureté dans le nanofil crée un champ dans la couche d'oxyde (fig. 4.2). L'interaction de ce champ avec les ions de l'oxyde induit la formation d'un polaron dans le système.

En fait, la situation électronique du système est intéressante pour nous dans deux cas : lorsque l'impureté est ionisée (porteur de charge libre dans le nanofil) ou lorsque le porteur de charge est piégé sur l'impureté. Le potentiel V dans le système contient alors différents termes dont ceux provenant de la polarisation électronique du système et de la relaxation des ions dans l'oxyde. Nous supposons que les mouvements des ions et des électrons peuvent être

4.4 Physique du système : formation de polaron

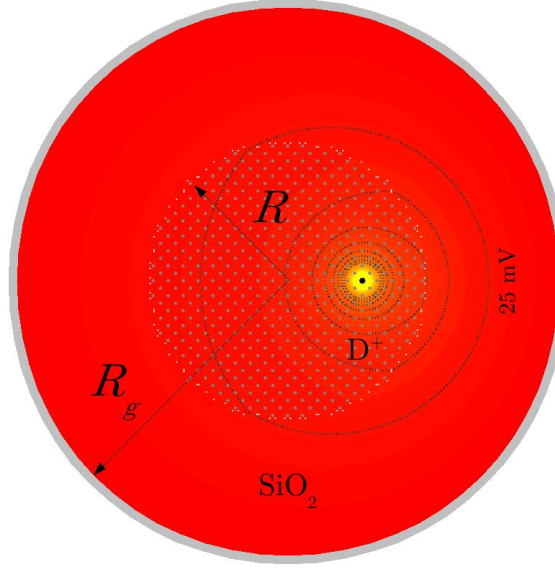


FIGURE 4.2 – Schéma du dispositif composé du nanofil de silicium de rayon $R_w = 5 \text{ nm}$ entouré de SiO_2 et d'une grille métallique de rayon $R_g = 10 \text{ nm}$. Une impureté *donneur* (D^+) placée dans le nanofil crée un potentiel dont des lignes équipotentielles sont représentées (ligne courbe en trait plein). Les atomes de silicium sont représentés par des points gris.

séparés (approximation de *Born-Oppenheimer*). Pour simplifier la présentation, nous écrivons que le potentiel peut être exprimé en terme d'une coordonnée normale (Q) qui décrit le déplacement des ions (ref. [40]). On peut ainsi exprimer le problème sous forme de diagramme de configuration (fig. 4.3) qui représente l'énergie du système dans le cas où le porteur de charge est piégé ($E_{trap}(Q)$) et dans celui où il est libre ($E_{free}(Q)$) en fonction de la coordonnée de déplacement des ions (Q). Du fait de l'interaction électron-phonon, $E_{trap}(Q)$ et $E_{free}(Q)$ ont des minima à des coordonnées différentes, respectivement à Q_{trap} et Q_{free} .

Configuration Q_{free} : Lorsque l'impureté est ionisée, $Q = Q_{free}$ dans sa configuration d'énergie minimale. Le porteur de charge est libre dans le système, il est soumis au potentiel $V(\mathbf{r})$ qui est le terme d'interaction entre la quasi-particule et les charges de polarisation aux interfaces (ref. [78, 40, 52]), ces charges de polarisation étant induites par la présence de la quasi-particule elle-même. Dans une première approximation, on néglige le mouvement des ions dans l'oxyde par rapport à ceux des électrons (ions ~ 2000 fois plus lourds que les électrons). La dynamique très rapide des électrons permet de considérer uniquement la contribution électronique dans la réponse diélectrique. Ce terme autrement appelé self-énergie est le seul qui intervient dans $V(\mathbf{r})$ ($V(\mathbf{r}) = \Sigma(\mathbf{r}) = \pm \frac{1}{2} \lim_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}} V_s^\infty(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, V_s^∞ est le potentiel image V_s (Eqs

CHAPITRE 4. IMPURETÉS DANS LES NANOFILS ENTOURÉS D'UNE GRILLE ANNULAIRE

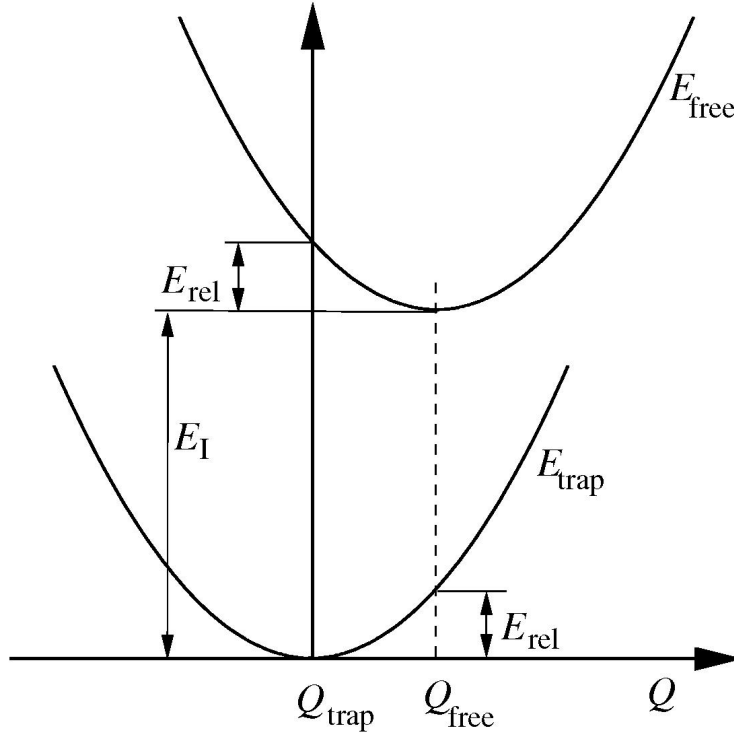


FIGURE 4.3 – Diagramme de configuration montrant la variation de l'énergie totale du système en fonction de la coordonnée Q qui représente le déplacement des ions dans l'oxyde autour du nanofil. Deux situations sont considérées : (1) le porteur de charge est libre dans la bande (E_{free}); (2) le porteur de charge est localisé sur l'impureté (E_{trap}). E_I est l'énergie de liaison et E_{rel} est l'énergie de relaxation des ions dans l'oxyde après une transition verticale.

4.5, 4.6) défini ci-dessus, et évalué lorsque seule la réponse électronique est prise en compte ($\epsilon_{\text{out}} = \epsilon_{\text{out}}^\infty$), d'où l'indice ∞ dans V_s^∞). La self-énergie a été largement discutée dans les références [70, 75, 68, 52, 79] ainsi que dans le chapitre 3.

Configuration Q_{trap} : Lorsque la quasi-particule est piégée sur l'impureté, $Q = Q_{\text{trap}}$ dans sa configuration d'énergie minimale. Le potentiel contient alors plus de termes. $V(\mathbf{r})$ est la somme des potentiels induits par le noyau de l'impureté et par la quasi-particule elle-même. Le noyau de l'impureté étant immobile, sa contribution au potentiel est simplement calculée avec la réponse diélectrique statique $\epsilon_{\text{out}} = \epsilon_{\text{out}}^0$. En notant $V_{\text{imp}}(\mathbf{r})$ ce potentiel, il est : $V_{\text{imp}}(\mathbf{r}) = \pm V_{\text{imp}}^0(\mathbf{r}_{\text{imp}}, \mathbf{r})$ (Eq. 4.3), \mathbf{r}_{imp} est la position de l'impureté, le signe $+(-)$ est pour une impureté *accepteur* (*donneur*), et l'indice 0 signifiant que le potentiel est calculé avec $\epsilon_{\text{out}} = \epsilon_{\text{out}}^0$. Le potentiel induit par la quasi-particule contient deux termes :

4.5 Énergies de liaison et de relaxation

1. le potentiel self-énergie $\Sigma(\mathbf{r})$ (le même que précédemment) évalué lorsque $\epsilon_{out} = \epsilon_{out}^\infty$ (car on suppose que les électrons dans l'oxyde suivent instantanément les mouvements de la quasi-particule) ;
2. le potentiel induit par la réponse des ions à la densité de charge moyenne du nuage électronique lié à l'impureté ;

En fait, c'est une réponse à une densité de charge correspondant à une présence suffisamment longue de la quasi-particule autour du noyau. Autrement dit, une réponse à une moyenne temporelle de la densité de charge de la quasi-particule ($\pm e|\Psi(\mathbf{r})|^2$) comme cela est illustré sur la figure 4.4 (ref. [78]). Le potentiel ainsi induit est égal à $\pm \int |\Psi(\mathbf{r}')|^2 [V_s^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - V_s^\infty(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] d\mathbf{r}'$ (+ pour l'électron, - pour le trou) où $\Psi(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde de la quasi-particule piégée sur l'impureté. V_s^∞ est soustrait de V_s^0 pour ne garder que la réponse des ions (la réponse des électrons est incluse dans $\Sigma(\mathbf{r})$). Alors $V(\mathbf{r}) = V_{imp}(\mathbf{r}) + \Sigma(\mathbf{r}) \pm \int |\Psi(\mathbf{r}')|^2 [V_s^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - V_s^\infty(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] d\mathbf{r}'$.

Transition verticale : Considérons une transition verticale dans le diagramme de configuration : celle-ci est ensuite suivie d'une relaxation. Une transition optique (émission, absorption) correspond à une telle transition verticale dont l'énergie $\Delta E(Q) = E_{free}(Q) - E_{trap}(Q)$ est l'énergie nécessaire pour ioniser l'impureté dans une configuration ionique fixée Q . Juste après une transition, le système relaxe dans une nouvelle configuration d'énergie la plus basse ($Q = Q_{trap}$ ou $Q = Q_{free}$).

4.5 Énergies de liaison et de relaxation

Les grandeurs physiques pertinentes que nous voulons calculer dans ce contexte sont l'énergie de liaison de la quasi-particule dans le nanofil et l'énergie de relaxation des ions dans l'oxyde.

4.5.1 Définitions

- L'énergie de liaison (ou d'ionisation) de la quasi-particule à l'atome d'impureté se définit comme étant la différence d'énergies entre l'état fondamental de la quasi-particule piégée et la quasi-particule libre. On a donc $E_I = E_{free}(Q_{free}) - E_{trap}(Q_{trap})$.
- Lorsque la quasi-particule est excitée (transition verticale), la configuration ionique juste après, est Q_{trap} . Les ions dans l'oxyde relaxent ensuite progressivement pour atteindre leur nouvelle configuration d'équilibre en Q_{free} . L'énergie nécessaire à cette relaxation est l'énergie de relaxation des ions. On a donc $E_{rel} = E_{free}(Q_{trap}) - E_{free}(Q_{free})$.

CHAPITRE 4. IMPURETÉS DANS LES NANOFILS ENTOURÉS D'UNE GRILLE ANNULAIRE

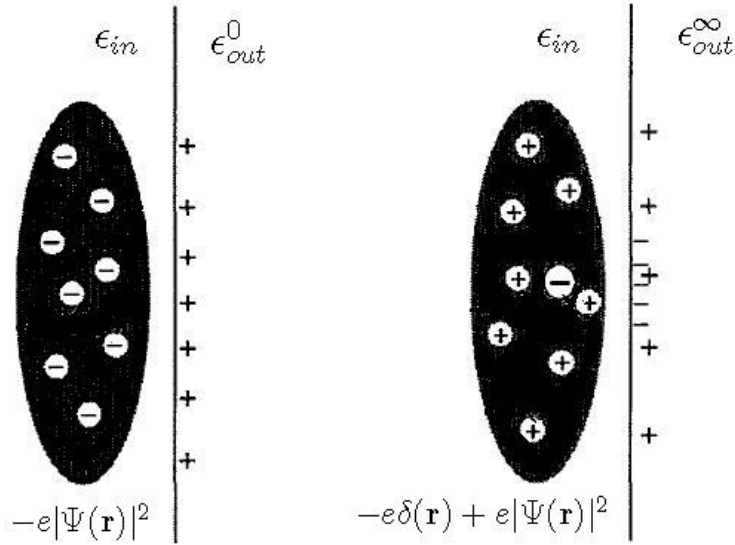


FIGURE 4.4 – Schéma du calcul des charges de polarisation induites lorsque l'électron est localisé sur l'impureté. La charge de l'électron est décomposée en sa valeur moyenne $-e|\Psi(\mathbf{r})|^2$ pour laquelle le milieu répond avec sa constante diélectrique statique (ϵ_{out}^0), et sa contribution instantanée pour laquelle le milieu répond avec sa constante diélectrique dynamique (ϵ_{out}^∞) (ref. [78]).

4.5.2 Difficultés

Le calcul de chacune de ces quantités correspond à faire des différences d'énergies totales E_{free} et E_{trap} du système. Mais, du fait des différentes interactions (électron-phonon) dans le système, les états d'équilibre respectifs dans chacun des états du système correspondent à des configurations atomiques différentes (Q_{free} et Q_{trap}). Cela rend le calcul plus complexe.

4.5.3 Procédure adoptée

On suppose des variations paraboliques de E_{free} et E_{trap} . Dans ce cas, on peut relier E_I et E_{rel} aux énergies de transition verticale $\Delta E(Q_{free})$ et $\Delta E(Q_{trap})$. L'intérêt de cela est que ces énergies peuvent être calculées comme des différences d'énergie électronique dans une configuration ionique fixe. Donc, nous avons juste à calculer $\Delta E(Q_{free})$ et $\Delta E(Q_{trap})$ qui sont des transitions aux configurations d'équilibre du système Q_{free} et Q_{trap} . La fig. 4.3, qui résume le raisonnement par le diagramme des configurations permet d'illustrer ces définitions. L'énergie de relaxation est donnée par $E_{rel} = [\Delta E(Q_{free}) - \Delta E(Q_{trap})] / 2$ et l'énergie d'ionisation est déterminée par $E_I = \Delta E(Q_{free}) + E_{rel}$.

4.6 Résultats

4.6.1 Niveaux d'impuretés dans le nanofil de silicium entouré de SiO₂

Nous calculons les niveaux d'impuretés dans les nanofils de silicium orientés $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ entourés de dioxyde de silicium (SiO₂). Dans un premier temps, la grille métallique est placée suffisamment loin du nanofil ($R_g \rightarrow \infty$) pour être considérée comme inexistante. Cela permet d'évaluer uniquement l'effet de l'oxyde sur les niveaux d'impureté dans le nanofil. La fig. 4.5(a) montre l'évolution de l'énergie de liaison en fonction du rayon de nanofils de silicium orientés $\langle 001 \rangle$ lorsque des impuretés de phosphore (**P**) sont placées sur l'axe du nanofil. Elle permet de comparer les situations où les nanofils sont placés dans le vide et lorsqu'ils sont entourés de SiO₂. On peut remarquer que l'oxyde écrante le potentiel de l'impureté conduisant à une réduction significative de l'énergie de liaison par rapport au cas de dispositifs sans oxyde. Des résultats de même ordre de grandeur sont obtenus dans les nanofils de silicium (tant que les nanofils ne sont pas trop petits, $R_w > 1 \text{ nm}$) orientés $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ ainsi que pour d'autres types d'impuretés *donneur* (**As**, **Sb**) et *accepteur* (**B**, fig. 4.5(b)). On trouve également des résultats similaires pour des impuretés placées à différentes positions dans le nanofil, cela est illustré sur la fig. 4.5(a) pour des impuretés **P** placées à $R_w/2$ de l'axe du nanofil. Dans le chapitre précédent, nous avons expliqué l'origine de l'augmentation des énergies de liaison dans les nanofils semiconducteurs. Nous avons vu que cela est dû à un effet de confinement diélectrique (interaction de la quasi-particule avec les charges de polarisation) dans ces systèmes. Ces remarques restent valables ici aussi et permettent d'expliquer notamment la faible dépendance de l'énergie de liaison à la direction de croissance des nanofils et à la position des impuretés dans ces nanofils [79].

En empruntant les raisonnements du paragraphe 3.6.3, on a établi une expression semi-analytique de l'énergie de liaison dans les nanofils (ref. [79]). On utilise le fait que le potentiel de polarisation ($V_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$) est presque constant dans le nanofil et peut être approximé par une constante (U) indépendamment de la position de l'impureté. Pour $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \ll R_w$, $U \approx \langle \Psi | V_s | \Psi \rangle$. Cela aboutit à l'expression suivante :

$$U = \frac{2}{\epsilon_{in} R_w} \frac{\epsilon_{in} - \epsilon_{out}}{\epsilon_{in} + \epsilon_{out}} F\left(\frac{\epsilon_{in}}{\epsilon_{out}}\right) \quad (4.7)$$

avec $F(x)$ défini dans l'équation 3.14 (ref. [52]).

Posant U^0 et U^∞ , les expressions de U calculées avec respectivement

CHAPITRE 4. IMPURETÉS DANS LES NANOFILS ENTOURÉS D'UNE GRILLE ANNULAIRE

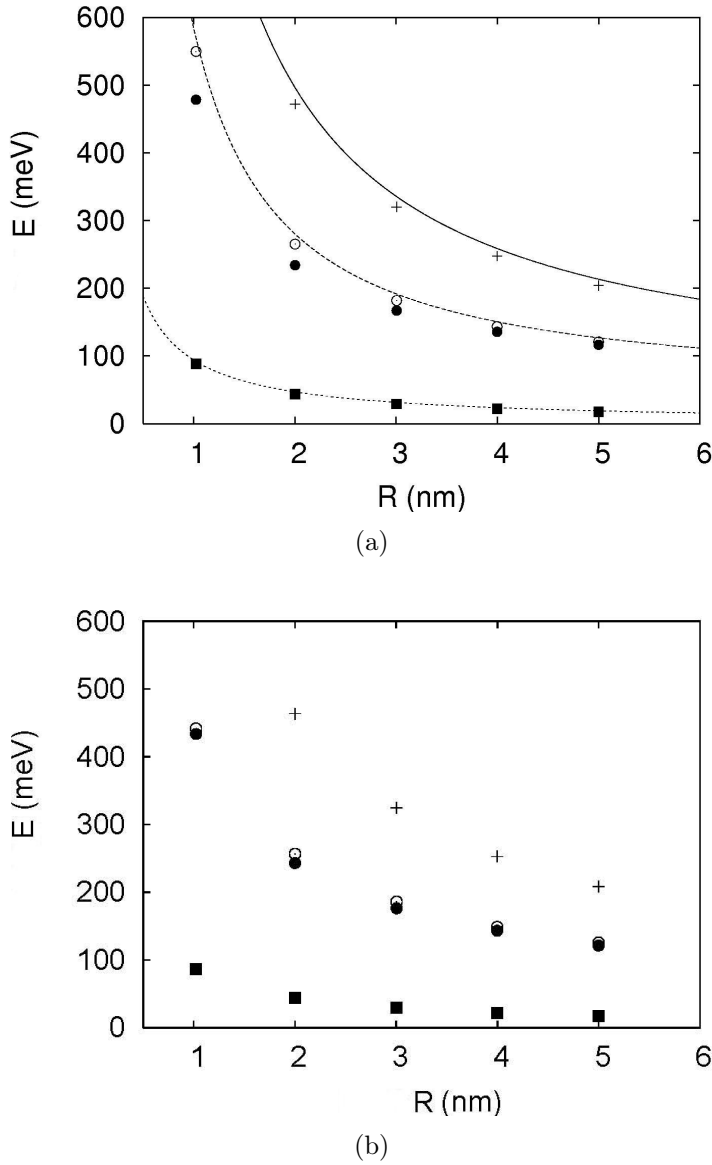


FIGURE 4.5 – (a) Énergie de liaison E_I en fonction du rayon R du nanofil d'impuretés de **P** placées au centre du nanofil de silicium. Le nanofil est placé dans le vide (+) ou entouré de SiO₂. L'énergie de relaxation E_{rel} (•) des ions dans le SiO₂ lorsque l'électron est piégé sur l'impureté, contribue significativement à l'énergie de liaison. Les lignes montrent que E_I et E_{rel} peuvent être approximées par $E_I \approx E_I^0 + E_{conf} + (U^\infty + U^0)/2$ et $E_{rel} \approx (U^\infty - U^0)/2$, où E_I^0 est l'énergie de liaison dans le silicium massif (~ 45 meV), E_{conf} est la contribution du confinement quantique à l'énergie de liaison, et U^0 (U^∞) est le potentiel dû aux charges de polarisation calculé avec la constante diélectrique statique (dynamique) de l'oxyde. Énergie de liaison calculée pour des impuretés placées à $R/2$ de l'axe des nanofils (◐). (b) même chose pour des impuretés de **B**.

$\epsilon_{out} = \epsilon_{out}^0$ et $\epsilon_{out} = \epsilon_{out}^\infty$, la transition verticale $\Delta E(Q_{free})$ est proche de $E_I^0 + E_{conf} + U^0$, où E_I^0 est l'énergie de liaison dans le matériau massif, E_{conf} est

l'effet de confinement quantique sur l'énergie de liaison (Eq. 3.20 et ref. [79]). De même, la transition verticale $\Delta E(Q_{trap})$ est proche de $E_I^0 + E_{conf} + U^\infty$ parce qu'il y a presque une compensation entre les termes venant de $V_{imp}(\mathbf{r})$ et $\pm \int |\Psi(\mathbf{r})|^2 V_s^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}'$ dans $V(\mathbf{r})$. La self-énergie $\Sigma(\mathbf{r})$ de la quasi-particule ne contribue pas à l'énergie de liaison car la différence entre ses contributions lorsque la quasi-particule est libre ou localisée sur l'impureté est nulle. Des deux expressions de $\Delta E(Q_{trap})$ et $\Delta E(Q_{free})$, nous déduisons alors les expressions suivantes pour :

l'énergie de liaison :

$$E_I \approx E_I^0 + E_{conf} + (U^\infty + U^0)/2 \quad (4.8)$$

et l'énergie de relaxation :

$$E_{rel} \approx (U^\infty - U^0)/2 \quad (4.9)$$

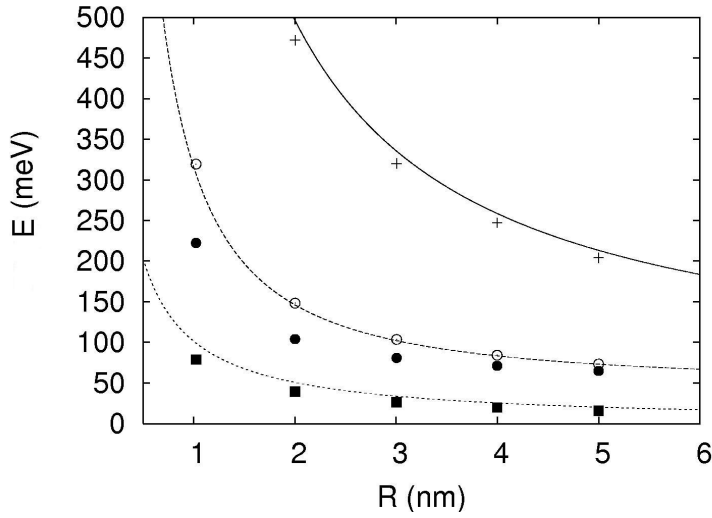
On peut voir fig. 4.5 que les expressions semi-analytiques de E_I et E_{rel} donnent des valeurs qui sont en excellent accord avec les valeurs calculées en liaisons fortes.

Les valeurs de l'énergie de liaison montrent que l'excitation thermique des porteurs de charge est favorisée par la présence de l'oxyde bien qu'elle reste difficile dans les petits nanofils. Par exemple, à température ambiante, pour un nanofil de 5 nm de rayon et de 10^{18} cm^{-3} de densité de dopants (N_d), on trouve un taux d'ionisation de l'ordre de 47% lorsque le nanofil est entouré de SiO_2 en comparaison aux 6% de taux d'ionisation lorsque le nanofil est placé dans le vide. La fig. 4.5 montre également que l'effet du polaron est loin d'être négligeable : l'énergie de relaxation (E_{rel}) représente 15% de l'énergie de liaison et est plus grande que 15 meV pour $R_w < 5 \text{ nm}$.

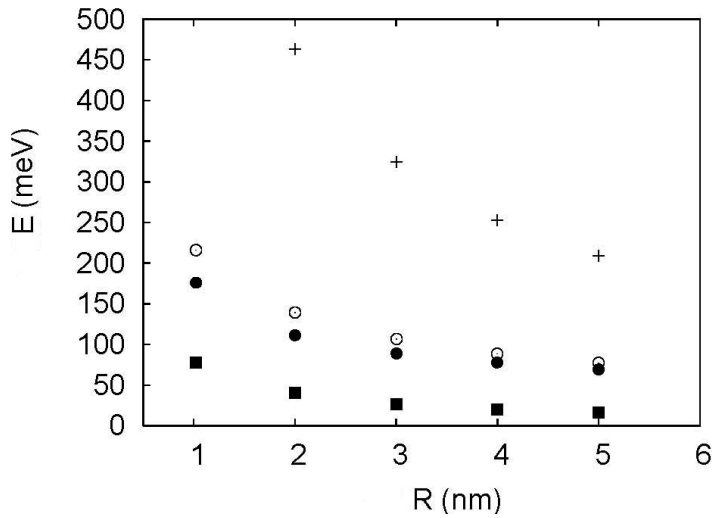
4.6.2 Niveaux d'impuretés dans le nanofil de silicium entouré de HfO_2

Dans le même contexte que la section précédente, les énergies de liaison et de relaxation sont calculées pour des nanofils de silicium entourés de dioxyde de Hafnium (HfO_2). Les valeurs pour des impuretés de \mathbf{P} placées sur l'axe du nanofil ou à $R_w/2$ de l'axe sont représentées sur la fig. 4.6. On peut remarquer que les valeurs de l'énergie de liaison sont réduites par rapport à la section précédente. Cela est logique car HfO_2 est un oxyde à haute constante diélectrique. Donc, le potentiel de l'impureté est plus écranté par HfO_2 . Les expressions semi-analytiques (Eqs 4.8 et 4.9) donnent dans ce cas aussi des valeurs d'énergies de liaison et de relaxation en très bon accord avec

CHAPITRE 4. IMPURETÉS DANS LES NANOFILS ENTOURÉS D'UNE GRILLE ANNULAIRE



(a)



(b)

FIGURE 4.6 – (a) même chose que sur la figure 4.5 avec du HfO_2 à la place de SiO_2 . (b) même chose pour des impuretés de (\mathbf{B}) .

les valeurs calculées en liaisons fortes. Ces expressions permettent de prédire les énergies de liaison et de relaxation pour tous les rayons de nanofils. On peut remarquer que l'effet polaronique est relativement plus important et doit être considéré même pour les nanofils de grands rayons, il augmente [$> 25\%$ de l'énergie de liaison pour $R_w < 6 \text{ nm}$] à cause du caractère ionique de HfO_2 . En fait, $\epsilon_{out}^0 > \epsilon_{in}$, ce qui implique $U^0 < 0$, mais les valeurs de l'énergie de

liaison restent plus grandes que sa valeur dans le matériau massif (E_I^0) car le décalage de l'énergie dû à l'effet polaronique est toujours plus grand que $|U^0|$ pour les oxydes utilisés.

À température ambiante, pour $R_w = 5 \text{ nm}$ et $N_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, on prédit un taux d'ionisation de 78% contre 6% dans le nanofil de silicium placé dans le vide.

4.6.3 Discussion

Dans tous les raisonnements tenus jusque-là, on a négligé la dynamique des ions dans l'oxyde par rapport à celle de la quasi-particule. On a supposé qu'ils répondent à une densité de charge moyenne de la quasi-particule lorsqu'elle est localisée sur l'impureté. En réalité, il est discutable de négliger totalement la dynamique des ions dans cette dernière situation, car la plus haute énergie des phonons dans l'oxyde ($\sim 150 \text{ meV}$ dans SiO_2 , ref. [80]) est comparable à l'énergie de liaison E_I de la quasi-particule. À cette énergie, la fréquence angulaire de rotation de la quasi-particule autour de l'impureté est de l'ordre de la plus grande fréquence des phonons ($\sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$). Il est donc intéressant de considérer la situation extrême inverse où les ions répondraient instantanément aux déplacements de la quasi-particule localisée. Dans ce cas, l'idée première qui négligeait la réponse dynamique des ions ne peut plus être valable. Alors, le potentiel vu par la quasi-particule localisée devient $V(\mathbf{r}) = V_{imp}(\mathbf{r}) \pm \frac{1}{2} \lim_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}} V_s^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (+ pour un électron, - pour un trou), où le second terme est la self-énergie calculée avec $\epsilon_{out} = \epsilon_{out}^0$. La fig. 4.7 montrant les énergies de liaison d'une impureté de phosphore en fonction du rayon dans des nanofils orientés $\langle 001 \rangle$, exhibe des résultats presque similaires dans les deux approximations. Si on suppose que l'effet exact de la réponse des ions est entre ces deux situations extrêmes, on peut imaginer qu'on n'est pas loin de la réalité.

Cette discussion montre que les effets polaroniques ne sont peut être pas totalement négligeables sur la quasi-particule libre. Il serait intéressant d'étudier ces effets dans le futur.

4.6.4 Effet de la grille métallique sur les énergies

Pour étudier l'effet de la grille métallique sur les niveaux d'impuretés dans les nanofils semiconducteur, nous calculons les états induits par du \mathbf{P} dans un nanofil de silicium orienté $\langle 001 \rangle$ de 5 nm de rayon. Ces niveaux sont calculés en faisant varier le rayon de la grille dans les deux cas où les nanofils sont entourés de SiO_2 ou du HfO_2 . Les énergies de liaison relatives à ces niveaux sont représentées sur la figure (4.8). Lorsque le rayon de la grille

CHAPITRE 4. IMPURETÉS DANS LES NANOFILS ENTOURÉS D'UNE GRILLE ANNULAIRE

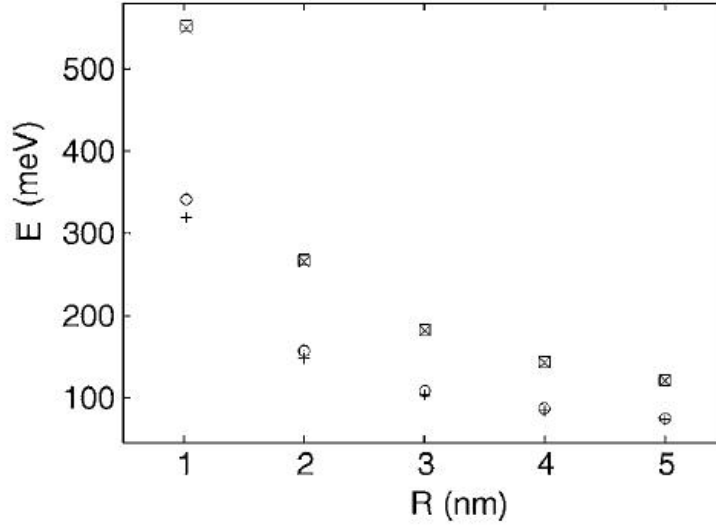


FIGURE 4.7 – Énergie de liaison en fonction du rayon du nanofil d'une impureté de **P** placée au centre du nanofil de silicium entouré de SiO₂ (x, □) et de HfO₂ (+, ⊙). Les résultats sont obtenus en considérant deux situations extrêmes dans le cas du porteur de charge piégé : (1) les ions répondent uniquement à une densité de charge moyenne (+, x); (2) les ions répondent instantanément aux déplacements de l'électron (□, ⊙).

décroit, l'énergie de liaison suit la même tendance. Cela indique que la grille métallique aussi tend à écranter le potentiel de l'impureté dans le nanofil, mais cet effet (écranage) s'amenuise uniquement lorsque le rayon de la grille devient beaucoup plus grand que celui du nanofil ($R_g \gg R_w$) et l'énergie de liaison tend lentement vers sa valeur lorsqu'il n'y a pas de grille.

La fig. 4.9 montre également l'énergie de relaxation (en fonction du rayon de la grille) dans la même configuration que sur la fig. 4.8. Les résultats confirment la tendance de la grille à écranter le champ dans le dispositif, car on peut voir la diminution de l'effet polaronique au fur et à mesure que le rayon de la grille diminue.

En suivant la démarche de la ref. [52] et du chapitre 3, nous arrivons à trouver une expression semi-analytique permettant de donner des valeurs en très bon accord avec les résultats calculés en liaisons fortes comme on peut le voir sur la fig. 4.8. En fait, ces expressions pour les énergies de liaison et de relaxation dans le dispositif avec la grille métallique sont également données par les équations 4.8 et 4.9 mais avec une expression de U différente de l'équation 4.7. La nouvelle expression de U est comme suit :

$$U = \frac{1}{\epsilon_{in} R_w} g\left(\frac{R_w}{R_g}, \frac{\epsilon_{in}}{\epsilon_{out}}\right) \quad (4.10)$$

où :

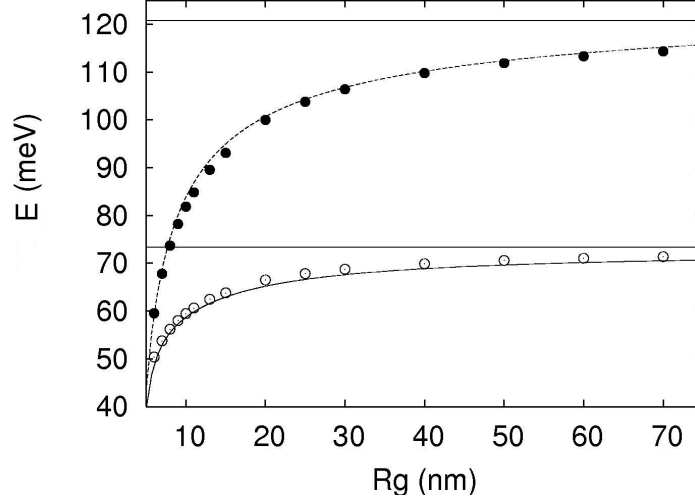


FIGURE 4.8 – Énergie de liaison E_I en fonction du rayon de la grille métallique (R_g) pour des impuretés \mathbf{B} placées au centre d'un nanofil de rayon $R = 5 \text{ nm}$. Le nanofil est entouré de SiO_2 (\bullet) ou de HfO_2 (\circ). Les lignes montrent que E_I peut être approximée par l'équation 4.8 avec une expression de U donnée par l'équation 4.10. Les lignes horizontales indiquent les valeurs de l'énergie de liaison dans la configuration sans grille métallique ($R_g \rightarrow \infty$).

$$g(x, y) = [(-401.348 + 1107.763x + 49.87y - 6710.873y^2 - 10572.34xy + 316.688y^2 + 11593.92x^3 + 1619.274x^2y + 8365.34xy^2 + 34.600y^3 - 5975.533x^4 - 2133.74x^3y - 9238.82x^2y^2 - 23.957xy^3 + 0.1898y^4)/(219.091 + 604.74x + 269.932y - 3663.54x^2 + 7266.26xy + 51.841y^2 + 6329.25x^3 + 809.637x^2y + 598.338xy^2 + y^3 - 3262.11x^4 - 3202.65x^3y + 42.722x^2y^2 - 6.616xy^3)]$$

4.7 Conclusion

Nous avons montré que les propriétés électroniques des impuretés *donneur* et *accepteur* dans les nanofils de silicium sont fortement modifiées par l'environnement de ces nanofils, en particulier, en présence d'oxyde (SiO_2 ou HfO_2) ou de grille métallique généralement utilisés dans l'industrie de la microélectronique. Le taux d'ionisation des dopants étant fortement réduit lorsque le nanofil est placé dans le vide, nous prédisons un meilleur taux d'ionisation lorsque le nanofil de silicium est entouré de matériau qui tend à écranter le potentiel de l'impureté. Les résultats ouvrent des perspectives pour une ingénierie de la conductivité dans les nanofils en jouant sur leur environnement. Dans le cas de nanofils entourés par des couches d'oxyde, nous montrons que les effets polaroniques doivent être pris en compte, en particulier lorsque l'oxyde qui entoure le nanofil est fait de matériau ionique tel que HfO_2 . Les effets polaroniques sont importants même dans les nanofils aussi

CHAPITRE 4. IMPURETÉS DANS LES NANOFILS ENTOURÉS D'UNE GRILLE ANNULAIRE

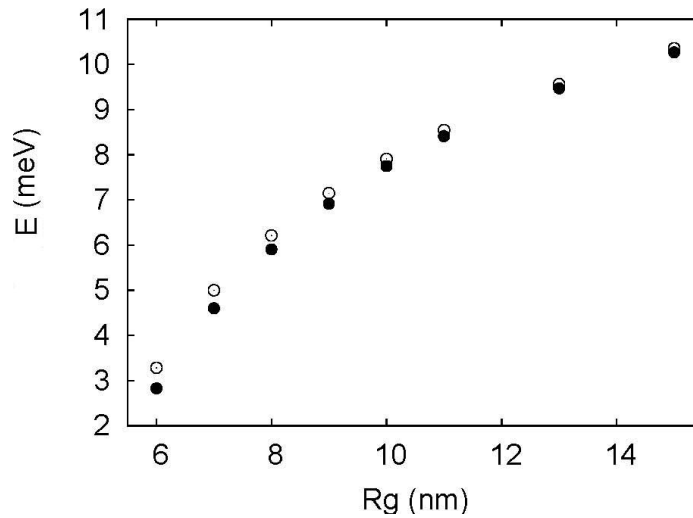


FIGURE 4.9 – Énergie de relaxation (E_{rel}) des ions dans l'oxyde lorsque l'électron est piégé sur l'impureté en fonction du rayon de la grille métallique pour un nanofil de silicium ($R = 5 \text{ nm}$) entouré de SiO_2 (○) ou de HfO_2 (●).

larges que 20 nm de diamètre qui peuvent être réalisés avec les techniques de croissance actuelles.

Les effets polaroniques doivent être également significatifs dans les cas où les porteurs de charge sont localisés par le potentiel de charges externes au nanofil ou par les rugosités de surface de nanofil. Ils doivent augmenter la masse effective apparente des porteurs libres même dans les systèmes désordonnés. Ces effets risquent de se produire à l'échelle nanométrique dans les composants électroniques basés sur la technologie du silicium, et leurs conséquences sur les propriétés de transport doivent être étudiées. Il est déjà clair avec nos résultats que le potentiel de diffusion à l'origine du transport diffusif n'est pas intrinsèque aux nanofils parce qu'il est fortement dépendant de leur environnement. Les propriétés de transport des nanofils ne résultent pas uniquement de la structure de bandes et des effets de défauts, mais également des états de polaron.

Conclusion générale et perspectives

La physique des nanofils semiconducteurs est en plein essor depuis les travaux pionniers des groupes de *C. M. Lieber* à l'université de Harvard (États-unis) et de *L. Samuelson* à l'université de Lund (Suède). Les nanofils semiconducteurs qui nous intéressent ici, constituent une alternative possible aux techniques de lithographie conventionnelles de plus en plus coûteuses. Ils apportent par conséquent une chance supplémentaire aux nanotechnologies d'entrer au cœur des dispositifs actuels, tout en offrant de nouveaux concepts pour l'innovation. Quelque soit le domaine d'application des nanofils, leur conductivité est le paramètre essentiel qui permet de contrôler leur fonctionnement. Cette conductivité est intimement liée à la densité de porteur de charge libre dans le nanofil. La densité de porteur de charge est généralement contrôlée dans le semiconducteur par le taux d'ionisation des atomes dopants dans le matériau.

Nous avons utilisé un modèle de liaisons fortes pour décrire les nanostructures. Nous avons calculé en détail la structure électronique d'impuretés *donneur* et *accepteur* dans des nanofils semiconducteurs en fonction de leur taille. Pour ce faire, nous avons commencé par regarder la structure électronique d'atomes d'impureté dans le semiconducteur massif. Cela nous a permis de déterminer le potentiel de l'impureté sur son site (potentiel chimique).

En confrontant deux méthodes de calcul, nous avons calculé le potentiel créé par l'impureté dans le nanofil et avons analysé les phénomènes électrostatiques présents dans ces structures unidimensionnelles. Nous avons vu que ce potentiel au contraire de celui d'une impureté dans un semiconducteur massif est très profond. Les charges de polarisation qui apparaissent à l'interface du nanofil à cause de la discontinuité diélectrique ont une influence importante sur les propriétés électroniques du nanofil. Cela a permis de démontrer l'importance du confinement diélectrique dans les nanofils.

Nous avons par ailleurs étudié les propriétés électroniques de nanofils semiconducteurs. L'effet de confinement quantique sur la structure électronique

CONCLUSION

des nanofils a été démontré, en particulier, il ouvre la bande interdite électronique du nanofil et son effet est de plus en plus important au fur et à mesure que le rayon du nanofil décroît. De plus, la self-énergie qui est un effet électrostatique dû à la discontinuité diélectrique dans le nanofil est important dans le nanofil. La présence d'une particule chargée dans un nanofil est soumise à cet effet et doit donc être pris en compte dans tout phénomène de transport de charge dans ces nanostructures.

Nous avons pu prédire l'énergie de liaison d'impuretés dans les nanofils semiconducteurs en général. Nous avons montré que celle-ci augmente considérablement dans le nanofil par rapport à sa valeur dans le semiconducteur massif. De plus, sa valeur augmente au fur et à mesure que le rayon du nanofil décroît. Hormis dans les nanofils de très petite taille ($R < 1 \text{ nm}$), nos résultats montrent qu'il y'a peu d'influence de la position et de la direction de croissance du nanofil. Nos résultats ont été récemment confirmés par des expériences menés par *Björk et al.* [81] démontrant l'effet de la désactivation d'atomes *donneur* dans les dispositifs à l'échelle nanométrique. Le taux d'ionisation des impuretés est largement diminué dans les nanofils par rapport au semiconducteur massif, indiquant qu'un fort dopage est nécessaire dans les nanofils pour avoir de bons conducteurs.

Nous avons enfin regardé les effets dus à la présence d'une impureté sur les propriétés électroniques et de transport dans un dispositif type transistor. Nous avons montré l'existence d'effet polaronique dans ces situations, cet effet est d'autant plus important lorsque l'oxyde utilisé est un matériau ionique (HfO_2 par exemple). L'augmentation de l'énergie d'ionisation lorsque le rayon du nanofil décroît aura une influence certaine sur la conception des dispositifs à cette échelle. De même, pour des applications en biologie (détecteur biologique), un changement dans l'environnement diélectrique du détecteur peut être suffisant pour modifier la conductance du nanofil et doit donc être pris en compte avec attention dans la conception du détecteur. Les effets seront aussi importants pour des matériaux thermoélectriques à base de nanofils.

Ces travaux doivent être complétés en prenant en compte les effets (écranage...) à plusieurs électrons (gaz d'électrons) sur le potentiel de l'impureté dans le nanofil. Des investigations doivent être menées pour déterminer avec plus de précision la densité de porteurs au seuil de la transition métal/isolant. Le potentiel de diffusion sur l'impureté ne dépend pas intrinsèquement du nanofil, l'influence de son environnement a une importance non négligeable. Des calculs doivent être faits donc pour mesurer les effets sur les propriétés de transport. Le temps de diffusion, le libre parcours moyen, etc, sont notamment des quantités qui doivent être calculées.

Annexe A

Tableaux de données sur les nanofils de silicium

ANNEXE A. TABLEAUX DE DONNÉES SUR LES NANOFILS DE SILICIUM

$R(nm)$	$k_v(2\pi/a\sqrt{3})$	$E_v(eV)$	$m_v^*(m_0)$	$k_c(2\pi/a\sqrt{3})$	$E_c(eV)$	$m_c^*(m_0)$	$E_g(eV)$
0.50742	0.00000	-0.42566	-0.19834	0.00000	2.53282	2.05145	2.95848
0.99462	0.00000	-0.17434	-0.14175	0.16097	1.69395	0.67762	1.86829
1.48624	0.00000	-0.09782	-0.12937	0.17807	1.41436	0.46367	1.51218
2.01966	0.00000	-0.06311	-0.12469	0.18485	1.29791	0.43926	1.36103
2.50487	0.00000	-0.04624	-0.12373	0.18632	1.24448	0.43296	1.29072
3.01997	0.00000	-0.03520	-0.12470	0.18650	1.21075	0.43674	1.24595
3.51747	0.00000	-0.02814	-0.12624	0.18654	1.19109	0.43463	1.21923
3.99377	0.00000	-0.02322	-0.12844	0.18623	1.17816	0.43483	1.20138
4.50106	0.00000	-0.01934	-0.13074	0.18640	1.16854	0.43407	1.18788
4.99755	0.00000	-0.01640	-0.13316	0.18642	1.16177	0.43316	1.17817
5.50097	0.00000	-0.01406	-0.13550	0.18646	1.15651	0.43639	1.17057
6.00957	0.00000	-0.01217	-0.13772	0.18654	1.15256	0.43287	1.16473
6.49716	0.00000	-0.01069	-0.13968	0.18672	1.14950	0.43071	1.16019
7.00308	0.00000	-0.00942	-0.14150	0.18659	1.14702	0.43275	1.15644
7.50197	0.00000	-0.00838	-0.14313	0.18653	1.14504	0.43283	1.15342
8.00533	0.00000	-0.00749	-0.14463	0.18676	1.14336	0.43186	1.15085
8.50758	0.00000	-0.00673	-0.14594	0.18675	1.14201	0.43238	1.14874
8.98631	0.00000	-0.00611	-0.14711	0.18658	1.14089	0.43223	1.14700
9.50089	0.00000	-0.00554	-0.14819	0.18658	1.13988	0.43116	1.14542
9.99714	0.00000	-0.00505	-0.14915	0.18676	1.13906	0.43253	1.14411

TABLE A.1 – tableau de données sur des nanofils de silicium orientés $\langle 111 \rangle$ calculées avec les paramètres de *Boykin* du modèle $sp^3d^5s^*$. R est le rayon du nanofil, k_v est la position du maximum de bandes de valence, E_v est l'énergie du maximum de bandes de valence, m_v est la masse effective au maximum de bandes de valence, k_c est la position du minimum de bande de conduction, E_c est l'énergie du minimum de bandes de conduction, m_c est la masse effective au minimum de bandes de conduction, E_g est l'énergie de la bane interdite.

$R(nm)$	$k_v(2\pi/a\sqrt{3})$	$E_v(eV)$	$m_v^*(m_0)$	$k_c(2\pi/a\sqrt{3})$	$E_c(eV)$	$m_c^*(m_0)$	$E_g(eV)$
0.50742	0.00000	-0.53434	-0.26291	0.00000	2.10504	0.35863	2.63939
0.99462	0.00000	-0.20642	-0.15662	0.09706	1.62686	0.96338	1.83327
1.48624	0.00000	-0.10809	-0.13643	0.14270	1.39739	0.39212	1.50547
2.01966	0.00000	-0.06810	-0.12865	0.15864	1.29922	0.41040	1.36731
2.50487	0.00000	-0.04942	-0.12601	0.16800	1.25007	0.47634	1.29949
3.01997	0.00000	-0.03696	-0.12617	0.16293	1.22080	0.43581	1.25776
3.51747	0.00000	-0.02946	-0.12696	0.16595	1.20211	0.43267	1.23157
3.99377	0.00000	-0.02412	-0.12879	0.16497	1.18933	0.41756	1.21345
4.50106	0.00000	-0.02008	-0.13066	0.16640	1.18033	0.43162	1.20040
4.99755	0.00000	-0.01701	-0.13279	0.16655	1.17362	0.42568	1.19063
5.50097	0.00000	-0.01454	-0.13495	0.16753	1.16852	0.43373	1.18306
6.00957	0.00000	-0.01259	-0.13700	0.16724	1.16457	0.43236	1.17716
6.49716	0.00000	-0.01104	-0.13886	0.16654	1.16155	0.43315	1.17259
7.00308	0.00000	-0.00973	-0.14058	0.16748	1.15906	0.43001	1.16880
7.50197	0.00000	-0.00866	-0.14211	0.16726	1.15706	0.42709	1.16573
8.00533	0.00000	-0.00773	-0.14359	0.16765	1.15540	0.43083	1.16314
8.50758	0.00000	-0.00696	-0.14484	0.16768	1.15404	0.43551	1.16101
8.98631	0.00000	-0.00631	-0.14599	0.16783	1.15292	0.43081	1.15923
9.50089	0.00000	-0.00573	-0.14704	0.16783	1.15191	0.47236	1.15763
9.99714	0.00000	-0.00523	-0.14797	0.16817	1.15107	0.43429	1.15630

TABLE A.2 – tableau de données sur des nanofils de silicium orientés $\langle 111 \rangle$ calculées avec les paramètres de *Niquet* du modèle $sp^3d^5s^*$. R est le rayon du nanofil, k_v est la position du maximum de bandes de valence, E_v est l'énergie du maximum de bandes de valence, m_v est la masse effective au maximum de bandes de valence, k_c est la position du minimum de bande de conduction, E_c est l'énergie du minimum de bandes de conduction, m_c est la masse effective au minimum de bandes de conduction, E_g est l'énergie de la bane interdite.

ANNEXE A. TABLEAUX DE DONNÉES SUR LES
NANOFILS DE SILICIUM

$R(nm)$	$k_v(2\pi/a\sqrt{2})$	$E_v(eV)$	$m_v^*(m_0)$	$k_c(2\pi/a\sqrt{2})$	$E_c(eV)$	$m_c^*(m_0)$	$E_g(eV)$
0.49896	0.00019	-0.36210	-0.25601	0.00000	1.92480	0.13812	2.28690
0.98956	0.00003	-0.14676	-0.18172	0.00000	1.48158	0.13998	1.62834
1.47453	0.00023	-0.10411	-0.27578	0.00000	1.34917	0.16170	1.45328
2.01239	-0.00054	-0.06796	-0.34018	0.00000	1.26186	0.18321	1.32982
2.45116	-0.00004	-0.05235	-0.19067	0.00000	1.22504	0.18765	1.27739
2.99928	-0.00023	-0.03930	-0.27044	0.00000	1.19557	0.19221	1.23486
3.49032	-0.00022	-0.03186	-0.27738	0.00000	1.17971	0.19466	1.21156
3.99581	0.00003	-0.02631	-0.20067	0.00000	1.16908	0.19595	1.19539
4.50721	0.00003	-0.02163	-0.20131	0.00000	1.16122	0.19710	1.18285
4.97458	0.00010	-0.01846	-0.23541	0.00000	1.15607	0.19781	1.17453
5.49155	0.00011	-0.01566	-0.23796	0.00000	1.15178	0.19839	1.16743
5.98610	0.00000	-0.01354	-0.19433	0.00000	1.14863	0.19887	1.16217
6.48388	-0.00005	-0.01187	-0.21847	0.00000	1.14611	0.19918	1.15798
6.99845	0.00007	-0.01039	-0.22364	0.00000	1.14402	0.19948	1.15441
7.47992	0.00000	-0.00919	-0.21568	0.00000	1.14247	0.19970	1.15165
7.99577	0.00000	-0.00820	-0.21691	0.00000	1.14107	0.19988	1.14927
8.48129	-0.00001	-0.00738	-0.20033	0.00000	1.14001	0.20004	1.14739
8.98861	-0.00001	-0.00664	-0.20117	0.00000	1.13907	0.20015	1.14571
9.47755	-0.00006	-0.00602	-0.22316	0.00000	1.13828	0.20027	1.14430
9.98080	0.00000	-0.00547	-0.19760	0.00000	1.13760	0.20036	1.14307

TABLE A.3 – Même chose que le tableau A.1 pour des nanofils de silicium orientés $\langle 110 \rangle$.

$R(nm)$	$k_v(2\pi/a\sqrt{2})$	$E_v(eV)$	$m_v^*(m_0)$	$k_c(2\pi/a\sqrt{2})$	$E_c(eV)$	$m_c^*(m_0)$	$E_g(eV)$
0.49896	-0.00022	-0.58386	-0.28508	0.00000	1.78742	0.15167	2.37128
0.98956	0.00000	-0.23384	-0.17781	0.00000	1.43487	0.14345	1.66871
1.47453	-0.00028	-0.13579	-0.30873	0.00000	1.33466	0.15300	1.47046
2.01239	-0.00030	-0.08587	-0.30430	0.00000	1.26254	0.17277	1.34841
2.45116	0.00000	-0.06162	-0.18088	0.00000	1.23180	0.17842	1.29342
2.99928	-0.00007	-0.04553	-0.20642	0.00000	1.20521	0.18296	1.25074
3.49032	0.00010	-0.03576	-0.22176	0.00000	1.18988	0.18511	1.22564
3.99581	0.00000	-0.02866	-0.18572	0.00000	1.18010	0.18612	1.20876
4.50721	0.00002	-0.02349	-0.19311	0.00000	1.17259	0.18710	1.19608
4.97458	-0.00004	-0.01987	-0.20218	0.00000	1.16760	0.18789	1.18747
5.49155	0.00004	-0.01678	-0.20250	0.00000	1.16350	0.18834	1.18028
5.98610	-0.00001	-0.01444	-0.19166	0.00000	1.16035	0.18882	1.17479
6.48388	-0.00001	-0.01258	-0.19553	0.00000	1.15795	0.18904	1.17052
6.99845	0.00002	-0.01100	-0.20031	0.00000	1.15590	0.18928	1.16690
7.47992	0.00001	-0.00973	-0.19573	0.00000	1.15435	0.18949	1.16408
7.99577	-0.00001	-0.00866	-0.19714	0.00000	1.15299	0.18963	1.16165
8.48129	0.00000	-0.00777	-0.19242	0.00000	1.15191	0.18981	1.15968
8.98861	0.00000	-0.00699	-0.19282	0.00000	1.15098	0.18991	1.15796
9.47755	0.00002	-0.00635	-0.20005	0.00000	1.15020	0.19000	1.15655
9.98080	0.00000	-0.00576	-0.19195	0.00000	1.14950	0.19010	1.15527

TABLE A.4 – Môme chose que le tableau A.2 pour des nanofils de silicium orientés $\langle 110 \rangle$.

ANNEXE A. TABLEAUX DE DONNÉES SUR LES
NANOFILS DE SILICIUM

$R(nm)$	$k_v(2\pi/a)$	$E_v(eV)$	$m_v^*(m_0)$	$k_c(2\pi/a)$	$E_c(eV)$	$m_c^*(m_0)$	$E_g(eV)$
0.49644	0.00000	-0.78125	-1.83097	0.00000	2.54281	0.56174	3.32406
1.02201	0.00000	-0.32809	-1.27173	0.00000	1.61822	0.33300	1.94631
1.50501	0.00000	-0.19609	-1.21835	0.00000	1.37662	0.28569	1.57270
2.00049	0.00000	-0.12762	-1.62404	0.00000	1.27856	0.25606	1.40619
2.48222	0.00000	-0.09189	-1.54916	0.00000	1.22831	0.23733	1.32020
3.00416	0.00000	-0.06668	-1.35208	0.00000	1.19928	0.22739	1.26596
3.49531	0.00000	-0.05115	-1.21683	0.00000	1.18207	0.22108	1.23322
3.99658	0.00000	-0.04077	-1.20614	0.00000	1.17033	0.21666	1.21110
4.52022	0.00000	-0.03278	-1.12308	0.00000	1.16192	0.21354	1.19469
4.99859	0.00000	-0.02731	-1.07034	0.00000	1.15655	0.21154	1.18385
5.50795	0.00000	-0.02294	-1.04575	0.00000	1.15216	0.20981	1.17510
6.00148	0.00000	-0.01966	-1.01625	0.00000	1.14890	0.20852	1.16855
6.49364	0.00000	-0.01698	-0.99837	0.00000	1.14636	0.20754	1.16334
7.01157	0.00000	-0.01474	-0.97037	0.00000	1.14423	0.20668	1.15898
7.51255	0.00000	-0.01299	-0.95408	0.00000	1.14258	0.20602	1.15557
7.99684	0.00000	-0.01154	-0.93982	0.00000	1.14125	0.20548	1.15279
8.49498	0.00000	-0.01032	-0.92411	0.00000	1.14012	0.20501	1.15043
8.99423	0.00000	-0.00928	-0.92094	0.00000	1.13916	0.20461	1.14844
9.49690	0.00000	-0.00836	-0.90373	0.00000	1.13835	0.20430	1.14671
10.00012	0.00000	-0.00759	-0.89763	0.00000	1.13765	0.20400	1.14524

TABLE A.5 – Même chose que le tableau A.1 pour des nanofils de silicium orientés $\langle 001 \rangle$.

$R(nm)$	$k_v(2\pi/a)$	$E_v(eV)$	$m_v^*(m_0)$	$k_c(2\pi/a)$	$E_c(eV)$	$m_c^*(m_0)$	$E_g(eV)$
0.49644	0.00000	-0.75310	-1.19347	0.00000	2.25965	0.45167	3.01274
1.02201	0.00000	-0.34540	-0.97724	0.00000	1.56320	0.30184	1.90860
1.50501	0.00000	-0.20109	-1.09518	0.00000	1.36448	0.26345	1.56557
2.00049	0.00000	-0.13476	-1.16591	0.00000	1.28199	0.24250	1.41675
2.48222	0.00000	-0.09425	-1.08648	0.00000	1.23568	0.22497	1.32992
3.00416	0.00000	-0.06835	-0.94103	0.00000	1.20921	0.21624	1.27755
3.49531	0.00000	-0.05280	-0.85500	0.00000	1.19304	0.21005	1.24584
3.99658	0.00000	-0.04150	-0.80839	0.00000	1.18151	0.20614	1.22301
4.52022	0.00000	-0.03333	-0.76634	0.00000	1.17340	0.20280	1.20674
4.99859	0.00000	-0.02787	-0.73521	0.00000	1.16820	0.20090	1.19607
5.50795	0.00000	-0.02326	-0.71244	0.00000	1.16399	0.19916	1.18725
6.00148	0.00000	-0.01991	-0.69665	0.00000	1.16079	0.19806	1.18070
6.49364	0.00000	-0.01718	-0.67900	0.00000	1.15827	0.19704	1.17545
7.01157	0.00000	-0.01490	-0.66837	0.00000	1.15617	0.19627	1.17108
7.51255	0.00000	-0.01312	-0.66151	0.00000	1.15450	0.19560	1.16761
7.99684	0.00000	-0.01165	-0.65046	0.00000	1.15317	0.19501	1.16482
8.49498	0.00000	-0.01041	-0.64473	0.00000	1.15206	0.19462	1.16247
8.99423	0.00000	-0.00934	-0.64184	0.00000	1.15109	0.19422	1.16044
9.49690	0.00000	-0.00843	-0.63353	0.00000	1.15028	0.19393	1.15871
10.00012	0.00000	-0.00765	-0.63199	0.00000	1.14958	0.19361	1.15723

TABLE A.6 – Môme chose que le tableau A.2 pour des nanofils de silicium orientés $\langle 001 \rangle$.

Annexe B

Potentiel créé par une charge ponctuelle dans un nanofil

B.1 Introduction

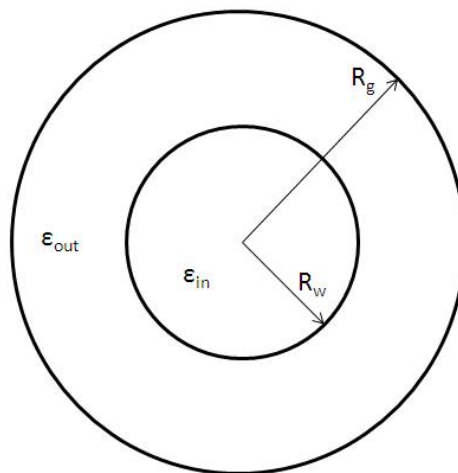


FIGURE B.1 – Représentation schématique d'un nanofil semiconducteur de rayon R_w , de constante diélectrique ϵ_{in} entouré par un oxyde de constante diélectrique ϵ_{out} et une grille métallique de rayon R_g .

Soit un dispositif constitué d'un diélectrique cylindrique de rayon R_w , de constante diélectrique ϵ_{in} , entouré par un milieu diélectrique de constante diélectrique ϵ_{out} . L'ensemble est couvert par une grille métallique cylindrique de rayon R_g et de même longueur que le cylindre (fig. B.1). Une charge ponctuelle placée à l'intérieur du cylindre est à l'origine d'un champ électrique dans ce dispositif, dont l'étude fera l'objet de cette annexe.

ANNEXE B. POTENTIEL CRÉÉ PAR UNE CHARGE PONCTUELLE DANS UN NANOFIL

B.2 Résolution de l'équation de Poisson

Soit à résoudre l'équation de *Poisson* suivante pour le système de la fig. B.1 :

$$\nabla_{\mathbf{r}} [\epsilon(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}} V(\mathbf{r}_0, \mathbf{r})] = 4\pi\delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}) \quad (\text{B.1})$$

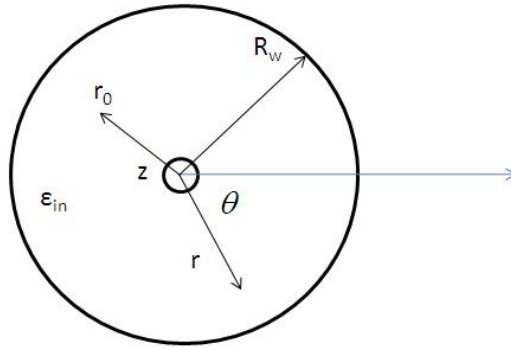


FIGURE B.2 – Représentation schématique d'une charge ponctuelle à l'intérieur d'un nanofil de rayon R_w et de constante diélectrique ϵ_{in} .

La position de la charge dans le cylindre est repérée par \mathbf{r}_0 ($r_0 < R_w$, où $\|\mathbf{r}_0\|$ est notée r_0), on veut avoir le potentiel $V(\mathbf{r}_0, \mathbf{r})$ créé par cette charge en un point quelconque \mathbf{r} . Conformément à la forme du système, nous utilisons les coordonnées cylindriques. Les coordonnées de \mathbf{r} sont notées (r, θ, z) dans ce système et l'axe z des coordonnées est choisi comme étant dirigé suivant l'axe du cylindre (fig. B.2). La solution de l'équation B.1 peut s'écrire comme la somme de deux composantes : $V = V_b + U$, où $V_b = 1/[\epsilon_{in}|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}|]$ est le potentiel créé par une charge ponctuelle dans un diélectrique uniforme de constante ϵ_{in} . Le second terme U est déterminé de la façon suivante :

– Pour ($r < R_w$)

$$V(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}) = V_b(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}) + U_{in}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}) \quad (\text{B.2})$$

– Pour ($r > R_w$)

$$V(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}) = U_{out}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}) \quad (\text{B.3})$$

où $\Delta U_{in} = \Delta U_{out} = 0$.

B.2 Résolution de l'équation de Poisson

Il revient donc de rechercher les solutions U de l'équation $\Delta U = 0$. En coordonnées cylindriques :

$$\Delta U = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) U = 0 \quad (\text{B.4})$$

On cherche U sous la forme :

$$U(r, \theta, z) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} U_{nk}(r) e^{in\theta} e^{ikz} \quad (\text{B.5})$$

$$\iff U_{nk}(r) = \int dz \int \frac{d\theta}{2\pi} U(r, \theta, z) e^{-in\theta} e^{-ikz}$$

En injectant l'équation B.5 dans l'équation B.4, on aura :

$$\sum_n \int \frac{dk}{2\pi} e^{in\theta} e^{ikz} \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{n^2}{r^2} - k^2 \right\} U_{nk}(r) = 0 \quad (\text{B.6})$$

D'où :

$$\forall n, k : \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) - (n^2 + k^2 r^2) \right\} U_{nk}(r) = 0 \quad (\text{B.7})$$

En posant $h = |k|r$ et $dh = |k|dr$, on aura :

$$\left\{ h \frac{\partial}{\partial h} \left(h \frac{\partial}{\partial h} \right) - (n^2 + h^2) \right\} U_{nk} \left(\frac{h}{|k|} \right) = 0 \quad (\text{B.8})$$

Les solutions des équations

$$\left\{ h \frac{\partial}{\partial h} \left(h \frac{\partial}{\partial h} \right) - (n^2 + h^2) \right\} R_n(h) = 0 \quad (\text{B.9})$$

sont de la forme :

$$R_n(h) = A_n I_n(h) + B_n K_n(h) \quad (\text{B.10})$$

où $I_n(h)$ et $K_n(h)$ sont les fonctions de *Bessel* modifiées de première et seconde espèce. Cela permet d'avoir l'expression de U_{nk}

$$U_{nk}(r) = A_{nk} I_n(|k|r) + B_{nk} K_n(|k|r) \quad (\text{B.11})$$

puis celle de $U(r, \theta, z)$

ANNEXE B. POTENTIEL CRÉÉ PAR UNE CHARGE PONCTUELLE DANS UN NANOFIL

$$U(r, \theta, z) = \sum_n \int \frac{dk}{2\pi} [A_{nk} I_n(|k|r) + B_{nk} K_n(|k|r)] e^{in\theta} e^{ikz} \quad (\text{B.12})$$

où A_{nk} et B_{nk} sont des coefficients dont la connaissance détermine la solution du problème.

B.2.1 Quelques propriétés des fonctions de *Bessel* I_n et K_n :

Les fonctions $I_n(x)$ et $K_n(x)$ sont solutions de l'équation différentielle B.9 et sont nommées respectivement fonctions de *Bessel* modifiées de première et seconde espèce d'ordre n . Nous allons présenter quelques unes des propriétés de ces fonctions qui nous serviront par la suite.

B.2.1.1 Dérivées

Les dérivées de I_n et K_n sont :

$$\begin{aligned} I_n'(x) &= -\frac{n}{x} I_n(x) + I_{n-1}(x) \\ K_n'(x) &= \frac{n}{x} K_n(x) - K_{n+1}(x) \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

B.2.1.2 Parité

Les fonctions I_n et K_n sont paires en n :

$$\begin{aligned} I_n(x) &= I_{-n}(x) \\ K_n(x) &= K_{-n}(x) \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

B.2.1.3 Développements en série de puissance

Pour $x \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} I_n(x) &\sim \frac{1}{n!} \left(\frac{x}{2}\right)^n \\ K_n(x) &\sim \frac{(n-1)!}{2} \left(\frac{2}{x}\right)^n \quad (n \neq 0) \\ I_0(x) &\sim 1 + \left(\frac{x}{2}\right)^2 \\ K_0(x) &\sim -\ln(x) + \ln(2) - \gamma \quad (\gamma \approx 0.57722\dots) \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

B.2 Résolution de l'équation de Poisson

D'où

$$\begin{aligned}
 I'_n(x) &\sim \frac{1}{2(n-1)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{n-1} & (B.16) \\
 K'_n(x) &\sim -\frac{n!}{4} \left(\frac{2}{x}\right)^{n+1} & (n \neq 0) \\
 I'_0(x) &\sim \frac{x}{2} \\
 K'_0(x) &\sim -\frac{1}{x}
 \end{aligned}$$

B.2.1.4 Comportements asymptotiques

Pour $x \rightarrow \infty$

$$I_n(x) \approx \frac{e^x}{\sqrt{2\pi x}} \left(1 - \frac{4n^2 - 1^2}{1!8x} + \frac{(4n^2 - 1^2)(4n^2 - 3^2)}{2!(8x)^2} - \dots\right) \quad (B.17)$$

$$K_n(x) \approx \frac{e^{-x}}{\sqrt{2\pi x}} \left(1 + \frac{4n^2 - 1^2}{1!8x} + \frac{(4n^2 - 1^2)(4n^2 - 3^2)}{2!(8x)^2} + \dots\right) \quad (B.18)$$

D'où

$$I'_n(x) \sim \frac{e^x}{\sqrt{2\pi x}} \left[1 - \frac{1}{2x}\right] \sim I_n(x) \quad (B.19)$$

$$K'_n(x) \sim -\frac{e^{-x}}{\sqrt{2\pi x}} \left[1 + \frac{1}{2x}\right] \sim -K_n(x) \quad (B.20)$$

B.2.1.5 Les limites

Les fonctions se comportent aux limites comme :

1. $\lim_{x \rightarrow 0} I_n(x) = \text{Constante}$
2. $\lim_{x \rightarrow 0} K_n(x) = +\infty$
3. $\lim_{x \rightarrow +\infty} I_n(x) = +\infty$
4. $\lim_{x \rightarrow +\infty} K_n(x) = 0$

B.2.2 Les solutions physiques du problème

La résolution de l'équation de *Laplace* ci-dessus admet évidemment une infinité de solutions. La détermination des coefficients A_{nk} et B_{nk} permet

ANNEXE B. POTENTIEL CRÉÉ PAR UNE CHARGE PONCTUELLE DANS UN NANOFIL

d'avoir la solution unique du problème. En fait, il faudrait quatre coefficients que l'on notera A_{nk}^{in} , B_{nk}^{in} , A_{nk}^{out} et B_{nk}^{out} pour déterminer respectivement les potentiels U_{in} et U_{out} . Ce sont les conditions aux limites qui permettent de déterminer ces coefficients. Les conditions aux limites choisies sont les suivantes :

$$\forall \theta, z$$

1. $\lim_{r \rightarrow 0} U_{in}(r, \theta, z) = \text{Constante}$
2. $U_{out}(R_g, \theta, z) = 0$
3. $\lim_{r \rightarrow R_w^-} U_{in}(r, \theta, z) = \lim_{r \rightarrow R_w^+} U_{out}(r, \theta, z)$
4. $\lim_{r \rightarrow R_w^-} \epsilon_{in} \frac{\partial U_{in}(r, \theta, z)}{\partial r} = \lim_{r \rightarrow R_w^+} \epsilon_{out} \frac{\partial U_{out}(r, \theta, z)}{\partial r}$

B.2.2.1 Détermination des coefficients A_{nk} et B_{nk}

Les quatre conditions aux limites du paragraphe précédent suffisent à elles seules à déterminer les quatre coefficients A_{nk}^{in} , B_{nk}^{in} , A_{nk}^{out} et B_{nk}^{out} . La symétrie du système permet en outre de simplifier l'expression du potentiel. Cela se traduit par $V(r, \theta, z) = V(r, -\theta, z)$ et établit la parité des coefficients A_{nk} et B_{nk} en n ($A_{nk} = A_{-nk}$ et $B_{nk} = B_{-nk}$). Cela permet de réécrire l'expression du potentiel comme suite :

$$\begin{aligned} U_{in}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}) &= \sum_{n \geq 0} \int \frac{dk}{2\pi} (2 - \delta_{n,0}) (A_{nk}^{in} I_n(|k|r) + B_{nk}^{in} K_n(|k|r)) \quad (\text{B.21}) \\ &\times \cos(n\theta) e^{ikz} \\ U_{out}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}) &= \sum_{n \geq 0} \int \frac{dk}{2\pi} (2 - \delta_{n,0}) (A_{nk}^{out} I_n(|k|r) + B_{nk}^{out} K_n(|k|r)) \\ &\times \cos(n\theta) e^{ikz} \end{aligned}$$

À partir de cette expression du potentiel, on détermine les coefficients inconnus avec les conditions aux limites 1. à 4. Les deux premières conditions (1. et 2.) impliquent :

$$\begin{aligned} U_{in}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}) &= \sum_{n \geq 0} \int \frac{dk}{2\pi} (2 - \delta_{n,0}) A_{nk}^{in} I_n(|k|r) \cos(n\theta) e^{ikz} \quad (\text{B.22}) \\ U_{out}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}) &= \sum_{n \geq 0} \int \frac{dk}{2\pi} (2 - \delta_{n,0}) \frac{K_n(|k|R_g) I_n(|k|r) + I_n(|k|R_g) K_n(|k|r)}{K_n(|k|R_g)} \\ &\times A_{nk}^{out} \cos(n\theta) e^{ikz} \end{aligned}$$

Les deux dernières conditions (3. et 4.) et sachant que

$$\begin{aligned} \frac{1}{\epsilon_{in}|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} &= \frac{2}{\epsilon_{in}} \sum_{n \geq 0} \int \frac{dk}{2\pi} (2 - \delta_{n,0}) \\ &\times (K_n(|k|r)I_n(|k|r_0)\Theta(r - r_0) + I_n(|k|r)K_n(|k|r_0)\Theta(r_0 - r)) \\ &\times \cos(n\theta)e^{ikz} \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

nous permettent d'avoir finalement :

$$\begin{aligned} U_{in}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}) &= \sum_{n \geq 0} \int \frac{dk}{2\pi} (2 - \delta_{n,0}) G_{nk, R_w R_g}^{in} I_n(|k|r_0) I_n(|k|r) \\ &\times \cos(n\theta) e^{ikz} \\ U_{out}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}) &= \sum_{n \geq 0} \int \frac{dk}{2\pi} (2 - \delta_{n,0}) (K_n(|k|R_g) I_n(|k|r) - I_n(|k|R_g) K_n(|k|r)) \\ &\times G_{nk, R_w R_g}^{out} I_n(|k|r_0) \cos(n\theta) e^{ikz} \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

avec Θ , la fonction d'*Heaviside* :

$$\Theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{si } t < 0 \\ 0 & \text{si } t \geq 0 \end{cases}$$

et :

$$\begin{aligned} G_{nk, R_w R_g}^{in} D_{nk} &= K_n'(|k|R_w) [K_n(|k|R_w) I_n(|k|R_g) - I_n(|k|R_w) K_n(|k|R_g)] \\ &+ \frac{\epsilon_{out}}{\epsilon_{in}} K_n(|k|R_w) [I_n'(|k|R_w) K_n(|k|R_g) - K_n'(|k|R_w) I_n(|k|R_g)] \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

$$G_{nk, R_w R_g}^{out} = \frac{K_n(|k|R_w) I_n'(|k|R_w) - I_n(|k|R_w) K_n'(|k|R_w)}{D_{nk}} \quad (\text{B.26})$$

où :

$$\begin{aligned} D_{nk} &= I_n'(|k|R_w) [I_n(|k|R_w) K_n(|k|R_g) - K_n(|k|R_w) I_n(|k|R_g)] \\ &- \frac{\epsilon_{out}}{\epsilon_{in}} I_n(|k|R_w) [I_n'(|k|R_w) K_n(|k|R_g) - K_n'(|k|R_w) I_n(|k|R_g)] \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

B.3 À la limite $R_g \rightarrow \infty$

En suivant la même procédure que précédemment, on peut calculer le potentiel dû à une charge ponctuelle dans un nanofil en absence de grille

ANNEXE B. POTENTIEL CRÉÉ PAR UNE CHARGE PONCTUELLE DANS UN NANOFIL

métallique. Cela implique la modification de la condition aux limites 2. qui devient :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} U_{out}(r, \theta, z) = 0; \forall \theta, z$$

Cette nouvelle condition joint aux autres permettent d'avoir le comportement asymptotique du potentiel lorsque $R_g \rightarrow \infty$. Ainsi on aura :

– Pour ($r < R_w$)

$$U_{in}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}) = \sum_{n \geq 0} \int \frac{dk}{2\pi} (2 - \delta_{n,0}) G_{nk, R_w}^{in} I_n(|k|r_0) I_n(|k|r) \cos(n\theta) e^{ikz} \quad (\text{B.28})$$

– Pour ($r > R_w$)

$$U_{out}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}) = \sum_{n \geq 0} \int \frac{dk}{2\pi} (2 - \delta_{n,0}) G_{nk, R_w}^{out} I_n(|k|r_0) K_n(|k|r) \cos(n\theta) e^{ikz} \quad (\text{B.29})$$

où :

$$G_{nk, R_w}^{in} = 2 \left(\frac{\epsilon_{out}}{\epsilon_{in}} - 1 \right) \frac{K_n(|k|R_w) K'_n(|k|R_w)}{\epsilon_{in} K_n(|k|R_w) I'_n(|k|R_w) - \epsilon_{out} I_n(|k|R_w) K'_n(|k|R_w)}$$

$$G_{nk, R_w}^{out} = \frac{2}{\epsilon_{in} K_n(|k|R_w) I'_n(|k|R_w) - \epsilon_{out} I_n(|k|R_w) K'_n(|k|R_w)} \frac{1}{|k|R_w}$$

B.4 Self-énergie dans le nanofil

La self-énergie ou l'énergie d'interaction de la charge avec les charges image qu'elle induit elle même, est déduite de l'expression de U_{in} , on la note :

$$W(r_0) = \frac{1}{2} U(r_0, \theta = 0, z = 0)$$

soit :

– Pour ($r < R_w$)

$$W(r) = \frac{1}{2} \sum_{n \geq 0} \int \frac{dk}{2\pi} (2 - \delta_{n,0}) G_{nk, R_w R_g}^{in} I_n^2(|k|r) \quad (\text{B.30})$$

et pour $R_g \rightarrow \infty$

– Pour ($r < R_w$)

$$W(r) = \frac{1}{2} \sum_{n \geq 0} \int \frac{dk}{2\pi} (2 - \delta_{n,0}) G_{nk, R_w}^{in} I_n^2(|k|r) \quad (\text{B.31})$$

B.5 Évaluation numérique

Les expressions ci-dessus du potentiel et de la self-énergie sont assez lourdes pour être évaluées analytiquement et nécessitent donc des moyens numériques. Ainsi, il est nécessaire de faire des approximations pour les fonctions I_n et K_n . On utilise pour ce faire les expressions des équations B.14, B.16, B.18. Posant $x = |k|R$, on a :

– lorsque $x \rightarrow 0$

On utilise alors les équations B.16 :

$$\begin{aligned} \hat{I}_n(x) &= n! \left(\frac{2}{x}\right)^n I_n(x) \iff I_n(x) = \frac{1}{n!} \left(\frac{x}{2}\right)^n \hat{I}_n(x) \\ \hat{K}_n(x) &= \frac{2}{(n-1)!} \left(\frac{x}{2}\right)^n K_n(x) \iff K_n(x) = \frac{(n-1)!}{2} \left(\frac{2}{x}\right)^n \hat{K}_n(x) \end{aligned}$$

avec :

$$\begin{cases} \lim_{x \rightarrow 0} \hat{I}_n(x) = 1 & \forall n \\ \lim_{x \rightarrow 0} \hat{K}_n(x) = 1 & \forall n \geq 1 \end{cases}$$

les dérivées de I_n et K_n s'expriment en terme de \hat{I}_n et \hat{K}_n en utilisant les équations B.14 :

$$\begin{aligned} I'_n(x) &= \frac{1}{(n-1)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{n-1} \left[-\frac{1}{2} \hat{I}_n(x) + \hat{I}_{n-1}(x) \right] \\ K'_n(x) &= \frac{n!}{2} \left(\frac{2}{x}\right)^{n+1} \left[\frac{1}{2} \hat{K}_n(x) - \hat{K}_{n+1}(x) \right] \end{aligned}$$

et les relations de récurrence satisfaites par $\hat{I}_n(x)$ et $\hat{K}_n(x)$:

$$\begin{aligned} \hat{I}_{n+1}(x) &= n(n+1) \left(\frac{2}{x}\right)^2 \left[\hat{I}_{n-1}(x) - \hat{I}_n(x) \right] \\ \hat{K}_{n+1}(x) &= \frac{1}{n(n-1)} \left(\frac{x}{2}\right)^2 \left[\hat{K}_{n-1}(x) + \hat{K}_n(x) \right] \end{aligned}$$

ANNEXE B. POTENTIEL CRÉÉ PAR UNE CHARGE PONCTUELLE DANS UN NANOFIL

de même $\hat{K}_2(x) = \hat{K}_0(x) + \frac{2}{x}\hat{K}_1(x)$

– lorsque $x \rightarrow \infty$

On utilise les expressions de l'équation B.18. L'ensemble des expressions et relations permettent ainsi d'exprimer le potentiel et la self-énergie en des termes évaluables numériquement.

Bibliographie

- [1] Vitalie Temnenco. Software estimation, enterprise-wide, Jun 2007. <http://www.ibm.com/developerworks/rational/library/jun07/temnenco/index.html>.
- [2] Y. Wu, Y. Cui, L. Huynh, C.J. Barrelet, D.C. Bell, and C.M. Lieber. Controlled growth and structures of molecular-scale silicon nanowires. *Nano Lett.*, 4(3) :433–436, 2004.
- [3] T. Baron, K. Aissou, T. Luciani, and F. Dhalluin. Nanostructures semiconductrices, 2007. <http://www.ltm-cnrs.fr/Nanostructures-semiconductrices.html>.
- [4] X. Duan and C. M. Lieber. General synthesis of compound semiconductor nanowires. *Advanced Materials*, 12(4) :298–302, 2000.
- [5] Timothy J. Trentler, Kathleen M. Hickman, Subhash C. Goel, Ann M. Viano, Patrick C. Gibbons, and William E. Buhro. Solution-liquid-solid growth of crystalline iii-v semiconductors : An analogy to vapor-liquid-solid growth. *Science*, 270 :(5243), 1791, 15 December 1995.
- [6] H. F. Yan, Y. J. Xing, Q. L. Hang, D. P. Yu, Y. P. Wang, J. Xu, Z. H. Xi, and S. Q. Feng. Growth of amorphous silicon nanowires via a solid-liquid-solid mechanism. *Chemical Physics Letters*, 323(3-4) :224–228, 2000.
- [7] L. J. Lauhon, Mark S. Gudiksen, and Charles M. Lieber. Semiconductor nanowire heterostructures. *Royal Society A*, 362 :1247–1260, June 15, 2004.
- [8] M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. H. Li, and W. Z. Shen. Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique. *Chemical Physics Letters*, 363(1-2) :123–128, 2 September 2002.
- [9] T. Bryllert, L.-E. Wernersson, T. Löwgren, and L. Samuelson. Vertical wrap-gated nanowire transistors. *Nanotechnology*, 17 :227–+, June 2006.

BIBLIOGRAPHIE

- [10] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, and C. M. Lieber. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. *Nature*, 409 :66–69, January 2001.
- [11] Y. Huang, X. Duan, Q. Wei, and C. M. Lieber. Directed Assembly of One-Dimensional Nanostructures into Functional Networks. *Science*, 291 :630–633, January 2001.
- [12] F. Vaurette. *Fabrication top-down, caractérisation et applications de nanofils silicium*. PhD thesis, Université de Lille 1, 2008.
- [13] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, 49(1) :57–61, Jul 1982.
- [14] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9) :930–933, Mar 1986.
- [15] D. Stievenard and B. Legrand. Silicon surface nano-oxidation using scanning probe microscopy. *Progress In Surface Science*, 81 :112–140, 2006.
- [16] T. Vo, A. J. Williamson, and G. Galli. First principles simulations of the structural and electronic properties of silicon nanowires. *Physical Review B*, 74(4) :045116–+, July 2006.
- [17] F. Vaurette, J. P. Nys, D. Deresmes, B. Grandidier, and D. Stievenard. Resistivity and surface states density of n- and p-type silicon nanowires. *Journal of Vacuum Science Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 26 :945–+, 2008.
- [18] A. Saad, O. I. Velichko, Y. P. Shaman, A. V. Mazanik, A. K. Fedotov, and V. V. Fedotova. Modeling of hydrogen diffusion in silicon crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 253 :118–121, December 2006.
- [19] I.-W. Wu, T.-Y. Huang, W. B. Jackson, A. G. Lewis, and A. Chiang. Passivation kinetics of two types of defects in polysilicon TFT by plasma hydrogenation. *IEEE Electron Device Letters*, 12 :181–183, April 1991.
- [20] C. Thelander, P. Agarwal, S. Brongersma, J. Eymery, L. F. Feiner, A. Forchel, M. Scheffler, B. J. Ohlsson W. Riess, U. Gösele, and L. Samuelson. Nanowire-based onedimensional electronics. In *materials today*, October 2006.
- [21] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W.U. Wang, and C.M. Lieber. High performance silicon nanowire field effect transistors. *Nano Lett.*, 3(2) :149–152, 2003.

-
- [22] J. Guo, J. Wang, E. Polizzi, S. Datta, and M. Lundstrom. Electrostatics of nanowire transistors. *IEEE Transactions On Nanotechnology*, 2 :329–334, December 2003.
- [23] Z. Chen, J. Appenzeller, J. Knoch, Y.-M. Lin, and Ph. Avouris. The role of metal-nanotube contact in the performance of carbon nanotube field-effect transistors. *Nano Lett.*, 5(7) :1497–1502, 2005.
- [24] Z. Zhong, Y. Fang, W. Lu, and C.M. Lieber. Coherent single charge transport in molecular-scale silicon nanowires. *Nano Lett.*, 5(6) :1143–1146, 2005.
- [25] S. M. Sze. *Physics of semiconductor devices /2nd edition/*. New York, Wiley-Interscience, 1981. 878 p., 1981.
- [26] M. Shur and J. Singh. Physics of Semiconductor Devices. *Physics Today*, 43 :98–+, 1990.
- [27] G. Zheng, W. Lu, S. Jin, and C. M. Lieber. Synthesis and fabrication of high-performance n-type silicon nanowire transistors. *Advanced Materials*, 16 no. 21 :1890–1893, 4 Nov. 2004.
- [28] S. De Franceschi, J. A. van Dam, E. P. A. M. Bakkers, L. F. Feiner, L. Gurevich, and L. P. Kouwenhoven. Single-electron tunneling in inp nanowires. *Applied Physics Letters*, 83(2) :344–346, 2003.
- [29] Zhaohui Zhong, Ying Fang, Wei Lu, and Charles M. Lieber. Coherent single charge transport in molecular-scale silicon nanowires. *Nano Lett.*, 5(6) :1143–1146, 2005.
- [30] Zhaohui Zhong, Ying Fang, Wei Lu, and Charles M. Lieber. Coherent single charge transport in molecular-scale silicon nanowires. *Nano Lett.*, 5 :1143–1146, 2005.
- [31] F.V. Mikulec, M. Kuno, M. Bennati, D.A. Hall, R.G. Griffin, and M.G. Bawendi. Organometallic synthesis and spectroscopic characterization of manganese-doped cdse nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 122(11) :2532–2540, 2000.
- [32] W. Lu, J. Xiang, B. P. Timko, Y. Wu, and C. M. Lieber. One-dimensional hole gas in germanium/silicon nanowire heterostructures. *Proceedings of the National Academy of Science*, 102 :10046–10051, July 2005.
- [33] C. W. J. Beenakker and H. van Houten. Quantum transport in semiconductor nanostructures. *Solid State Physics*, 44 :1, 1991.
- [34] Hiroyuki Sakaki. Scattering suppression and high-mobility effect of size-quantized electrons in ultrafine semiconductor wire structures. *Japanese Journal of Applied Physics*, 19(12) :L735–L738, 1980.

BIBLIOGRAPHIE

- [35] F. Qian, S. Gradecak, Y. Li, C.-Y. Wen, and C.M. Lieber. Core/multishell nanowire heterostructures as multicolor, high-efficiency light-emitting diodes. *Nano Lett.*, 5(11) :2287–2291, 2005.
- [36] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W.U. Wang, and C. M. Lieber. Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays. *Nature Biotechnology*, 23 :0, 2005.
- [37] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136 :864–871, November 1964.
- [38] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140 :1133–1138, November 1965.
- [39] L.-W. Wang and A. Zunger. Local-density-derived semiempirical pseudopotentials. *Physical Review B*, 51 :17398–17416, June 1995.
- [40] C. Delerue and M. Lannoo. *Nanostructures : Theory and Modeling*. Springer, New York, 2004.
- [41] L.-W. Wang and A. Zunger. Pseudopotential calculations of nanoscale CdSe quantum dots. *Physical Review B*, 53 :9579–9582, April 1996.
- [42] A. Franceschetti and A. Zunger. Direct Pseudopotential Calculation of Exciton Coulomb and Exchange Energies in Semiconductor Quantum Dots. *Physical Review Letters*, 78 :915–918, February 1997.
- [43] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Physical Review*, 94 :1498 – 1524, 1954.
- [44] M. Lannoo and J. Bourgoin. *Point Defect in Semiconductors*. Springer Series in Solid-State Sciences, 1981.
- [45] D A Papaconstantopoulos and M J Mehl. The slater ; koster tight-binding method : a computationally efficient and accurate approach. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(10) :R413–R440, 2003.
- [46] Timothy B. Boykin, Gerhard Klimeck, and Fabiano Oyafuso. Valence band effective-mass expressions in the $sp^3d^5s^*$ empirical tight-binding model applied to a si and ge parametrization. *Physical Review B*, 69(11) :115201, Mar 2004.
- [47] Y. M. Niquet, C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo. Method for tight-binding parametrization : Application to silicon nanostructures. *Physical Review B*, 62 :5109 – 5116, 2000.
- [48] J.-M. Jancu, R. Scholz, F. Beltram, and F. Bassani. Empirical $spds^*$ tight-binding calculation for cubic semiconductors : General method and material parameters. *Physical Review B*, 57 :6493–6507, March 1998.

-
- [49] Xinyuan Zhao, C. M. Wei, L. Yang, and M. Y. Chou. Quantum confinement and electronic properties of silicon nanowires. *Physical Review Letters*, 92(23) :236805, Jun 2004.
- [50] M. S. Hybertsen and S. G. Louie. Electron correlation in semiconductors and insulators : Band gaps and quasiparticle energies. *Physical Review B*, 34 :5390–5413, October 1986.
- [51] C.-Y. Yeh, S. B. Zhang, and A. Zunger. Confinement, surface, and chemisorption effects on the optical properties of Si quantum wires. *Physical Review B*, 50 :14405–14415, November 1994.
- [52] Y. M. Niquet, A. Lherbier, N. H. Quang, M. V. Fernández-Serra, X. Blase, and C. Delerue. Electronic structure of semiconductor nanowires. *Physical Review B*, 73 :165319, 2006.
- [53] R. Rurali and N. Lorente. Metallic and Semimetallic Silicon [100] Nanowires. *Physical Review Letters*, 94(2) :026805–+, January 2005.
- [54] M.-V. Fernandez-Serra, Ch. Adessi, and X. Blase. Surface segregation and backscattering in doped silicon nanowires. *Physical Review Letters*, 96 :166805, 2006.
- [55] T. Markussen, R. Rurali, M. Brandbyge, and A.-P. Jauho. Electronic transport through Si nanowires : Role of bulk and surface disorder. *Physical Review B*, 74(24) :245313–+, December 2006.
- [56] P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan. Disordered electronic systems. *Reviews of Modern Physics*, 57 :287–337, April 1985.
- [57] C. W. J. Beenakker. Random-matrix theory of quantum transport. *Reviews of Modern Physics*, 69 :731–808, July 1997.
- [58] T. Markussen, R. Rurali, A.-P. Jauho, and M. Brandbyge. Transport in Silicon Nanowires : Role of Radial Dopant Profile. *ArXiv e-prints*, January 2008.
- [59] A. Lherbier, M. P. Persson, Y.-M. Niquet, F. Triozon, and S. Roche. Quantum transport length scales in silicon-based semiconducting nanowires : Surface roughness effects. *Physical Review B*, 77(8) :085301–+, February 2008.
- [60] A.K. Sharma, S.H. Zaidi, S. Lucero, S.R.J. Brueck, and N.E. Islam. Mobility and transverse electric field effects in channel conduction of wrap-around-gate nanowire mosfets. *IEE Proceedings - Circuits, Devices and Systems*, 151(5) :422–430, 2004.
- [61] W. Kohn and J. M. Luttinger. Theory of donor states in silicon. *Physical Review*, 98 :915 – 922, 1955.

BIBLIOGRAPHIE

- [62] W.Kohn. *Shallow impurity states in semiconductors*. Solid State Physics, 1957.
- [63] W. Kohn and J. M. Luttinger. Hyperfine splitting of donor states in silicon. *Physical Review*, 97 :883 – 888, 1955.
- [64] A. S. Martins, Timothy B. Boykin, Gerhard Klimeck, and Belita Koiller. Conduction-band tight-binding description for si applied to p donors. *Physical Review B*, 72 :193204, 2005.
- [65] R. J. Elliott. Theory of the effect of spin-orbit coupling on magnetic resonance in some semiconductors. *Physical Review*, 96(2) :266–279, Oct 1954.
- [66] C. Kittel and A. H. Mitchell. Theory of donor and acceptor states in silicon and germanium. *Physical Review*, 96(6) :1488–1493, Dec 1954.
- [67] A. Onton, P. Fisher, and A. K. Ramdas. Spectroscopic investigation of group-iii acceptor states in silicon. *Physical Review*, 163(3) :686–703, Nov 1967.
- [68] C. Delerue, M. Lannoo, and G. Allan. Concept of dielectric constant for nanosized systems. *Physical Review B*, 68(11) :115411, Sep 2003.
- [69] M. Lannoo, C. Delerue, and G. Allan. Screening in semiconductor nanocrystallites and its consequences for porous silicon. *Physical Review Letters*, 74(17) :3415–3418, Apr 1995.
- [70] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo, and E. Martin. Hydrogenic impurity levels, dielectric constant, and coulomb charging effects in silicon crystallites. *Physical Review B*, 52(16) :11982–11988, Oct 1995.
- [71] A. Shik. Excitons and impurity centers in thin wires and in porous silicon. *J. Appl. Phys.*, 74 :2951, 1993.
- [72] J.C. Inkson. *Many-body theory of solids : An introduction*. Plenum Press, New York, NY, USA, 1984.
- [73] L Heidin and S Lundqvist. *Solid State Physics, volume 23*. Academic, New York, 1969.
- [74] Aulbur W. G., Jönsson L., and Wilking J. W. *Solid state physics*. Academic Press, San Diego, CA, 2000.
- [75] C. Delerue, M. Lannoo, and G. Allan. Excitonic and quasiparticle gaps in si nanocrystals. *Physical Review Letters*, 84(11) :2457–2460, Mar 2000.
- [76] Gerard L. G. Sleijpen and Henk A. Van der Vorst. A jacobi–davidson iteration method for linear eigenvalue problems. *SIAM Journal on Matrix Analysis and Applications*, 17(2) :401–425, 1996.

- [77] C. C. Roothaan. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Reviews of Modern Physics*, 23 :69–89, April 1951.
- [78] J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, and V. M. Dubin. Rôle of dielectric effects in the red-green switching of porous silicon luminescence. *Journal de Physique I*, 4(9) :1325–1339, September 1994.
- [79] M. Diarra, Y-M. Niquet, C. Delerue, and G. Allan. Ionization energy of donor and acceptor impurities in semiconductor nanowires : Importance of dielectric confinement. *Physical Review B*, 75 :045301, 2007.
- [80] P. Gaskell. The optical constants of quartz, vitreous silica and neutron-irradiated vitreous silica (II) Analysis of the infrared spectrum of vitreous silica. *Journal of Non Crystalline Solids*, 20 :171–191, March 1976.
- [81] Mikael T. Bjork, Heinz Schmid, Joachim Knoch, Heike Riel, and Walter Riess. Donor deactivation in silicon nanostructures. *Nat Nano*, advanced online publication :-, January 2009.