

Objectif du cour

Au terme de l'enseignement de cette matière, l'étudiant est censé avoir des notions sur les sciences des nanotechnologies et des nanostructures.

PARTIE I : Nanotechnologie et étude des phénomènes physiques dans les nanostructures

I.La nanotechnologie

I.1.Introduction

Les nanosciences et nanotechnologies ou NST, peuvent être définies comme l'ensemble des études et des procédés de fabrication et de manipulation de structures (physiques, chimiques ou biologiques), de dispositifs et de systèmes matériels à l'échelle du nanomètre (nm), ce qui est l'ordre de grandeur de la distance entre deux atomes.

Les nanosciences s'intéressent d'une part, aux nouveaux phénomènes au niveau des nano objets, et d'autre part, aux interactions entre objets nanométriques. Les travaux des chercheurs vont de la réalisation, de la synthèse chimique et de l'étude du nano-objet individuel, pour remonter à ses propriétés intrinsèques, à la réalisation et à l'étude d'assemblées de nano objets en interaction ou non suivant la densité d'intégration.

Au jour d'aujourd'hui, Les NST font une révolution technologique et scientifique , comme le montre l'extraordinaire avancée des moyens actuels de communication (téléphone portable, Internet, ordinateur, écran plat, haut débit, haute résolution...)

Seulement cette révolution technologique n'est que la partie visible de l'iceberg dont la partie immergée reste à étudier et à développer industriellement, notamment la partie de « l'infiniment petit ».

Cette notion de la maîtrise de l'infiniment petit a été évoquée en premier lieu fin des années 60 par le physicien américain Richard Feynman où il a envisagé un aspect de la physique « dans lequel peu de choses ont été faites, et dans lequel beaucoup reste à faire » et en se fondant sur la taille minuscule des atomes, il considère comme possible d'écrire de grandes quantités d'informations sur de très petites surfaces : « Pourquoi ne pourrions-nous pas écrire l'intégralité de l'Encyclopædia Britannica sur une tête d'épingle? ».

Ces deux dernières décennies les SNT connaissent un grand essor grâce au développement de nouveaux outils d'élaboration, d'observation et d'analyse, ces outils seront étudiés en détail dans les chapitres qui suivront.

I.2.Principales disciplines scientifiques relatives aux nanosciences et nanotechnologies

Les nanosciences et nanotechnologies sont à la frontière de plusieurs disciplines à savoir :

La physique, la chimie, l'électronique, la biologie. Elles sont amenées à relever les défis du futur dans des domaines aussi variés que la santé, les énergies renouvelables, les outils de communication et bien d'autres encore.



Vu le domaine très vaste des nanosciences et des nanotechnologies, nous avons opté à ce que se cour sera dédié principalement à la nanotechnologie relative à la discipline d'engineering notamment la nanoélectronique.

II. Phénomènes dans les nanostructures et étude à l'échelle nanométrique

Comme nous l'avons déjà expliqué précédemment, la maîtrise des nanotechnologies nécessite la compréhension des phénomènes se produisant dans les nanostructures les composants à l'échelle atomique. Pour ce faire, la maîtrise de la physique des semi-conducteurs est plus que nécessaire en sachant que les matériaux semi-conducteurs sont les matériaux clé de la nanotechnologie relative la discipline de l'engineering.

II.1. Les semiconducteurs

Nous définirons un semiconducteur comme un matériau ou les électrons se répartissent à une température supérieure au zéro absolu, entre deux bandes d'énergie, séparées par un interval d'énergie (de 1 à quelques eV).

Parmi les semiconducteurs, peuvent être classés :

- des éléments simples tel que le silicium et le Germanium
- des composés minéraux binaires (InSb, GaAs, CdTe, CdS, Cu₂S...)
- des composés organiques très nombreux (leur étude est en plein développement)

II.1.1.La structure cristalline

Selon l'arrangement des atomes dans les solides, on distingue deux états possibles :

a- Etat amorphe

C'est l'état où l'arrangement des atomes est aléatoire (tel que les verres).

b- Etat cristallin

Dans cet état les atomes sont arrangés d'une manière régulière au nœud d'un réseau sur une distance grande comparée à la distance interatomique.

Cet état cristallin se divise en deux sous états :

- Etat monocristallin où tous les atomes ont la même orientation, composition chimique et position.
- Etat polycristallin qui est l'état où l'arrangement des atomes comporte plusieurs orientations.

II.1.2. Electronique du semiconducteur

II.1.2.1. Structure des bandes d'énergies

Dans un atome isolé, les électrons ne peuvent pas prendre n'importe quelle énergie. Les règles de distribution des niveaux énergétiques ont été énoncées par (Niels Bohr) en 1913. Lorsque les atomes sont rassemblés pour former un solide, les niveaux discrets de chaque atome se différencient pour former des bandes continues d'énergie.

C'est ce que l'on appelle la structure de bande des solides.

La figure ci dessous (**Figure.1.1**) représente schématiquement cette structure électronique pour les trois grandes familles de matériaux :(les métaux, les isolants et les semiconducteurs.)

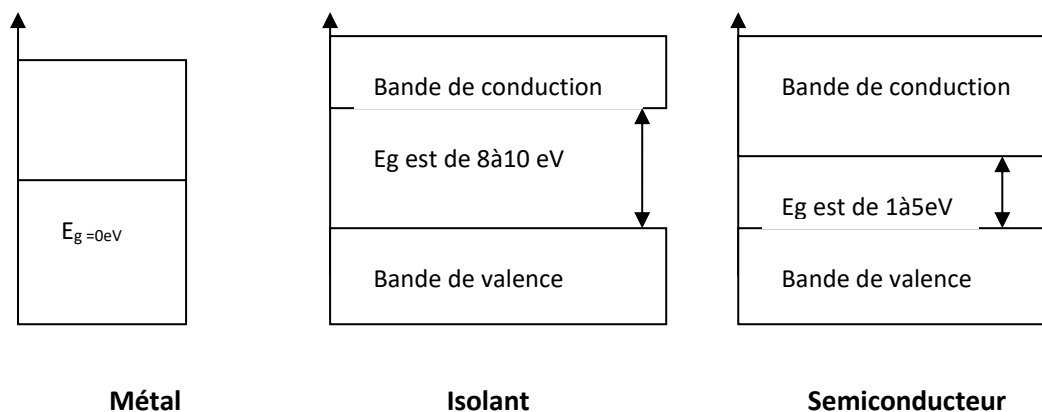


Fig.1.1. Structure électronique du Métal, Isolant et du Semiconducteur

Un semiconducteur peut être intrinsèque ou extrinsèque :

a) Semiconducteur intrinsèque

Un semiconducteur intrinsèque est composé d'atomes d'un seul corps chimique (c'est un semiconducteur pur).

b) Semiconducteur extrinsèque

C'est un Semiconducteur intrinsèque auquel on introduit des impuretés ou en fonction de ces impuretés (atomes pentavalent ou trivalent) on obtiendra respectivement des semiconducteurs soit de type N soit de type P.

II.1.3 Le niveau de Fermi

II.1.3.1 La fonction de Fermi

La fonction de fermi est la suivante :

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)} \quad (1.1)$$

La fonction de fermi représente la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E par un électron à la température T (**figure.1.2**).

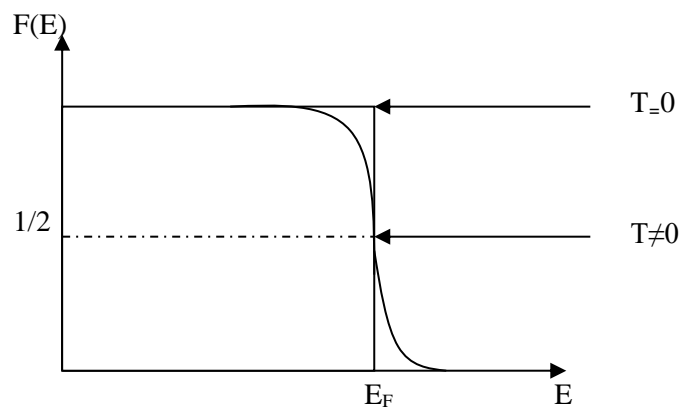


Fig.1.2. Représentation de la fonction de Fermi

Alors à $T = 0^\circ\text{K}$, tous les états d'énergie au-dessus de E_F sont vides et tous ceux qui se trouvent en dessous de E_F sont occupés.

II.1.3.2 Le niveau de fermi

La position du niveau de fermi dans un semiconducteur diffère en fonction du type du (S.C) :

- pour un (S.C) intrinsèque le niveau de fermi est pratiquement au milieu de la bande interdite.
- pour un (S.C) extrinsèque type N le niveau de fermi est proche de la bande de conduction.
- pour un (S.C) extrinsèque type P le niveau de fermi est proche de la bande de valence.

La représentation de ces trois cas est là-dessous :

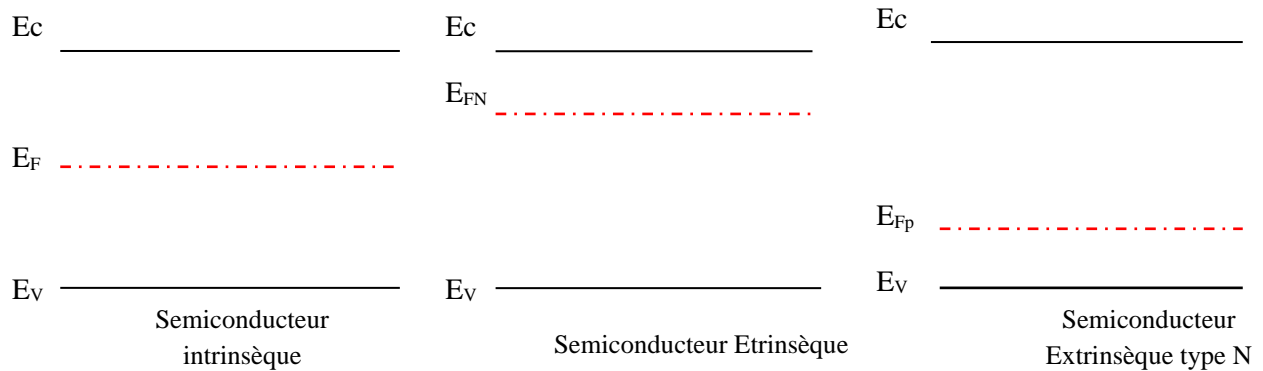


Fig.1.3. Position du niveau de Fermi dans différents types de semiconducteur

Les densités de porteurs pour chaque type de semiconducteur sont [1] :

-Pour un semiconducteur type N :

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{KT}\right) \quad (1.2)$$

-Pour un semiconducteur type P :

$$p = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{KT}\right) \quad (1.3)$$

- p : concentration des trous.
- n : concentration des électrons.
- Nv : densité d'état dans la bande de valence.
- Nc : densité d'état dans la bande de conduction.

II.1.3.3 Semiconducteur dégénéré

Un semiconducteur extrinsèque est dit dégénéré lorsque son niveau de Fermi se situe sur l'une des bandes permises.

- Si $E_F = E_V$ alors $p = N_V$
- Si $E_V = E_C$ alors $n = N_C$

II.1.4 Définition du gap direct et indirect

La nature du gap d'un matériau joue un rôle fondamental dans l'interaction du semiconducteur avec rayonnement électromagnétique.

II.1.4.1 Semiconducteur à gap direct

Ce sont les Semiconducteurs dans lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point de l'espace des K.

II.1.4.2 Semiconducteur à gap indirect

Ce sont les Semiconducteurs dans lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des K.

-Les deux types de gap sont représentés sur la **figure 1.4** :

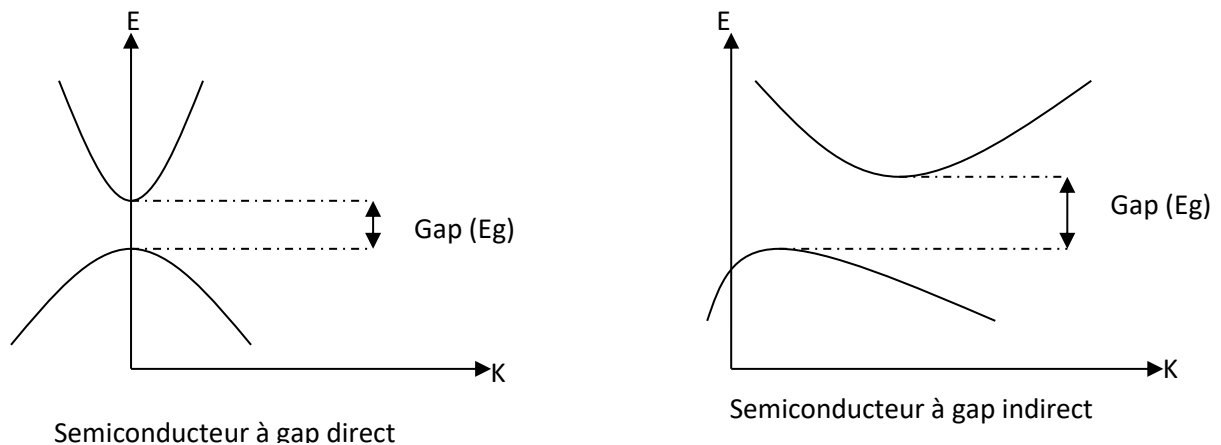


Fig.1.4. Représentation des deux types de gap des semiconducteurs

II.2. La jonction PN

Définition

La jonction PN est réalisée par la mise en contact de deux semiconducteurs l'un de type N et l'autre de type P.

Lorsque le semiconducteur de type P est constitué du même matériau que le semiconducteur de type N, le système est appelé « Homojonction », dans le cas contraire, on parle d'hétérojonction.

On fonction du dopage on distingue trois types de jonction :

- jonction abrupte
- jonction graduelle
- jonction réelle

II.2.1. Description phénoménologique

Lors de la mise en contact des deux semiconducteurs, on remarque que dans la région N les électrons qui sont près du plan de jonction diffuse vers le côté P ; chaque électron qui passe de N vers P donne naissance à une charge positive fixe. Le même phénomène se reproduit dans la région P ou chaque trou qui passe de P vers N laisse une charge négative fixe.

Ces charges sont dues aux impuretés ionisées dans chaque côté de la jonction. Près du plan de jonction il y a apparition d'une zone désertée en porteurs libres, chargée négativement du côté P et positivement du côté N. C'est la zone de charge d'espace (ZCE) ; il se crée alors un champ électrique interne E_i dirigé de N vers P et une barrière de potentiel (V_d). Le champ électrique s'oppose à la diffusion des porteurs majoritaires et favorise le passage des minoritaires.

Nous déduisons l'expression de V_d comme suit [2] :

$$E_d = E_{cp} - E_{cn} = E_{vp} - E_{vn} = qV_d \Rightarrow V_d = \frac{E_{cp} - E_{cn}}{q} \Rightarrow$$

$$V_d = \frac{KT}{q} \ln(N_D \cdot N_A) \quad (1.4)$$

II.2.2. Le diagramme énergétique

Lorsque les deux matériaux sont mis en contact, leurs niveaux de Fermi s'alignent, cet alignement entraîne une courbure des bandes d'énergie comme le montre la **figure 1.5** :

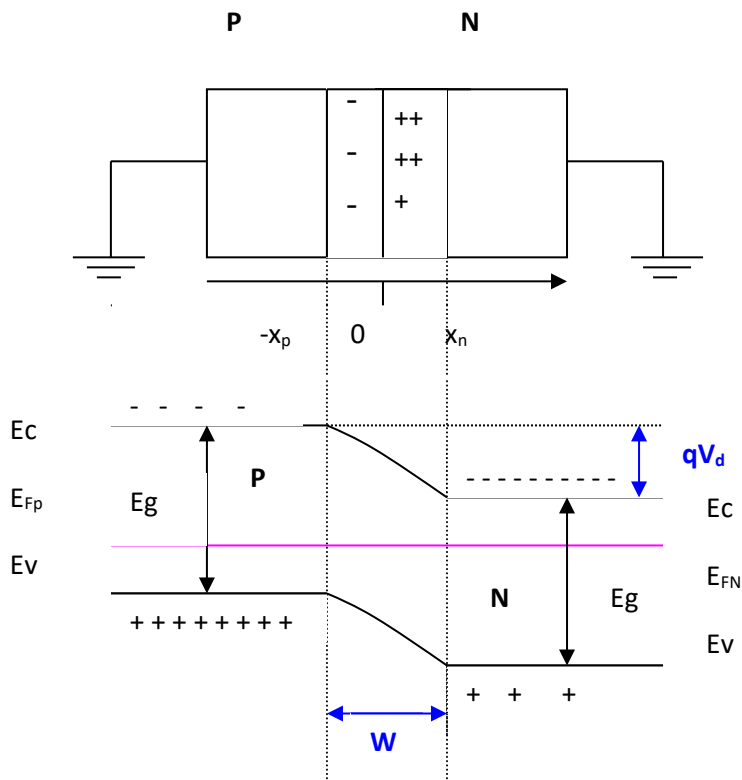


Fig.1.5. Diagramme des bandes d'énergie d'une jonction PN à l'équilibre thermodynamique

La neutralité électrique est donnée par la relation suivante :

$$N_A X_P = N_D X_N \quad (1.5)$$

Ce qui fait que la charge d'espace se développe principalement dans la région la moins dopée.

II.2.3 Caractéristique courant- tension de la jonction P N [2]

Soit une jonction PN polarisée par une tension V :

- la densité du courant des trous dans la région N

$$I_p = q \frac{D_p \cdot P_{n0}}{L_p} \left[\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] \quad (1.6)$$

- la densité du courant des électrons dans la région P :

$$I_n = q \frac{D_n \cdot N_{p0}}{L_n} \left[\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] \quad (1.7)$$

La densité totale dans la jonction :

$$I = I_p + I_n \Rightarrow$$

$$I = I_s \left(\exp\left[\frac{qV}{KT} - 1\right] \right) \quad \text{Eq.1.8} \quad \text{et} \quad I_s = q \frac{D_p \cdot P_{n0}}{L_p} + q \frac{D_n \cdot N_{p0}}{L_n}$$

- I_s courant de saturation de la jonction.
- K constante de Boltzmann.
- D_p constante de diffusion de trous minoritaire dans n.
- D_n constante de diffusion d'électrons minoritaire dans p.
- L_n longueur de diffusion des électrons (e^-)
- L_p longueur de diffusion des trous (e^+)
- N_{p0} concentration des électrons minoritaire dans P à l'équilibre.
- P_{n0} concentration des trous minoritaire dans N à l'équilibre.

L'allure de la caractéristique $I(V)$ est représentée sur la **figure 1.6** :

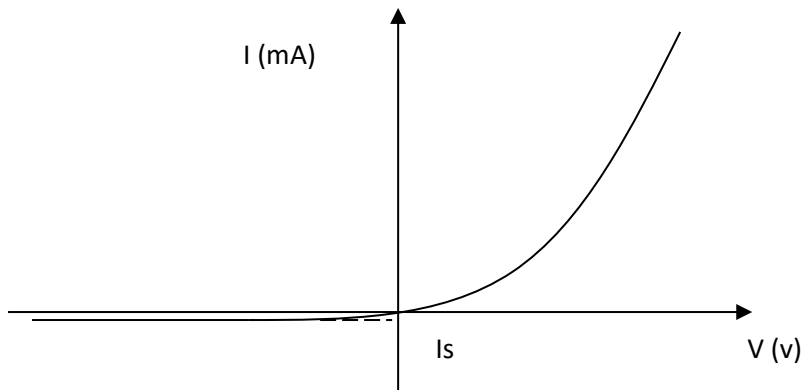


Fig.1.6. Caractéristique courant-tension d'une jonction PN

II.2.4. Polarisation de la jonction PN

II.2.4.1. Polarisation directe

Une jonction PN est polarisée en direct quand la borne positive de la source de tension est reliée au côté P et la borne négative au côté N de la jonction. Le champ électrique dû à la polarisation s'oppose à celui de la diffusion. Le champ résultant de leur différence est inférieure à celui existant avant la polarisation. En conséquence la ZCE diminue ainsi que la barrière de potentiel ce qui est représenté sur la figure .1.7 :

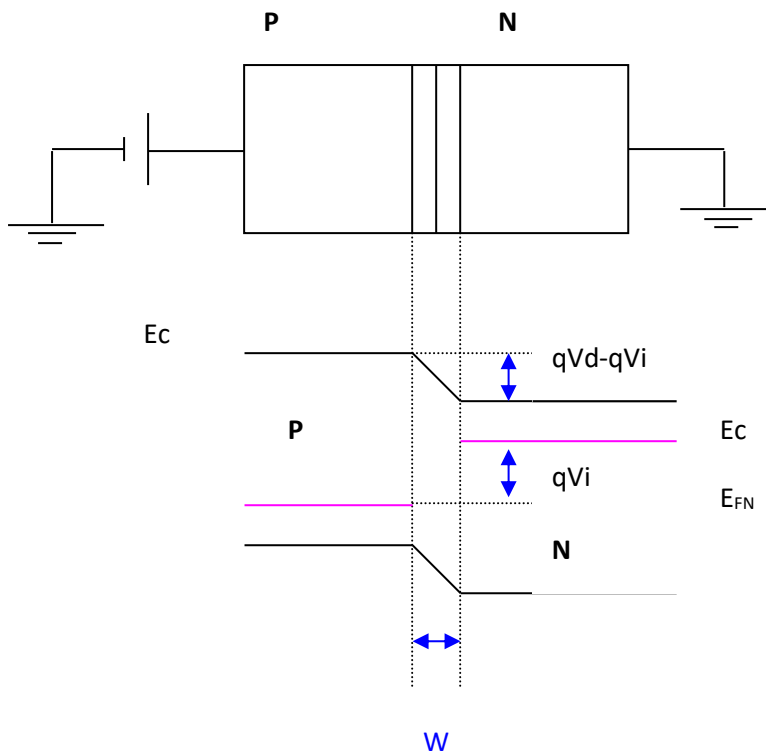


Fig.1.7. Diagramme énergétique d'une jonction PN polarisée en direct

II.2.4.2.Polarisation inverse

La polarisation inverse consiste à relier le côté N à la borne positive de la source et le côté P à la borne négative.

Le champ électrique s'ajoute au champ électrique interne donc le champ résultant de leurs somme est plus grand, ce qui nécessite un plus grand nombre de charges ioniques pour son maintien. En conséquence la ZCE augmente. En terme de bandes d'énergie la polarisation inverse fait élever le diagramme énergétique du côté P et l'abaisse du côté N.

Le potentiel de polarisation s'ajoute à celui de diffusion, la barrière de potentiel est plus haute. Les porteurs majoritaires de chaque côté rencontre une plus grande opposition pour diffuser de l'autre côté de la jonction, tandis que les porteurs minoritaires sont mieux aidés à traverser la jonction. Le diagramme énergétique de la jonction PN est représenté sur la **Figure.1.8** :

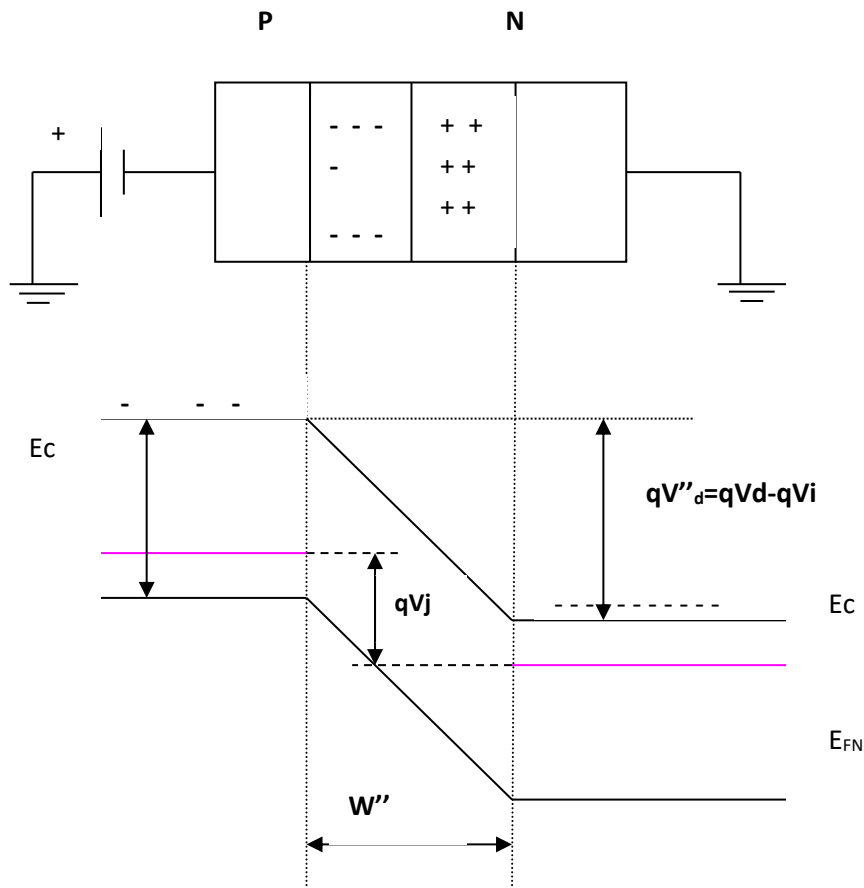


Fig.1.8. Diagramme énergétique d'une jonction PN polarisée en inverse

II.3.phénomènes physique à l'échelle nanométrique

Dans le cas des semi-conducteurs à l'échelle nanométrique , on assiste à l'apparition d'un effet quantique , alors qu'une diode électroluminescente macroscopique a une couleur fixée,

des nanoparticules du même matériau auront une couleur dépendant directement de leur taille. Il en va de même pour d'autres propriétés fondamentales, comme la température de fusion : une nanoparticule d'or de 3 nm de diamètre devient liquide à une température deux fois plus basse que l'or massif.

II.3.1. Morphologie et structure des nano particules

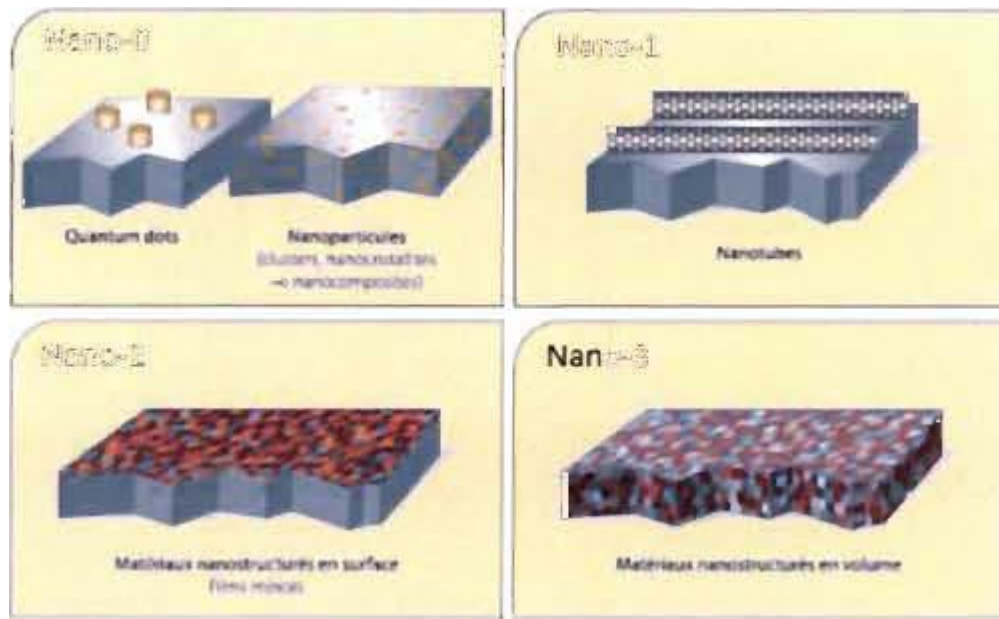
Vu la complexité de la structuration des nanomatériaux, les scientifiques ont établi quelques classifications pour mieux les étudier et qui sont basées généralement sur leurs structures, leurs géométries et leurs dimensions. Les nanomatériaux sont des matériaux avec des structures qui contiennent au minimum une dimension qui est égale ou inférieure à 100 nm. Cela dit, ils sont classés selon leur dimensionnalité comme suit:

a) NANO-0 : On dit nanomatériaux de dimension 0, quand tous les axes ou bien les trois dimensions de la particule ont environ la même longueur et sont de l'ordre du nanomètre. Ce genre de nanomatériaux est obtenu par une phase vapeur sursaturée par exemple: Agrégats, amas, nanoparticules, cristallites quantiques, nano cristaux, nano phases, poudres ultrafines, milieux hautement dispersés ...

b) NANO-1 : Pour les nanomatériaux de dimension 1; on parle de nanotubes, nano fils lorsque 'on a deux axes de l'ordre du nanomètre précisément d'un nanomètre à quelques dizaines de nanomètres, mais pas le troisième, car il doit être plus important de 500 à 10000 nanomètres afin de former une structure allongée. On peut citer par exemple les nanotubes de carbones (NTC) généralement constitués de plusieurs tubes concentriques, les nanomatériaux de cette dimension sont assez souvent utilisés pour la transmission des signaux électriques.

c) NANO-2 : Dans cette catégorie de nanomatériaux de dimension 2 on trouve les couches ultrafines réalisées par un dépôt d'agrégats ou d'atomes dans ce cas les particules possèdent seulement une seule dimension de l'ordre du nanomètre par exemple: Couches minces, revêtements et membranes submicroniques nano structurés, nano-argiles exfoliées (nano clays), les multicouches font aussi partie de cette catégorie même si leurs compositions chimiques peuvent être différentes des couches simples. Ces couches minces peuvent être homogène ou bien constituer de nano blocs, ces dernières sont généralement préparées par différentes techniques telles que l'épitaxie par jet moléculaire, l'électrodéposition qu'on va voir en détail dans le prochain chapitre

d) NANO-3 : Les matériaux nano structurés en volume ou nano phasés ont généralement une forme compacte, ils sont constitués de grain monphasé ou polyphasé ayant une taille de l'ordre de 1 nanomètre à 100 nanomètres, leurs structures intrinsèques nanométriques leurs donnent des propriétés physiques particulières et d'excellentes propriétés magnétiques telles que ' une forte perméabilité et une bonne aimantation. On peut citer par exemple: Poly cristaux à grains submicroniques, matériaux nano structurés, revêtements et membranes épaisses nano structurés, solides nano organisés, nano céramiques, nano composites ...



Avec ces éléments de base on peut construire de micro systèmes et des nano systèmes qui correspondent à des systèmes intelligents multifonctionnels miniaturisés avec des fonctions de détection, d'actionnement et de traitement.



Figure 2. 2 Illustration de micro et nano système [26].

L'épaisseur de l'échantillon déposé joue un rôle important dans les propriétés électriques des nanomatériaux, car une épaisseur très réduite va donner des grains non percolés et par la suite une très faible conductivité. Cependant, si la taille des grains est de l'ordre du nanomètre de nouvelles propriétés électriques apparaissent.

II.3.2. Propriétés magnétiques des nanomatériaux

Les propriétés magnétiques des matériaux dépendent de la dimension des grains cristallins. L'utilisation des nanomatériaux a permis d'avoir de nouvelles propriétés magnétiques qu'on ne trouvait pas avec des matériaux classiques. Nous pouvons voir les applications des nanostructures magnétiques dans différents domaines:

a- Le domaine médical : Grâce aux nanoparticules magnétiques, il est désormais possible de faire une manipulation à distance par champ magnétique, car les particules ferrimagnétiques permettent d'allumer ou éteindre le moment magnétique effectif du champ magnétique. Sans oublier que la petite taille des nanoparticules offre à son tour d'autres avantages tels que la possibilité de se transporter dans les vaisseaux, les tissus et même les cellules en toute sécurité, car les forces magnétiques existantes dans les nanoparticules sont considérablement faibles et ne détruisant pas les tissus vivants. D'ailleurs, elles sont utilisées comme agents de contraste en IRM .

b-Le domaine de l'enregistrement magnétique dans le domaine du stockage sur une interface magnétique tel que les disques durs par exemple a atteint une densité surfacique phénoménale qui franchit le cap des 10 Gigabits par centimètre carré grâce à l'utilisation des nanotechnologies. Grâce aux nanostructures et la possibilité de contrôler leurs structures à l'échelle nanométrique, on peut désormais contrôler la polarisation en spin du courant puisque cette dernière diffuse sur une longueur de l'ordre du nanomètre et ainsi contrôler les propriétés électriques à partir du champ magnétique et vice-versa. Récemment on a découvert une autre propriété remarquable, cette propriété permet de commander l'aimantation de la couche magnétique grâce au courant polarisé en spin .

II.3.3. Propriétés optiques des nanomatériaux

Les propriétés optiques pour n'importe quel matériau sont définies par l'interaction de la lumière avec la matière. Cependant, parmi les propriétés optiques les plus intéressantes dans les nanomatériaux on trouve :

a-La photoluminescence qui résulte de la recombinaison des paires électron-trou. Ainsi ce phénomène va créer une émission de lumière dans le visible. Mais ce qui la rend intéressante dans les nanomatériaux, c'est que cette dernière est déplacée vers les hautes fréquences. Les semi-conducteurs de type III-V sont les plus adéquats pour cette propriété surtout pour la fabrication des diodes à émission de lumière .

b-La zone d'absorption de l'ultraviolet se réfère à la bande interdite des isolants. Pour les nanomatériaux, les pics d'absorption sont aussi déplacés vers les hautes fréquences, ce qui est très intéressant pour applications photovoltaïques dans le filtrage des rayons solaires.