

II-1. Introduction :

Pour l'atome isolé les niveaux d'énergie des électrons liés aux noyaux sont parfaitement quantifiés et régis par les principes de Pauli. L'interpénétration de l'interaction des orbitales électroniques voisines entraîne un élargissement des niveaux d'énergie, qui forme alors une bande d'énergie constituée de niveaux discrets. L'origine physique de la différence entre un isolant, un conducteur et un semi-conducteur peut être donnée à l'aide de la théorie des bandes qui permet d'expliquer le comportement physique de certains matériaux.

II-2. Théorie des bandes :

Dans le cas général les atomes ne sont plus isolés dans un solide, mais liés d'une manière ou d'une autre (liaison covalente, ionique, métallique ...).

On donne trois noms aux électrons selon leur utilité dans le matériau :

Les électrons de cœur, les électrons de valence et les électrons de conduction [1]. Les niveaux d'énergie des électrons des couches de valence forment des bandes plus larges appelées bandes de valence. Les bandes qui correspondent aux états excités des électrons des couches externes sont appelées bandes de conduction.

Ces bandes sont remplies avec les électrons disponibles dans le matériau, en commençant par les plus basses énergies puis en complétant les bandes supérieures avec les électrons restants ; cela donne la configuration électronique de plus basse énergie, celle qu'a le matériau au zéro absolu – 0_{Kelvin} – : on parle d'état fondamental. A partir de cet état on peut définir le niveau de Fermi [1] qui est le niveau le plus occupé. La structure énergétique se présente comme un ensemble de niveaux discrets. La question qu'on se pose est de savoir ce que deviennent ces niveaux lorsque l'atome est dans un cristal.

II-3. Isolant, semi-conducteur, conducteur :

A partir de la structure des bandes d'énergie, on distingue trois types de matière solide : isolant, semi-conducteur et conducteur.

Dans le cas général on a les électrons qui se trouvent dans la bande de valence à température égale 0°K . Lorsque la température s'élève, l'énergie apportée aux électrons n'est pas suffisante pour les faire passer de la bande de valence vers la bande de conduction. Une élévation de la température, laisse apparaître une faible

conductivité. En effet quelques électrons peuvent sauter de la bande pleine (valence) à la bande vide (conduction) en passant par la bande interdite. La largeur de la bande interdite (gap), qui sépare la bande de valence de la bande de conduction est un paramètre très important dans la classification des matériaux. Lorsque la température tend vers 0 on distingue donc trois cas selon le remplissage des bandes et la valeur du gap:

- Premier cas : la bande de conduction est partiellement remplie. Le solide contient donc des électrons susceptibles de participer aux phénomènes de conduction, il est conducteur.
- Deuxième cas : la bande de conduction est vide et le gap est grand (de l'ordre de 6 eV). Le solide ne contient alors aucun électron capable de participer à la conduction. Le solide est isolant [2].
- Troisième cas : la bande de conduction est vide mais le gap est plus faible (de l'ordre de 1 à 2 eV). Le solide est donc isolant à température nulle, mais une élévation de température permet de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. La conductivité augmente avec la température.

II-4. Théorème de Bloch :

La théorie d'Arnold Sommerfeld en 1928[3], représente l'état dynamique de l'électron par une fonction d'onde, l'électron ne peut pas être repéré par une trajectoire autour du noyau, mais par une probabilité de présence.

La même année, la théorie de Félix Bloch, ou théorie des bandes a généralisé la précédente en s'appuyant sur le caractère périodique de la répartition des ions dans un métal [4]. Une conséquence du théorème de Bloch est l'apparition des bandes interdites par l'application d'un potentiel cristallin perturbant (donc arbitrairement faible) sur des électrons libres : c'est le modèle des électrons presque libres.

Pour décrire le mouvement des électrons qui sont supposés indépendants dans un potentiel périodique, on a besoin d'une fonction d'onde, la plus simple est celle de Bloch[4]. Les états propres solutions de l'équation de Schrödinger :

sont d'après Bloch de la forme suivante :

$$\Psi_K(\vec{r}) = U_K(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (\text{II.2})$$

où : $U_K(\vec{r})$ est une fonction ayant la périodicité du réseau, c'est-à-dire :

$$U_K(\vec{r} + \vec{R}) = U_K(\vec{r}) \quad (\text{II.3})$$

$$\text{Soit l'hamiltonien : } H = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\Delta + v(x) \quad (\text{II.4})$$

où : $v(x)$ est le potentiel périodique.

La fonction de Bloch est une fonction propre de H. Physiquement, on peut dire que la fonction de Bloch (II-2) est la fonction d'onde d'un électron libre $\exp(i\vec{k}\vec{r})$ modulée par le potentiel périodique du réseau d'ions à travers la fonction $U_K(\vec{r})$.

Le théorème de Bloch montre que la fonction d'onde d'un électron est une onde plane d'amplitude variable mais périodique $U_K(\vec{r})$. L'indice (K) indique que cette fonction dépend du vecteur d'onde \vec{K} (la valeur propre de la périodicité du réseau). Le problème des bandes d'énergie est donc simplifié, il suffit de trouver les fonctions propres de l'électron dans la maille élémentaire, ensuite utiliser le théorème de Bloch pour les déterminer dans les autres mailles du cristal.

II-5. Équation de Schrödinger :

Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime des particules constituant un cristal à l'origine de leurs propriétés. Donc il faut faire appel à la mécanique quantique puisque les notions de la mécanique classique sont insuffisantes. La base de la mécanique quantique est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{II.5})$$

où : H : représente l'hamiltonien exact de N corps.

Ψ est la fonction d'onde en fonction des coordonnées de tous les ions et les électrons et E est l'énergie du système.

Les électrons et les ions sont les constituants des solides, donc l'hamiltonien consiste de : T_e : l'énergie cinétique des électrons.

T_n : l'énergie cinétique des noyaux

L'énergie de toutes les interactions entre ces particules : électron – électron, électron – noyau et noyau – noyau sont respectivement : V_{ee} , V_{en} , V_{nn} .

Donc : $H = T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_n$ (II.6)

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Schrödinger en 1925 Réf [5] et qui s'écrit :

$$\left[-\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_l^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_l^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_l|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E \Psi \quad (\text{II. 7})$$

Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique de 'N' électrons (indexés 'i') et des 'A' noyaux atomique (indexés 'l') les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

II-6. La densité d'état :

La densité d'état permet de calculer des quantités physiques qui doivent être moyennées sur toutes les énergies des états microscopiques [6]. La densité de vecteur \vec{K} permise dans l'espace réciproque est donnée par :

$$N(E) dE = \int_{\Omega} g(\vec{K}) d^3 K \quad (\text{II. 8})$$

Le domaine d'intégration ' Ω ' représente le volume de l'espace réciproque compris entre les surfaces d'énergie E et E+ dE et la variation de l'énergie s'écrit :

$$dE = \vec{\nabla}_k E dK = |\vec{\nabla}_k E| dK_n \quad (\text{II. 9})$$

$$et d^3 K = dS_E dK_n \quad (\text{II. 10})$$

Où : dS_E est un élément de surface d'énergie E et K_n est l'élément de la normale séparant les deux surfaces d'énergie E et E+dE. Donc :

$$N(E) = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{dS_E}{|\vec{\nabla}_k E|} \quad (\text{II. 11})$$

La densité d'états est définie comme étant le nombre des états indépendants par unité de volume et par unité d'énergie. La connaissance de la densité d'états permet

decomprendre le mécanisme principal de conduction électronique qui est associé avec les porteurs libres et avoir un nouveau processus de conduction comme le cas où l'énergie de photon augmente et devient comparable à l'énergie de gap et peut exciter un électron de l'état occupé dans la bande de valence vers un état inoccupé dans la bande de conduction, qui s'appelle la transition inter bande, décrite par la partie imaginaire de la fonction diélectrique : C'est l'étude des propriétés optiques.

II-7. Etude des propriétés optiques :

II-7.1. Rappel de quelques notions de base :

La caractérisation optique d'un solide nécessite la détermination de son indice de réfraction complexe[7].

$$\tilde{n} = n + ik \quad (\text{II.12})$$

Où 'n' est l'indice de réfraction et 'k' est le coefficient d'extinction, qu'on appelle également indice d'atténuation ou de son constant diélectrique $\tilde{\epsilon}$ qui représente la réponse du milieu au champ électromagnétique appliqué. Dans le cas d'un champ dynamique $\tilde{\epsilon}$ est une fonction complexe de la fréquence du champ électrique.

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (\text{II.13})$$

d'un cristal de symétrie cubique). Il est à noter que $\tilde{\epsilon}(\vec{k}, \omega)$ peut être considéré comme une grandeur locale qui dépend seulement de ω , car dans le domaine optique. \vec{k} est très petit. La partie imaginaire. Les deux grandeurs \tilde{n} et $\tilde{\epsilon}$ sont liées par la relation :

$$\tilde{\epsilon} = \tilde{n}^2 \Rightarrow \epsilon_1 + i\epsilon_2 = (n^2 - k^2) + 2ink \text{ et par identification on obtient :}$$

$$\epsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{II.14})$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{II.15})$$

Où :

$$n(\omega) = \frac{1}{2} \left\{ \left[\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega) \right]^{1/2} + \epsilon_1(\omega) \right\} \quad (\text{II.16})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{2} \left\{ \left[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) \right]^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \right\} \quad (\text{II.17})$$

On introduit également le coefficient d'absorption α , défini par :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{II.18})$$

Qui est relié à \mathcal{E}_2 par la relation :

$$\alpha = \frac{\varepsilon_2 \omega}{c n} \quad (\text{II.19})$$

tel que c est la vitesse de la lumière dans le vide et qu'on utilise de préférence à \mathcal{E}_2 dans la région de faible absorption où $n(\omega)$ varie avec ω .

\mathcal{E}_1 Et \mathcal{E}_2 ne sont pas indépendantes mais sont reliées par des relations de dispersion dites relations de Kramers-Kronig (II.20) car la constante diélectrique obéit au principe de causalité :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{II.20})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{II.21})$$

où P est la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

La partie imaginaire \mathcal{E}_2 à la fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre états occupés et états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{ij} \int_{\text{ZB}} |\langle i | M | j \rangle|^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{II.22})$$

Où $\langle i | M | j \rangle$ représente les composantes de la matrice du moment dipolaire, i et j sont les états initial et final, f_i est la fonction de distribution de Fermi du $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron de l' $i^{\text{ème}}$ état. Le produit : $|\langle i | M | j \rangle|^2 f_i (1 - f_j) = P_{vc}$ qui est

l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac : $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$

Lorsqu'une radiation lumineuse tombe sur un corps solide, elle interagit avec lui par échange d'énergie. Le coefficient de réflexion caractérise la part d'énergie qui est réfléchi à l'interface de ce corps. Le coefficient de réflexion est donné par :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 - k^2} \quad (\text{II.23})$$

La mesure du coefficient de réflexion R permet de déterminer : n, k, ε_1 et ε_2 .

Références :

- [1] E. Fermi, Zeits. F. physik 48.73 (1928)
- [2] Jean Marie dorlot, Jean Paul bailon, Jacques masounave des matériaux, édition de l'école polytechnique de matériel
- [3] Neil W.Ashcroft et N.davidmermin (traduction par franckiste et hamidkachkachi) physique des solides
- [4] Rapport CEA-R-Nicolas Richard .Artémies et terres rares sous pression : approche pseudo potentiel .
- [5] E. Schrödinger << An Undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules >> pG.C.Fletcher, the electron theory of solids manash university Clayton, Australia (1997)
- [7] O. Madeling, introduction to solid-state theory translated by B.C. Taylor.