

# CHAPITRE 1. Rappels sur la physique électronique du solide.

## A. INTRODUCTION.

\* Les matériaux sont classés selon leur capacité de transporter de l'électricité.

|                              | Conductivité $\sigma (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ | Résistivité $\rho (\Omega \cdot \text{cm})$ |
|------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| - Les Conducteurs            | $10^4 \leq \sigma_c \leq 10^6$                      | $10^{-6} \leq \rho_c \leq 10^{-4}$          |
| - Les semi-conducteurs (s.c) | $10^{-14} \leq \sigma_{sc} \leq 10^4$               | $10^{-4} \leq \rho_{sc} \leq 10^{14}$       |
| - Les Isolants (Iso)         | $10^{-22} \leq \sigma_i \leq 10^{-14}$              | $10^{14} \leq \rho_i \leq 10^{22}$          |

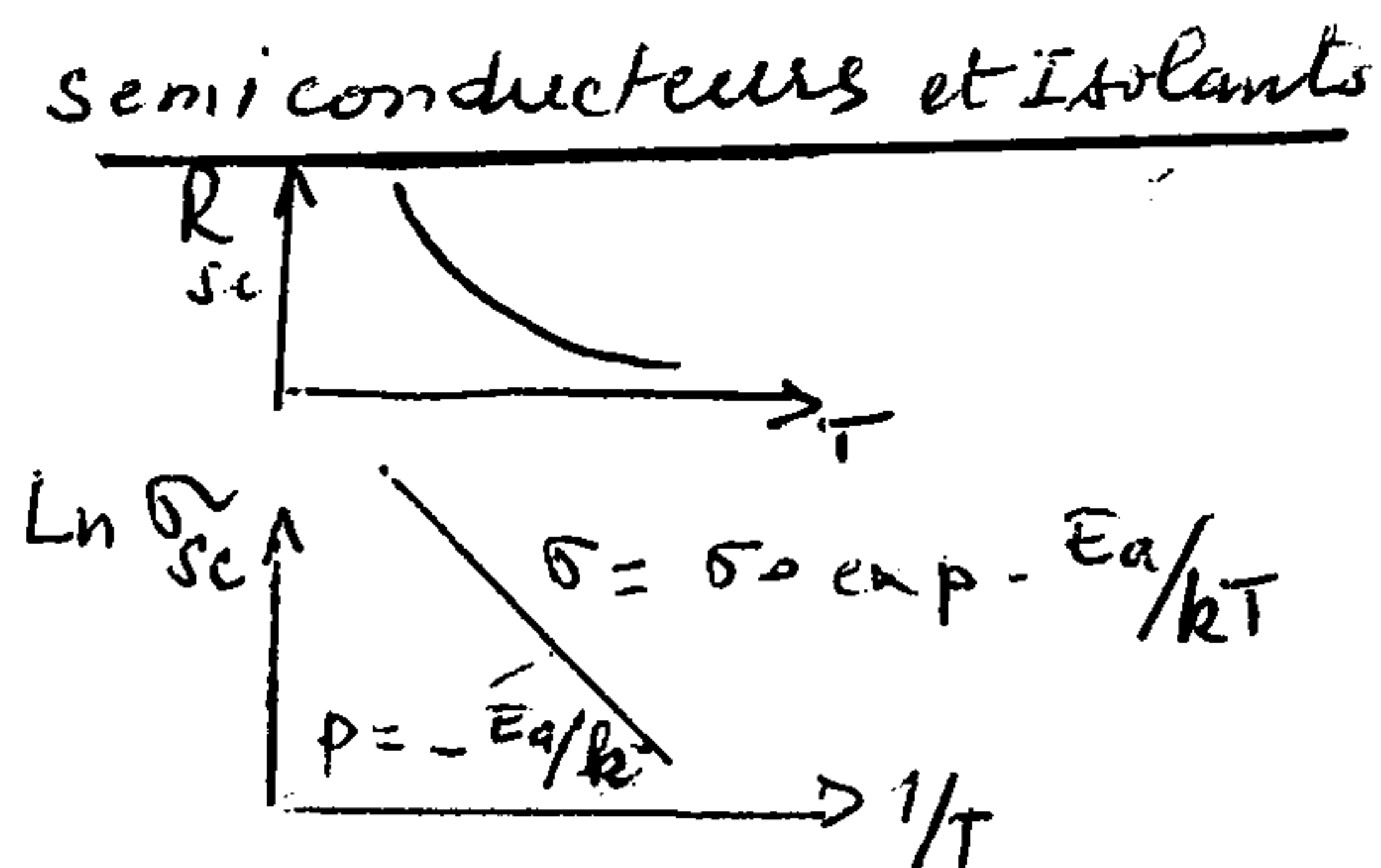
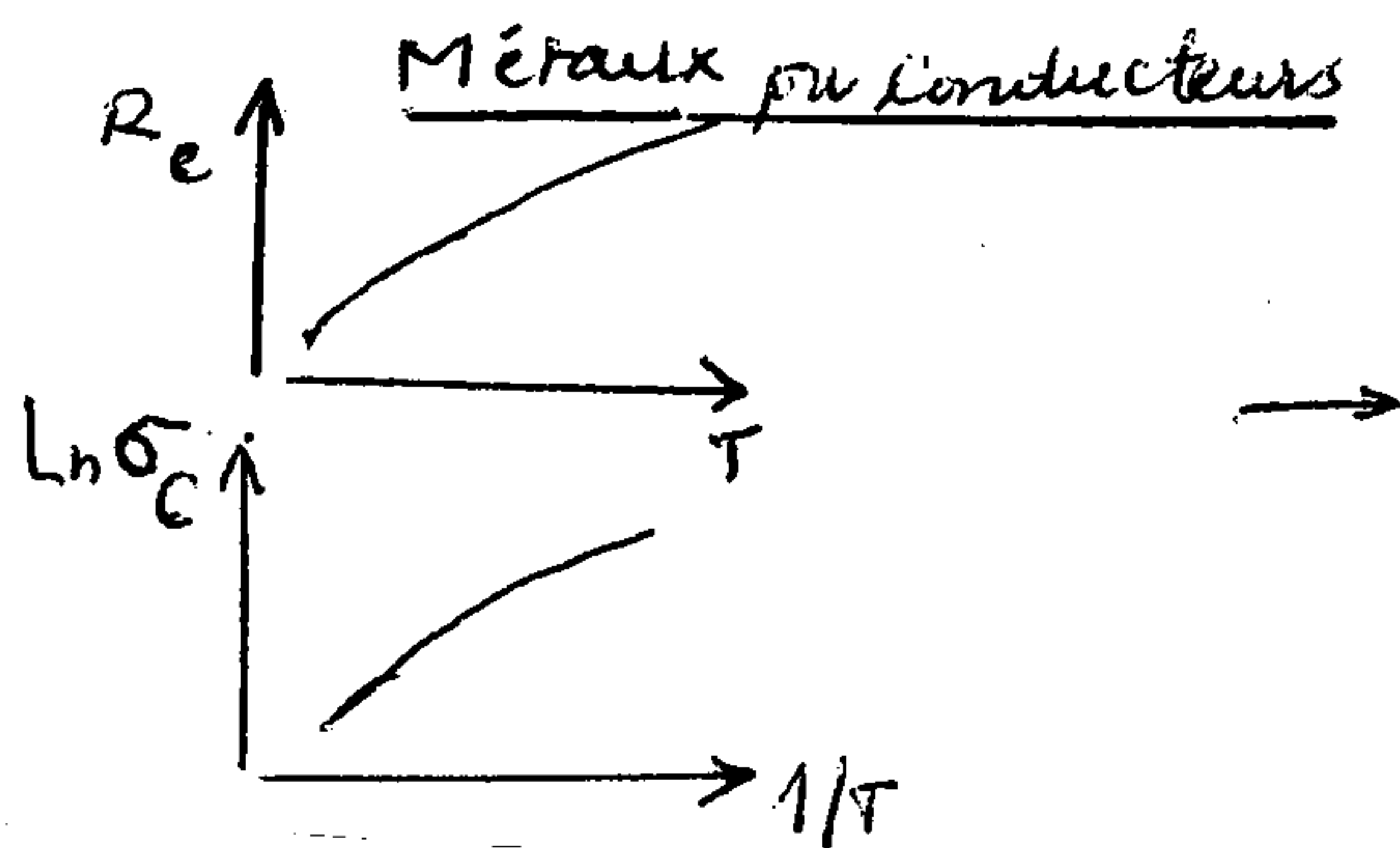
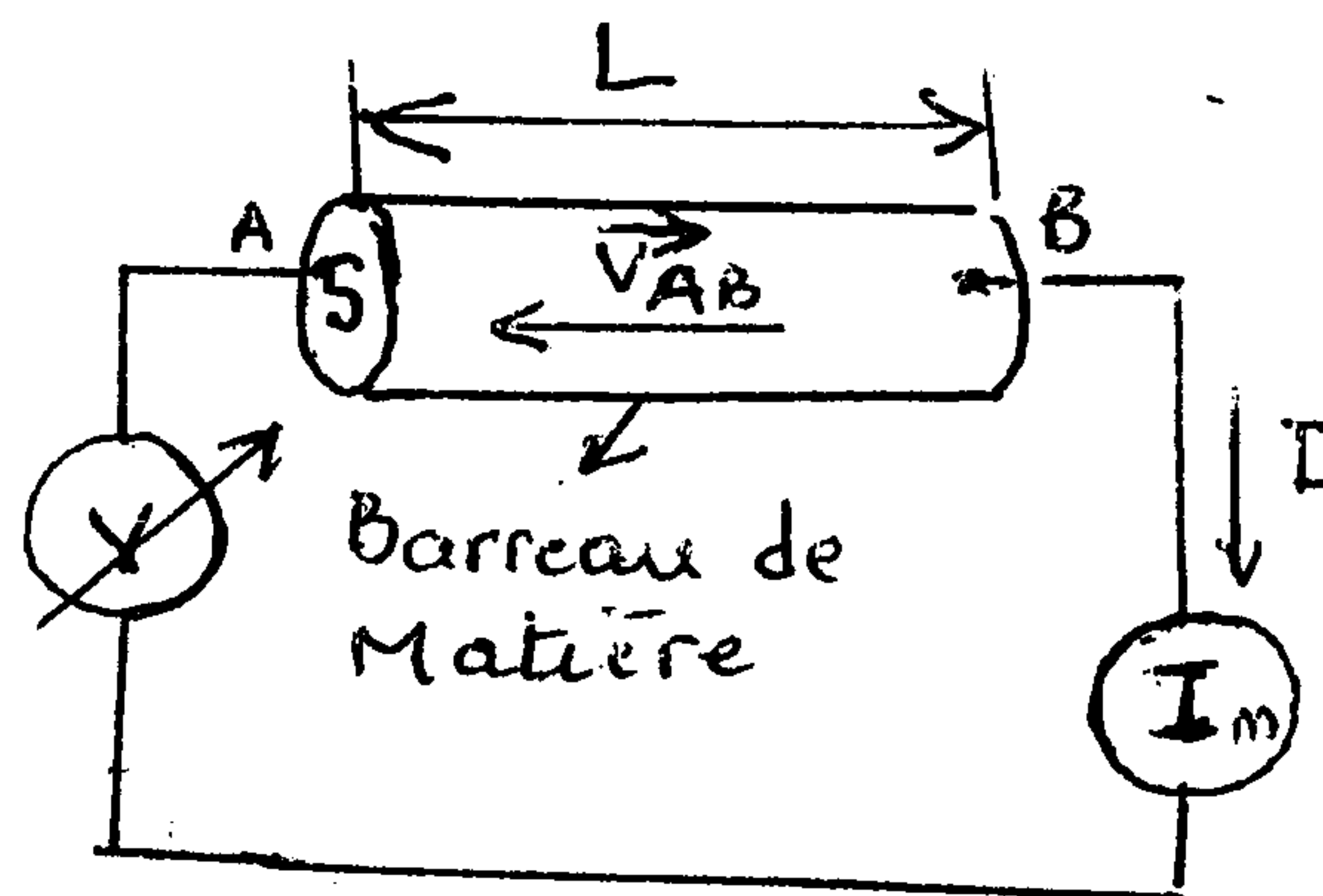
\*\* En outre, pour un conducteur, la résistance électrique croît quand la température ( $T$ ) augmente. Alors que pour les s.c et les Iso, leur résistance diminue quand ( $T$ ) augmente comme c'est montré dans les figures suivantes:

$$R_{(\Omega)} = \rho \frac{L(\text{cm})}{S(\text{cm}^2)} = \frac{V_{AB}(\text{Volt})}{I_m(\text{Ampère})}$$

$$\rho = \sigma^{-1} = \frac{S}{L} \frac{V_{AB}}{I_m} \text{ or } V_{AB} = V \text{ et } I_m = I$$

$$\sigma_{(S)} = \frac{I(A)}{VS(\text{Volt} \cdot \text{cm}^2)} L(\text{cm})$$

Expérience observée avec la loi d'Ohm.



$R_{(\Omega)}$  est la résistance du Barreau de matière de longueur  $L$  et de section  $(S)$  ( $\text{cm}^2$ ) et  $(T)^\circ \text{K}$  la température absolue.

Ces propriétés de la matière sont expliquées par la théorie des bandes d'énergies des électrons.



Les propriétés électriques peuvent être expliquées par la théorie des bandes d'énergie des électrons.

## 2. Théorie des bandes d'énergie des électrons dans un solide.

### 2.1. Structure de la matière

Il existe 3 formes ou états de la matière:

- Etat solide

- Etat liquide

- Etat gazeux.

(L'état Plasma ne nous intéresse pas dans le cours)

Exemples: ( $H_2O$  et  $Si$ ); Etat solide (glace)

Etat liquide

Etat gazeux.

$H_2O$

$Si$

$T \leq 0^\circ C$

$T \leq 1410^\circ C$

$0^\circ < T \leq 100^\circ C$

$1410 < T \leq 2680^\circ C$

$T \geq 100^\circ C$

$T \geq 2680^\circ C$

Comme nous nous intéressons à étudier le comportement de l'électron dans un corps solide, il faut d'abord rappeler quelques notions de physique du solide:

Un corps solide est constitué d'atomes ou de molécules plus ou moins complexes, liés les uns aux autres par l'interaction des électrons.

Le corps solide peut être sous forme monocristalline (1 seul cristal) polycristalline ou amorphe. Si mono, Si poly., Si amorphe.

\* La structure cristalline présente un arrangement périodique des atomes de façon à constituer une maille élémentaire (motif + réseau de Bravais) qui se répète indéfiniment jusqu'à obtenir la forme géométrique du cristal. Il y a un ordre périodique spatial à grande distance.

\* La structure polycristalline est constituée de grains monocristaux séparés par des joints de grains.

\* La forme amorphe où les atomes sont désordonnés avec toutefois un ordre à courte distance tout au plus jusqu'aux trois premiers voisins.



## 2 - Théorie des bandes d'énergie des électrons dans un solide.

### 2.1 - Structures de la matière:

Il existe trois (3) formes ou états de la matière:

- Etat solide

- Etat liquide (L'état Plasma ne nous intéresse pas dans ce cours)

- Etat gazeux

Exemple:  $H_2O$  et  $Si$ ,

Etat solide (glace):  $T \leq 0^\circ C$ ,  $T \leq 1410^\circ C$

Etat liquide:  $0^\circ C \leq T \leq 100^\circ C$ ,  $1410 \leq T \leq 2680^\circ C$

Etat gazeux:  $T \geq 100^\circ C$ ,  $T > 2680^\circ C$

On s'intéresse au corps solide et plus particulièrement à ses électrons:

Un corps solide est constitué d'atomes liés les uns aux autres par l'interaction des électrons. Il se présente, en général, sous trois structures:

- Structure monocristalline qui est constituée d'un arrangement spatial périodique des atomes de sorte que la maille élémentaire (motif + réseau de Bravais) va se répéter indéfiniment jusqu'à l'obtention de la forme géométrique du cristal. On dit qu'il y a un ordre spatial à grande distance.

- Structure polycristalline qui est constituée de grains monocristaux séparés par des joints de grains.

- Et la structure amorphe où les atomes sont désordonnés avec un ordre à courte distance jusqu'aux trois premiers voisins.



## 2.2. Rappels de cristallographie

### 2.2.1. Le réseau cristallin.

◦ C'est une entité géométrique purement mathématique.

Il y a le réseau direct (ou Réel) et le réseau inverse ou réciproque.

#### a) Le réseau direct (Fig. 1)

◦ Il est constitué des points d'intersection (appelés nœuds) de trois familles de plans parallèles appartenant chacun à une seule famille de plans. (Exemple des plans d'une salle)

◦ Le nombre de nœuds est bien entendu infini.

◦ Une droite passant par un ensemble de nœuds est une rangée.

◦ Tous les nœuds du réseau sont obtenus à partir d'un nœud quelconque (pris comme origine) avec les translations définies par la relation vectorielle suivante:

$$\vec{d}_n = m_1 \vec{d}_1 + n_2 \vec{d}_2 + n_3 \vec{d}_3$$

$m_1, m_2, n_3$  sont des nombres entiers et  $\vec{d}_1, \vec{d}_2, \vec{d}_3$  sont appelés

vecteurs de base ou vecteurs de translations.

◦ Chaque nœud est donc repéré par rapport au nœud origine par le triplet de nombres entiers  $[m_1, n_2 \text{ et } m_3]$

◦ Les (03) familles de droites respectivement parallèles aux vecteurs de base découpent l'espace en parallélépipèdes quelconques (rectangles dans le cas d'une base orthogonale) et qu'on appelle maille du réseau. Les plus petites mailles sont dites mailles simples ou mailles élémentaires. Elles sont sous-tendues par trois vecteurs de base.

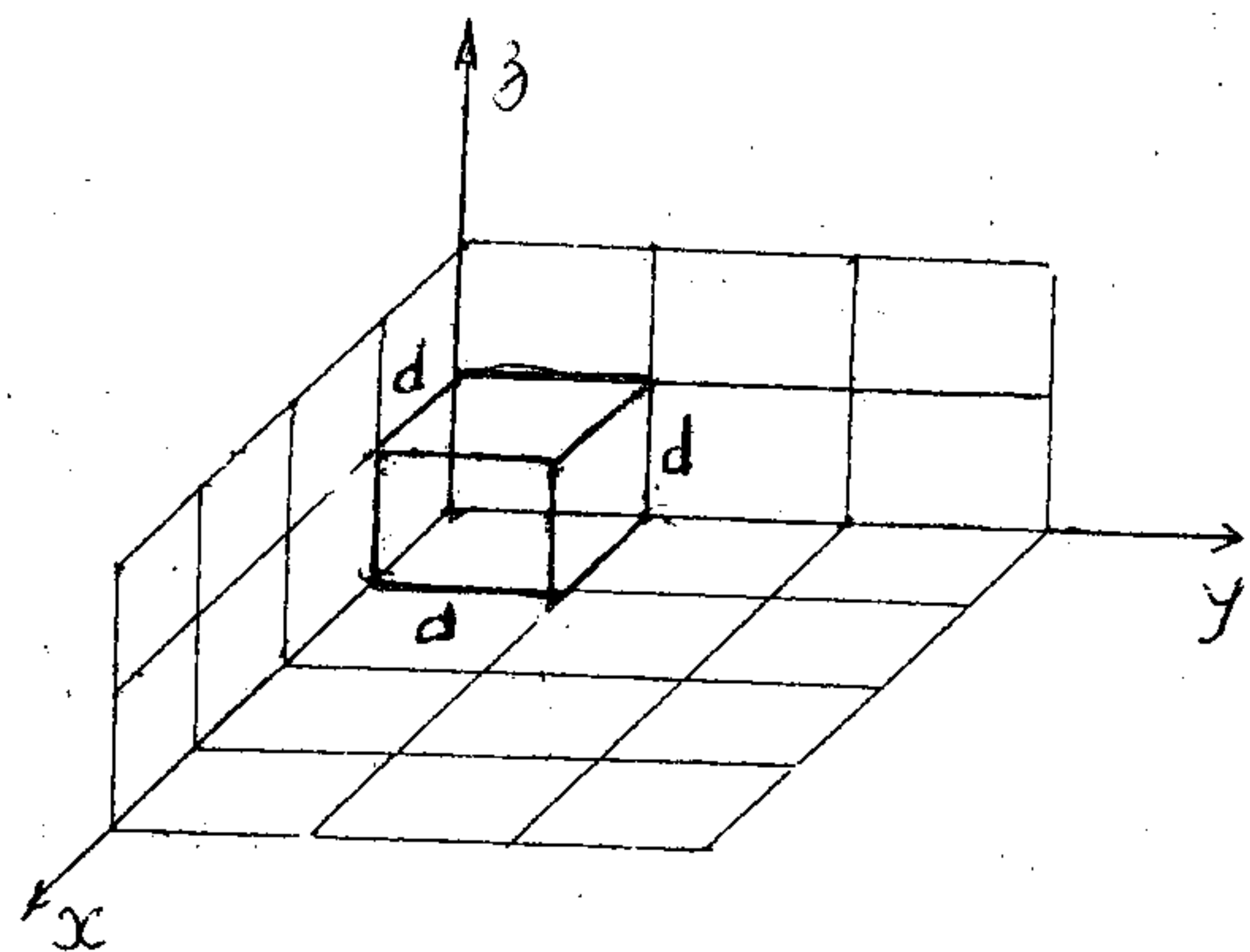
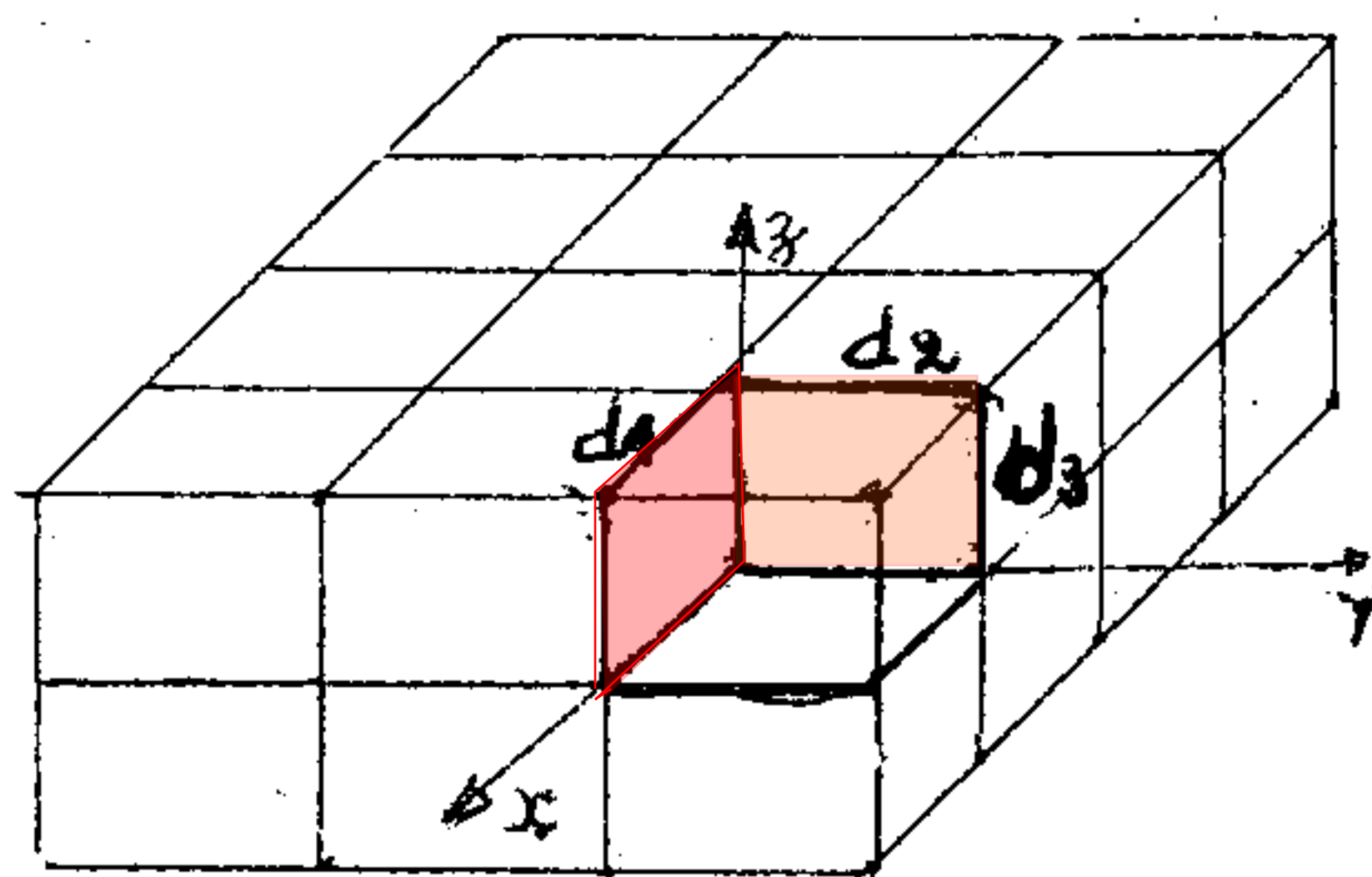
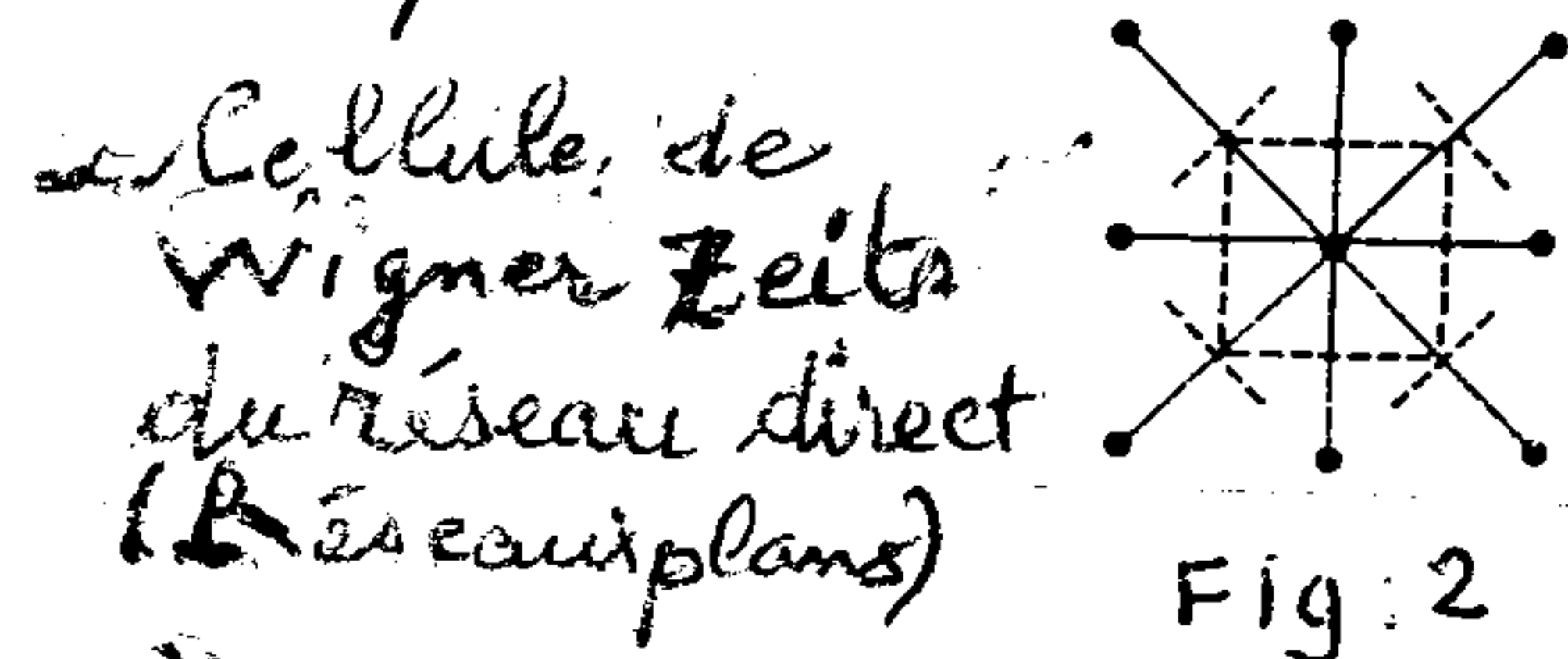


Fig. 1



- o Une maille élémentaire ne comporte de nœud qu'à ses huit (08) sommets : il n'y a pas de nœud sur ses côtés ni à l'intérieur. Comme chaque nœud appartient à huit mailles adjacentes, chaque maille élémentaire ne contient qu'un seul nœud et son volume est :  $V_d = |\vec{d}_1 \cdot (\vec{d}_2 \wedge \vec{d}_3)|$
- o La maille (ou cellule) de Wigner Zeitz est une maille particulière. Son image dans le réseau réciproque est la fameuse première zone de Brillouin. Cette cellule est définie dans le réseau direct par le volume renfermé par les plans médiateurs de tous les vecteurs de translations ayant pour origine un nœud quelconque et pour extrémité les plus proches nœuds voisins.



### o Les plans réticulaires

On appelle plan réticulaire tout plan qui passe par trois nœuds non alignés. L'ensemble des nœuds du réseau (pour tout infini) est contenu dans une seule famille de plans réticulaires équidistants d'une distance  $d$ , appelée "distance inter-réticulaire".  $d$  est une caractéristique de la famille de plans.

### o Les indices de Miller

Ces indices notés  $(h\ k\ l)$  avec  $h, k$  et  $l$  des nombres entiers premiers entre eux, permettent d'identifier les familles de plans parallèles et équidistants. Ils ne permettent pas de distinguer ces plans entre eux. Ils sont valables quelque soit le repère choisi. Ils sont définies dans ce qui suit :

Dans un repère (Orthonormé pour simplifier),  $(O, \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ , si  $M$  est un point quelconque d'un plan  $(P)$  et  $\vec{r} = \vec{OM}$  son vecteur position, l'équation générale de  $P$  est :



-  $H$  est la projection orthogonale de  $O$  sur  $P$ .

$\vec{r} \cdot \vec{u}_n = |\vec{OH}| = OH$  -  $\vec{u}_n$  est un vecteur unitaire normal à la famille de plans parallèles.

On a donc :

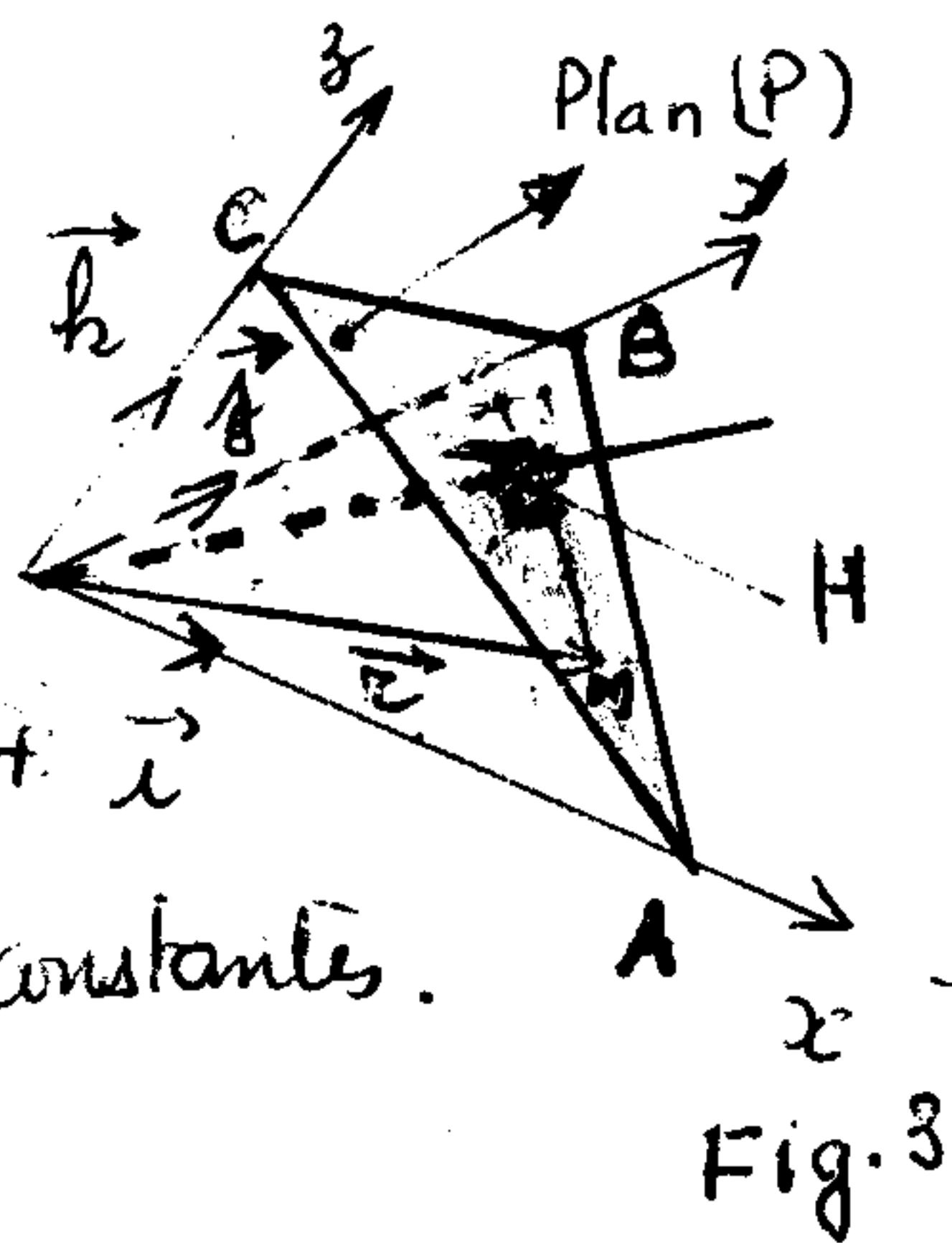
- $|\vec{u}_n| = \vec{u}_n^2 = 1$
- $\vec{u}_n = \alpha \vec{x} + \beta \vec{y} + \gamma \vec{z}$  ( $\alpha, \beta$  et  $\gamma$  sont des cste)

avec  $\alpha = \cos(\vec{u}_n, \vec{x})$ ,  $\beta = \cos(\vec{u}_n, \vec{y})$  et  $\gamma = \cos(\vec{u}_n, \vec{z})$   
 $\alpha, \beta$  et  $\gamma$  sont les composantes de  $\vec{u}_n$ , appelées cosinus directeurs de  $\vec{u}_n$ . On a donc  $(\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1)$ .

L'équation  $(\vec{r} \cdot \vec{u}_n = OH)$  signifie que quel que soit le point  $M$  de  $(P)$ , sa projection sur le plan  $P$  donne le point  $H$ . Cette équation peut s'écrire également sous la forme habituelle :

$$\alpha x + \beta y + \gamma z = P = OH. \text{ où } \alpha, \beta, \gamma \text{ et } P \text{ sont des constantes.}$$

Le plan coupe les axes  $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$  aux points  $A, B, C$  tels que :



$$\vec{OA} \begin{vmatrix} OP_x \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix}, \vec{OB} \begin{vmatrix} 0 \\ OP_y \\ 0 \end{vmatrix} \text{ et } \vec{OC} \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ OP_z \end{vmatrix} \text{ avec } OA = OP_x = \frac{P}{\alpha} = \frac{OH}{\alpha} = \frac{m_1 d_1}{m_1}$$

$$OB = OP_y = \frac{P}{\beta} = \frac{OH}{\beta} = \frac{m_2 d_2}{m_2}$$

$$OC = OP_z = \frac{P}{\gamma} = \frac{OH}{\gamma} = \frac{m_3 d_3}{m_3}$$

Pour que  $A, B, C$  soient des noeuds donc pour que  $P$  soit un plan réticulaire, il faut que  $(m_1/m_1, m_2/m_2$  et  $m_3/m_3)$  soient des fractions entières. Ainsi,  $m_1, m_2, m_3$  sont entiers comme  $n_1, n_2$  et  $n_3$ . Les indices de Miller du plan  $P$  sont par définition notés  $(h \ k \ l)$  tels que  $h = n \frac{1/OA}{1/OB}$ ,  $k = n \frac{1/OB}{1/OC}$  et  $l = n \frac{1/OC}{1/OA}$  où  $n$  est le nombre qui permet de transformer  $m_1, m_2$  et  $m_3$  qui ne sont pas en général premiers entre eux en nombres  $h, k$  et  $l$  premiers entre eux.

L'équation de  $P$  peut s'écrire aussi sous les formes :

$$\frac{x}{OP_x} + \frac{y}{OP_y} + \frac{z}{OP_z} = 1 \text{ ou } \frac{h x}{d_1} + \frac{k y}{d_2} + \frac{l z}{d_3} = n$$



Pour  $n=1$ , on aura  
l'équation du premier  
plan proche de l'origine (voir fig 4)  
exemple: Le Premier plan ( $P_1$ )  
a pour équation.

$$\frac{x}{d_1/h_1} + \frac{y}{d_2/h_2} + \frac{z}{d_3/h_3} = 1$$

$$OP_x = \frac{d_1}{h_1} = \frac{d_1}{3} \text{ donc } h_1 = 3; A_1 \begin{vmatrix} 0 & 0 & d_1/3 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$$OP_y = \frac{d_2}{h_2} = \frac{d_2}{5} \Rightarrow h_2 = 5; B_1 \begin{vmatrix} 0 & d_2/5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$$OP_z = \frac{d_3}{h_3} = \frac{d_3}{2} \Rightarrow h_3 = 2; C_1 \begin{vmatrix} 0 & 0 & d_3/2 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

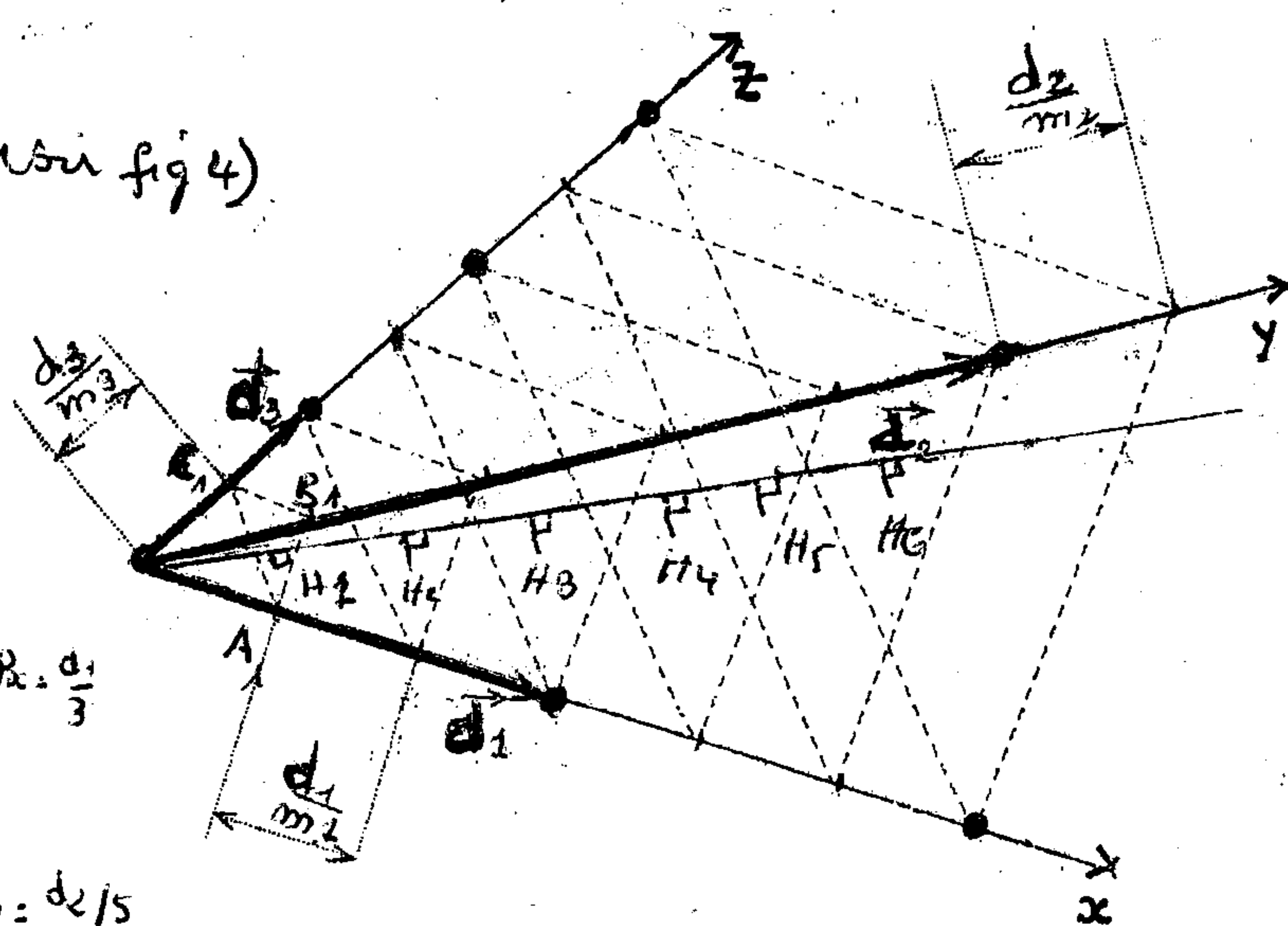


Fig. 4 : Famille de plans (352)

$P_1$  et la famille de plans ont les indices de Miller (352)  
Vérifions pour  $P_2$  et  $P_5$  par exemple.

$$P_2: \frac{x}{d_1/h_2} + \frac{y}{d_2/h_2} + \frac{z}{d_3/h_2} = 2 \text{ car } n=2, \quad \begin{cases} OP_x = \frac{2}{3} d_1, OP_y = \frac{2}{5} d_2, OP_z = \frac{2}{2} d_3 \\ h_2 = \frac{3}{2}, h_2 = \frac{5}{2}, h_2 = \frac{2}{2} \end{cases}$$

$h_2, h_2$  et  $h_2$ , on les multiplie par 2:  $P_2: (3 \ 5 \ 2)$

$$P_5: \frac{x}{d_1/h_5} + \frac{y}{d_2/h_5} + \frac{z}{d_3/h_5} = 5; \quad \begin{cases} OP_x = \frac{5}{3} d_1, OP_y = \frac{5}{5} d_2, OP_z = \frac{5}{2} d_3 \\ h_5 = \frac{3}{5}; h_5 = 1 \cdot d_2, h_5 = \frac{2}{5} \end{cases}$$

[on multiplie  $h, h, h$  par 5 pour trouver  $h, h, h$ ]  $h = 3, h = 5$  et  $h = 2$  C.F.E.D

Les indices de  $P_5$  sont

Remarque: Le plan qui coupe les axes aux racines est le 30<sup>ème</sup> plan.  
Chaque vecteur de base est coupé par  $h, h$  et  $h$  parties égales respectivement.

Méthode pratique pour trouver les indices d'un plan: on note

les coordonnées non nulles des points d'intersection du plan avec les axes du repère choisi. On déduit ensuite les inverses de ces coordonnées et on les multiplie par le n<sup>bre</sup> commun pour les rendre premiers entre eux pour trouver les indices de Miller.

Ces indices sont notés entre parenthèses dans les virgules ou les points de séparation. Les indices négatifs sont soulignés: ex (1 2 3)

Les indices de Miller d'une famille de rangées parallèles et équidistantes, sont indiqués par les coordonnées d'un de leurs nœuds qu'on note entre crochets, ex: [u v w] (voir fig. 5)



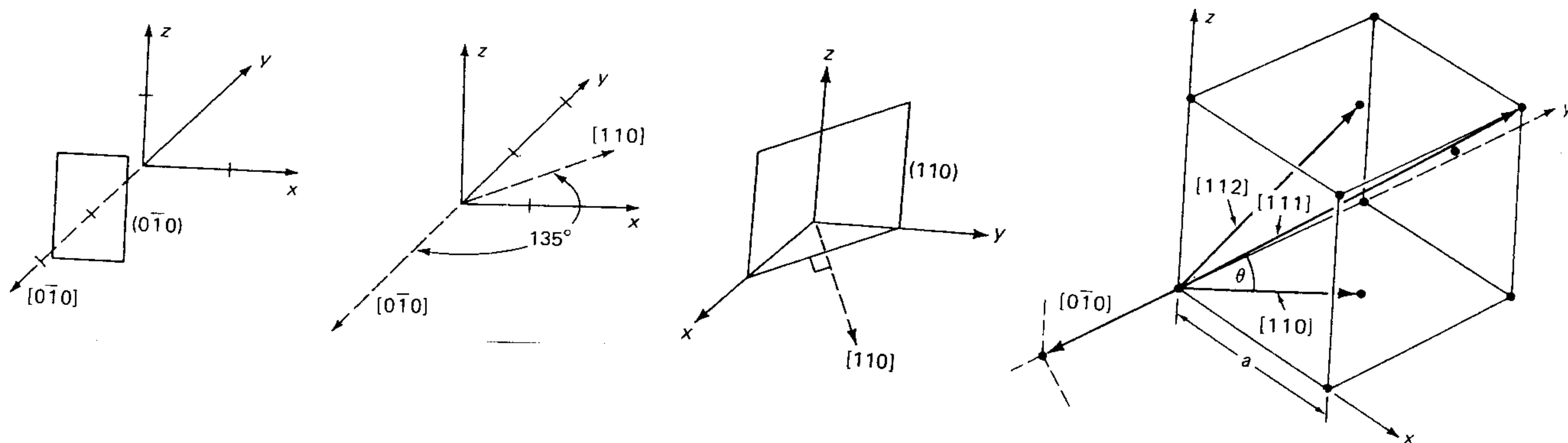


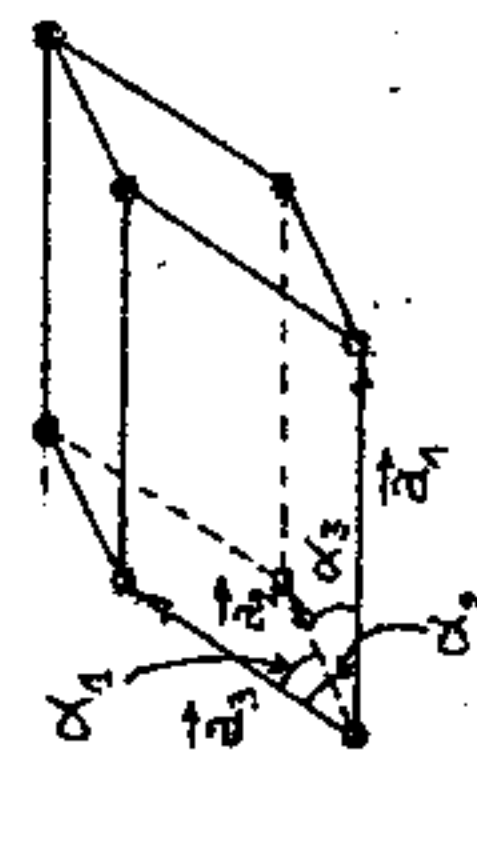
Fig: 5 Exemples d'indexation de Miller de nœuds, tangées et plans réticulaires  
Remarques on notera que plus les indices des plans sont petits, plus grande est la densité des nœuds. Les plans de clivage et les faces des cristaux naturels sont toujours parallèles à ces plans.  
 Les 14 réseaux de Bravais.

Bravais a montré en 1848 qu'il existe dans la nature que 14 réseaux de translations qui peuvent être classés en 7 systèmes cristallins. Si on désigne par  $d_1, d_2, d_3$  les vecteurs de bases et par  $\alpha_1 = (d_2, d_3), \alpha_2 = (d_3, d_1)$  et  $\alpha_3 = (d_1, d_2)$  les angles que forment ces vecteurs entre eux, On aura le tableau suivant:

| SYSTEMES CRISTALLINS         | RESEAUX DE BRAVAIS                                                                                                               |                                                                                    |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| 1) Triclinique               | 1) Triclinique                                                                                                                   | $\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$<br>$d_1 \neq d_2 \neq d_3$                  |
| 2) Monoclinique              | 2) Monoclinique simple<br>3) Monoclinique à bases centrées                                                                       | $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ \neq \alpha_3$<br>$d_1 \neq d_2 \neq d_3$          |
| 3) Orthorhombique            | 4) Orthorhombique simple<br>5) Orthorhombique à bases centrées<br>6) Orthorhombique centré<br>7) Orthorhombique à faces centrées | $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$<br>$d_1 \neq d_2 \neq d_3$             |
| 4) Tétragonal ou Quadratique | 8) Tétragonal simple<br>9) Tétragonal centré                                                                                     | $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$<br>$d_1 = d_2 \neq d_3$                |
| 5) Cubique                   | 10) Cubique simple<br>11) Cubique centré<br>12) Cubique à faces centrées                                                         | $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$<br>$d_1 = d_2 = d_3$                   |
| 6) Rhomboédrique             | 13) Rhomboédrique                                                                                                                | $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq 90^\circ$<br>$d_1 = d_2 = d_3$                |
| 7) Hexagonal                 | 14) Hexagonal                                                                                                                    | $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ$<br>$\alpha_3 = 120^\circ$<br>$d_1 = d_2 \neq d_3$ |

Tab:1a Classification des réseaux de Bravais.



| SYSTÈME CRISTALLIN           |                   | RESEAUX DE BRAVAIS                                                                  |                                                                                                                   |
|------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1) Triclinique               | 1) Triclinique    |  | $a_1 \neq a_2 \neq a_3$<br>$\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$                                                 |
|                              | 2) Monoclinique   | 2) Monoclinique simple<br>3) Monoclinique à bases centrées                          | $a_1 \neq a_2 \neq a_3$<br>$\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ \neq \alpha_3$                                         |
|                              | 3) Orthorhombique | 4) Orthorhombique simple<br>5) Orthorhombique à bases centrées                      | $a_1 \neq a_2 \neq a_3$<br>$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$                                            |
| 4) Tétragonal ou quadratique |                   | 8) Tétragonal simple<br>9) Tétragonal centré                                        | $a_1 = a_2 \neq a_3$<br>$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$                                               |
|                              |                   | 6) Orthorhombique centré<br>7) Orthorhombique à faces centrées                      | $a_1 \neq a_2 \neq a_3$<br>$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$                                            |
|                              |                   |                                                                                     |                                                                                                                   |
| 5) Cubique                   |                   | 10) Cubique simple<br>11) Cubique centré<br>12) Cubique à faces centrées            | $a_1 = a_2 = a_3$<br>$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$                                                  |
|                              |                   | 6) Rhomboédrique<br>13) Rhomboédrique                                               | $a_1 = a_2 = a_3$<br>$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq 90^\circ$                                               |
|                              |                   | 7) Hexagonal<br>14) Hexagonal                                                       | $a_1 = a_2 \neq a_3$<br>$\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ$<br>$\alpha_3 = 120^\circ$                                |
| Notations :                  |                   | $a_1 =  a_1 $<br>$a_2 =  a_2 $<br>$a_3 =  a_3 $                                     | $\alpha_1 = (\hat{a}_2, \hat{a}_3)$<br>$\alpha_2 = (\hat{a}_3, \hat{a}_1)$<br>$\alpha_3 = (\hat{a}_1, \hat{a}_2)$ |

Tab: 16 Systèmes Cristallins et Réseaux de Bravais



Remarques: On constate que, dans cette classification des réseaux, la notion de maille élémentaire n'est pas utilisée. En effet les réseaux de Bravais sont des fois à maille élémentaire, et d'autres fois à maille multiple.

Symétrie des réseaux: On appelle symétrie dans un réseau, une opération géométrique qui le transforme en lui-même. Les seules opérations qui répondent à cette condition sont des associations

a) de translations non primitives

b) de rotations de  $2\pi/n$  autour d'un axe constitué par une rangée du réseau avec  $n = 2, 3, 4$  ou  $6$ .

c) de symétries par rapport à un plan.

Il existe 32 opérations distinctes possibles qui définissent 32 classes de symétrie.

### Structure cristalline.

Les termes réseau et structure ne sont pas synonymes.

- Le réseau est une notion purement géométrique, comme on l'avait vu.
- La structure désigne, par contre, un arrangement des atomes dans un cristal réel. Elle est composée d'un réseau et d'un motif d'atomes disposés de façon identique en chaque nœud (et en) autour du nœud.

Exemples des structures courantes:

Structure cubique à faces centrées (cfc) (Fig 6)  
des éléments (Al, Ag, Cu, Ni, Au, Pb et Fe)

- Volume de la maille élémentaire (M.E) =  $d^3/4$

- Un atome par maille élémentaire (M.E)

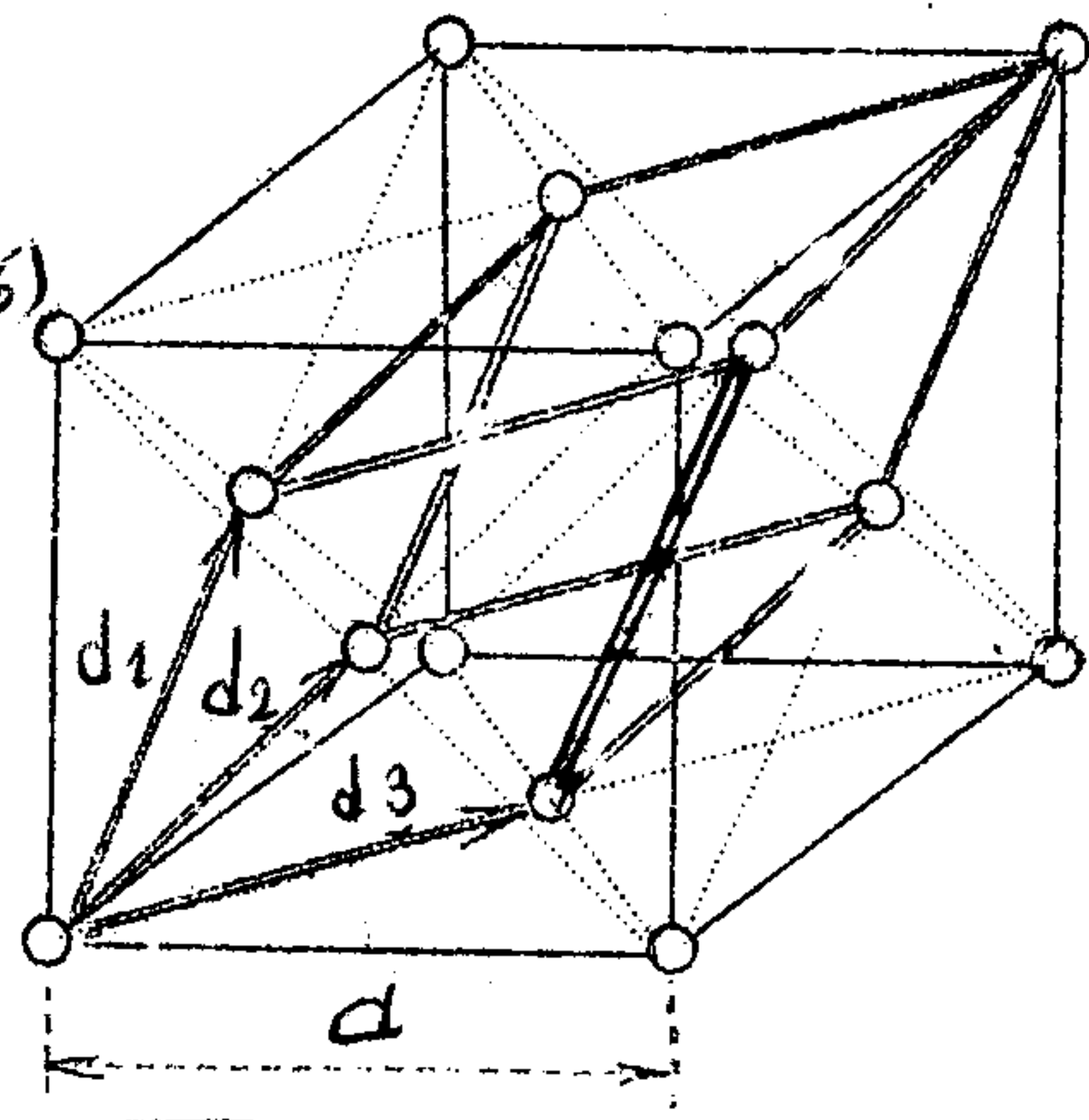


Fig. 6



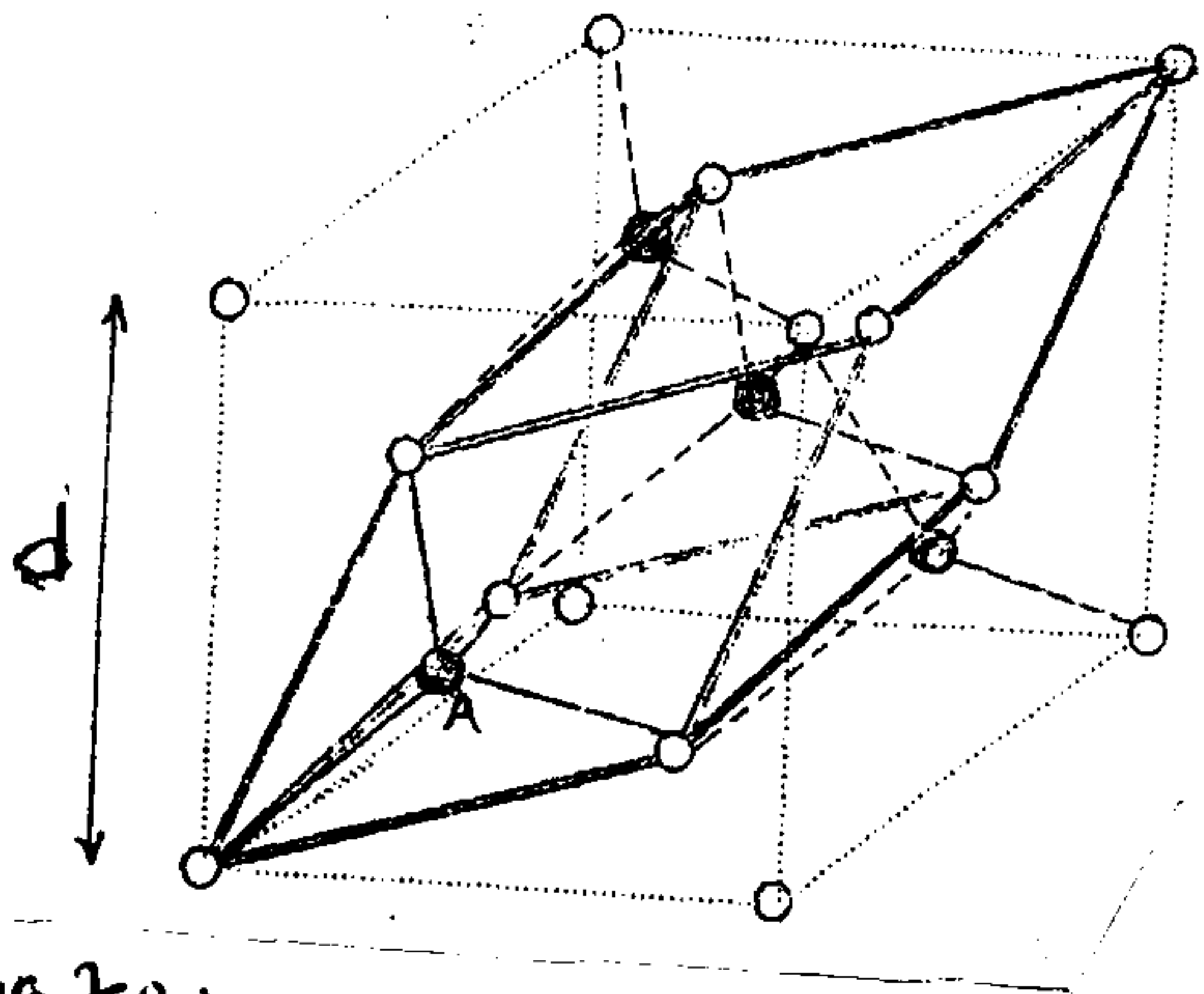


Fig. 7 Structure cubique du type Diamant de

(C, Si, Ge, Sm gris, As, Ga, In, Sb, ZnS et CdS)

- M.E. identique à celle de la

structure (cfc):  $V = d^3/4$ ,

- 8 atomes par maille élémentaire  $[0,0,0]$  et  $[\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}]$

(équivalente à 2 cfc décalés de  $[\frac{1}{4}]$  de la diagonale).  $a$  est égal à 3,56; 5,43 et

5,65 Å pour C, Si et Ge respectivement. Dans le cas de l'arséniure de gallium (GaAs)

Un des réseaux cfc est occupé par les atomes d'une espèce (Cd pour CdS et Ga pour GaAs)

et le second par ceux de l'autre espèce (S pour CdS et As pour GaAs). La distance des plus proches

voisins est de  $(d\sqrt{3}/4)$  comme on peut le voir sur le tétraèdre régulier de la figure suivante où chaque

atome a 4 premiers voisins et 12 seconds voisins. Les quatre premiers voisins constituent avec l'atome du centre le tétraèdre de la symétrie qu'on dit tétragonale.

La liaison atomique est assurée par des liaisons covalentes (2 électrons chacun d'un atome). Ainsi, le silicium (de même pour le germanium) qui sont tétravalents. (4e sur la couche externe). L'atome du centre tétraédrique se lie avec les quatre autres selon la disposition indiquée sur la figure 10b.

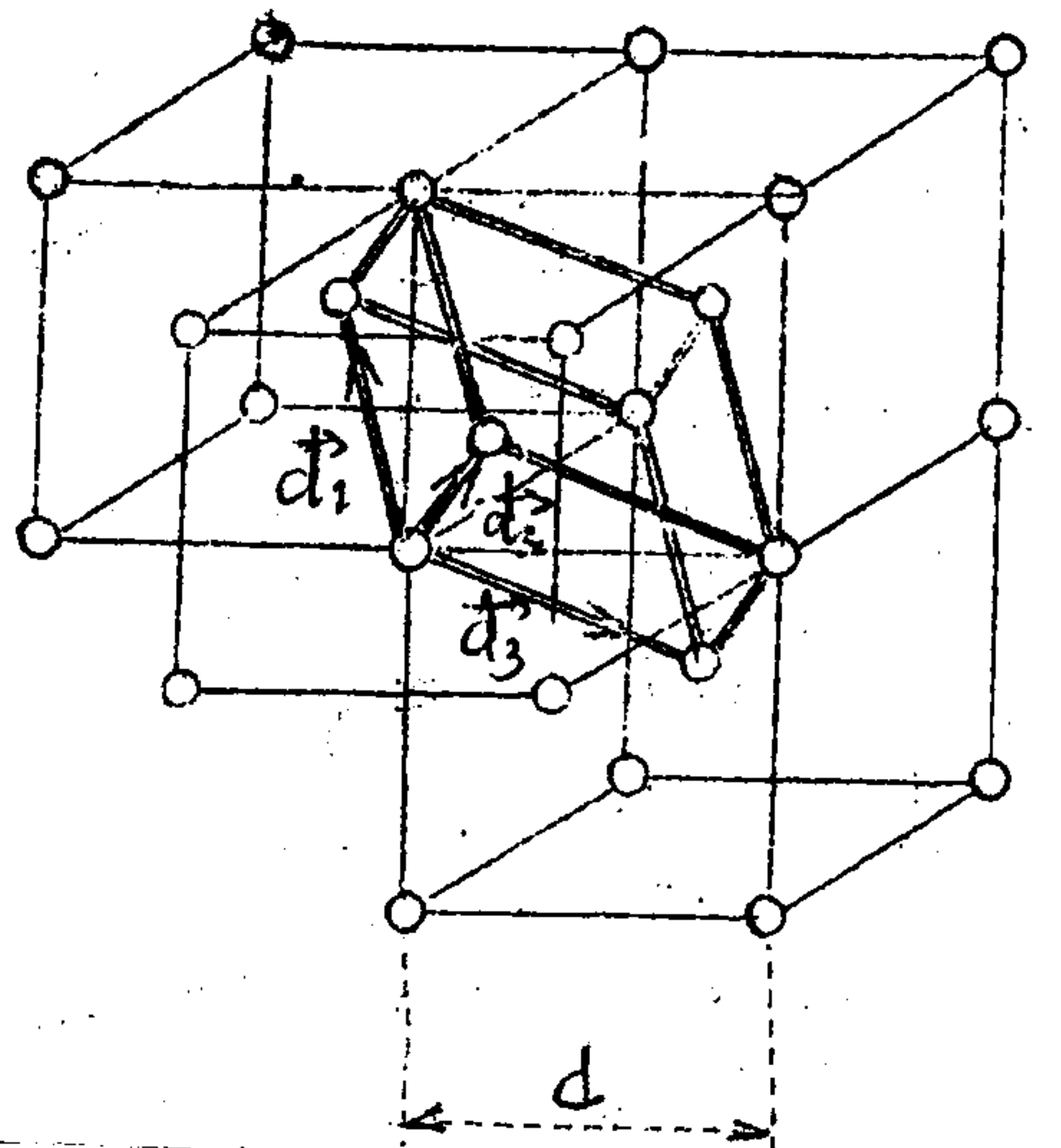


Fig. 8 Structure cubique centrée (C.C.) de (Tg, Cr, Fe  $\alpha$  et Fe  $\delta$ )

- Volume de la Maille élémentaire (M.E.):  $a^3/2$ ; - Une atome par (M.E.)

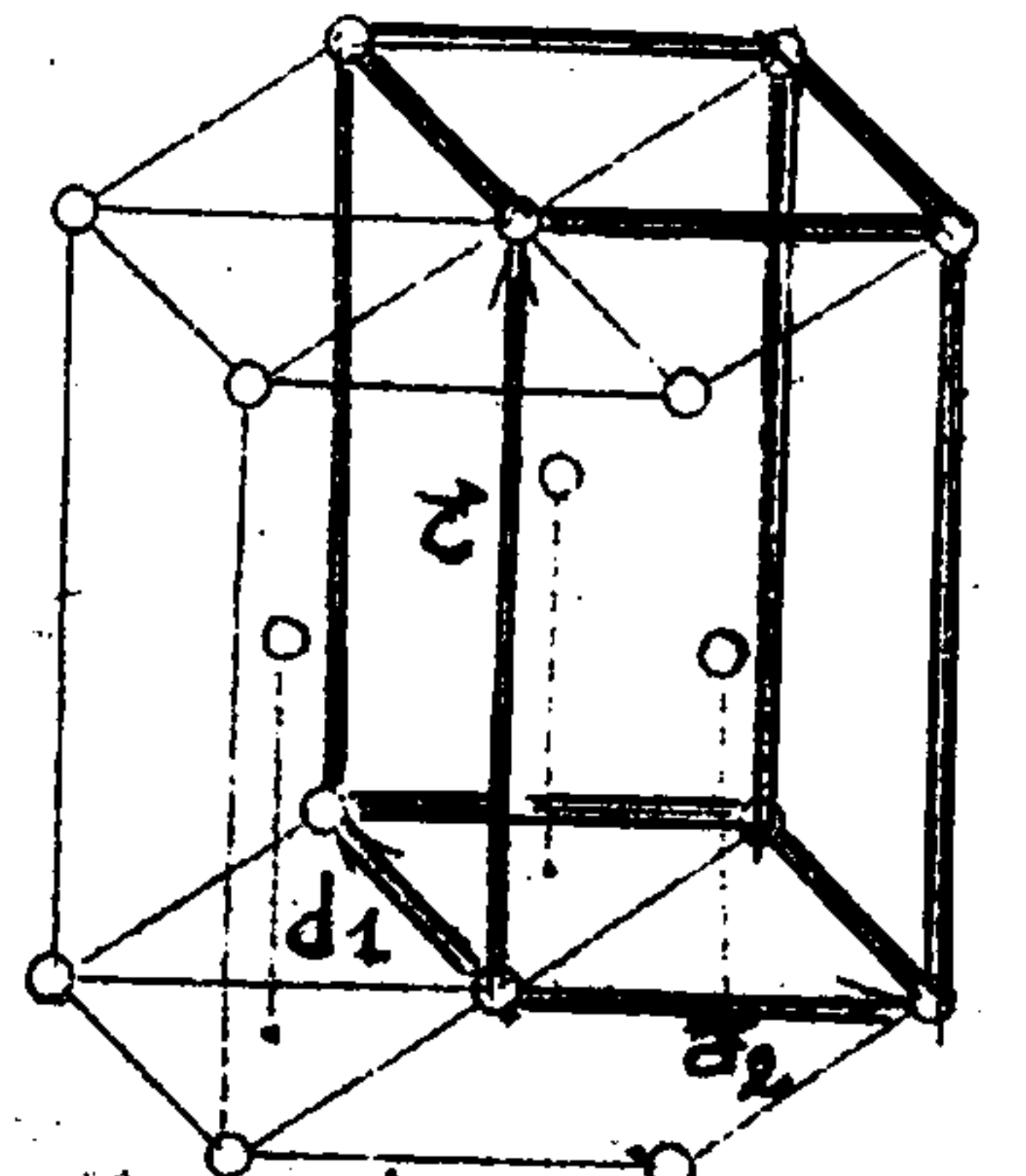


Fig. 9. Structure hexagonale compacte de (Be, Cd, Co, Hg et Zn) - 2 atomes / M.E. - M.O.F.  $[000]$ ,  $[\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}]$   $c/a = 1,633$ . Volume de la M.E. =  $a^2 c \sqrt{3}/2$

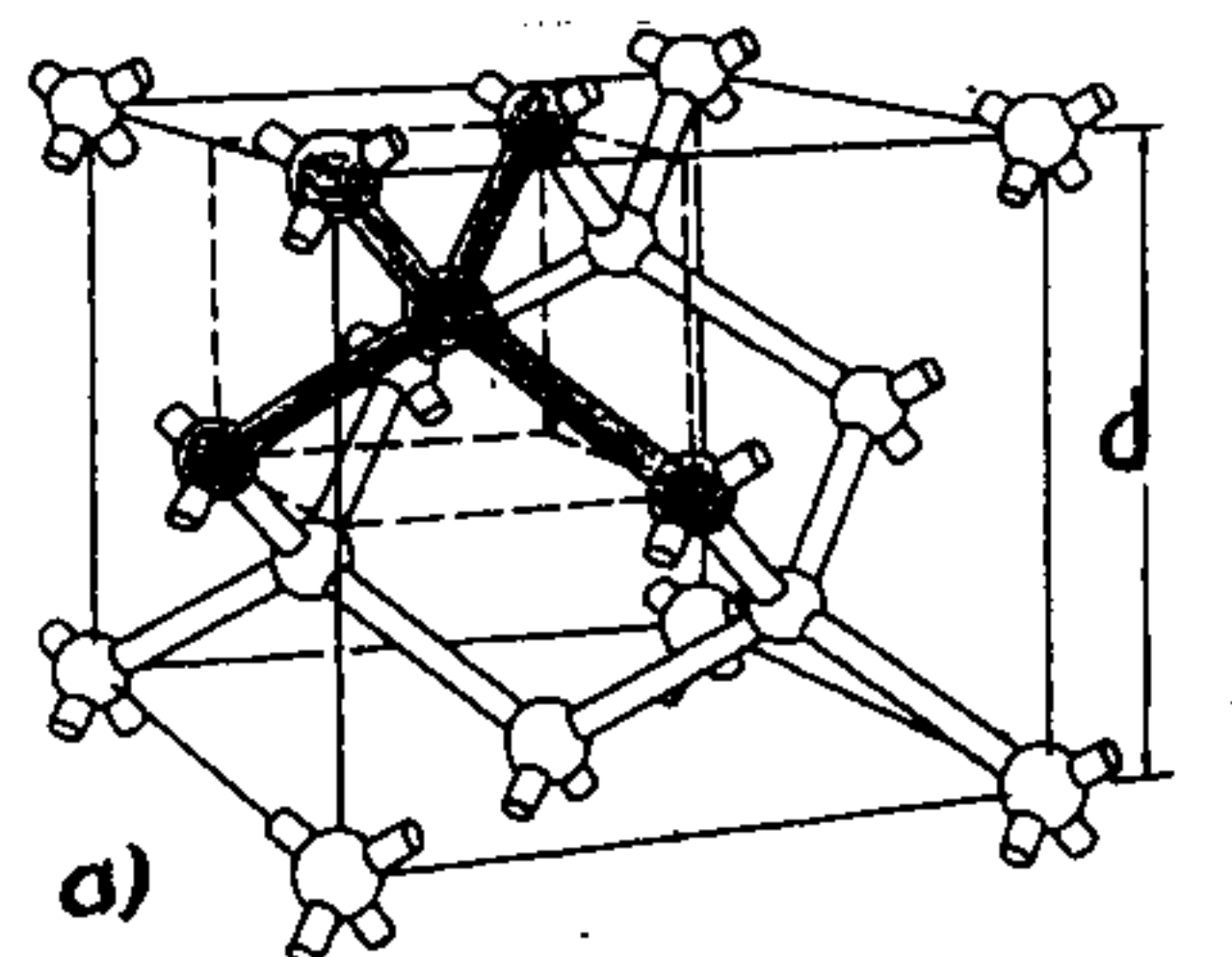
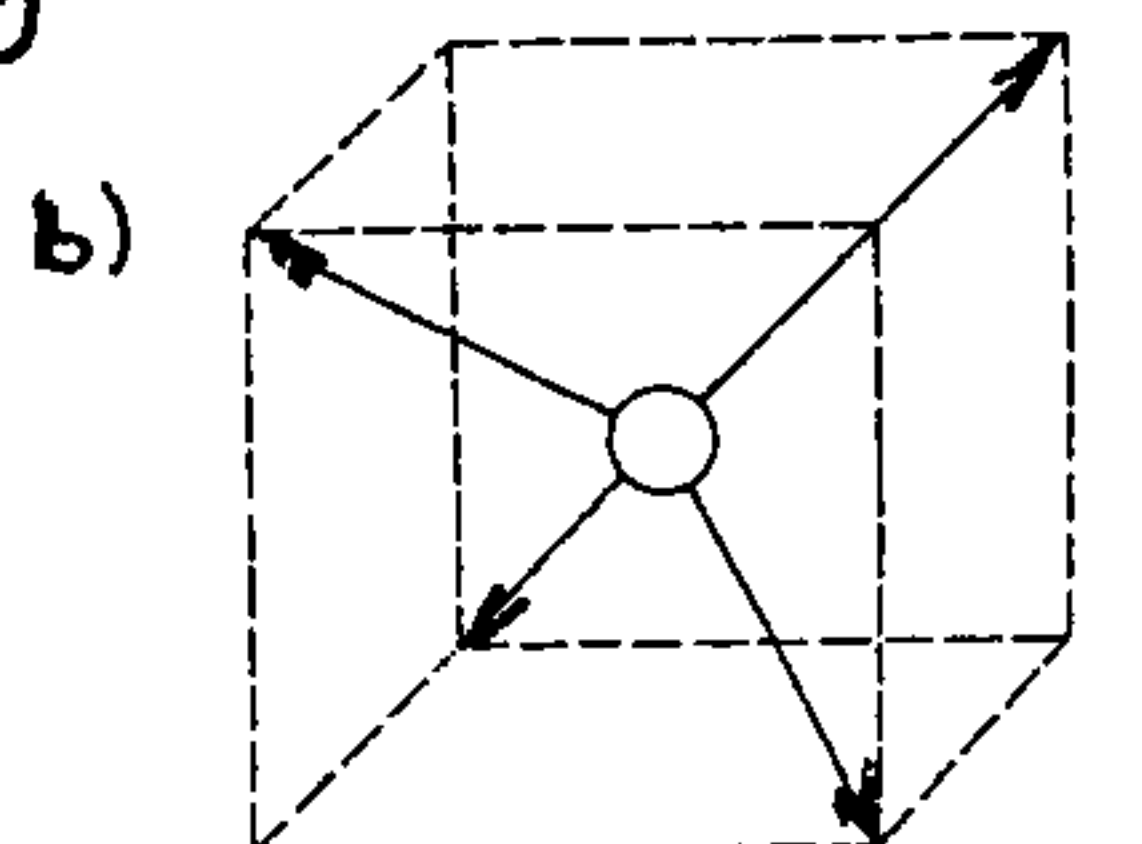


Fig. 10



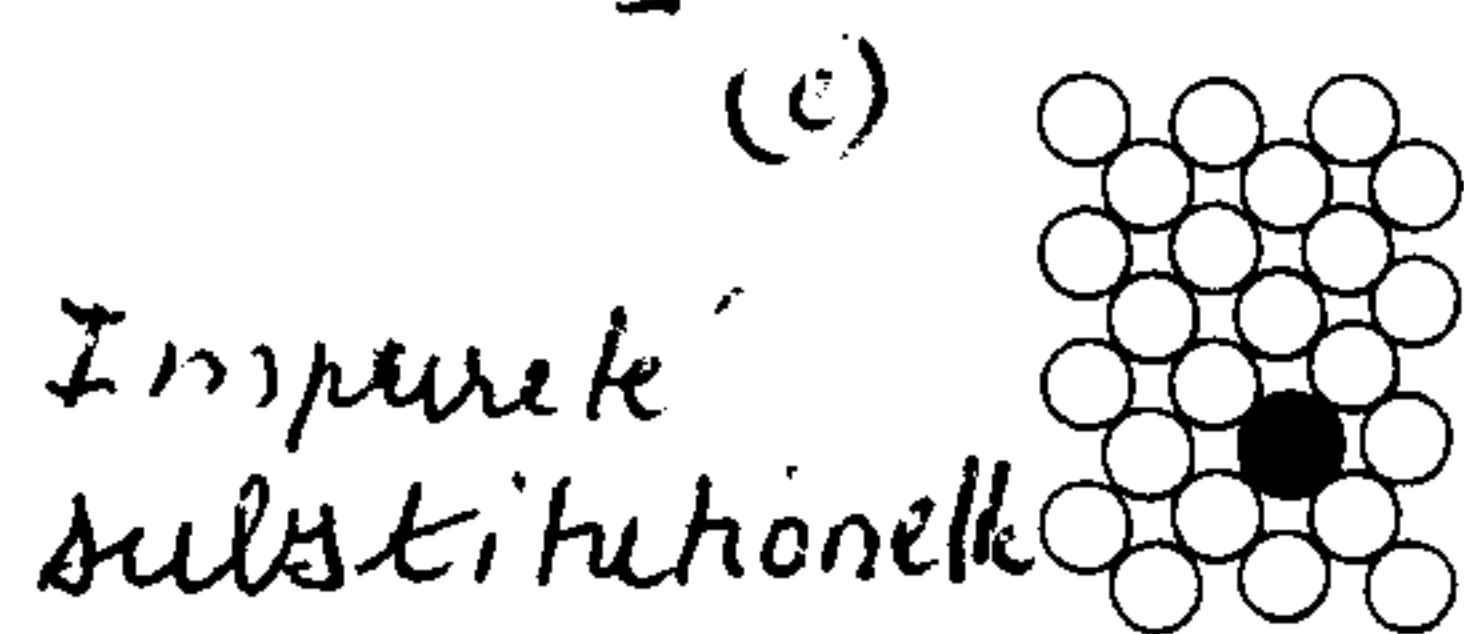
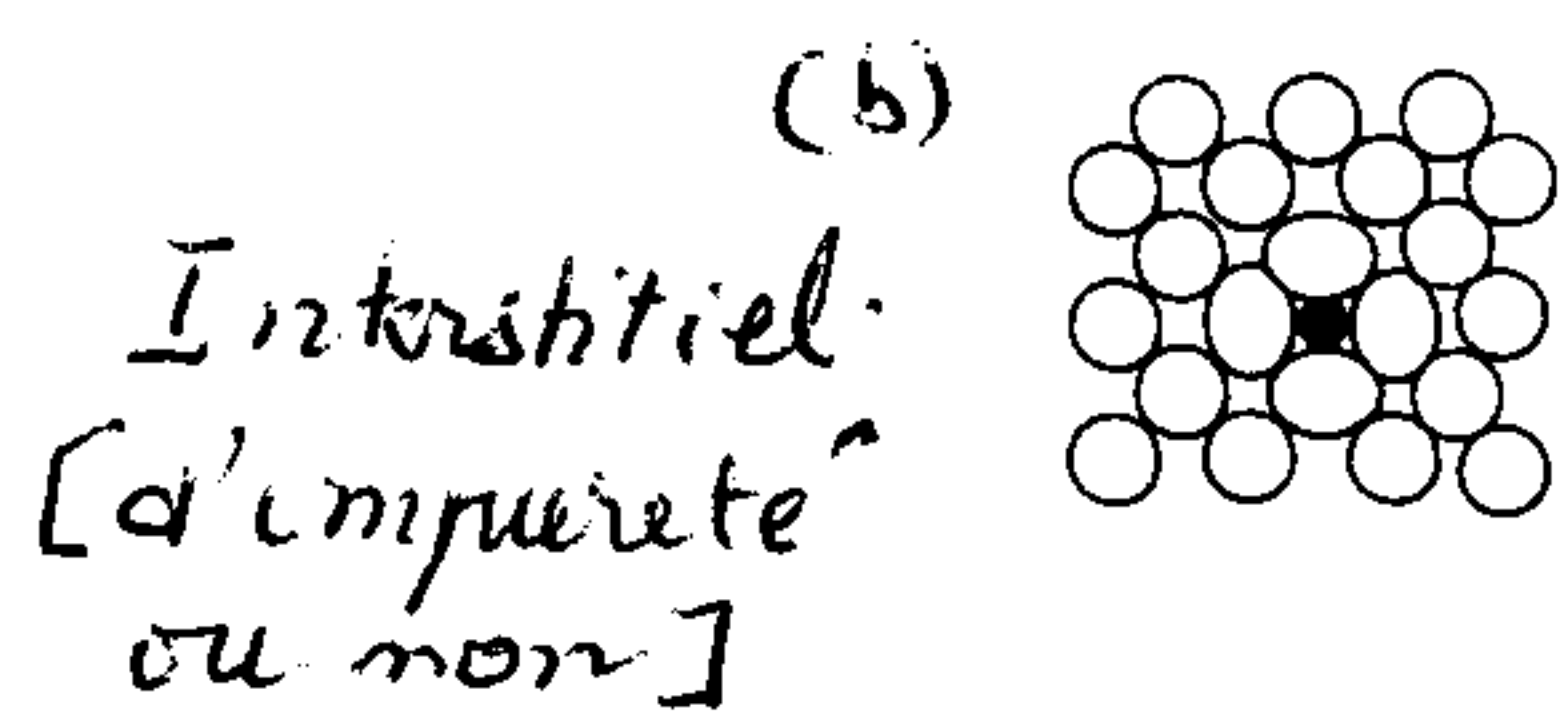
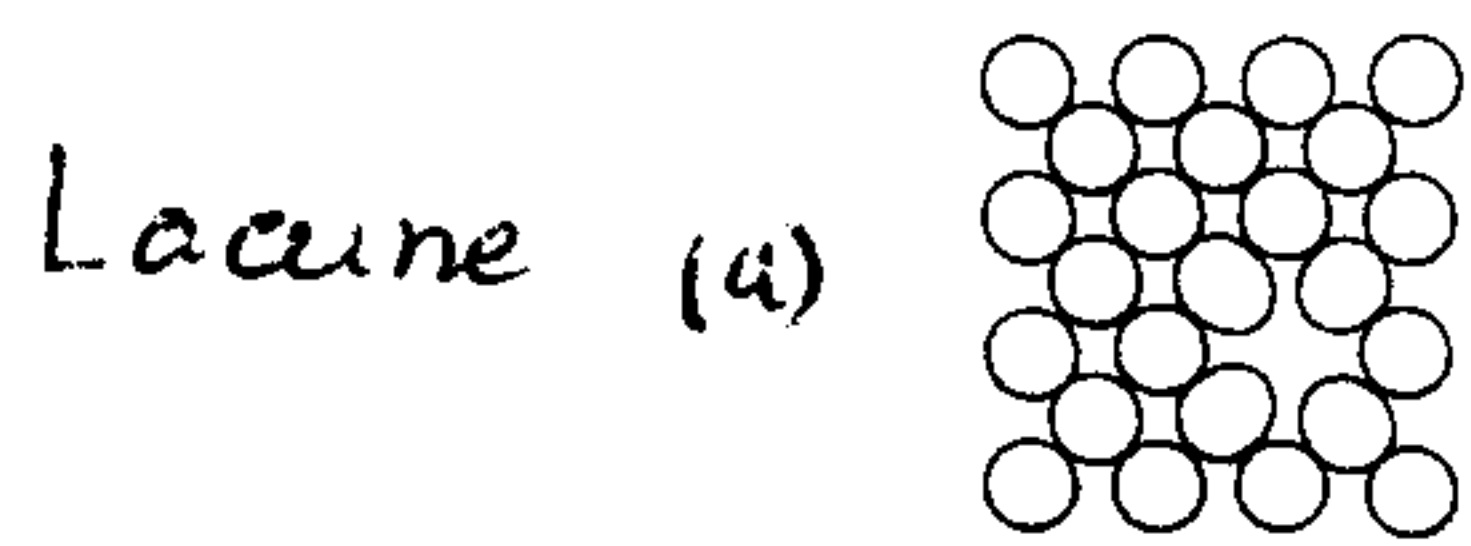


## Les imperfections des cristaux.

Elles constituent des défauts qui sont classés en deux catégories:  
a) Les défauts ponctuels.

On distingue : 1) Les lacunes : absence d'atome dans un nœud du réseau.

2) Les atomes étrangers qui occupent des nœuds du réseau, on les dénomme les impuretés substitutionnelles



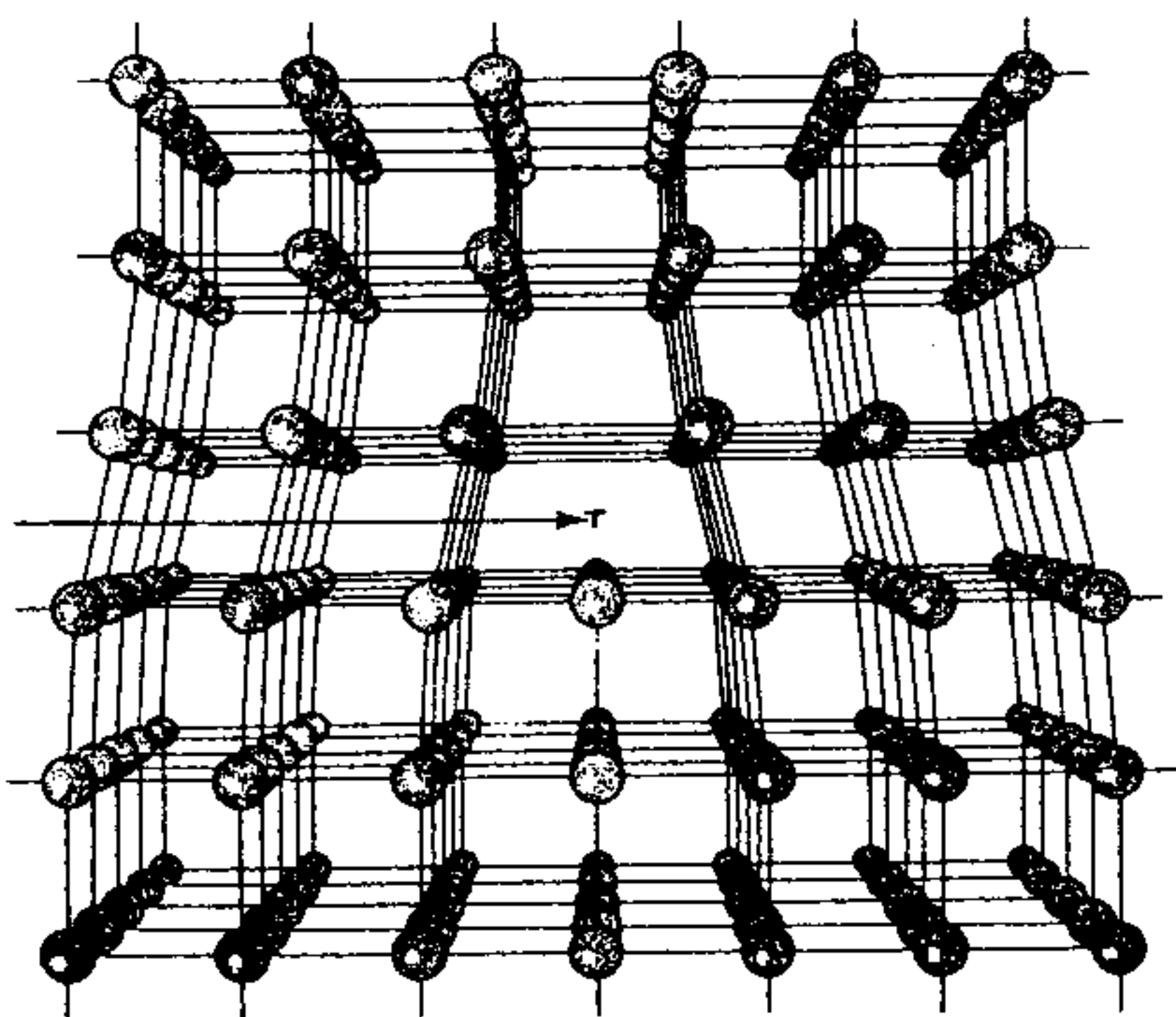
3) Les atomes étrangers ou atomes du matériau qui se trouvent entre les interstices (vide) du réseau sont les défauts interstitiels

4) Quand un atome d'un nœud est déplacé de sa position dans un espace vide voisin, ils constituent une paire de lacune - interstitiel appelé défaut de Frenkel. Si ce défaut se déplace vers la surface, cette action est appelée effet Schottky.

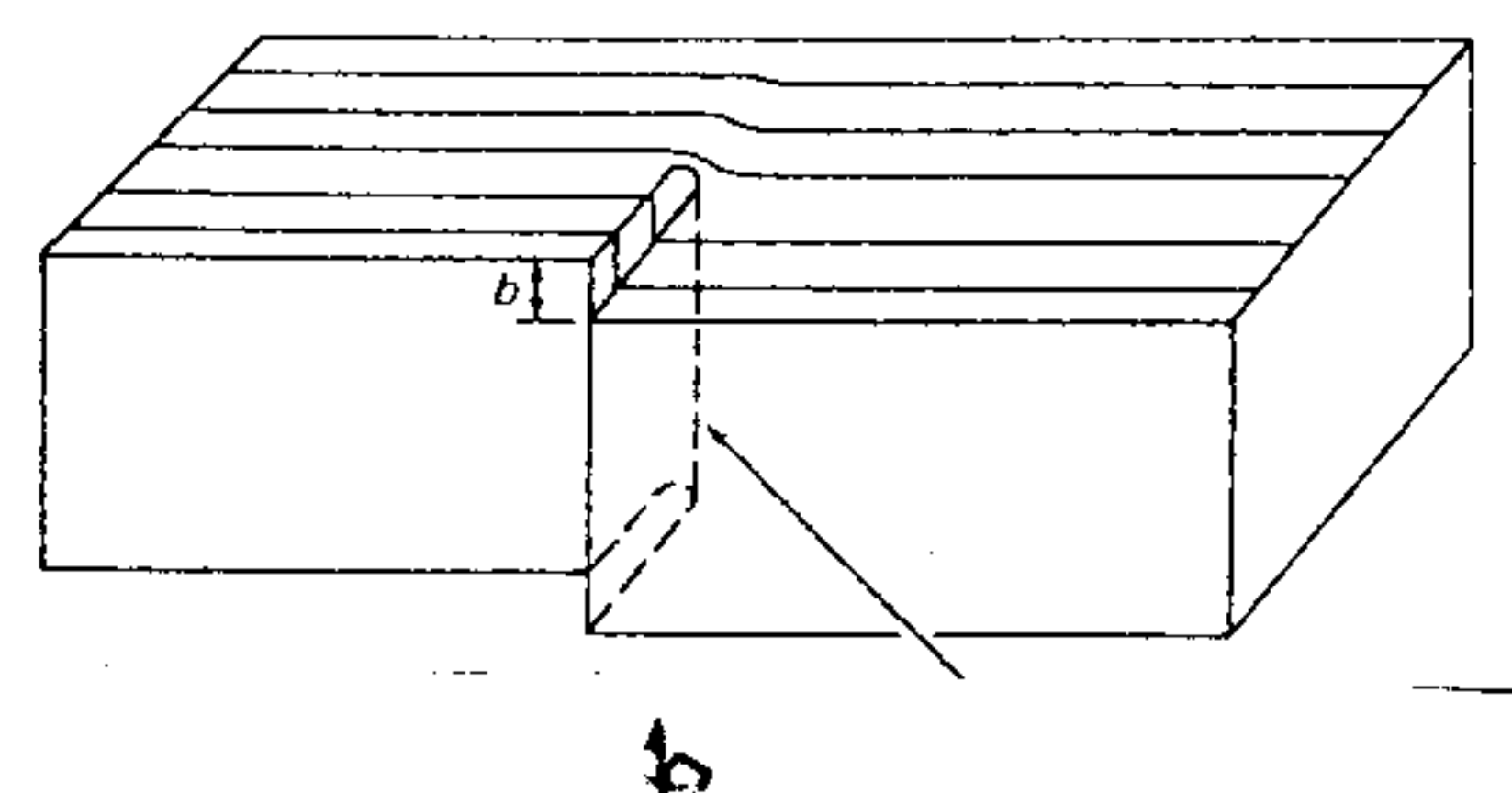
Fig. 11 Les défauts ponctuels le plus communs.

b) Les défauts lignes ou dislocations

On distingue les dislocations coins et les dislocations vis.



Dislocation coin.



Dislocation vis

Fig. 12



# Réseau réciproque, zone de Brillouin et leurs propriétés.

Ce réseau apparaît de façon évidente lors du traitement de la diffraction de rayons X (D.R.X.) ou (X.R.D) de particules quantiques (neutrons, protons, électrons) par les plans réticulaires des structures cristallines.

## 1) Définition du réseau réciproque ( $\vec{R}^*$ ) du réseau direct ( $\vec{r}$ ).

Il est déduit des vecteurs de base du réseau direct ( $\vec{d}_1, \vec{d}_2$  et  $\vec{d}_3$ ) dont le volume de la Maille élémentaire est  $V_d = \vec{d}_1 \cdot (\vec{d}_2 \wedge \vec{d}_3)$

$$\vec{R}_1^* = \frac{2\pi \cdot \vec{d}_2 \wedge \vec{d}_3}{V_d}, \quad \vec{R}_2^* = \frac{2\pi \cdot \vec{d}_3 \wedge \vec{d}_1}{V_d}, \quad \vec{R}_3^* = \frac{2\pi \cdot \vec{d}_1 \wedge \vec{d}_2}{V_d} \quad (R_{1,2,3})$$

où  $\vec{R}_1^*, \vec{R}_2^*$  et  $\vec{R}_3^*$  sont des vecteurs de base du réseau réciproque.

On utilise également la formulation équivalente:

$$\vec{R}_i^* \cdot \vec{d}_j = 2\pi \delta_{ij} \text{ avec } (\delta_{ij} = 1 \text{ si } i=j \text{ et } \delta_{ij} = 0 \text{ si } i \neq j) \quad (I.a)$$

$$\vec{R}_1^* \text{ est perpendiculaire à } \vec{d}_2 \text{ et } \vec{d}_3 \text{ et } |\vec{R}_1^*| = \frac{2\pi}{|\vec{d}_1|} \text{ donc } \vec{R}_1^* = \frac{2\pi (\vec{d}_2 \wedge \vec{d}_3)}{|\vec{d}_1| |\vec{d}_2 \wedge \vec{d}_3|}$$

$$\vec{R}_2^* \text{ est perpendiculaire à } \vec{d}_1 \text{ et } \vec{d}_3 \text{ et } |\vec{R}_2^*| = \frac{2\pi}{|\vec{d}_2|} \text{ donc } \vec{R}_2^* = \frac{2\pi (\vec{d}_1 \wedge \vec{d}_3)}{|\vec{d}_2| |\vec{d}_1 \wedge \vec{d}_3|}$$

$$\vec{R}_3^* \text{ est perpendiculaire à } \vec{d}_1 \text{ et } \vec{d}_2 \text{ et } |\vec{R}_3^*| = \frac{2\pi}{|\vec{d}_3|} \text{ donc } \vec{R}_3^* = \frac{2\pi (\vec{d}_1 \wedge \vec{d}_2)}{|\vec{d}_3| |\vec{d}_1 \wedge \vec{d}_2|}$$

NB. Comme le réseau direct, le réseau inverse renferme des nœuds.

## 2) Propriétés du réseau réciproque.

a) Si  $\vec{R}^* = p_1 \vec{R}_1^* + p_2 \vec{R}_2^* + p_3 \vec{R}_3^*$  (avec  $p_1, p_2, p_3$  entiers)

est un nœud. Quelconque du réseau réciproque, il est facile de déduire

que:  $\boxed{\vec{R}^* \cdot \vec{d} = 2\pi N}$  avec  $\vec{d} = n_1 \vec{d}_1 + n_2 \vec{d}_2 + n_3 \vec{d}_3$ .

En effet  $\vec{R}^* \cdot \vec{d} = (p_1 \vec{R}_1^* + p_2 \vec{R}_2^* + p_3 \vec{R}_3^*) \cdot (n_1 \vec{d}_1 + n_2 \vec{d}_2 + n_3 \vec{d}_3)$

donc  $\vec{R}^* \cdot \vec{d} = (p_1 n_1 + p_2 n_2 + p_3 n_3) \cdot 2\pi = 2\pi N \text{ (N entier)}$

C.Q.F.D.

$$\boxed{\vec{R}^* \cdot \vec{d} = 2\pi N}$$

L'origine physique de cette définition est que dans une structure cristalline, plusieurs grandeurs physiques, telles que le potentiel électrostatique des noyaux d'atomes agissant sur les électrons du solide, les ondes associées à ces particules (etc...) vont être des fonctions périodiques dans l'espace, de sorte que, par généralisation, on aura:  $f(\vec{r} + \vec{d}) = f(\vec{r})$



où  $\vec{r}$  est la position de la particule considérée par rapport à un repère choisi  $(R(0, \vec{x}, \vec{y}, \vec{z}))$  et  $\vec{d}$  est le vecteur de translation du réseau direct. Une telle fonction périodique dans l'espace est mathématiquement décomposée en une série de Fourier qui s'écrit :

$$f(\vec{r} + \vec{d}) = f(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}^*} A_{\vec{R}^*} e^{i \vec{R}^* \cdot \vec{r}} \Rightarrow \begin{cases} \text{donc } e^{i \vec{R}^* \cdot (\vec{r} + \vec{d})} = e^{i \vec{R}^* \cdot \vec{r}} \\ \text{d'où } e^{i \vec{R}^* \cdot \vec{d}} = 1 \end{cases}$$

On retrouve la relation :  $\vec{R}^* \cdot \vec{d} = 2\pi N$  (avec  $N$  entier)

b) Le réseau direct est le réseau réciproque de son propre réseau réciproque.

c) Chaque vecteur du réseau réciproque est normal à une famille de plans réticulaires du réseau direct.

Cette propriété est déduite de la relation  $\vec{R}^* \cdot \vec{d} = 2\pi N$ , dont le produit scalaire  $\vec{R}^* \cdot \vec{d}$  signifie que la projection de  $\vec{d}$  sur la direction de  $\vec{R}^*$  a pour longueur :

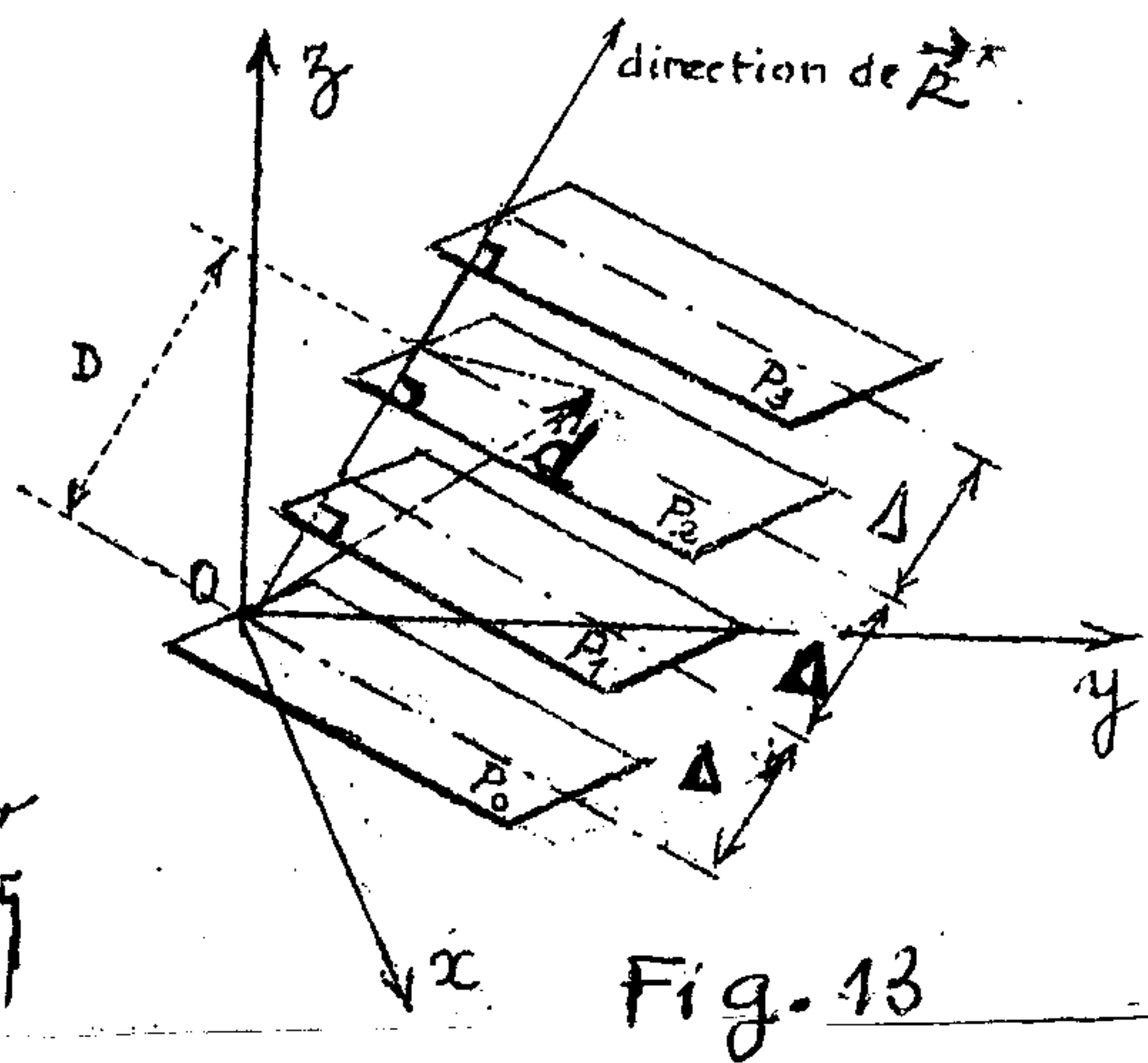
$$|\vec{D}| = \frac{2\pi N}{|\vec{R}^*|} = \frac{2\pi}{|\vec{R}^*|} \cdot (p_1 m_1 + p_2 m_2 + p_3 m_3)$$

Tous les vecteurs  $\vec{d}$  correspondant à une valeur de  $N$  ont leur extrémité dans un même plan  $P_N$  perpendiculaire à la direction de  $\vec{R}^*$  et situé à une distance  $D$  du nœud origine. Les plans  $P_i$  ( $P_0, \dots, P_N$ ) constituent une famille de plans réticulaires (Parallèles et équidistants de  $\Delta$ ). On aura donc :

$$D = N \Delta = (p_1 m_1 + p_2 m_2 + p_3 m_3) \Delta$$

Pour  $N = 1$ , nous aurons le premier plan  $P_1$  distant de l'origine de  $\Delta = \frac{2\pi}{|\vec{R}_{p_1}^*|}$  appelée distance interréticulaire.

de la famille de plans parallèles et équidistants. Dans ce cas, le vecteur  $\vec{R}_{p_1}^*$  est le plus petit vecteur dans cette direction et  $p_1, p_2$  et  $p_3$  sont premiers entre eux.





Equations des plans réticulaires  $P(hkl)$  dans un réseau  $(\vec{d}_1, \vec{d}_2, \vec{d}_3)$

Soit  $R(O, \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$  un repère d'axes respectivement  $Ox, Oy, Oz$ . Ce plan coupe les axes aux points respectivement  $A, B, C$  On a donc:

$$\vec{OA} \begin{vmatrix} OP_x = \overline{OA} \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix}, \vec{OB} \begin{vmatrix} 0 \\ OP_y = \overline{OB} \\ 0 \end{vmatrix} \text{ et } \vec{OC} \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ OP_z = \overline{OC} \end{vmatrix} \quad (1)$$

On a également comme équations de ce plan.

$$\frac{hx}{d_1} + \frac{hy}{d_2} + \frac{hz}{d_3} = n \quad n \text{ étant un entier} \quad (2)$$

ou de façon générale

$$\vec{r} \cdot \vec{u}_n = OH \quad \text{où } \vec{r} \text{ est la position d'un point } M$$

quelconque du plan,  $\vec{u}_n$  est un vecteur unitaire normal aux plans  $H$  est la projection de l'origine sur  $P(hkl)$ . On a donc

$$\vec{r} \begin{vmatrix} x \vec{i} \\ y \vec{j} \\ z \vec{k} \end{vmatrix} \quad \vec{u}_n \begin{vmatrix} \alpha = \cos(\vec{i}, \vec{u}_n) \\ \beta = \cos(\vec{j}, \vec{u}_n) \\ \gamma = \cos(\vec{k}, \vec{u}_n) \end{vmatrix} \quad \text{cosinus directeurs de la direction } \vec{u}_n$$

1)  $\vec{r} \cdot \vec{u}_n = \alpha x + \beta y + \gamma z = P = OH$  l'équation habituellement utilisée.

2) Cette dernière expression implique que dans le cas général, elle s'écrit  $ax + by + cz = s$ , avec  $\vec{H} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$  un vecteur normal au plan.

3) En appliquant ceci à l'équation du plan (2) on aura

$$\frac{x}{(nd_1/h)} + \frac{y}{(nd_2/k)} + \frac{z}{(nd_3/l)} = 1 \quad \text{avec } \vec{H} \begin{vmatrix} nd_1/h \\ nd_2/k \\ nd_3/l \end{vmatrix} \text{ et}$$

$$\vec{OA} \begin{vmatrix} nd_1/h \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix}, \vec{OB} \begin{vmatrix} 0 \\ nd_2/k \\ 0 \end{vmatrix} \text{ et } \vec{OC} \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ nd_3/l \end{vmatrix}$$

Donc.  $\vec{AB} \begin{vmatrix} -nd_1/h \\ nd_2/k \\ 0 \end{vmatrix}, \vec{BC} \begin{vmatrix} 0 \\ -nd_2/k \\ nd_3/l \end{vmatrix}$

La direction  $\Delta[hkl]$  est elle normale au plan  $P(hkl)$  dans le cas général:  $A, B, C$  sont des points du plan donc  $\vec{AB}$  et  $\vec{BC}$  sont situés sur ce plan.

$$\vec{AB} \cdot \vec{\Delta} = \begin{vmatrix} -nd_1/h \\ nd_2/k \\ 0 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} h \\ k \\ l \end{vmatrix} = nd_2 - nd_2 = 0 \quad \text{Donc } \vec{AB} \cdot \vec{\Delta} = 0$$

si  $d_1 = d_2$   $\vec{BC} \cdot \vec{\Delta} = 0$  si  $d_2 = d_3$ .  $\Delta[hkl] \perp P(hkl)$  dans le réseau cubique seulement.



e) Le volume d'une maille élémentaire du réseau réciproque est inversement proportionnel au volume du réseau direct.

On a vu que  $|\vec{R}_1^*| = \frac{2\pi}{|d_1|}$ ,  $|\vec{R}_2^*| = \frac{2\pi}{|d_2|}$  et  $|\vec{R}_3^*| = \frac{2\pi}{|d_3|}$

Il est évident que si  $V_R^*$  est le volume de la maille élémentaire du réseau inverse, on aura :  $V_R^* = (2\pi)^3 / V_d$ .

f.) Propriétés des rangées.

+ Dans le cas général, la rangée  $[hkl]$  n'est pas normale aux plans  $(hkl)$  dans le réseau direct.

Cette rangée  $[hkl]$  est normale au plan  $(hkl)$  seulement dans le cas du réseau cubique ( $d_1 = d_2 = d_3$ ).

+ La rangée réciproque  $\vec{R}^*[hkl]$  est normale aux plans  $(hkl)$  du réseau direct : Donc à toute famille de plans  $(hkl)$  du réseau direct, on peut associer la rangée réciproque  $[hkl]^*$  qui lui est orthogonale.

+ La relation (1a) de définition du réseau réciproque est symétrique en  $\vec{d}_i$  et  $\vec{R}_j^*$ . Comme le réseau réciproque du réseau réciproque est le réseau direct, donc à toute famille  $(hkl)^*$  de plans du réseau réciproque, on peut associer la rangée directe  $(hkl)$  qui lui est orthogonale. Soit  $D_{hkl}^*$  la distance entre deux plans de la famille  $(hkl)^*$  de plans, et la rangée  $d_{hkl}$  directe normale à ces plans : On aura  $D_{hkl}^* \|\vec{d}_{hkl}\| = 1 \Leftrightarrow |\vec{D}^*(hkl)| = 1/|d_{hkl}|$

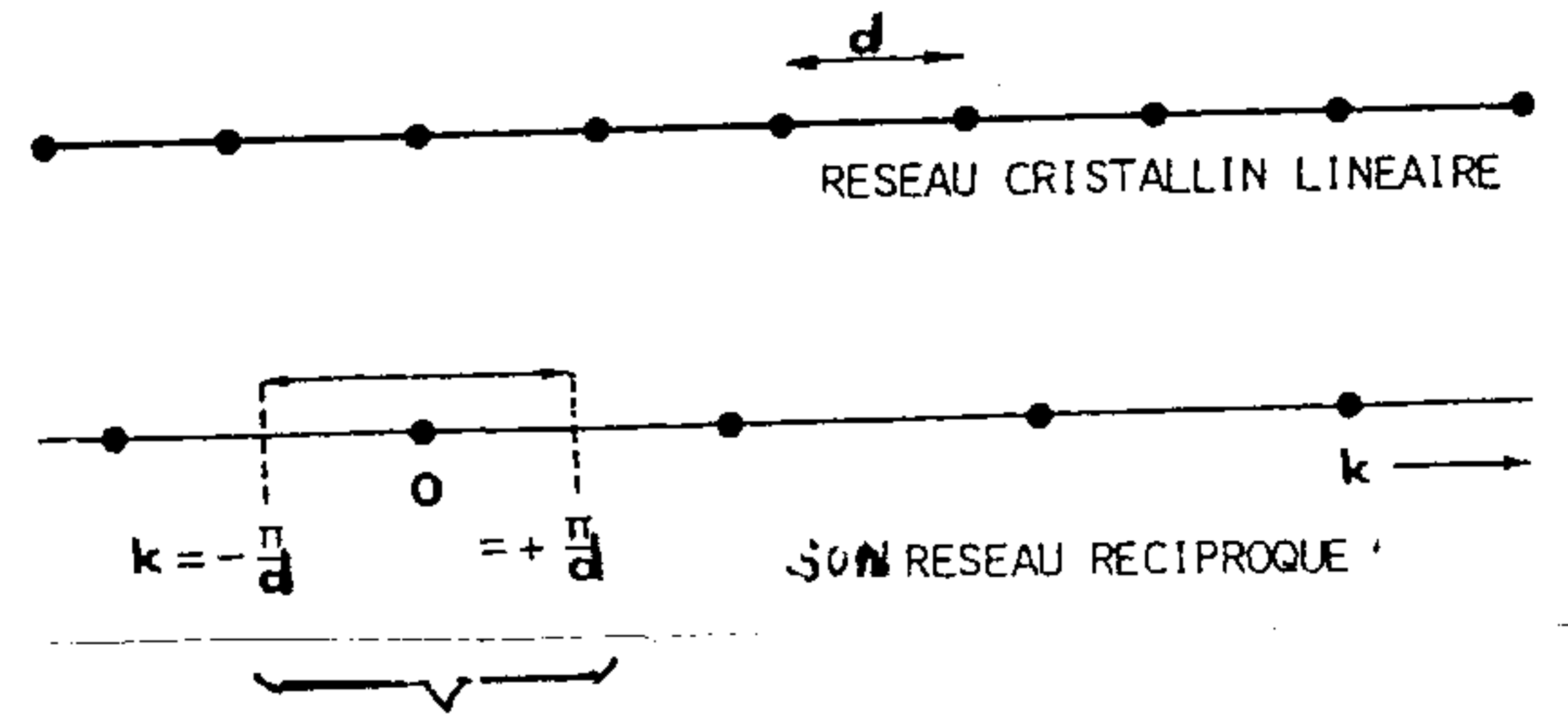
Zone de Brillouin et Cellule de Wigner-Seitz

L'image de la maille élémentaire de Wigner-Seitz dans le réseau réciproque s'appelle la zone de Brillouin. Sur la figure 14, sont représentés le réseau direct linéaire et son réseau réciproque.



On peut également isoler une cellule de Wigner Seitz dans le réseau inverse et rechercher sa transposée dans le réseau direct qui sera la zone de Brillouin dans le réseau direct.

On remarquera qu'il y a forcément une dualité de réciprocité entre les



deux réseaux qui est parfaitement symétrique. Cependant dans la pratique courante de l'expérimentateur, il y a le réseau réel (direct) qu'il faut étudier, (déterminer) et le réseau imaginaire (ou inverse) qui servira de terrain qui facilitera les calculs et la compréhension des phénomènes physiques dans le solide.

Fig. 14

### Notions de Diffraction des rayons X (XRD) (Loi de Bragg)

Pour étudier les structures cristallines, on utilise la diffraction des rayons X (d'électrons, neutrons). dont l'onde associée a une longueur d'onde de l'ordre de la distance interatomique (quelques Å).

Dans la figure 15, sont montrés deux plans parallèles d'une famille de plans parallèles et équidistants d'une distance  $d$ , définis par le vecteur réciproque  $\vec{R}$  (normal aux plans). Le schéma montre que la différence de marches entre les rayons réfléchis par les plans adjacents est  $S = 2d \sin \theta$ . Pour qu'il y ait interférences, il faut qu'il y ait concordance de phases des rayons réfléchis à savoir que la différence  $S = (2d \sin \theta)$  soit un nombre entier de ( $\lambda$ ) la longueur d'onde incidente. On aura donc l'expression suivante:  $2d \sin \theta = n\lambda$  qu'on appelle relation de Bragg.

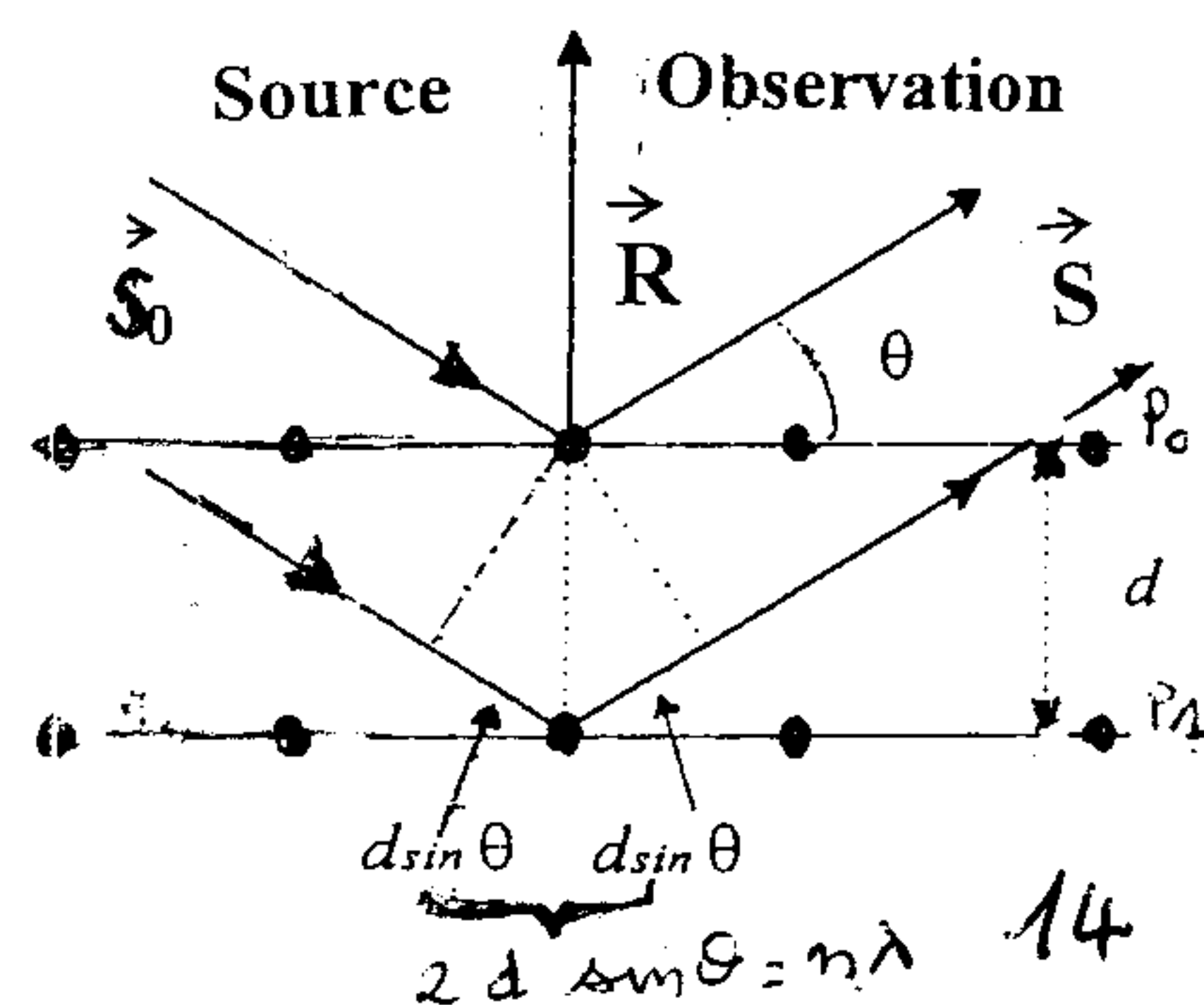


Fig. 15 →

Diffraction de Bragg  
(cas simplifié)



T.D.2. Exercices de compréhension du cours,

1°) Montrer que le réseau direct est le réseau réciproque du réseau réciproque du réseau direct.

2°) Montrer que dans un réseau direct, la rangée  $[hkl]$  n'est pas, en général, perpendiculaire (orthogonale) au plan  $(hkl)$ .

3°) Montrer que la rangée  $[hkl]^*$  est normale au plan  $(hkl)$ . Schématiquement  $R^*(hkl) \perp (hkl)$

4°) Calculer le volume de la maille élémentaire de la structure cubique du type Diamant et celle du cubique à faces centrées.

5°) Calculer l'angle du tétraèdre régulier.

6°) Calculer le volume de la maille élémentaire de la structure hexagonale compacte et celle du cubique centré.

7°) Citer les différents types de défauts ponctuels et linéaires, et donner leur énergie de création (se documenter).

8°) Dessiner les réseaux direct et inverse d'une maille monoclinique caractérisée par  $\alpha = \beta = \pi/2$  et  $\beta > \pi/2$  avec  $\vec{d}_1 \neq \vec{d}_2 \neq \vec{d}_3$

(c.a.d.) dessiner les vecteurs  $(\vec{d}_1, \vec{d}_2 \text{ et } \vec{d}_3)$  et  $(\vec{R}_1, \vec{R}_2 \text{ et } \vec{R}_3)$

9°) Montrer que la distance interréticulaire des plans  $(hkl)$  est donné par:  $d_{hkl} R^*_{hkl} = 2\pi$  et réciproquement.

10°) Montrer que dans le réseau direct ou réciproque que chaque rangée de l'un des deux est orthogonale à la famille de plans de l'autre.

11°) (Se documenter pour répondre à cette question)

Donner les principes des différentes techniques de diffraction X.



### 2.3 - Energie de l'électron dans un solide ou (Structure de bandes d'énergie dans un solide).

Un objet solide est constitué d'atomes qui sont composés de noyaux et d'électrons. Ces derniers peuvent être liés aux noyaux de leur atome ou libres de circuler dans le solide.

\* Les électrons liés ont des valeurs d'énergies discrètes qui dépendent de la couche électronique où ils se trouvent (La plus faible, selon le principe de la stabilité de la matière, étant celle des électrons le plus proches du noyau). Ainsi donc, l'énergie des électrons liés va varier de façon discrète d'une couche électronique à une autre selon l'ordre établi (K, L, M, N, O, P...) indiqué dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev.

\*\* Les électrons libres, s'ils reçoivent continuellement de l'énergie, leur énergie va augmenter de façon continue : Par exemple, dans un solide soumis à un champ électrique extérieur, ses électrons liés ne vont pas bouger jusqu'à une certaine limite de la valeur du champ, par contre ses électrons libres vont acquérir de l'énergie électrique de sorte que leur énergie va croître de façon continue et ils peuvent la céder de façon continue ou non dans une charge (Résistance d'un matériau) selon la loi d'Ohm, par effet Joule par exemple ou par d'autres effets.

A partir de cette situation, on a conclu que dans la matière solide, il y a des électrons libres qu'on dénomme électrons de conduction et d'autres électrons fortement fixés au noyau de leur atome et qui sont disposés dans des couches superposées. Ceux de la dernière couche sont appelés électrons de valence et ce sont eux qui réalisent les liaisons chimiques entre les atomes du solide. C'est sur ces deux comportements des électrons qu'est fondée la structure de bande d'énergies des électrons qui n'est qu'un concept inventé qui permet de décrire ou d'étudier plus facilement la physique des électrons.



En effet, cette structure de bandes d'énergie rend compte des propriétés électriques et optiques du solide en mettant en jeu l'échange d'énergie des électrons avec le milieu extérieur.

Le concept a été introduit par la mécanique quantique qui est basé sur le fait que l'électron est parfaitement décrit par deux grandeurs physiques (l'énergie  $E$  et la fonction d'onde  $\psi$ ) qu'on lui associe (attribue). Ces deux grandeurs sont liées par l'équation différentielle de Schrödinger dont la résolution permet de les obtenir et qui s'écrit :

$$H \psi_k(r) = E_k \psi_k(r)$$

avec  $\psi_k(r)$  = fonction d'onde associée à l'électron.

$(r)$  = position de l'électron

$k$  = le nombre (vecteur) d'onde.

$E_k$  = valeur propre de l'énergie associée à l'électron

$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r)$  l'Hamiltonien

$\hbar = \frac{h}{2\pi} \rightarrow h = \text{constante de Planck} \Rightarrow \hbar = 1,0545 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$   
 $\hbar = 6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

$$\Delta \psi = \nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$$

$m$  = masse de l'électron =  $9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

$U(r)$  = Energie potentielle de l'électron, provoquée par

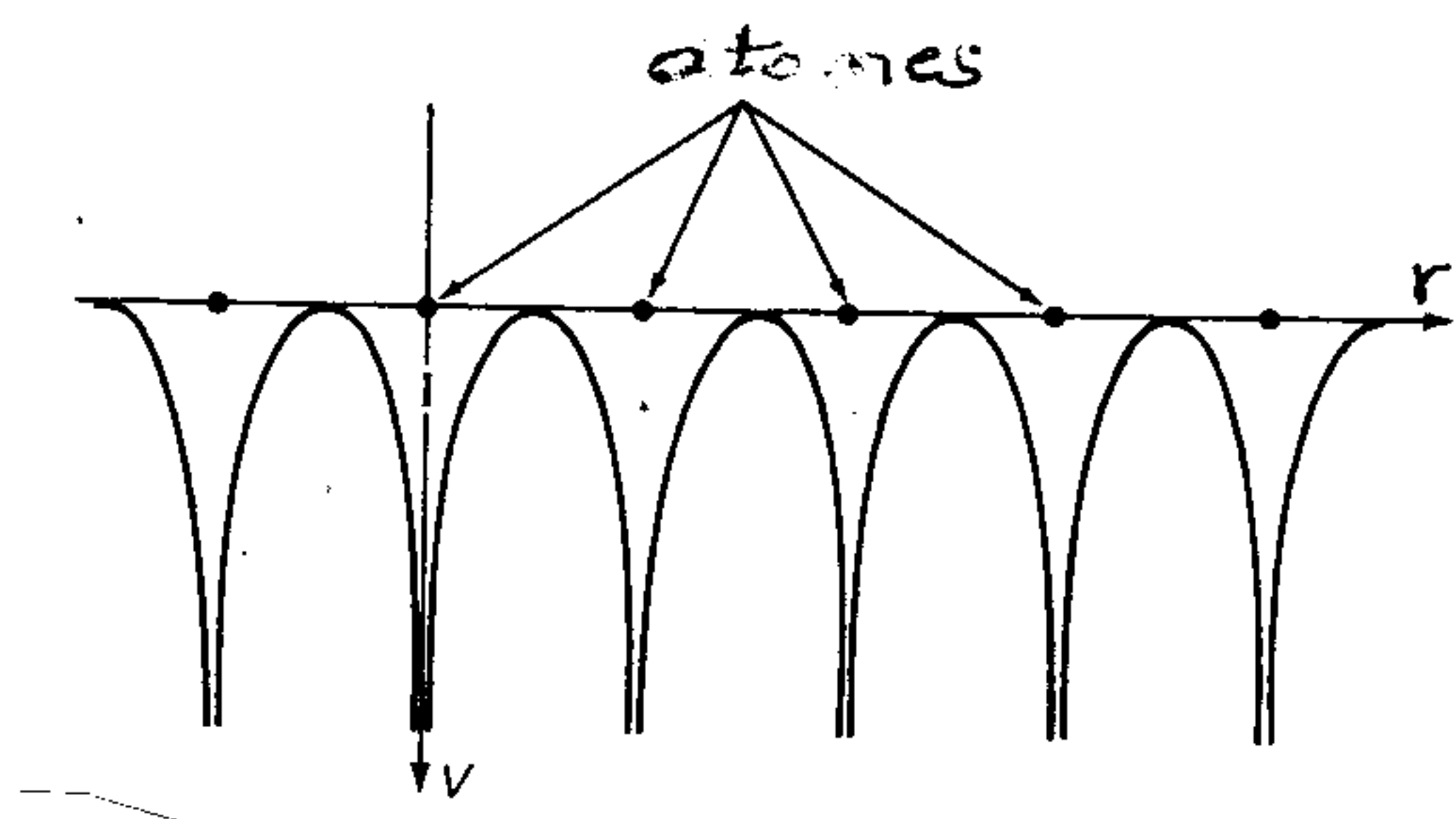
$V(r)$  le potentiel qui s'exerce sur l'électron.

$U(r) = qV(r)$  et  $V(r) = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0 r}$  avec  $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  (charge élémentaire)  
 $\epsilon_0 = \frac{10^{-9}}{36\pi} \text{ F/m}$  (Permittivité du vide)

Si l'électron considéré appartient à un solide cristallin dont les atomes sont disposés de façon périodique, le potentiel coulombien  $V(r)$  sera donc périodique de même période que le réseau. (Voir Fig. 16)

Fig. 16.

Potentiel périodique  
 créé par les atomes  
 d'un réseau cristallin





Le théorème de Bloch qui est l'un des résultats les plus importants de la mécanique quantique, montre que la solution de l'équation de Schrödinger, dans le cas où l'électron d'un cristal subit le potentiel  $V(\vec{r})$  périodique des atomes qui s'écrit :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_n(\vec{k}, \vec{r})$$

où  $u_n(\vec{k}, \vec{r})$  est une fonction périodique de  $\vec{r}$  de même période que le réseau et  $n$  un nombre entier appelé nombre quantique principal ( $n$  indice de la bande). On en déduit que l'énergie de l'électron est de la forme :

$$E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}} + \vec{R}$$

où  $\vec{R}$  est le vecteur du réseau réciproque.

Puisque l'énergie de l'électron est périodique pour une valeur de  $n$  donnée, il existe un certain nombre de valeurs d'énergies fondamentales à partir desquelles on peut retrouver toutes les autres valeurs. Les valeurs fondamentales  $E(\vec{k})$  se trouvent dans la première zone de Brillouin. Pour déterminer ces valeurs de  $E(\vec{k})$ , c'est à dire le nombre de valeurs ou d'états d'énergie possibles pour l'électron, il est nécessaire de déterminer les surfaces iso-énergétiques dans cette zone, vérifiant  $f(E, \vec{k}) = 0$  (solutions de l'équation de Schrödinger).

Dans le cas réel, les électrons dans un cristal vont avoir des états d'énergies qui vont s'enchevêtrer de façon très complexes et serrés de manière à constituer des bandes d'énergies permises séparées par des bandes interdites constituant ainsi la structure de bande bien connue.

Dans une bande d'énergie donnée ( $n$ ), pour connaître le nombre d'électrons ayant une énergie comprise entre  $E$  et  $E+dE$



ou densité d'états, il suffit de dénombrer le nombre de fonctions  $\psi(E, \hbar) = 0$  dans la première zone de Brillouin.

Afin d'étayer ce qui précède, nous allons traiter le cas de l'électron lié au noyau de l'atome d'hydrogène. En général c'est l'électron manquant à un ion d'atome quelconque (nommé. Hydrogénoïde).]

\* Les Etats d'énergies de l'électron lié de l'atome d'hydrogène. (ou des hydrogénoïdes)

Nous avons un électron sous l'action du potentiel électrostatique du noyau. Si  $q$  est sa charge et  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du milieu, on aura le potentiel suivant auquel est soumis l'électron :

$$V(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{donnant une énergie potentielle de l'électron}$$

$$U(r) = -qV(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

avec :  $U(r) \rightarrow 0$  ,  $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  ,  $\epsilon_0 = \frac{10^{-9}}{36\pi} \text{ F/m}$

L'équation de Schrödinger s'écrit :  $\Delta\psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - U(r))\psi = 0$   
En résolvant cette équation par la méthode de séparation de variables en coordonnées sphériques (voir Annexe 2) on trouve :

Pour la fonction d'onde :  $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$

et pour l'énergie :  $E_n = -\frac{m_0 q^4}{32\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0} \cdot \frac{1}{n^2}$

Les nombres  $n, l, m$  sont des entiers qu'on appelle nombres quantiques :

\*  $n$  = nombre quantique principal (caractérise ou indexe la couche électronique).

\*  $l$  = nombre quantique azimutal :  $(0 \leq l \leq n-1)$   
 $l$  est associé au moment cinétique orbital.

\*  $m$  = nombre quantique magnétique :  $(-l \leq m \leq +l)$   
 $m$  est associé au moment magnétique.

\*  $s = (\pm 1/2)$  = nombre quantique de spin

$s$  est associé au sens de rotation de l'électron sur lui-même (rotation à gauche ou à droite).



Application numérique: Fig.17:  $E_n = - \frac{13,5 \text{ eV}}{n^2}$

Pour une valeur de  $n$ , on aura  $(2n^2)$  valeurs d'énergie possibles pour l'électron:  $(2n^2 = 2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1))$  ou états d'énergie, que peut prendre l'électron. Chaque état est défini par  $(n, l, m, \text{ et } s)$ .

Exemple:  $n=4$ : Sur la figure 18, sont représentés ( $n^2=16$ ) places d'énergies pour 16 couples d'électrons de spin opposés ( $s=+1/2$  et  $s=-1/2$ ).

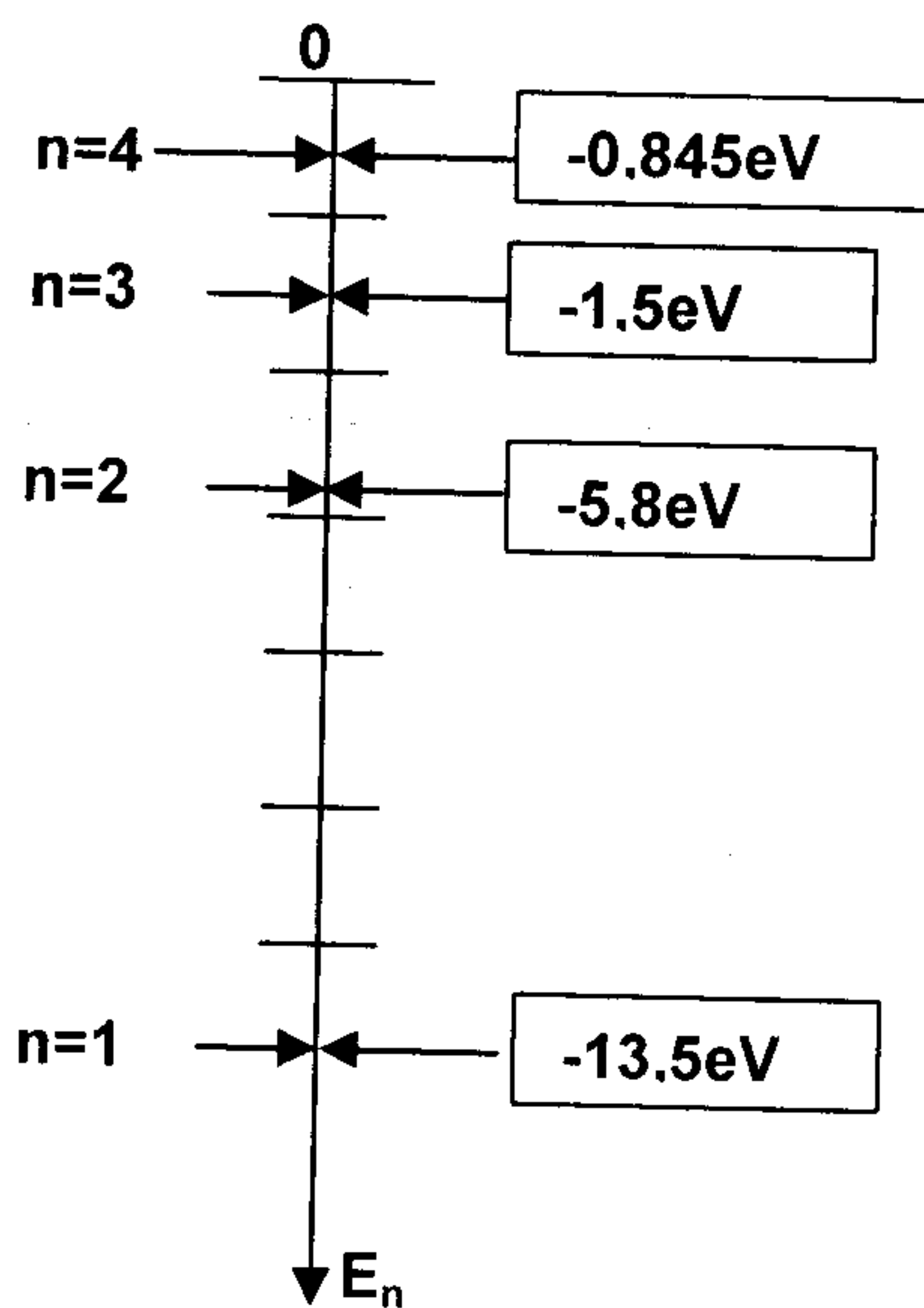


FIG.17 Niveaux de l'électron lié de l'hydrogène.

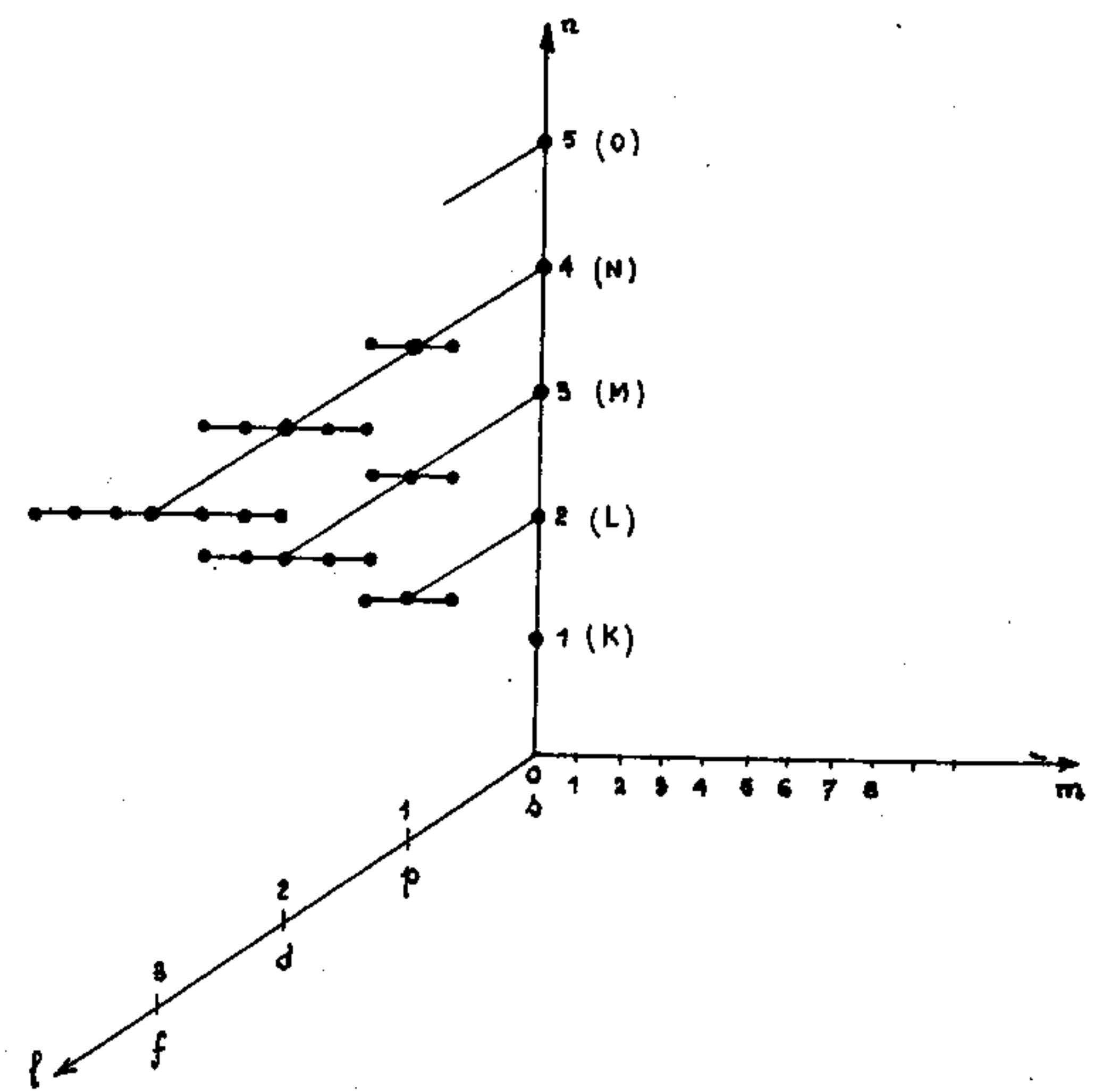


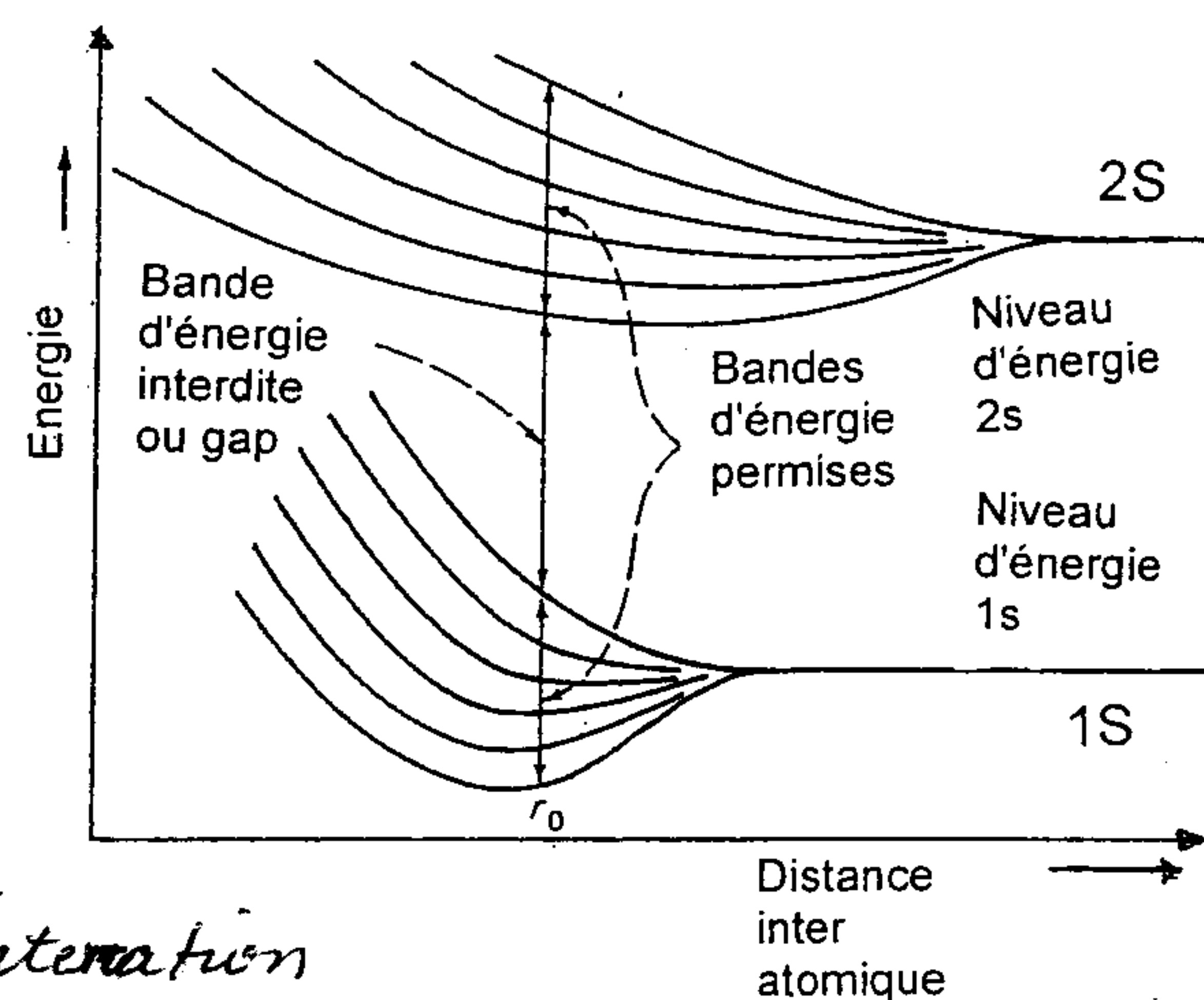
Fig.18: Répartition des états quantiques pour  $n=4$ : Il y a 32 états quantiques différents possibles pour les électrons: Autrement dit, la valeur propre d'énergie  $E_4$  ( $n=4$ ) est 32 fois dégénérée et d'une façon générale  $E_n$  est  $2n^2$  fois dégénérée. Car 32 électrons peuvent être placés, chacun en un état d'énergie défini par  $n > 0$ ,  $0 \leq l < n-1$  et  $-l \leq m \leq +l$  et  $s = \pm \frac{1}{2}$ .

Cette situation peut être généralisée pour un atome à  $z$  électrons qu'on considère comme un hydrogénoïde (atome semblable à l'hydrogène) qui a  $z$  électrons et dans lequel on étudie un seul électron. Dans ce cas, on remplace  $q$  par  $(zq)$  et on obtient:  $E_n = - \frac{m_0 z^4 q^4}{32 \pi^2 \hbar^2 \epsilon_0^2} \times \frac{1}{n^2}$ .



Quand des atomes identiques se rapprochent et se lient pour former un solide, l'interaction entre l'électron considéré et les atomes du cristal va modifier les niveaux d'énergie de cet électron: En effet, si le cristal étudié contient  $N$  mailles possédant chacune un atome, à une énergie possible d'un électron de l'atome quand il est isolé, va correspondre un groupe de  $N$  énergies possibles dans le cristal. En langage de mécanique quantique, on dit qu'un niveau électronique du système composé de  $N$  atomes identiques initialement éloignés, est  $N$  fois dégénéré et que l'interaction des atomes groupés du solide sur l'électron étudié va agir comme une perturbation qui va lever la dégénérescence des niveaux de l'électron dans l'atome isolé.

Sur la figure 19 sont montrés deux des niveaux d'énergies relatifs à deux atomes initialement isolés et qu'on rapproche jusqu'à  $r_0$  la distance interatomique d'équilibre de la liaison chimique. Au départ, chaque atome isolé présente un niveau unique et



quand ils sont suffisamment proches, leur interaction

mutuelle, grandissante va provoquer la subdivision de chacun des deux niveaux en de nombreux états d'énergies donnant la création des bandes d'énergies

permises séparées par une bande interdite.

La figure 20 illustre le cas du germanium (Ge)

de structure électronique:  $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2)$  ou de tout autre élément de la colonne IV. Ce sont les couches extérieures (couches de valence) qui ont la structure électronique qui va provoquer les liaisons chimiques entre les atomes du cristal.

Fig. 19: Formation des bandes d'énergie à partir des états atomiques par rapprochement des atomes, (approximation des liaisons fortes)

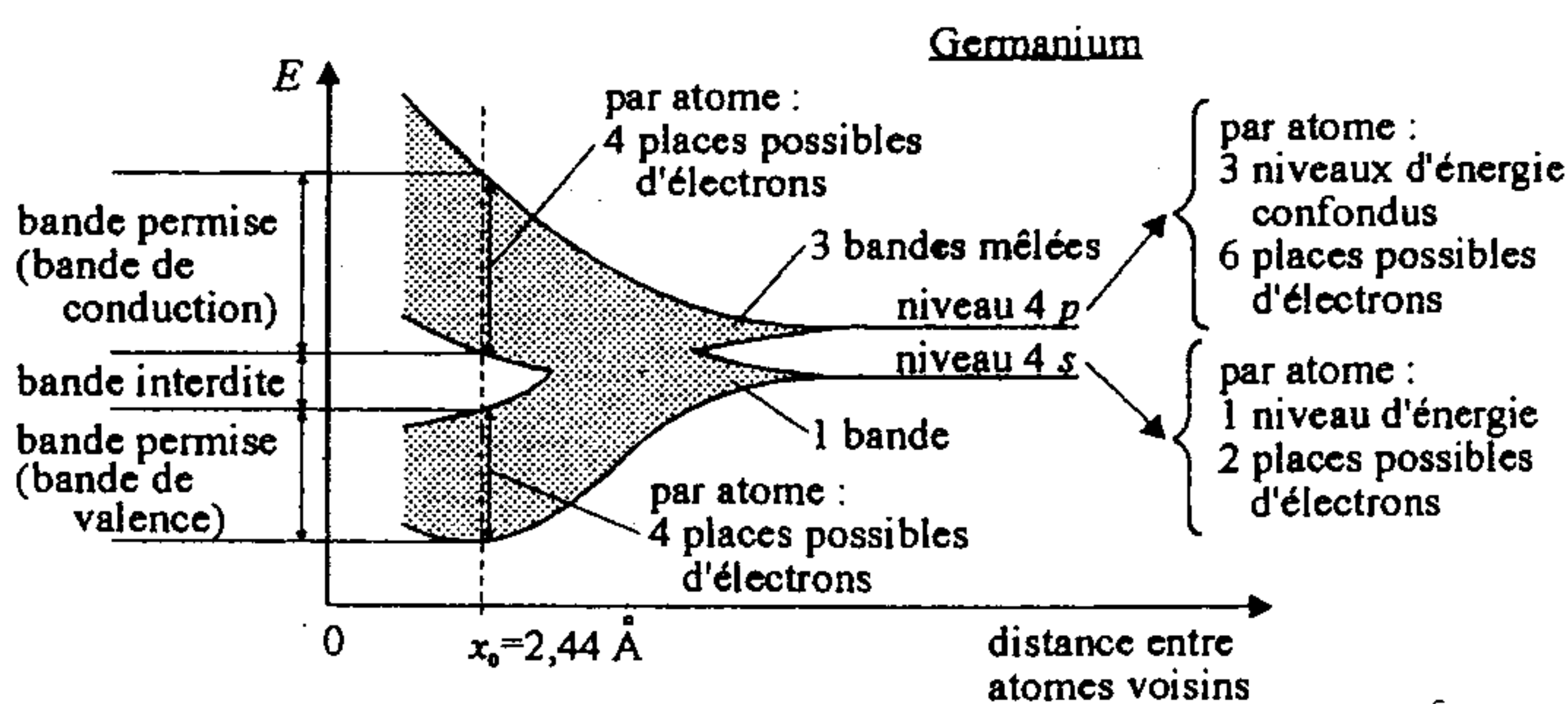


Fig. 20: Cristal covalent montrant la formation des bandes d'énergie.



La figure 21 montre la structure des bandes d'énergie des germanium (Ge), silicium (Si) et de l'arséniure de gallium GaAs. Comme on peut le voir les structures de bandes peuvent être plus ou moins compliquées.

Les électrons vont commencer par occuper les bandes de plus faible énergie. La

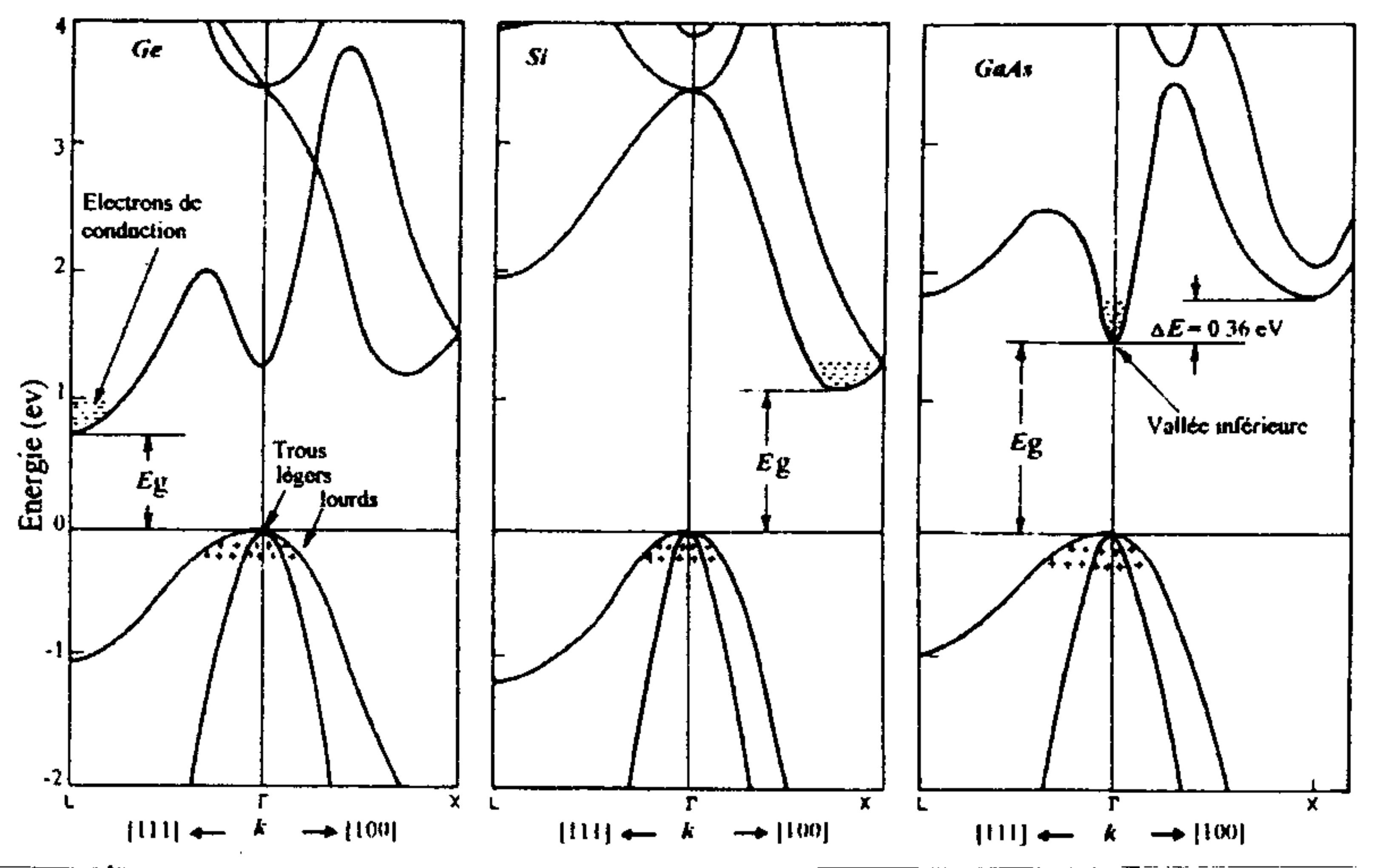


Fig. 21 Structure des bandes d'énergies du

derrière bande entièrement

remplie (ou presque) est appelée

bande de valence (BV). La bande, au dessus, s'appelle bande de

conduction (BC). Les deux bandes sont séparées par une bande d'énergie interdite (BI) pour les isolants et les semiconducteurs et elles s'entrecroisent pour les cristaux conducteurs d'électricité.

En général, ces bandes présentent des extrêmes comme on le voit sur la figure précédente. La distance énergétique qui sépare le minimum de la bande conduction (B.C) et le maximum de la bande de valence (BV) représente la largeur de la bande interdite ou "gap" du semiconducteur (S.C). Ce paramètre est l'un des plus importants dans la physique des (S.C).

\* Semiconducteur à transition (ou à "gap") directe et indirecte.

i) Quand le minimum de BC et le maximum de BV coïncident pour une valeur de  $k$ , on dit que le S.C est à transition directe. C'est le cas des semiconducteurs usités (GaAs et CdS) par exemple.

ii) Quand ces extrêmes se révèlent à des valeurs différentes



de  $k$ , on dit que le semiconducteur est à transition (gap) indirecte. C'est le cas des s.c. Si et Ge.

Pour des raisons de simplicité, la structure de bande est couramment représentée par un schéma à bandes plates (Flat bands)

Le schéma est constitué de deux niveaux  $E_c$  et  $E_v$  correspondant respectivement au bas de la bande de conduction et au haut de la bande de valence. Comme le montre

la figure 22, on voit montrées les structures de bandes simplifiées de l'isolant, du métal

et du semiconducteur. Le niveau de Fermi  $E_F$  est représenté, on verra son utilité plus loin.

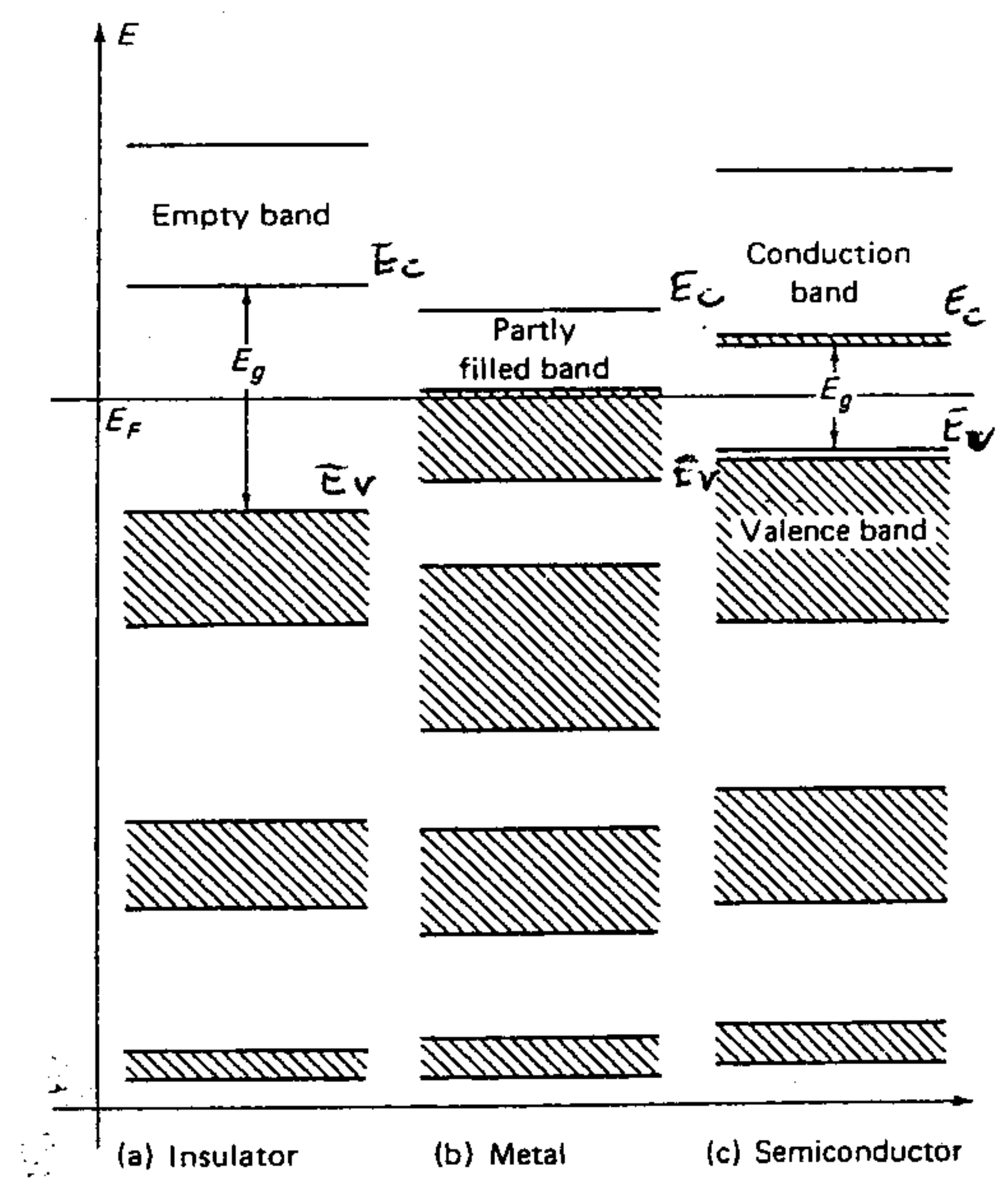


Fig. 22. Schéma de bandes plates. (Flat bands Model)

\*. Quelques propriétés de la largeur de la bande interdite des semiconducteurs.

La largeur de la bande interdite diminue quand la concentration de dopage est élevée (effet Moss-Burstein). Pour les matériaux pour couramment utilisés : on a :  $E_g(\text{Si}) = 1,12 \text{ eV}$ ,  $E_g(\text{GaAs}) = 1,42 \text{ eV}$  et  $E_g(\text{Ge}) = 0,66 \text{ eV}$ . Ces valeurs sont déterminées à la température ambiante et à la pression atmosphérique.

Le gap des semiconducteurs varie en fonction de la température et de la pression :

Expérimentalement, on a montré que  $E_g$  varie généralement selon la relation suivante :

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 / (T + \beta) \quad \text{avec} \quad \begin{matrix} T \text{ la température absolue} \\ \alpha \text{ et } \beta \text{ des constantes} \end{matrix}$$

Par exemple :

|      | $E_g(0 \text{ K}) (\text{eV})$ | $\alpha \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ | $\beta (\text{K})$ |
|------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| GaAs | 1,519                          | 5,405                                | 204                |
| Si   | 1,170                          | 4,730                                | 636                |
| Ge   | 0,744                          | 4,774                                | 235                |



Pour la plupart des S.C, le gap diminue quand  $T$  augmente ( $dE_g/dT < 0$ ). Cependant, pour certains S.C comme PbS,  $E_g$  croît de 0,286 eV (0K) à 0,41 eV (300K). A la température ambiante, le gap de Ge et de GaAs croît avec la pression,  $dE_g/dp = 5 \cdot 10^{-6}$  eV/(kg/cm<sup>2</sup>) pour Ge et  $dE_g/dp = 12,6 \cdot 10^{-6}$  eV/(kg/cm<sup>2</sup>) pour GaAs. Par contre le gap de Si diminue avec la pression étant donné que  $dE_g/dp = -2,4 \cdot 10^{-6}$  eV/(kg/cm<sup>2</sup>).

Densité d'états par unité de volume et d'énergie dans un cristal fini:

Les états d'énergie permis peuvent être représentés sur la paraboloides (Fig. 23) d'équation

$$E - U_0 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

par des points dont les abscisses sont espacées de

$2\pi/L$ . Pour l'espace à trois dimensions, elles sont

espacées de  $(2\pi)^3/V_d$ . Dans l'espace des  $k$ , à chaque extrémité d'un vecteur  $k$ ,

du réseau réciproque, correspond donc un

noeud de ce réseau appartenant à une maille parallélépipédique de volume:

$$\frac{(2\pi)^3}{L_x L_y L_z} = \frac{8\pi^3}{V_d} \text{ où } V_d \text{ est le volume du cristal réel.}$$

Les états de même énergie  $E_0$  sont situés dans l'espace des  $k$ , sur une sphère de rayon:

$$k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_0 - U_0)}$$

Pour dénombrer ces états, il suffit de compter le nombre de parallélépipèdes élémentaires contenus dans la sphère de rayon  $k$  et de volume:

$$\frac{4}{3} \pi k^3 = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{2m}{\hbar^2} (E_0 - U_0) \right)^{3/2}$$

On aura donc:

$$N(E_0) = \frac{\frac{4\pi}{3} \left( \frac{2m}{\hbar^2} (E_0 - U_0) \right)^{3/2}}{\frac{(2\pi)^3}{V_d}} \text{ on rappelle que } V_d = L_x L_y L_z$$

Le nombre d'états possibles dans l'intervalle d'énergie

compris entre  $E_0$  et  $E_0 + dE$  est donné par:

$$N(E) dE = \frac{V_d}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - U_0)^{1/2} dE$$

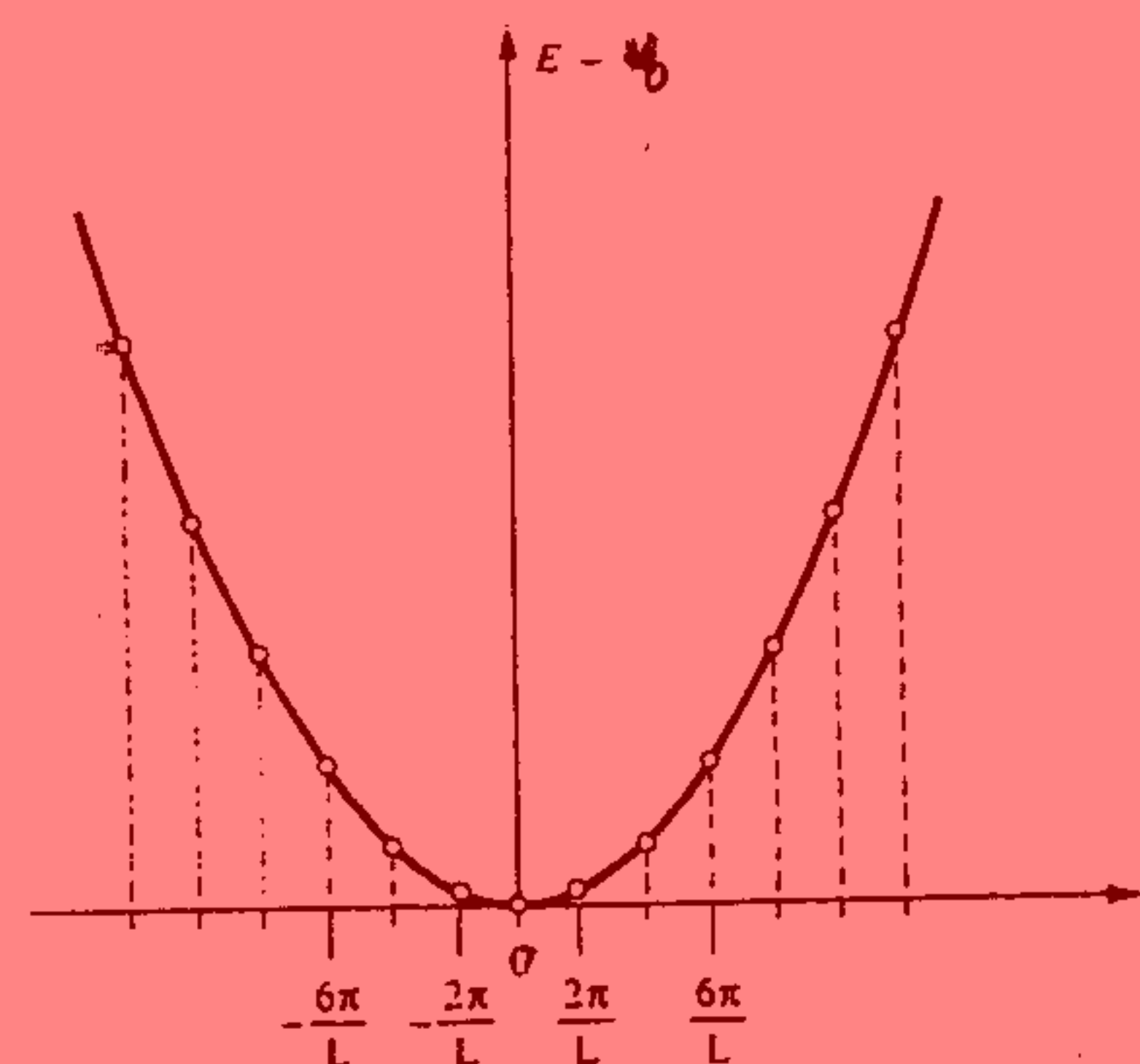


Fig. 23 : Quantification des niveaux dans un solide de dimensions finies. Les surfaces iso-énergie sont des sphères concentriques et disjointes.



En tenant compte du principe d'exclusion de Pauli (ou dégénérescence de spin) il faut multiplier par 2 cette densité pour obtenir le nombre de places possibles pour les électrons. Soit:

$$N(E)dE = \frac{Vol}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_0)^{1/2} dE$$

Il faut remarquer qu'on est en présence d'un pseudo-continuum d'états. Pour s'en convaincre, il suffit de calculer l'intervalle entre 2 états successifs.

Application: Trouver l'intervalle énergétique entre 2 états successifs, sachant que la moyenne d'agitation thermique de l'électron est  $k_B T = 0,026 \text{ eV} = 4,2 \cdot 10^{-21} \text{ J}$  où  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J deg}^{-1}$  = cste de Boltzmann et  $T = 300 \text{ K}$ .

- La vitesse de groupe

La vitesse moyenne d'un électron dans un état quantique, défini par le vecteur d'onde  $k$ , est égale à la vitesse de groupe de l'onde qui lui est associée. Ainsi, on aura:

$$v_x = \frac{\partial \omega}{\partial k_x} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x} \quad (\text{à une dimension}).$$

En généralisant, à trois dimensions:  $v = \frac{1}{\hbar} \text{grad}_k E$ . Il en résulte que les tangentes aux courbes de dispersion  $E(k)$  aux bords des zones de Brillouin, sont horizontales puisque l'onde de la particule est stationnaire (comme on l'a signalé (Annexe 3)). Il n'y a pas de propagation de l'onde associée à l'électron aux bords des zones de Brillouin et à leur centre (0); voir la figure Am 3.3.

- La masse effective de l'électron (motion)

Dans ce qui précède, nous avons trouvé que les états d'énergie permis peuvent être représentés sur une paraboloides d'équation:  $E - E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$

Dans le cas général où les surfaces isoénergétiques sont des ellipsoïdes de révolution, on pourra écrire par exemple au voisinage de l'extrémum de la bande de conduction:

$$E(k) = E_c + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} \frac{k_i k_j}{m_{ij}} \quad \text{avec } (i,j) = (x,y,z) \text{ et } m_{ij} \text{ est un tenseur}$$

Le tenseur  $m_{ij}$  s'appelle le tenseur de masse effective. Dans le cas d'une symétrie sphérique, il se réduit à un scalaire  $m^*$ . On aura alors



$$E(k) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*} \quad \text{pour la bande de conduction avec } m_c^*, \text{ la masse effective des électrons de BC.}$$

$$E(k) = E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*} \quad \text{pour la bande de valence avec } m_v^*, \text{ la masse effective des } e^- \text{ de BV.}$$

Les masses effectives sont donc liées aux courbures de bandes au voisinage des extrêmes. De façon générale, on peut écrire:

$$m^* = \hbar^2 \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1}_{k=0} ; \quad \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right) \text{ représente la courbure des bandes.}$$

Le concept de masse effective est une manière simplifiée pour prendre en compte l'influence du réseau cristallin sur la dynamique des électrons en mouvement. En effet, sous l'action du réseau, l'électron se comporte comme s'il possédait une masse apparente ( $m^*$ ), différente de sa masse au repos ( $m_0$ ) ou en mvf dans le vide, appelée masse effective. Ceci apparaît dans le calcul suivant:

La vitesse moyenne,  $v$ , de l'électron est égale à la vitesse de groupe  $v_g$  donnée par:

$$v = v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$$

et son impulsion par:  $p = \hbar k$ .

Après dérivation, par rapport au temps  $t$ , on obtient respectivement pour les deux expressions:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{\partial k}{\partial t}$$

et

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \hbar \frac{\partial k}{\partial t} = F$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{En mécanique classique, on a:} \\ P = m v \quad (\text{Impulsion de } e^-) \\ F = \frac{\partial P}{\partial t} = m \frac{\partial v}{\partial t} \end{array} \right.$$

$F$  est la force qui a provoqué le mouvement de l'électron dans le cristal.

On a donc:  $F = \hbar \frac{\partial k}{\partial t} \text{ donc } \frac{\partial k}{\partial t} = \frac{F}{\hbar}$

Par conséquent:  $\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \cdot \frac{F}{\hbar}$  d'où

$$F = \frac{\hbar^2}{\left( \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)} \cdot \frac{\partial v}{\partial t} \Leftrightarrow (F = m^* \frac{\partial v}{\partial t})$$

D'après le 2<sup>ème</sup> principe de Mécanique Newtonienne,

On aura donc:  $m^* = \left( \hbar^2 / \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right) \right)_{k=0}$



Cette expression signifie que  $m^*$  est une masse apparente de l'électron, qui dépend de  $(\partial^2 E / \partial k^2)$ , donc des courbures de la fonction de dispersion  $(E - k)$  au voisinage de ses extrémums. Elle est en général représentée par un tenseur de masse et en particulier, elle ne peut être exprimée par un scalaire que s'il y a symétrie sphérique.

### Transitions optiques directes et indirectes

Nous avons vu que, quand le maximum de la bande de valence (qui dans tous les cas se situe à  $k=0$ ), correspond au minimum de la bande de conduction, on dit que ce semi-conducteur est à gap direct. Dans ce cas, l'absorption d'un photon d'énergie assez suffisante ( $h\nu \geq E_g$ ) par un  $e^-$  du haut de  $B_v$  va permettre à ce dernier de sauter la bande interdite et de se retrouver dans le bas de  $B_c$ , en gardant la même valeur de  $k$ . Cependant, dans le cas du S.C. à transition indirecte, le saut de l'électron de  $B_v$  vers  $B_c$  qui se fait par absorption optique également, implique que l'électron va changer de vecteur d'onde (de  $k$  à  $k' = k + \hbar\omega$ ). On peut donc remarquer que pour la transition directe, il y a conservation de l'impulsion ( $P = \hbar k$ ) et pour la transition indirecte, il n'y a pas de conservation de l'impulsion de  $e^-$  après absorption d'un photon ( $h\nu \geq E_g$ ). Dans ce cas, ceci traduit que l'absorption d'un photon par l'électron provoque la création de trois entités: 1  $e^-$  dans  $B_c$ , 1 trou dans  $B_v$  et un phonon comme le montre clairement la figure 24(b). Alors que cette absorption optique provoque dans un S.C. à gap direct, une transition (dite) verticale donnant naissance à seulement une paire d'électron-trou.



# Commentaires sur la figure 24.

Cette figure est importante dans plusieurs points de vue. Il est donc nécessaire de la commenter.

Il y a dans cette figure le côté gauche (a) et le côté droit (b) qui renferment chacun 2 figures (à: (A1, A2); b: (B1, B2)).

En (a), le seuil d'absorption varie de façon simple en fonction de l'énergie des photons; le seuil détermine la largeur de la bande interdite

$E_g = h\nu_g = (E_c - E_v)$  où  $E_c$  et  $E_v$  sont les énergies des Min et Max. de BC et BV avec ( $k_{E_c} = k_{E_v}$ ).

En (b), l'absorption optique est plus faible au voisinage du seuil: Pour l'énergie  $h\nu = E_g + \hbar\omega$ , un photon est absorbé avec création de trois particules: un électron libre, un trou libre et un phonon d'énergie  $\hbar\omega$ . Dans cette situation, l'énergie verticale  $E_{vert}$  marque le seuil de la création d'une paire électron-trou ( $e^- - e^+$ ) sans création de phonon. Une telle transition est dite verticale; elle est semblable à la transition directe de (a). Ces graphiques ne montrent pas de raies parfois observées justes en dessous du seuil. Ces raies sont dues à la création d'une paire ( $e^-$ -trou liés) appelée "excitons".

A zéro (0K) degré K, le seuil d'absorption pour la transition indirecte, entre les extrema des bandes, est à  $h\nu = E_g + \hbar\omega$  où  $\omega$  est la pulsation du phonon émis. A plus hautes températures, des phonons sont déjà présents dans le cristal et si un de ces phonons est absorbé durant la transition, le seuil devient  $h\nu = E_g - \hbar\omega$ . Par ailleurs, d'autres transitions sont également possibles. En général, elles se manifestent en tre d'autres points des deux bandes pour lesquels les vecteurs d'ondes et l'énergie sont conservés.

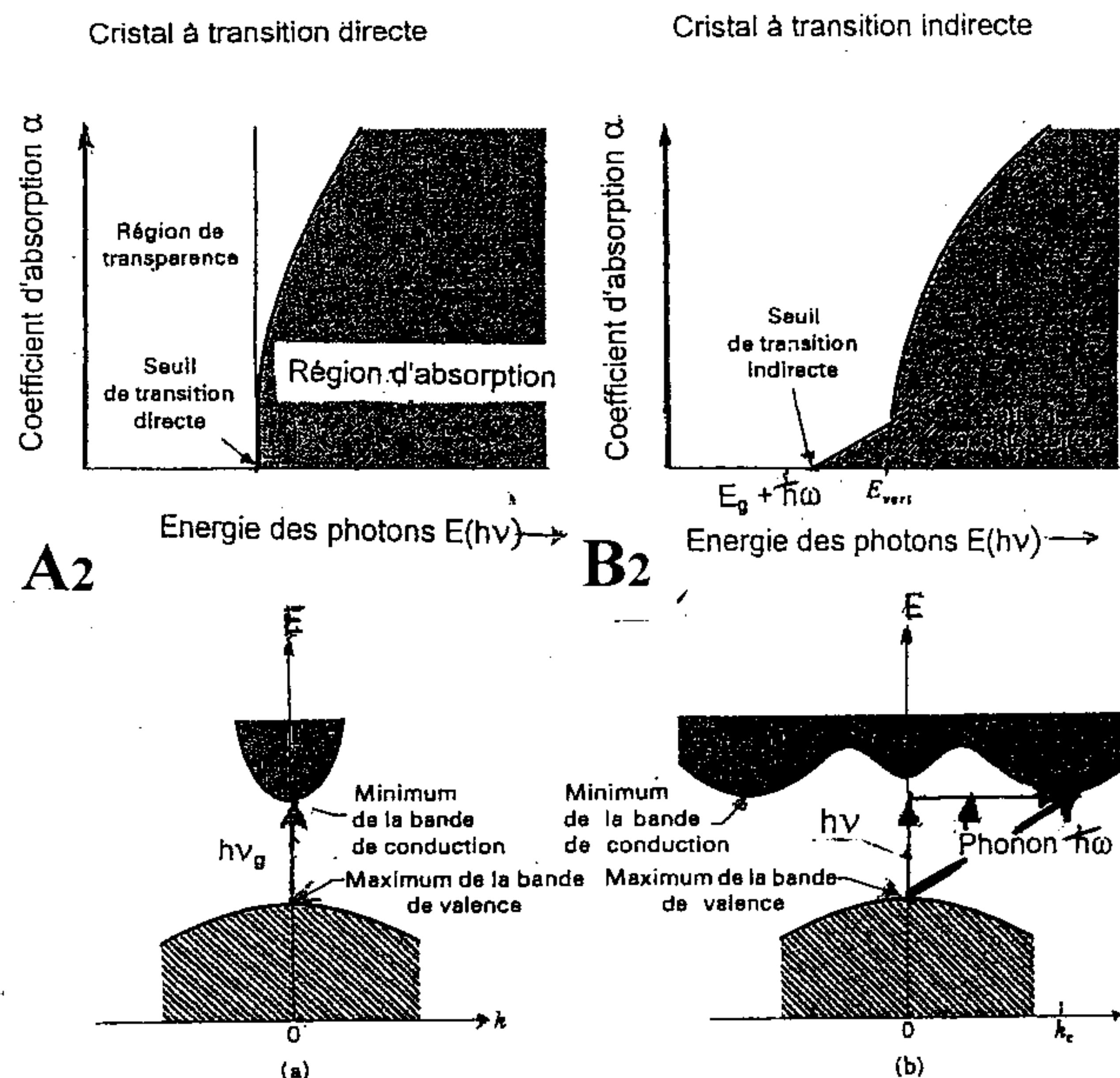


Fig. 24. Transitions optiques directes (a) et indirectes (b) d'un S.C.



## Absorption optique

a) La lumière, l'onde et le photon.

Rappelons d'abord que la lumière est une onde électromagnétique qui se propage dans le vide avec une vitesse  $c = 300.000 \text{ Km/s} = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ . En tant qu'une onde, elle possède une longueur d'onde  $\lambda$ , une période  $T$ , une fréquence  $\nu$  ou une pulsation  $\omega = 2\pi\nu$  et une fonction d'onde  $\Psi$  ou vecteur d'onde  $k$ . En plus de cette nature ondulatoire, elle peut également se manifester sous une forme particulière constituée de photons d'énergie  $E_{ph} = h\nu$  où  $h$  est la constante de Planck ( $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$  et  $\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ ). Les relations liant les grandeurs physiques des deux comportements, se résument ainsi:

\* Energie du photon,

$$E_{ph} = h\nu = \frac{h}{\frac{2\pi}{k}} \cdot 2\pi\nu = \hbar \omega = \hbar c k \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} \hbar &= h/2\pi \\ \nu &= 1/T \text{ ou } T = 1/\nu \\ \omega &= 2\pi\nu = 2\pi/T \\ \lambda &= cT = c/\nu \text{ ou } \nu = \frac{c}{\lambda} \\ k &= \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c} \end{aligned}$$

\* Impulsion du photon  $p$

Elle est égale au moment cinétique de la particule:  $p = \hbar k = \frac{\hbar \omega}{c} = \frac{E_p}{c} = \frac{h\nu}{c}$   
(ou  $E_{ph} = \hbar k c = \hbar \omega = h\nu = \hbar c/\lambda$ )

Cependant,  $E_{ph} = h\nu$  est une relation très utilisée sous la forme pratique

Suivante: ( $E_{ph} = \hbar c/\lambda$  avec  $\hbar = 4,14 \cdot 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$ )

$$E_{ph} (\text{eV}) = \frac{1,24}{\lambda (\mu\text{m})} \quad \text{avec} \quad 1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Cette relation permet de relier différents domaines d'étude des ondes électromagnétiques dont le spectre peut être exprimé de façon équivalente soit en Energie ou longueur d'onde ou fréquence (Voir Figure 25).

b) Détermination du gap optique.

Le phénomène de transfert d'électrons de  $B_v$  vers  $B_c$  par l'absorption optique présente un seuil de déclenchement qu'on observe en faisant varier l'énergie des photons incidents depuis l'infrarouge (IR) à l'ultraviolet (UV). La détermination expérimentale du seuil d'absorption optique va permettre d'atteindre avec précision la largeur  $E_g$  de la bande interdite. Surtout pour les S.C à gap direct qui ont en général un seuil net et précis.



L'absorption optique par un cristal est régie par la loi de Lambert-Bouguer suivante :

$$I(x) = I_0 (1-R) \exp -\alpha x$$

où  $I_0$  est l'intensité du faisceau incident et  $I(x)$  son intensité après avoir parcouru

une profondeur  $x$  de l'échantillon.  $\alpha(\lambda)$  est le coefficient d'absorption qui dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  des photons.

Le produit  $\alpha(\lambda)x$  est appelé densité optique.

Cette loi permet de déterminer expérimentalement avec un spectrophotomètre, la courbe de variation de  $\alpha$  en fonction de la longueur d'onde qu'on appelle spectre d'absorption.

Le paramètre  $R$  est le coefficient de réflexion dont la dépendance  $R(\lambda)$ , en fonction de  $\lambda$ , est dénommée spectre de réflexion. On le définit par:  $R(\lambda) = I_R/I_0$  où  $I_R$  est l'intensité de la lumière réfléchie.

$R(\lambda)$  est déterminé expérimentalement avec un spectrophotomètre équipé d'une sphère d'intégration. Il reste la lumière transmise (celle qui traverse l'échantillon) qui est caractérisée par le spectre de transmission  $T(\lambda)$  qu'on évalue également par un spectrophotomètre.

On démontre, que pour une incidence normale, les coefficients de transmission, de réflexion et d'absorption sont donnés par: (voir P. KIRIEV, la physique des S.C, 2<sup>ème</sup> édition MIR, Moscou 1975, p. 557).

$$T = (1 - R^2) \exp (-4\pi\alpha/\lambda)$$

$$R = \frac{(1-n)^2 + n_{abs}^2}{(1+n)^2 + n_{abs}^2}$$

$$\alpha = \frac{4\pi n_{abs}}{\lambda}$$

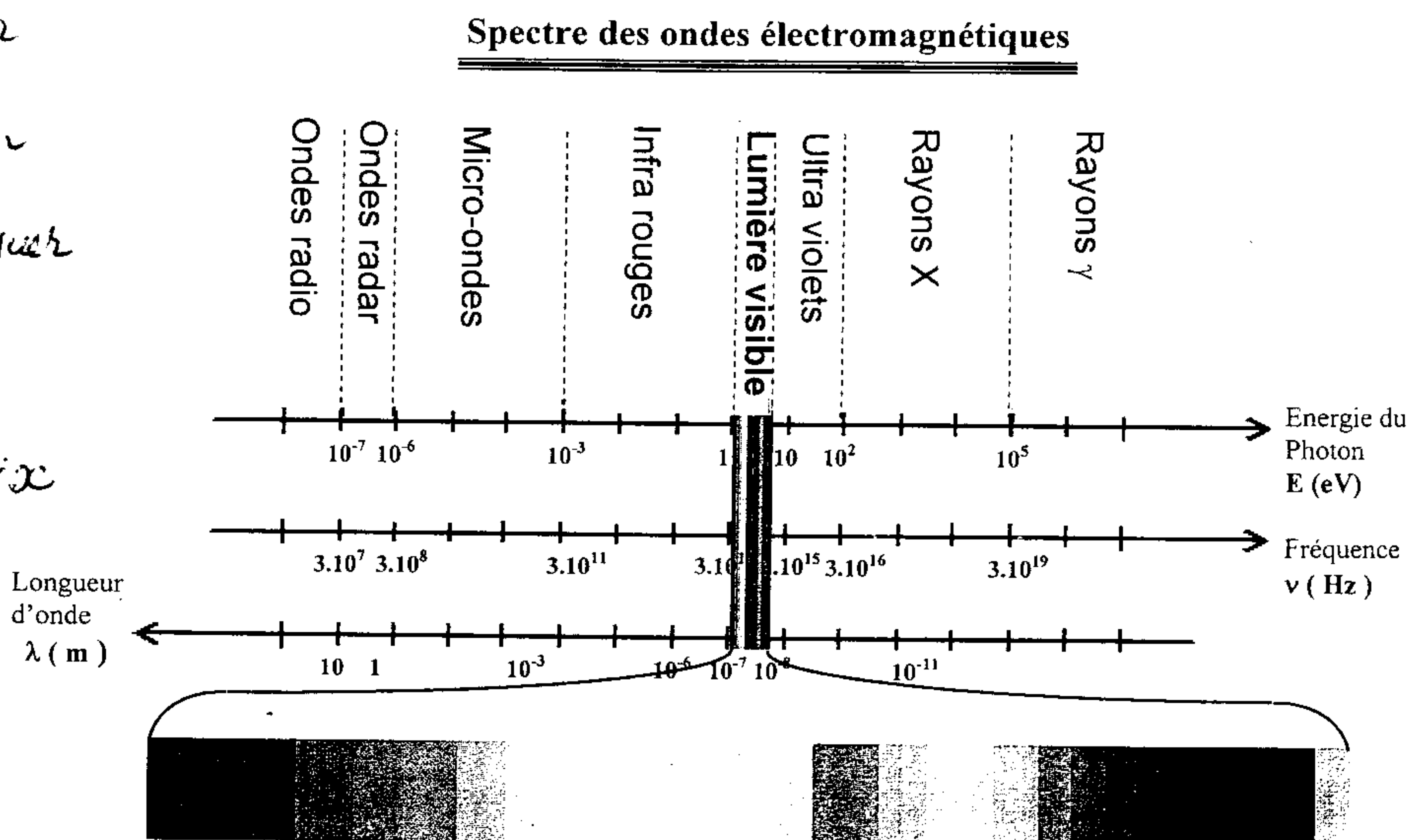


Fig.25- Le spectre visible occupe un domaine très étroit dans le spectre des ondes électromagnétiques, couvrant les longueurs d'onde allant de 400 nm = 0,4 10<sup>-6</sup>m (le violet) à 800 nm = 0,8 10<sup>-6</sup>m (le rouge).



avec  $n$  l'indice de réfraction,  $m_{abs}$  la constante d'absorption ou (indice d'absorption).

### Remarques

D'après ces relations, on constate que le coefficient de réflexion dépend du coefficient d'absorption de telle sorte que lorsque l'absorption croît, la réflexion croît ; en effet pour :

$$\alpha \gg 1 \rightarrow R \simeq 1$$

Cela veut dire que la lumière est entièrement réfléchie, si dans une région du spectre, un corps solide est fortement absorbant. Il réfléchit fortement la lumière dans le même domaine du spectre. C'est le cas des métaux qui réfléchissent fortement la lumière dans le domaine où ils absorbent (Eclat métallique). Cependant, la réflexion peut avoir lieu lorsqu'il n'y a pas d'absorption. En effet :

$$\alpha = 0 \Rightarrow R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2}$$

Ainsi, pour un diélectrique comme le verre d'indice 1,5 on aura :

$$R = 4 \%$$

La majorité des S.C se caractérisent par des valeurs de  $n$  plus grandes :

- Pour Ge ( $n=4$ ), on aura  $R = (3/5)^2 = 36 \%$

- Pour Si ( $n=3$ ) on aura  $R = (2,45)/(4,45) = 30 \%$

Par ailleurs, les mesures de  $T=f(\lambda)$  ou  $R=f(\lambda)$  permettent de déterminer  $n$  et  $m_{abs}$ . Ceci peut être aussi réalisé avec la mesure de l'absorbance :

$$\ln I/I_0 = f(\lambda) = -\alpha d \quad (\text{mesure de la densité optique}).$$

qu'on obtient avec un spectrophotomètre également.

Dans ce qui suit, nous allons montrer comment on procède pour déterminer le gap optique d'un matériau dont on a préparé des échantillons.



En effet, on montre qu'au voisinage du seuil d'absorption que la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons absorbés, pour les S.C à "gap" direct et indirect, est donnée respectivement par les deux relations suivantes:

$$\begin{aligned} \text{a) S.C à transition directe: } (h\nu \alpha_d)^2 &= A(h\nu - E_{gd}) \\ \text{b) S.C à transition indirecte: } (h\nu \alpha_{ind})^{1/2} &= B(h\nu - E_{gind}) \end{aligned}$$

L'équation aux dimensions de ces deux expressions montre que dans les deux cas (direct et indirect) que les constantes A et B ont les dimensions suivantes:

$$A = (h\nu \alpha_d)^2 / (h\nu - E_{gd}) \Rightarrow [A] = [L^2 \cdot E]; \text{ unité de } A = (\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV})$$

$$B = (h\nu \alpha_{ind})^{1/2} / (h\nu - E_{gind}) \Rightarrow [B] = [L^{1/2} \cdot E^{1/2}], \text{ unité de } B = (\text{cm}^{-1/2} \cdot \text{eV}^{1/2})$$

Les courbes expérimentales  $(h\nu \alpha_d)^2 = f(h\nu)$  et  $(h\nu \alpha_{ind})^{1/2} = f(h\nu)$  en fonction de  $h\nu$  doivent théoriquement présenter des régions plus ou moins linéaires au voisinage du front d'absorption pour les S.C à gap direct et indirect respectivement. Celles-ci permettent de déterminer les "gap" respectifs par l'intersection des droites des régions linéaires avec l'axe des abscisses ( $h\nu = 0$ ). Cette façon de détermination expérimentale des "gap" optiques des S.C qui est actuellement couramment utilisée, est appelée méthode de Tauc. Il faut remarquer qu'on obtiendrait les mêmes valeurs des "gap" en utilisant les courbes expérimentales  $[(\alpha_d)^2 = f(h\nu) \text{ et } (\alpha_{ind})^{1/2} = f(h\nu)]$  ou  $[(\alpha_d/h\nu)^2 = f(h\nu) \text{ et } (\alpha_{ind}/h\nu)^{1/2} = f(h\nu)]$ . Dans ce cas, il faut changer seulement les ordonnées et leurs unités dans ce type de courbes pour obtenir les mêmes résultats. Toutefois, la logique expérimentale impose d'après ce qui précède qu'on procède expérimentalement de la manière suivante: Dans le cas où les courbes  $(\alpha_d)^2 = f(h\nu)$  et  $(\alpha_{ind})^{1/2} = f(h\nu)$  sont plus ou moins linéaires en fonction de  $h\nu$ , on doit les tracer toutes les deux et celle qui présente la meilleure linéarité à la limite impose le choix et tranche entre le type de gap qu'on doit attribuer au S.C investigué.



La figure 26 permet de comparer les fronts d'absorption relatifs aux matériaux à gap direct et indirect :

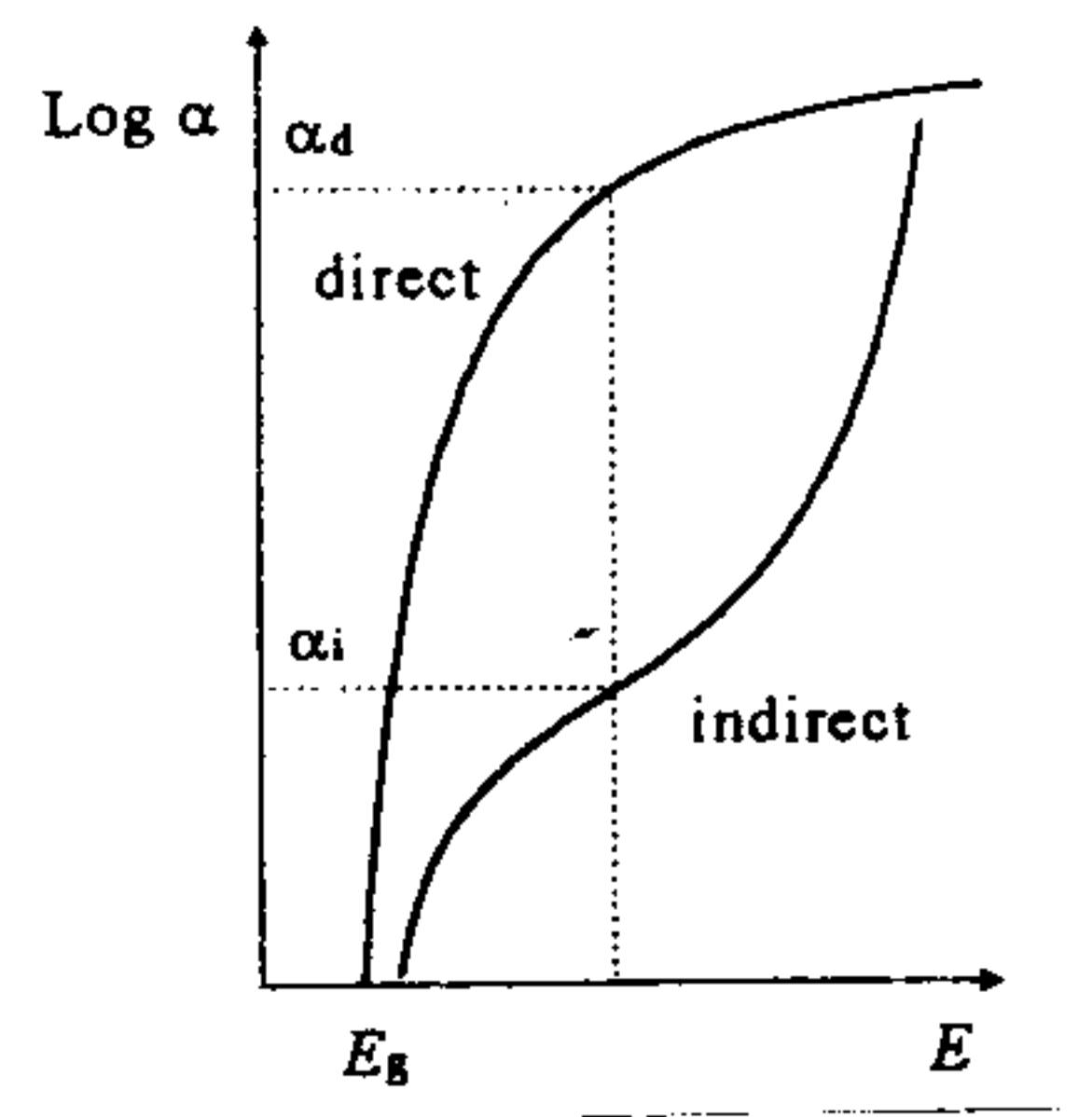


Fig. 26. Comparaison des courbes de variation  $\alpha = f(h\nu = E)$  pour les matériaux à "gap" direct et indirect.

Dans le cas du gap direct, le seuil d'absorption est suivi d'un front qui augmente brusquement. Le seuil  $E_g$  est donc nettement observé et constitue une mesure précise du gap. Par contre pour le matériau à gap indirect, il présente une variation beaucoup plus modérée que cela peut rendre la détermination de  $E_{gind}$  par le seuil d'absorption plus ou moins douteuse qu'on fait appel aux courbes de Tauc. Cette situation peut être illustrée par la figure 27 qui montre la variation de  $\alpha = f(\lambda)$  en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) pour le silicium (Si) monocristallin à gap indirect et pour l'arséniure de gallium (AsGa) à gap direct. Le front d'absorption de ce dernier matériau est net qu'il suffit de prolonger la courbe b et trouver le point d'interception  $\lambda E_g$  pour  $\alpha = 0$ . Par contre, ce n'est pas aussi simple pour la courbe du silicium.

Il existe plusieurs techniques pour mesurer les spectres d'absorption  $\alpha = f(h\nu)$  des matériaux. Nous allons décrire brièvement l'une des plus simple qui est réalisée avec un spectrophotomètre à double faisceaux.

Tout d'abord, un spectrophotomètre est un spectromètre équipé de détecteurs de photons qui permettent de mesurer l'intensité du faisceau lumineux. Le spectromètre sert

à fournir les ou les faisceaux de lumière monochromatique et il permet

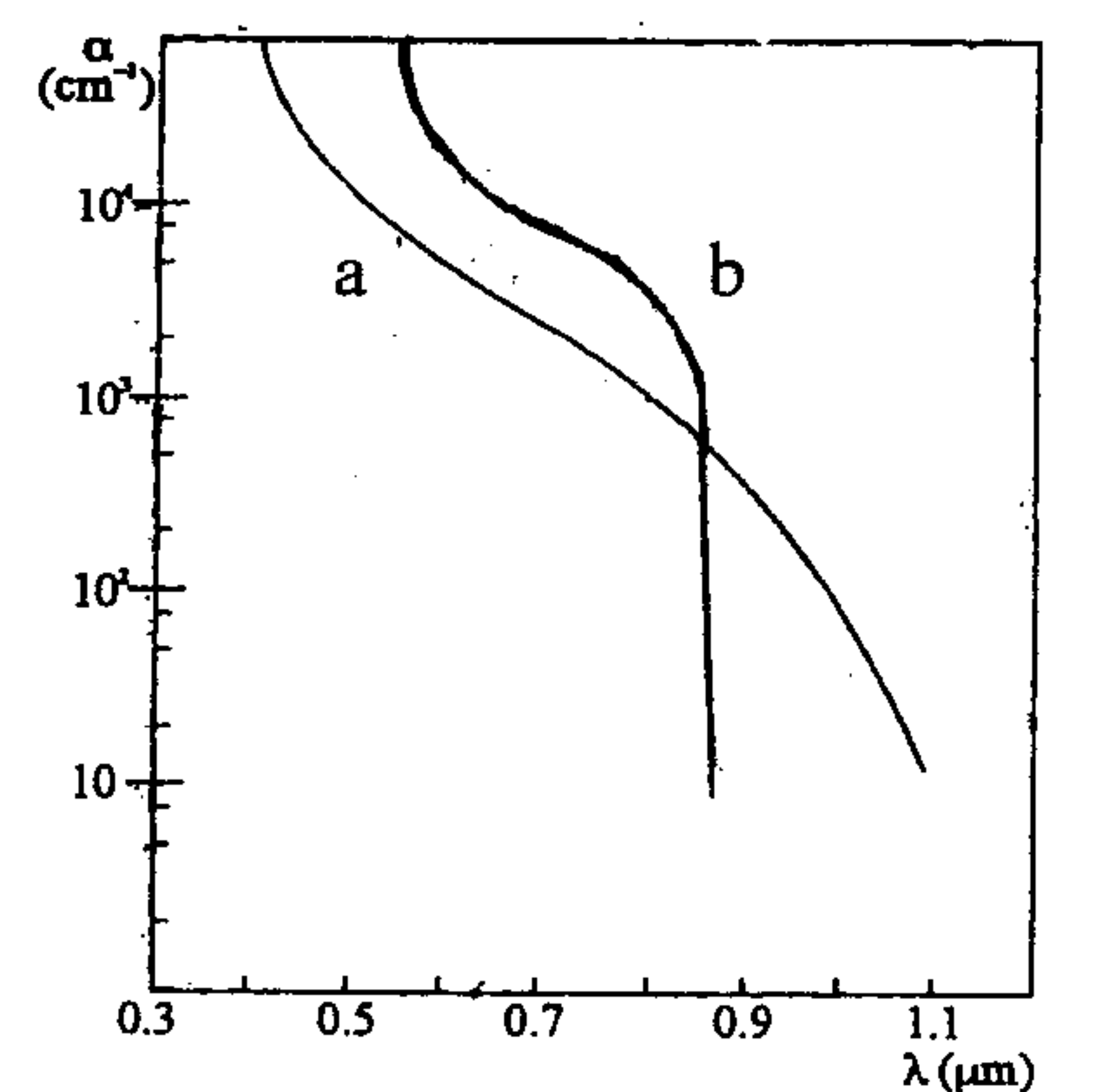


Fig 27: Spectres d'absorption optique pour Si (a) et AsGa (b).



de faire varier la longueur d'onde  $\lambda$ . Un schéma de principe est donné dans la figure 28.

Ce dessin comporte deux faisceaux identiques qui constituent deux voies de

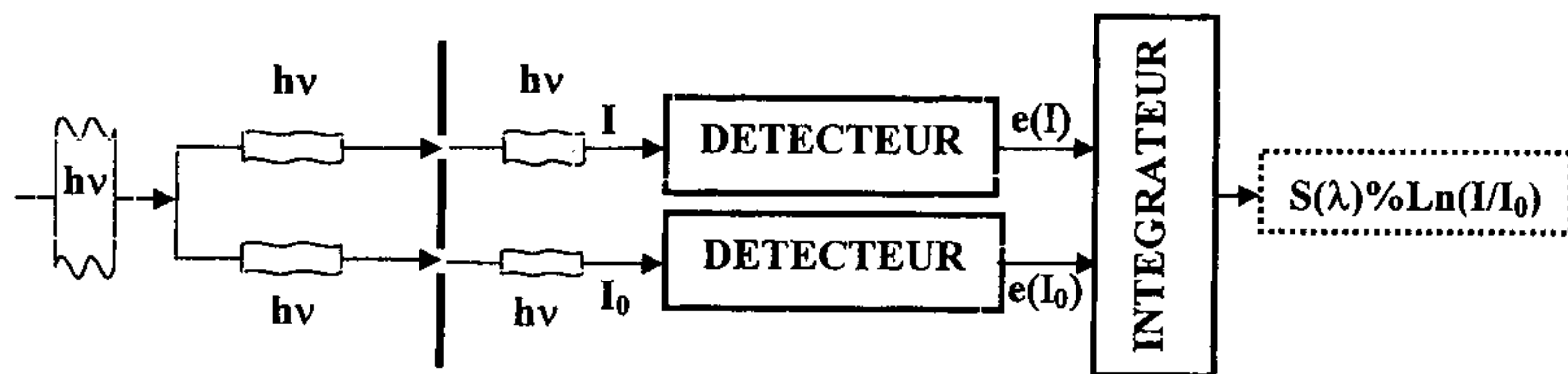


Fig. 28 - Schéma de principe d'un spectrophotomètre double faisceaux.

mesure d'intensité de la lumière (la voie I de mesure et la voie  $I_0$  de référence). Il faut d'abord calibrer le spectre à obtenir : Deux manières sont utilisées (La méthode de mesure en transmission et la seconde en absorption).

#### Mode TRANSMISSION

1/ Comme met pas d'échantillon, on aura

donc égalité des faisceaux  $I = I_0$  donc

$S(\lambda) = \ln I/I_0 = 0$ . L'appareil mesure que l'absorption est nulle et que la transmission est totale à 100%. On aura donc une indication maximale.

2/ On arrête en seconde étape le faisceau I avec un cache. L'appareil montre une mesure comme si l'absorption est totale et donne une indication minimale de la transmission correspondant à une absorption maximale (100% d'absorption).  
3/ En mettant l'échantillon en position I, on obtient le spectre schématisé dans la figure 29 qui montre les régions de transmission, d'absorption et de réflexion. Des exemples de mesure de spectres et de leur exploitation sont donnés (Fig 30).

#### Mode ABSORPTION

La procédure de mesure en affectant une indication minimale pour 100% d'absorption et une indication maximale pour 100% de transmission est appelée méthode de mesure de spectres en (mode) Transmission. L'opération inverse est la méthode en absorption.

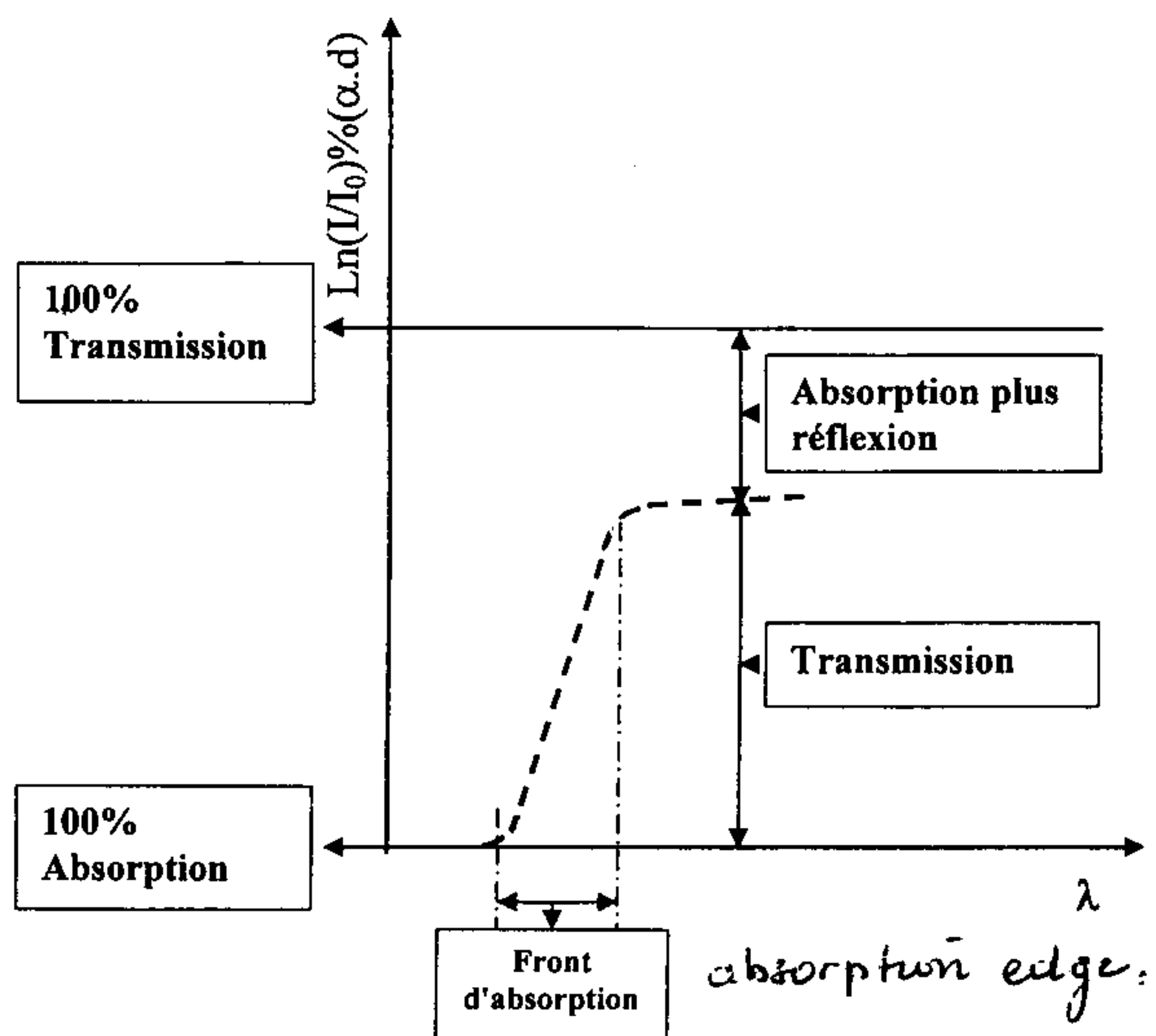


Fig. 29 - Schéma d'étalonnage de la mesure de spectre en mode Transmission.

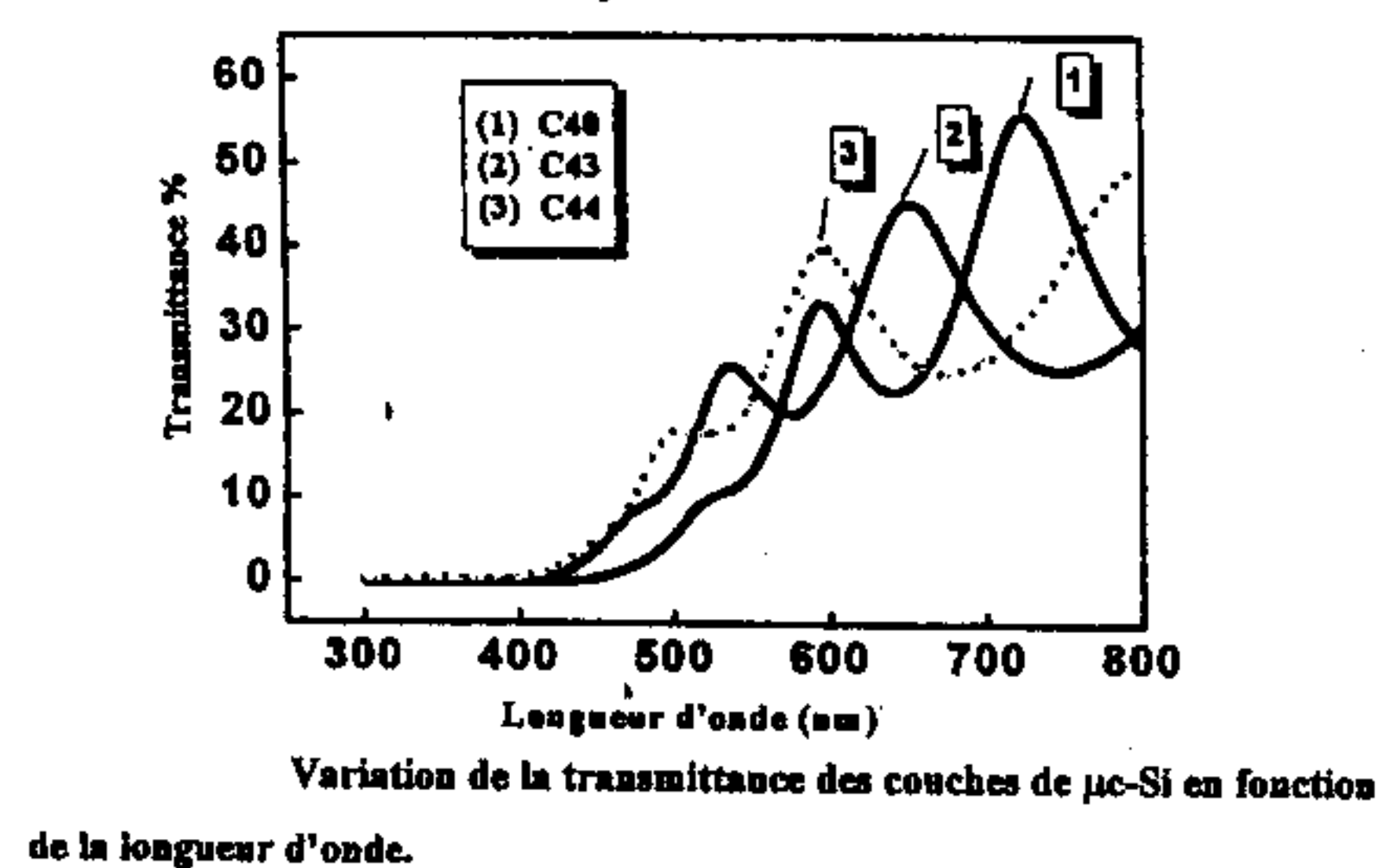
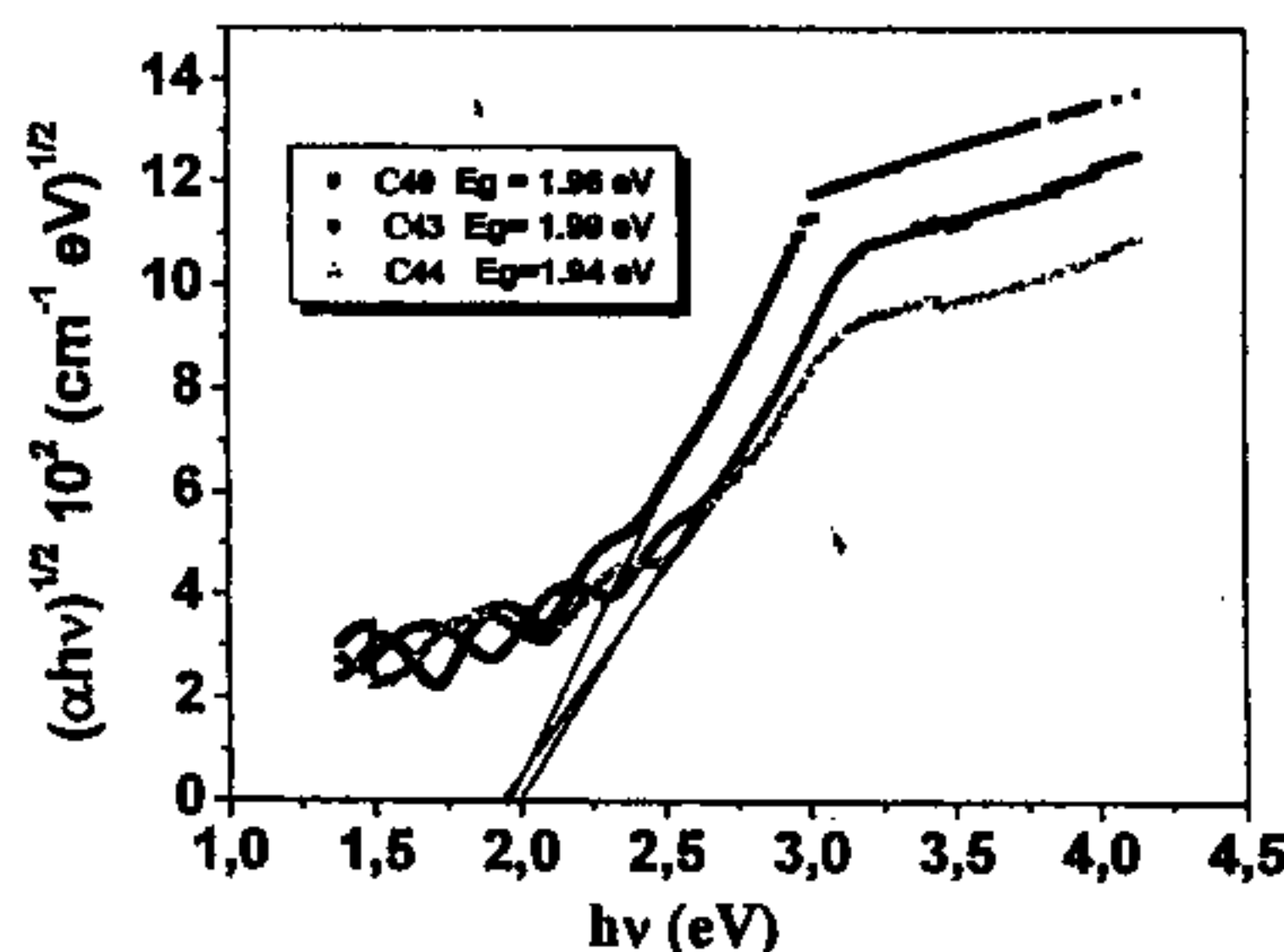


Fig 30. Exemples de courbes de Tauc réalisées sur des couches minces de silicium micro-cristallin. (L.C.C.M) A.H (MAGUSKV)





La fonction de distribution énergétique de Fermi & Dirac.

Nous avons vu qu'après avoir tenu compte du principe d'exclusion de Pauli, la densité d'états d'énergie que peut prendre l'électron d'un cristal de volume (Vol), est donnée par:

$$N(E) dE = \frac{Vol}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - U_0)^{1/2} dE$$

Si on tient compte de l'influence du réseau cristallin sur la dynamique des électrons en mouvement, influence qui impose à l'électron d'apparaître au voisinage des extrêmes ( $E_c, E_v$ ) des bandes d'énergie, avec une masse effective (apparente) ( $m^* = \hbar^2 / (\partial^2 E / \partial k^2)_{k=0}$ ), la densité de places énergétiques offertes aux électrons est donc par unité d'énergie et unité de volume

$$N(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - U_0)^{1/2} dE$$

Force est de constater que cette densité ainsi que le nombre d'électrons sont très grands qu'il est nécessaire d'utiliser la statistique pour déterminer le nombre d'électrons occupant un état dans une bande donnée. Cette statistique a été établie par E. Fermi et P.A.M. Dirac (en 1926) qui stipulent que la probabilité d'occupation d'un état d'énergie (E) à une température absolue T, est donnée par

$$f_{FD}(E, T) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E - E_F}{k_B T}}$$

avec  $k_B$  = cste de Boltzmann  
 $E_F$  = niveau de Fermi

Remarques:

1) Pour  $E - E_F \gg k_B T$ , la fonction de distribution de Fermi-Dirac (F.D.) rejoint la statistique classique de Maxwell-Boltzmann:

$$f_B(E - T) = \exp - \frac{E - E_F}{k_B T}$$

2) Sur la figure 31, sont données en a)

$f_{FD}(E)$  pour  $T = 0 K$ . A cette température, les états  $E_i < E_F$  sont tous occupés par

les électrons. Car  $f_{FD}(E_i < E_F) = 1$ . On dit que

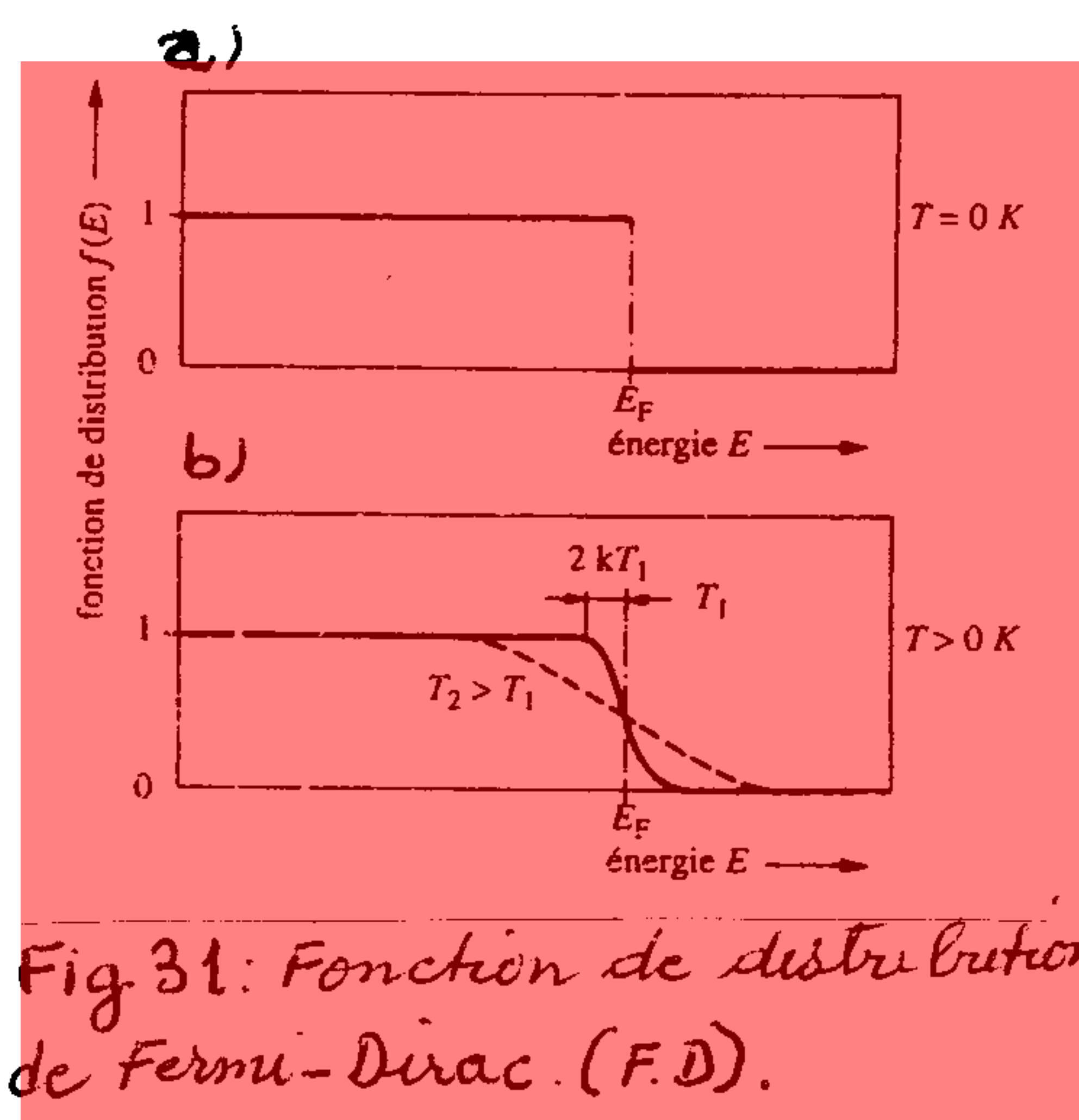


Fig 31: Fonction de distribution de Fermi-Dirac (F.D.).



ces états sont remplis d'électrons. Par contre, pour les états  $E_j > E_F$ , on a  $f_{FD}(E_j > E_F) = 0$ , impliquant que ces états ne sont pas occupés par les électrons. On dit qu'ils sont vides d'électrons.

3) En b de la figure 31, sont représentées deux courbes de  $f_{FD}$  pour deux températures  $T_1$  et  $T_2 > T_1$  qui montrent que certains états  $E_i < E_F$  (tels que  $f_{FD}(E_i) < 1$ ) peuvent être vides d'électrons pendant que des états  $E_j > E_F$  (tels que  $f_{FD}(E_j) > 0$ ) peuvent être pleins d'électrons.

4) Pour  $E = E_F$ ,  $f_{FD}(E_F, T) = 1/2 = 50\%$  quelque soit  $T$ , on aura un état sur deux plein (ou vide) d'électron.

N.B. (note à bien)

Pour retenir cette manière d'occupation des niveaux, on peut faire l'analogie avec un récipient contenant de l'eau: Quand la température du liquide est basse, la surface de l'eau est plane et horizontale et se situe à un certain niveau  $E_s$  dans le récipient (semblable à  $E_F$ ). Toutes les molécules de l'eau se trouvent au dessous du niveau  $E_s$ . Par contre, lorsque la température de l'eau est augmentée par un chauffage jusqu'à l'ébullition, de la vapeur d'eau se crée au dessus de la surface de séparation ( $E_s$ ), tandis que des bulles (absence de liquide) apparaissent au dessous de la surface.

### Exercice d'application

Calculons la probabilité d'occupation par un électron à 300 K des niveaux situés au dessus du niveau de Fermi  $E_F$  dans les cas suivants:

1)  $E_1 = E_F + 0,026 \text{ eV}$  à  $T = 300 \text{ K}$

2)  $E_2 = E_F + 0,078 \text{ eV}$  à  $T = 300 \text{ K}$

3) Faisons les mêmes calculs 1 et 2 à  $T = 600 \text{ K}$

(Les résultats sont donnés sur la page suivante)



Solution de l'application de la page 35.

Remarquons d'abord que :  $\begin{cases} h k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J. deg}^{-1} = 8,625 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K} \\ h k_B T_{300K} = h k_B T_{300K} = 0,026 \text{ eV} \end{cases}$

En effet :  $h k_B T_{300K} = 8,625 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K} \times 300 \text{ K} \Rightarrow h k_B T_{300K} = 0,026 \text{ eV}$

Nous avons :  $E_1 = E_F + 0,026 \text{ eV} = E_F + h k_B T_{300K} \quad \bar{a} \quad 300 \text{ K} \quad h k_B T_{600K} = 2 h k_B T_{300K}$

$$E_2 = E_F + 0,078 \text{ eV} = E_F + 3 h k_B T_{300K} \quad \bar{a} \quad 300 \text{ K}$$

$$E_1 = E_F + 0,026 \text{ eV} = E_F + \frac{1}{2} h k_B T_{600K} \quad \bar{a} \quad 600 \text{ K}$$

$$E_2 = E_F + 0,078 \text{ eV} = E_F + \frac{3}{2} h k_B T_{600K} \quad \bar{a} \quad 600 \text{ K}.$$

Calculons les probabilités d'occupation par des  $e^-$  de ces niveaux ( $E_1$  et  $E_2$ ) en utilisant la fonction de probabilité de Fermi-Dirac :

$$f_{FD}(E) = [1 + \exp((E - E_F)/k_B T)]^{-1}$$

On aura  
(Sachant que  
 $e = 2,71$ )

$$1) f(E_1) \Big|_{E_1 = E_F + 0,026 \text{ eV}}^{T=300K} = \frac{1}{e^{\frac{h k_B T_{300K}}{k_B T_{300K}} + 1}} = \frac{1}{e + 1} \Rightarrow f(E_1)_{0,026 \text{ eV}}^{T=300K} = 0,27 = 27\%$$

$$2) f(E_2) \Big|_{E_2 = E_F + 0,078 \text{ eV}}^{T=300K} = \frac{1}{e^{\frac{3 h k_B T_{300K}}{k_B T_{300K}} + 1}} = \frac{1}{e^3 + 1} \Rightarrow f(E_2)_{0,078 \text{ eV}}^{T=300K} = 0,05 = 5\%$$

(A  $T = 600 \text{ K}$ ,  $0,026 \text{ eV} = \frac{1}{2} k_B T_{600}$  et  $0,078 \text{ eV} = \frac{3}{2} k_B T_{600}$ )

$$3) f(E_1) \Big|_{E_1 = E_F + 0,026 \text{ eV}}^{T=600K} = \frac{1}{e^{\frac{h k_B T_{300K}}{2 k_B T_{300K}} + 1}} = \frac{1}{e^{1/2} + 1} \Rightarrow f(E_1)_{0,026}^{T=600K} = 0,38 = 38\%$$

$$4) f(E_2) \Big|_{E_2 = E_F + 0,078 \text{ eV}}^{T=600K} = \frac{1}{e^{\frac{3 h k_B T_{300K}}{2 k_B T_{300K}} + 1}} = \frac{1}{e^{3/2} + 1} \Rightarrow f(E_2)_{0,078}^{T=600K} = 0,18 = 18\%$$

Les probabilités d'occupation des niveaux croît substantiellement quand la température croît,  $f_{FD}(E_1, T=300K) = 0,27$  et  $f_{FD}(E_1, T=600K) = 0,38$   
 $f_{FD}(E_2, T=600K) = 0,18$  et  $f_{FD}(E_2, T=300K) = 0,05$   
 Par ailleurs, on constate qu'à  $300 \text{ K}$ , un niveau d'énergie situé à  $0,078 \text{ eV}$

seulement, au dessus de  $E_F$  a une probabilité de  $1/20 = 0,050 = 5\%$  pour être occupé par un  $e^-$ . Cette probabilité devient égale à  $50\%$  ( $1/2$ ) pour des niveaux égaux à l'énergie de Fermi.

Remarque 3)  $f(E_1) \Big|_{E_1 = E_F + 0,026 \text{ eV}}^{T=600K} = \frac{1}{e^{\frac{1}{2} \frac{h k_B T_{600K}}{k_B T_{600K}} + 1}} = \frac{1}{e^{1/2} + 1} \Rightarrow f(E_1)_{0,026}^{600K} = 0,38$

$$4) f(E_2) \Big|_{E_2 = E_F + 0,078 \text{ eV}}^{T=600K} = \frac{1}{e^{\frac{3}{2} \frac{h k_B T_{600K}}{k_B T_{600K}} + 1}} = \frac{1}{e^{3/2} + 1} \Rightarrow f(E_2)_{0,078}^{600K} = 0,18$$



## Application de la statistique de Fermi-Dirac à $T = 0\text{K}$ .

À la température absolue nulle ( $T = 0\text{K}$ ), les électrons vont commencer par occuper les niveaux les plus bas des bandes d'énergie les plus basses selon la disponibilité des places jusqu'à l'épuisement. À la fin, il va y avoir un certain nombre de bandes remplies d'électrons et la dernière bande sera logiquement soit partiellement remplie, soit totalement remplie (soit vide, même situation car après une bande pleine, il y a une bande vide et inversement). Ceci va permettre de distinguer les solides entre eux du point de vue conduction électrique: conducteur, semi-conducteur et isolants.

### 1) Dernière bande partiellement remplie à $T = 0\text{K}$ .

C'est le cas du conducteur: En effet, même à  $T = 0\text{K}$ , si on applique à un tel matériau un champ électrique aussi faible soit-il, les  $e^-$  de cette bande vont pouvoir se déplacer aisément car ils peuvent changer d'énergie et occuper des états d'énergie supérieures, libres, infiniment serrés et nombreuses.

De telles propriétés ne peuvent exister que si les dernières bandes d'énergie s'entrecoupent, ce qui implique que les conducteurs n'ont pas de bande d'énergie interdite entre BC et BV.

Le niveau de FERMİ  $E_F$ , conformément à la statistique de Fermi-Dirac, doit être à  $0\text{K}$  équivalent au plus haut niveau d'énergie occupé afin de respecter la règle que les niveaux au dessus de  $E_F$  sont vides et pleins au dessous de  $E_F$ .

### 2) Dernière bande totalement remplie à ( $T = 0\text{K}$ )

C'est le cas de l'isolant et du semi-conducteur (seulement à  $0\text{K}$ ) qui présentent à cette température, une bande de conduction (B.C) totalement vide et une bande de valence (BV) totalement pleine. En effet, si on applique un champ électrique, les électrons ne vont pas pouvoir se déplacer parce que toutes les places d'énergies sont occupées. La seule possibilité qui reste aux électrons pour se déplacer est d'acquies suffisamment d'énergie