



Université Sidi Mohammed Ben Abdellah
Faculté des Sciences Dhar El Mahraz- Fès
Centre d'Etudes Doctorales
"Sciences et Technologies"



Formation Doctorale : Sciences des Matériaux et Procédés Industriels

Spécialité : Sciences des matériaux pour l'énergie et l'environnement

Laboratoire : Physique de solide

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

BEN CHAIB Abderrahim

CONTRIBUTIONS A L'ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES OPTIQUES DU DIOXYDE DE VANADIUM VO₂

Soutenue le 07 / 10 / 2017 devant le jury composé de :

Pr. Baitoul Mimouna	FSDM-FES	Président
Pr. Zorkani Izeddine	FSDM-FES	Directeur de thèse
Pr. Mdaa Abdesselam	ENS-FES	Co-Directeur de thèse
Pr. El Amrani Bouchta	ENS-FES	Rapporteur
Pr. Elmustapha Feddi	ENSET-RABAT	Rapporteur
Pr. Darhmaoui Hassan	Université Al Akhawayn- Ifran	Rapporteur
Pr. Jorio Anouar	FSDM-FES	Examineur

Université Sidi Mohammed Ben Abdellah
Faculté des Sciences Dhar El Mahraz- Fès
Centre d'Etudes Doctorales
"Sciences et Technologies"

Formation Doctorale : *Sciences des Matériaux et Procédés Industriels*

Spécialité : *Sciences des matériaux pour l'énergie et l'environnement*

Laboratoire : *Physique de solide*

THESE DE DOCTORAT

Présentée et soutenue le 07/10/2017 par

B E N C H A I B A b d e r r a h i m

**CONTRIBUTIONS A L'ETUDE THEORIQUE
DES PROPRIETES OPTIQUES DU DIOXYDE
DE VANADIUM VO₂**

D e v a n t l e j u r y :

<i>Pr. Baitoul Mimouna</i>	<i>FSDM-FES</i>	<i>Président</i>
<i>Pr. Zorkani Izeddine</i>	<i>FSDM-FES</i>	<i>Directeur de thèse</i>
<i>Pr. Mdaa Abdesselam</i>	<i>ENS-FES</i>	<i>Co-Directeur de thèse</i>
<i>Pr. El Amrani Bouchta</i>	<i>ENS-FES</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Pr. Elmustapha Feddi</i>	<i>ENSET-RABAT</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Pr. Darhmaoui Hassan</i>	<i>Université Al Akhawayn- Ifran</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Pr. Jorio Anouar</i>	<i>FSDM-FES</i>	<i>Examineur</i>

Dédicaces

A la mémoire de mon père, que dieu ait son âme, il nous a quitté malheureusement le 27 décembre 2009.

A ma mère que dieu offre une bonne santé et prospérité.

A tous mes frères et sœurs, Samira, Abdelwahab, Mohamed et ses enfants en France, et les autres.

A toute ma famille,

A tous mes professeurs,

A tous le personnel de l'établissement public où j'enseigne actuellement,

A tous mes amis et collègues.

A tous les doctorants chercheurs qui me connaissent,

A Mohammed Zouini, Mohamed Mdrari, Neurdine Nahnahi.

A tous ceux qui ont joué un rôle crucial dans la réalisation de ce travail.

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de physique des solides, physique des matériaux et nanostructures de la faculté des sciences Dhar El Mahraz de Fès et le laboratoire des couches minces de l'école normale supérieure (L'E.N.S) de Fès, sous la direction des professeurs **Izzedine Zorkani** et **Abdesselam Mdaa**.*

*J'exprime toute ma reconnaissance au professeur **Baitoul Mimouna** de la faculté des sciences Dhar El Mahraz de Fès pour l'honneur qu'elle me fait en présidant ce jury, ainsi que pour son enseignement au master qui a contribué à ma formation.*

*Il est agréable de remercier Monsieur le professeur **Anouar Jorio** pour les discussions et conseils au sein du groupe lors des projets d'articles exposés, et pour l'honneur qu'il me fait de juger ce travail et d'être examinateur, ainsi son enseignement des cours de master qui a contribué à ma formation.*

*Je voudrais exprimer mon respect à monsieur **Elmustapha Feddi** professeur à l'ENSET de Rabat pour l'honneur qu'il me fait de juger ce travail et il a accepté d'être rapporteur.*

*Mes vifs remerciements sont également à **Darhmaoui Hassan** professeur à Université Al Akhawayn - Ifran pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail et d'être rapporteur.*

*Je remercie le professeur **Amrani Bouchta** de l'école normale supérieure de Fès pour l'honneur qu'il me fait, il a accepté d'être rapporteur.*

*Quand à l'égard du professeur **Izzeddine Zorkani** professeur à la faculté des sciences Dhar El Mahraz de Fès, ma dette est la plus grande, il m'a accueilli dans le groupe de recherche et sans cesse il m'a apporté des directives précieuses tant sur les discussions objectives, concepts et documentations, sans oublier son enseignement au master PMANA qui a contribué à ma formation. Mes remerciements s'adressent également à mes amis du groupe de physique des solides de la faculté des sciences Dhar El Mahraz de Fès.*

*Je remercie infiniment mon co- encadrant **Abdesselam Mdaa** professeur de l'école normale supérieure de Fès pour les directives précieuses qu'il m'a toujours fourni au cours de*

la réalisation de ce travail, ainsi que sa bonne volonté de mener des recherches sur les matériaux intelligents, et son enseignement au master qui a contribué à ma formation. J'exprime toute ma sympathie au personnel administratif de la faculté des sciences Dhar El Mahraz de Fès. Mes remerciements sont infiniment grands pour mes professeurs de PMANA 2009/2011 qui ont contribué à ma formation, sans oublier tous mes professeurs de la faculté des sciences d'Oujda où j'ai eu ma licence-es sciences, ainsi que tous mes enseignants depuis le cycle primaire, collège et lycée.

Dédicaces.....	2
Remerciements.....	3
Introduction générale.....	10
Chapitre I : Généralités et caractérisation structurelle et optique du dioxyde de Vanadium .	12
A. GENERALITES	15
1. Le Vanadium.....	15
2. Les oxydes de Vanadium.....	16
3. Températures de transition des différents oxydes de Vanadium.....	16
4. Les différentes formes cristallographiques du dioxyde de Vanadium.....	17
5. Représentation de la structure cristalline de VO ₂ dans les phases monocliniques (basse température) et tétragonale (haute température).....	17
6. Rappels théoriques.....	21
6.1. Modèle de Lorentz :	22
6.2. Comportement de l'oscillateur de Lorentz.....	25
6.3. Emission et absorption de l'oscillateur de Lorentz	25
6.4. Applications et limitations du modèle de Lorentz	26
6.5. Modèle de Drude :.....	27
6.6. Le modèle homogène :	29
7. Synthèse bibliographique	30
8. Dopage des couches minces de VO ₂	31
8.1. Dopage de type n.....	31
8.2. Dopage de type p.....	31
8.3. Intérêt	31
9. Transmittivité optique.....	33
10. Méthodes expérimentales de préparation d'une couche mince de VO ₂	37
10.1. Méthode de préparation de VO ₂ : Pulvérisation Cathodique.....	38
10.1.1Description générale :.....	38
10.1.2Principe physique :	38
10.1.3Distance entre les électrodes :	41
10.2. Pulvérisation cathodique à haute fréquence(R F).	42
10.3. L'effet magnétron.....	42

B.	Caractérisations optiques des couches minces de VO ₂	43
1.	Transmission.....	43
2.	Réflexion	43
3.	L'ellipsométrie spectroscopique.....	44
3.1.	Principe.....	45
3.2.	Appareillage	47
3.3.	Modélisation des mesures	49
4.	Etudes bibliographiques de quelques constantes optiques	50
	Références du chapitre I.....	54
	Liste de figures du chapitre I.....	57
	Liste de tableaux.....	60
	Chapitre II : Généralités sur les propriétés optiques des semi-conducteurs.....	62
A.	Classement des matériaux en fonction de leurs propriétés optiques.....	65
1.	Les isolants ou semi-conducteurs cristallins	65
2.	Les verres.....	65
3.	Les métaux.....	65
4.	Les matériaux moléculaires	66
5.	Les verres ou les semi-conducteurs dopés.....	66
B.	Différents types de matériaux	66
1.	Introduction	66
2.	Semi-conducteur à gap direct ou à gap indirect	67
3.	Paramètres externes agissant sur le gap d'un semi-conducteur.....	68
3.1	Effet de la température	68
3.2	Effet de la pression	69
3.3	Effet d'un champ magnétique B.....	69
3.4	Effet d'un champ électrique E.....	69
4.	Structures électroniques dans les Nanocristaux semi-conducteurs	70
C.	La masse effective et sa signification physique.....	72
1.	Introduction	72
2.	La méthode " k · p "	72
3.	La masse effective	73
D.	Excitons et états excitoniques dans les semi-conducteurs	75
1.	Définition :.....	75

2.	Types d'excitons :	76
2.1	Exciton de Frenkel :	76
2.2	Exciton de Mott-wannier :	76
3.	Représentation typique d'excitons :	77
E.	Coefficient d'absorption : α	79
1.	Théorie électromagnétique :	79
2.	Théorie quantique :	80
3.	Les excitons et la théorie de l'absorption	81
F.	Méthode variationnelle	84
1.	Introduction	84
2.	Niveau fondamental.....	84
3.	Autres niveaux.....	85
4.	Méthode de calcul.....	86
	Références du chapitre II.....	88
	Liste de figures du chapitre II.....	90
	Chapitre III : Formalisme Général	92
A.	Rappel sur les constantes optiques d'un semi-conducteur.....	93
1.	L'indice de réfraction n	93
2.	Le coefficient d'absorption α	95
3.	La constante diélectrique complexe ϵ	96
4.	La réflectivité R ou coefficient de réflexion.....	97
5.	La transmittivité T ou coefficient de transmission	97
6.	Coefficient d'absorption α et probabilité de transition directe w_{if}	98
7.	Absorption par excitons.....	99
B.	Différents modèles pour la détermination du coefficient d'absorption	100
1.	introduction.....	100
2.	Différents modèles proposés	100
2.1.	Modèle de Rakhshani	100
2.2.	Modèle de l'approximation de l'oscillateur harmonique (HOA).....	100
2.3.	Modèle de la fonction diélectrique (MDF)	101
	Références du chapitre III	102
	Liste de figures du chapitre III	102
	Chapitre IV : Résultats et Discussions	104

A. Contributions 1,2,3.....	107
1. Propriétés optiques du dioxyde de Vanadium.....	107
1.1. Introduction	108
1.2. Méthodes	108
1.3. Résultats.....	111
1.4. Discussions	113
1.5. Conclusion.....	117
2. Propriétés optiques du dioxyde de Vanadium massif.....	118
2.1. Introduction	119
2.2. Méthode.....	119
2.3. Résultats.....	126
2.4. Discussions	132
2.5. Conclusion.....	134
3. Propriétés optiques d'une couche mince du dioxyde de Vanadium à l'état métal.	135
3.1 Introduction	136
3.2 Méthodes	136
3.3 Résultats.....	137
3.4 Discussion.....	141
3.5 Conclusion.....	143
B. Contribution 4	144
1. Influence d'un champ magnétique sur le seuil d'absorption de VO ₂	144
1.1. Introduction	145
1.2. Méthodes	145
1.2.1. Rappel.....	145
1.2.2. Jauge de Coulomb	146
1.2.3. Valeurs, vecteurs ou fonction propres de l'Hamiltonien H.....	146
1.3. Résultats.....	152
1.4. Discussion.....	154
1.5. Conclusion.....	156
Références du chapitre IV	157
Liste de figures du chapitre IV	160
Liste de tableaux du chapitre IV	161
Conclusion générale	162

General Conclusion	164
ANNEXES	167
Annexe du chapitre I	168
1. Caractérisation structurale des couches minces de VO ₂	168
1.1 Diffraction aux rayons X.....	168
1.2 Microscopie à force atomique (AFM).....	171
Annexe du chapitre II.....	172
1. L'ablation laser	172
2. Choix du substrat et de la cible.....	173
3. Mode opératoire du dépôt des couches minces de VO ₂ par ablation laser.....	174
Productions scientifiques.....	176
1. Propriétés optiques du dioxyde de Vanadium.....	177
2. Propriétés optiques du dioxyde de Vanadium massif.....	177
3. Propriétés optiques d'une couche mince du dioxyde de Vanadium à l'état métal.	177
4. Influence d'un champ magnétique sur le seuil d'absorption de VO ₂	177
5. Étude de l'absorbance d'une couche mince du dioxyde de vanadium	177
6. Second Moroccan Days on Nanoscience & Nanotechnology, MDNN2, 16-17 juin 2011, FST-FSDM, Fès Morocco.....	177
7. Les XIIème journées Maghrébines des sciences des matériaux, JMSM 2015 Fès, 19-21 Novembre 2015.....	177

Introduction générale

La physique des semi-conducteurs a connu une grande révolution scientifique et spécialement avec l'apparition des nanostructures où les propriétés physiques sont dues aux confinements quantiques des porteurs de charges électriques et aux interactions entre les différentes bandes d'énergie. Parmi ces nanostructures nous citons les couches minces du dioxyde de vanadium. Ce matériau est devenu pertinent pour les chercheurs dans les domaines de l'énergie propre comme la photovoltaïque, les peintures intelligentes à base de nano-cristaux de VO_2 , les commutateurs infrarouges, les vitres intelligentes aux films minces du dioxyde de vanadium, les détecteurs ultra-violets. Plusieurs études bibliographiques ont été faites sur le dioxyde de vanadium massif (3D) et couches mince (2D), parmi elles nous citons les travaux de Verleur et al, Mossaneck [1,4] ref chap IV, Givernaud Julien [23] ref chap I,...

Dans ce mémoire de thèse nous nous intéressons aux propriétés optiques du dioxyde de vanadium. Ce matériau est dans l'état semi-conducteur pour une température inférieure à 68°C , où chaque atome de vanadium est entouré de six atomes d'oxygène dans une structure monoclinique. A la température 68°C , le dioxyde de vanadium transite d'une façon réversible de l'état semi-conducteur vers l'état métal ($\theta > 68^\circ\text{C}$), dans son état métal, il se trouve dans une structure tétragonale rutile. Ainsi le VO_2 est qualifié de matériau « intelligent » car au cours de cette transition de phase ses propriétés optiques changent brusquement dans l'ultra-violet et l'infrarouge.

Le présent travail concerne l'étude théorique et simulation des constantes optiques telles que l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k , la réflectivité R , la transmittivité T et le coefficient d'absorption α d'une couche mince de VO_2 en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ (eV) des photons incidents dans l'I.R, le visible et l'ultra-violet pour les deux états métal et semi-conducteur de ce matériau, d'une part. D'autre part nous avons représenté la variation de ces fonctions optiques pour le VO_2 massif en fonction de l'énergie E d'un exciton. De même nous avons étudié théoriquement l'élargissement du gap de VO_2 massif sous l'effet d'un champ magnétique \vec{B} en résolvant l'équation de Schrödinger pour un électron de la bande de conduction. La création de ces niveaux de Landau nous a permis de diminuer le seuil d'absorption de ce matériau.

Chapitre I : Généralités et caractérisation structurelle et optique du dioxyde de Vanadium

Chapitre I : Généralités et caractérisation structurale et optique du dioxyde de Vanadium

Table des matières.

A. GENERALITES	15
1. Le Vanadium.....	15
2. Les oxydes de Vanadium.....	16
3. Températures de transition des différents oxydes de Vanadium.....	16
5. Représentation de la structure cristalline de VO ₂ dans les phases monocliniques (basse température) et tétragonale (haute température).....	17
6. Rappels théoriques.....	21
6.1. Modèle de Lorentz :	22
6.2. Comportement de l'oscillateur de Lorentz.....	25
6.3. Emission et absorption de l'oscillateur de Lorentz	25
6.4. Applications et limitations du modèle de Lorentz	26
6.5. Modèle de Drude :.....	27
6.6. Le modèle homogène :	29
7. Synthèse bibliographique	30
8. Dopage des couches minces de VO ₂	31
8.1. Dopage de type n.....	31
8.2. Dopage de type p.....	31
8.3. Intérêt	31
9. Transmittivité optique.....	33
10. Méthodes expérimentales de préparation d'une couche mince de VO ₂	37
10.1. Méthode de préparation de VO ₂ : Pulvérisation Cathodique.....	38
10.1.1 Description générale :	38
10.1.2 Principe physique :	38
10.1.3 Distance entre les électrodes :	41
10.2. Pulvérisation cathodique à haute fréquence(R F).	42
10.3. L'effet magnétron.....	42
B. Caractérisations optiques des couches minces de VO ₂	43

1.	Transmission.....	43
2.	Réflexion	43
3.	L'ellipsométrie spectroscopique.....	44
3.1.	Principe.....	45
3.2.	Appareillage	47
3.3.	Modélisation des mesures	49
4.	Etudes bibliographiques de quelques constantes optiques	50
	Références du chapitre I.....	54
	Liste de figures du chapitre I.....	57
	Liste de tableaux.....	60

Introduction

Nous allons discuter à partir de la littérature les différents oxydes de Vanadium et spécialement le dioxyde de Vanadium VO_2 du fait de sa transition de phase entre les états semi-conducteur et métal à une température de 68°C , ce phénomène le qualifie de matériau intelligent, sa structure cristalline change brusquement dans quelques nanosecondes du monoclinique au tétragonale rutile. Dans la phase semi-conductrice, il a un gap d'environ 0.7 eV . Nous parlons des deux modèles : celui de Drude pour représenter la contribution des électrons libres dans la fonction diélectrique ϵ de ce matériau et les autres constantes optiques lors d'une excitation par des photons incidents. Nous développons ensuite le modèle de Lorentz pour l'état semi-conducteur de VO_2 et son comportement pour pouvoir extraire la variation des différentes fonctions optiques n , k , R , T , α , de ce matériau. Ce modèle est semblable au modèle homogène pour la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$.

Nous présentons brièvement dans le chapitre I quelques travaux de la littérature : avancées de la recherche chinoise sur les films thermochromiques de VO_2 [5, 6], les travaux de Givernaud Julien [23], les contributions de W.T. Liu et al [24] et Fu D. et al [25].

Nous avons présenté le principe de préparation des couches minces de VO_2 par plasma froid (PVD) à cause de son grand intérêt industriel, et la caractérisation structurale par diffraction aux rayons X, où nous avons fait un calcul à partir d'un spectre de diffraction, nous avons extrait les paramètres de mailles a , b et c de la structure rutile de VO_2 , ce sont des valeurs qui coïncident avec ceux de la littérature.

Dans la caractérisation optique des couches minces de VO_2 , nous avons exposé l'ellipsométrie spectroscopique au point de vue théorique et pratique et modélisation des mesures, car ce procédé industriel est très important dans la pratique.

Ensuite nous avons discuté le dopage des couches minces de VO_2 [11, 12, 13, 14] par des éléments W, Mo, nous avons constaté que la température de transition de VO_2 diminue vers 29°C , ce qui met ce matériau au cœur de nombreuses applications comme les vitres intelligentes, la photovoltaïque, les peintures intelligentes à base de nanomatériaux du dioxyde de Vanadium VO_2 .

A. GENERALITES

1. Le Vanadium.

C'est un métal rare, dur et ductile que l'on trouve dans certains minerais, comme : la vanadinite.



Mibladen, Midelt, Morocco

Nous donnons quelques caractéristiques du Vanadium :

Synonymes, noms commerciaux:	Vanadium
Formule brute:	V
Numéro atomique	23
Description générale:	Métal ductile de couleur gris acier
Nom de la substance:	Vanadium
Masse atomique relative:	50,94 g
Masse volumique:	6,11 g/cm ³ à 18,7°C
Point d'ébullition:	3 380°C
Point de fusion:	1 930°C
Solubilité:	Insoluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique de même que dans les lessives alcalines à température normale; soluble dans l'acide fluorhydrique et dans l'acide nitrique.

Il est principalement utilisé dans les alliages. C'est un métal de transition, il se trouve dans le groupe 5, période 4, et bloc d dans le tableau de Mendeleïev, il est solide à l'état ordinaire.

- Configuration électronique : $1S^2 2S^2 2p^6 3S^2 3p^6 3d^3 4S^2$, peut se réduire à la forme : $[Ar] 3d^3 4S^2$.

➤ Sa couche de valence : $3d^3 4s^2$.

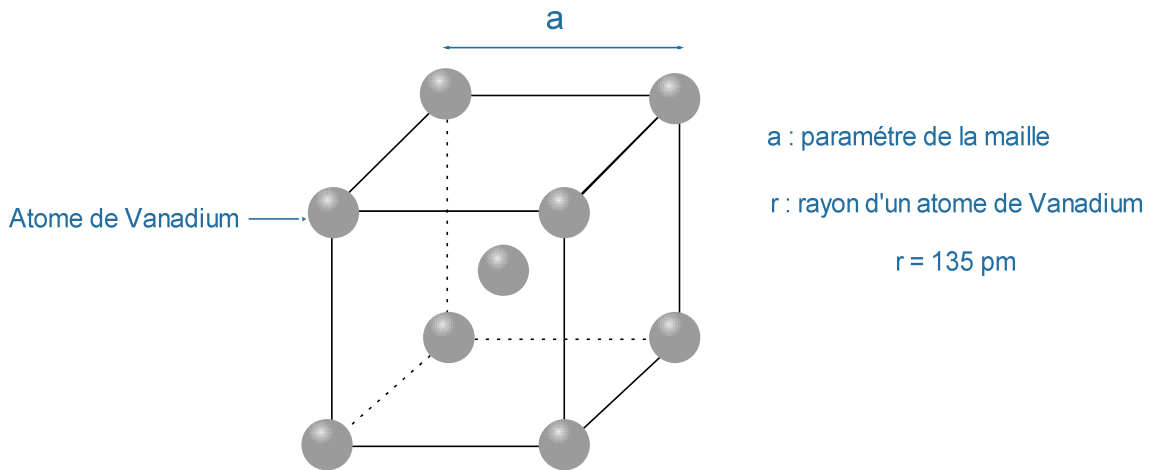


Figure I.1 : Structure cristalline : cubique centré (c.c)

Calculons le paramètre de maille a . Soit d la grande diagonale du cube :

$$d = 4r = a\sqrt{3}; \quad a = \frac{4}{\sqrt{3}} r = \frac{4\sqrt{3}}{3} r; \quad a = 311,7691 \text{ pm}$$

2. Les oxydes de Vanadium.

Il y a quinze types d'oxydes de Vanadium : VO , V_2O_5 , V_2O_3 , V_6O_{13} , VO_2 , ..., Certains étant des phases de Magnelli [1] $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$, avec $3 \leq n \leq 9$. La majorité de ces oxydes subissent des transitions du premier ordre entre les états isolants et métalliques (MIT) à différentes températures. Seule la phase de Magnelli V_7O_{13} est métallique et ne présente pas de transition métal-isolant, alors que le dioxyde de Vanadium VO_2 a une température de transition de 68°C qui est proche de la température ambiante. Ce qui rend cet oxyde très pertinent pour diverses applications technologiques.

3. Températures de transition des différents oxydes de Vanadium.

La température de transition θ d'un oxyde de Vanadium est la température pour laquelle ce composé change de structure entre l'état semi-conducteur et l'état métal, d'où ses propriétés électroniques, chimiques, mécaniques et optiques changent au cours d'une durée de quelques nanosecondes. Nous présentons le tableau I.1 [1] suivant :

Oxydes de vanadium	VO	V_2O_3	V_2O_5	VO_2	V_3O_5	V_4O_7	V_5O_9	V_6O_{11}	V_8O_{15}	V_6O_{13}
Température de transition ($^\circ\text{C}$)	-148	-113	257	68	157	-23	-138	-103	-203	-123

Tableau I.1 : Températures de transition de phase des différents oxydes de Vanadium [1]

4. Les différentes formes cristallographiques du dioxyde de Vanadium.

Il existe six variétés allotropiques du dioxyde de vanadium, une seule d'entre elle appelée VO₂ (M/R) est stable. Elle subit une transition réversible entre une structure monoclinique VO₂ (M) et une structure tétragonale de type rutile VO₂ (R) à une température $\theta = 68^\circ\text{C}$.

La phase rutile est composée de six atomes par maille (2 atomes de vanadium et 4 atomes d'oxygène), décrite par les paramètres de maille $a_R = b_R = 4.53 \text{ \AA}$ et $c_R = 2.87 \text{ \AA}$, avec des liaisons d_{V-O} des octaèdres VO₆ de valeur 1.94 Å. [2]

Quand le changement de phase s'effectue, la structure cristalline est distordue et le nombre d'atomes par maille double (4 atomes de vanadium et 8 atomes d'oxygène), les paramètres de maille [2] deviennent : $a_M = 2c_R = 5.74 \text{ \AA}$, $b_M = 4.52 \text{ \AA}$ et $c_M = 5.37 \text{ \AA}$; et la longueur des liaisons d_{V-O} varie entre 1.26 Å et 2.05 Å.

5. Représentation de la structure cristalline de VO₂ dans les phases monocliniques (basse température) et tétragonale (haute température).

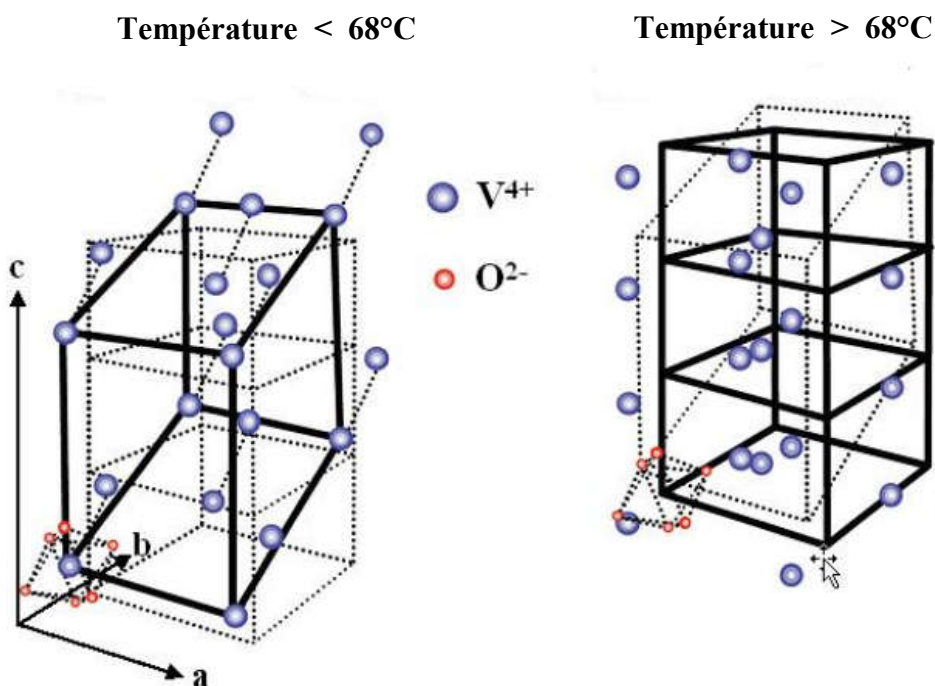


Figure I.2 : Représentation de la structure cristalline du VO₂ dans les phases monoclinique (basse température) et tétragonale (haute température) [2]

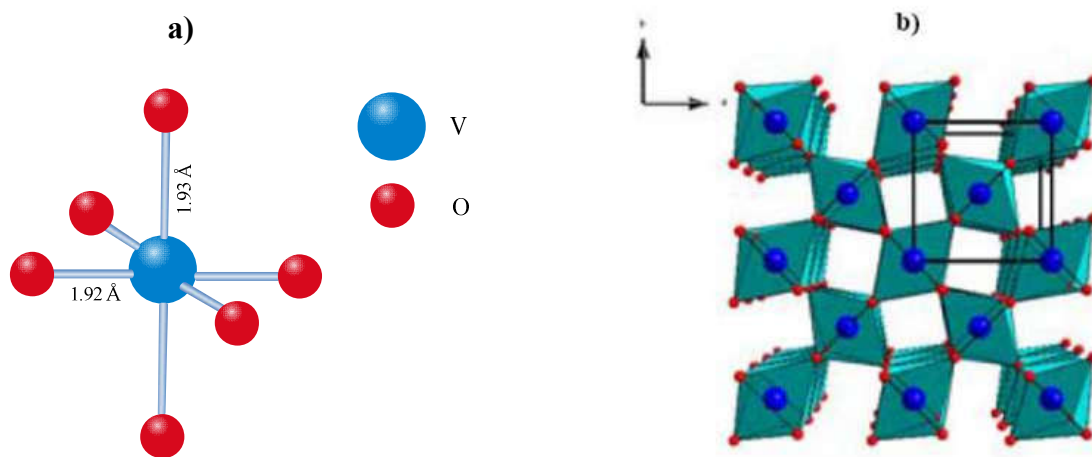


Figure I.3 : a) Coordination octaédrique du Vanadium dans VO_2 , b) Représentation de la structure VO_2 à partir d'octaèdres de coordination VO_6 [3]

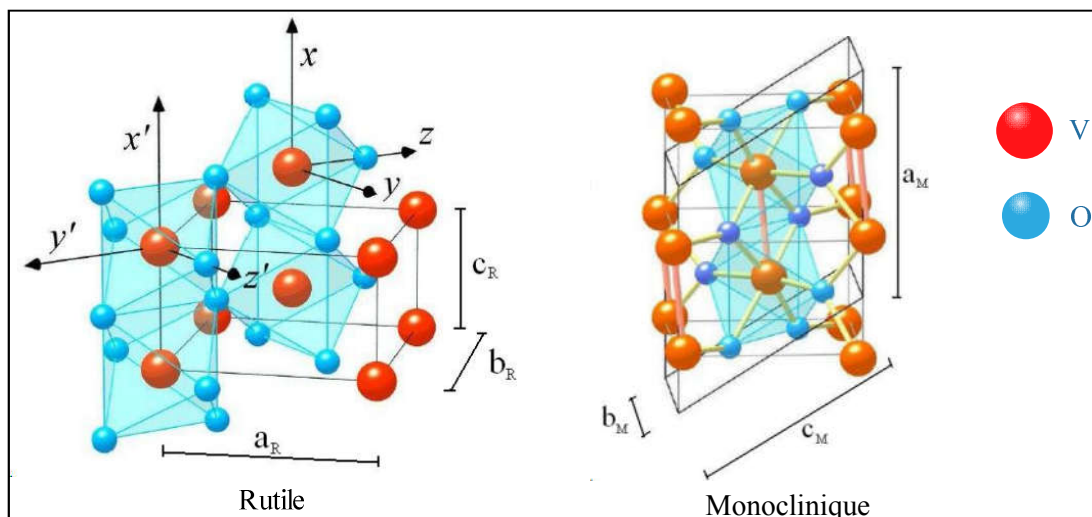
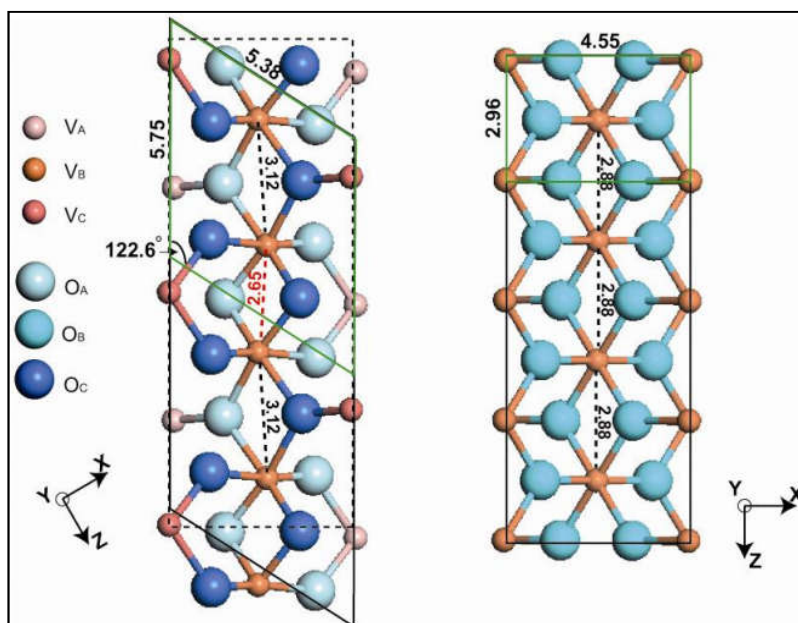


Figure I.4 : Représentation structurale rutile et monoclinique du dioxyde de vanadium [4]



Représentation schématique des treillis des deux phases structurales de VO_2 le long des directions où leurs symétries sont les plus évidentes. Gauche : (M1) VO_2 monoclinique. Droite : Tétragonal ou rutile (r) VO_2 . De plus petites sphères dénotent les ions de vanadium, qui sont entourés par six ions de l'oxygène (de plus grandes sphères). VB et OB sont des atomes dans le plan du papier, tandis que point de VA, de bureautique dedans au plan du papier et VC, OC hors du plan du papier respectivement. Des cellules d'unité sont marquées en vert. Courtoisie :

Dr. Bin Wang, université de Vanderbilt [38].

Dans la structure rutile, l'ion V^{4+} se trouve dans une configuration électronique où il n'a qu'un seul électron sur le niveau d'énergie 3d, et où chaque atome de vanadium «donne» un électron dans la bande de conduction.

Dans la structure monoclinique, un dédoublement de la bande $3d_{//}$ a lieu, et donne une bande interdite $E_g = 0.7 \text{ eV}$ se manifeste entre la bande $3d_{//}$ et la bande vide immédiatement supérieure à la bande $2d_{\pi}$.

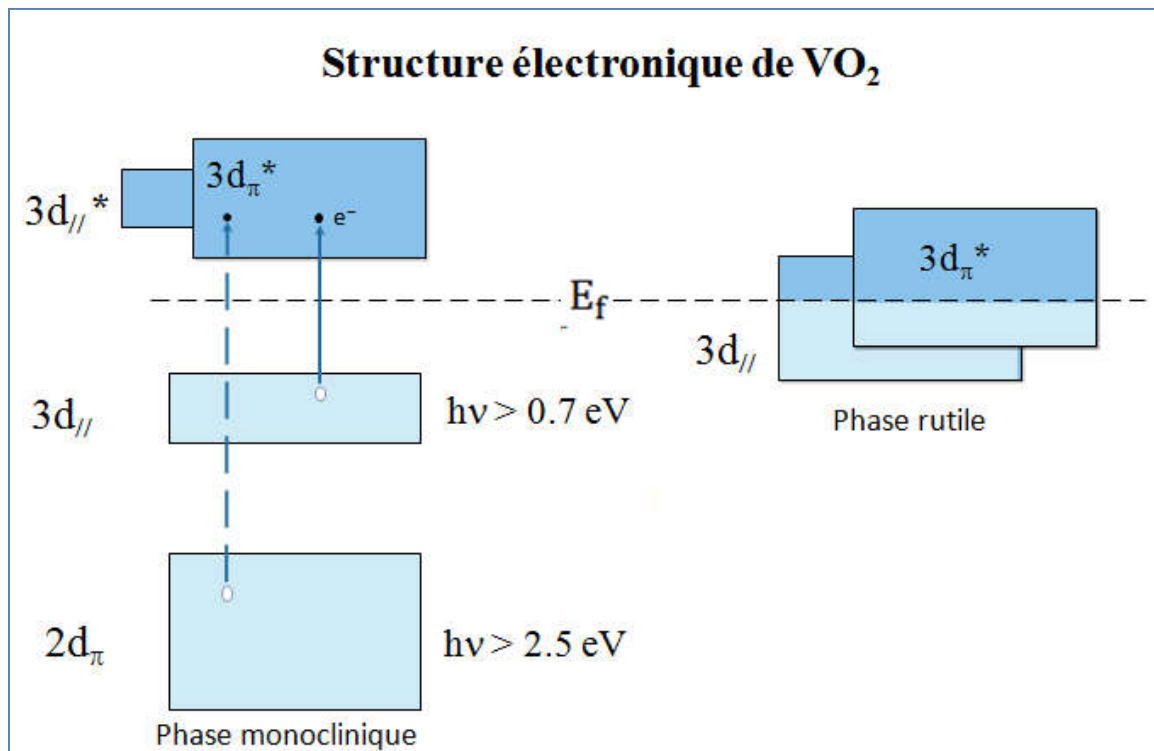


Figure I.5 : Représentation de la structure électronique du dioxyde de vanadium dans la phase monoclinique à gauche et tétragonale à droite [2]

Les deux bandes $3d_{//}$ et $3d_{\pi}^*$ se chevauchent dans l'état d'une structure métallique de VO_2 , alors que dans l'état semi-conducteur du même matériau on a un gap d'énergie de l'ordre de 0.7 eV.

A l'état semi-conducteur VO_2 a une structure cristalline monoclinique : $\begin{cases} a \neq b \neq c \\ \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta \end{cases}$

A l'état métallique VO_2 a une structure rutile (tétragonale) décrite par : $\begin{cases} a = b \neq c \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \end{cases}$

On note le changement de structure cristalline lors de cette transition d'état.

La phase haute température métallique présente une structure de type rutil (R) : réseau tétragonal : chaque atome de Vanadium est entouré d'un octaèdre d'atomes d'oxygène O. Lorsque la température est abaissée au dessous de 340 K la structure rutil se déforme en un réseau monoclinique. Cette distorsion structurale est la conséquence de deux mécanismes simultanés : les chaînes de V se dimerisent le long de l'axe C_R ; les atomes de V se déplacent latéralement pour former des chaînes en « zig-zag ». Il en résulte un doublement de la maille. Ceci explique que les premiers travaux théoriques appuyés sur un mécanisme de type Peirls [26] pour expliquer les propriétés électroniques de ce système.

Les principaux aspects qualitatifs de cette structure électronique ont été expliqués en 1971 par Goodenough [27] et confirmés expérimentalement et théoriquement. Les bandes $d_{//}$ et d_{π}^* dans la phase métallique se chevauchent (se recouvrent). Alors que dans la phase monoclinique la structure électronique est modifiée par le changement de structure. Le gap optique dans la phase semi-conductrice est estimé expérimentalement à 0.65 eV.

Lors de la distorsion structurale, les atomes d'oxygène restent quasiment dans leur position d'origine. Ainsi, le déplacement latéral des atomes de Vanadium entraîne une variation relative de la distance métal-ligand qui affecte le recouvrement des orbitales et donc l'hybridation p-d. L'état d'oxydation du Vanadium dans VO_2 est V^{4+} . La configuration électronique nominale du Vanadium dans ce composé est $3d^1 \rightarrow$ bande e_g complètement vide et une bande t_{2g} partiellement remplie avec 1 seul e- par atome de vanadium V.

La distorsion trigonale des sites métalliques par rapport à la symétrie octaédrique entraîne la levée de dégénérescence de la bande t_{2g} , elle se sépare en deux bandes :

e_g^{π} : doublement dégénérée nommée π^* .

a_g^1 : non dégénérée nommée $d_{//}$.

Les orbitales $d_{//}$ sont orientées vers les bords du plan basal des octaèdres, et les orbitales π^* pointent au milieu des faces. On peut observer ces structures dans la figure I.6.

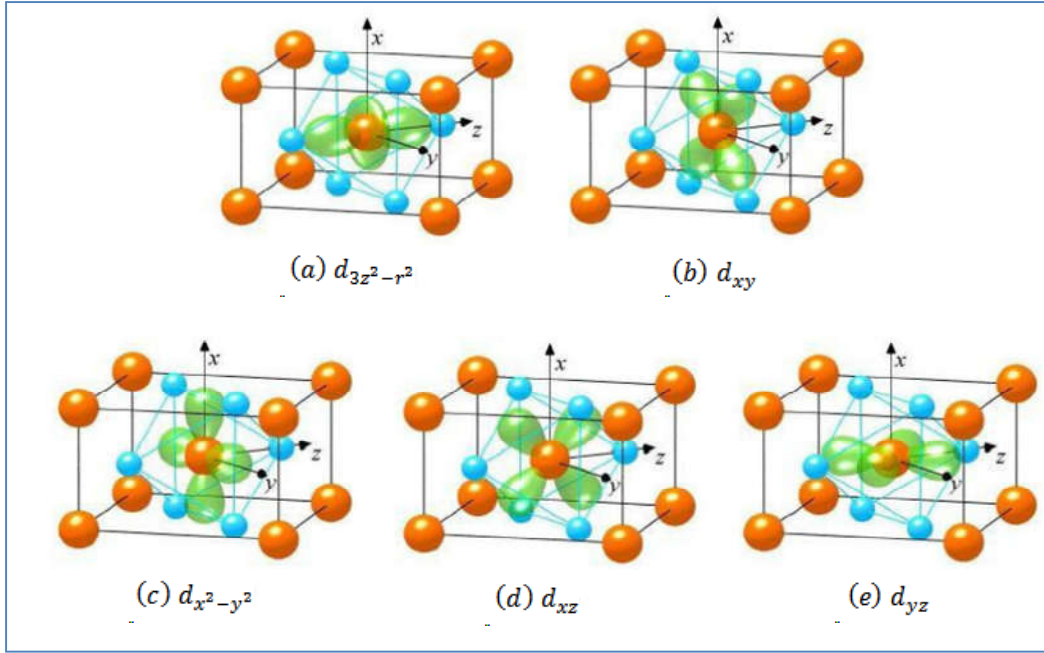


Figure I.6 : Représentation des orbitales d dans la structure rutile du dioxyde de vanadium VO_2 . Sous l'effet du champ cristallin trigonal, le bande d cinq fois dégénérée se sépare en trois bandes : (a,b) \mathbf{e}_g , (c) \mathbf{a}_{1g} ($\mathbf{d}_{//}$), (d,e) \mathbf{e}_g^π ($\mathbf{\pi}^*$). L'orientation des octaèdres par rapport aux axes de hautes symétries du réseau étant différentes, les orbitales correspondant à chacune des trois bandes d'énergie ne sont pas les mêmes que dans le cas du sesquioxyde de vanadium [4].

6. Rappels théoriques

La spectroscopie infrarouge utilise l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et la matière dans l'intervalle spectrale : $1 \text{ mm} \leq \lambda \leq 0.8 \mu\text{m}$.

Le champs électrique d'un rayonnement est susceptible de se coupler aux moments dipolaires associés aux mouvements des entités chargées comme les phonons, les polarons ou le plasmon et donc de les révéler. La réponse s'appelle la permittivité ou la fonction diélectrique reliée à la conductivité optique du matériau. La fonction diélectrique notée ϵ relie le champ électrique \vec{E} au déplacement électrique \vec{D} par la relation $\vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \cdot \vec{E}$; où ϵ_0 est la constante diélectrique du vide. La fonction diélectrique peut être exprimée comme une décomposition de différentes contributions.

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= (1 + \chi_{elect}) = (1 + \chi_{UV} + \chi_{ion} + \chi_{plan} + \dots) \\ \epsilon(\omega) &= (1 + \chi_{UV}) \left(1 + \frac{\chi_{ion} + \chi_{plan} + \dots}{1 + \chi_{UV}} \right) \\ \epsilon(\omega) &= \epsilon_\infty \left(1 + \frac{\chi_{ion} + \chi_{plan} + \dots}{\epsilon_\infty} \right) \end{aligned} \quad (\text{I. 1})$$

On pose dans le domaine infrarouge et visible :

$$\varepsilon_{\infty} = 1 + \chi_{UV} = \text{constante}$$

6.1. Modèle de Lorentz :

Il est valable pour les semi-conducteurs et les isolants. C'est un modèle de l'oscillateur harmonique forcé et amorti.

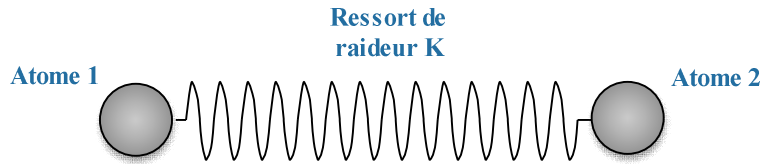


Figure I.7: Représentation simplifiée du modèle d'oscillateur de Lorentz pour deux atomes

Si on considère le cas simplifié d'un système de deux atomes de masse réduite μ , liés par une constante de force K , en état de vibration forcée l'un par rapport à l'autre à cause du couplage du moment dipolaire et du champ électrique \vec{E} , l'équation du mouvement s'écrit :

$$\mu \frac{d^2 \vec{R}}{dt^2} = -\mu \gamma \frac{d\vec{R}}{dt} - K\vec{R} - e_T \vec{E} \quad (I.2)$$

Où e_T : charge effective transverse et γ : le coefficient d'amortissement.

Les solutions de cette équation s'écrivent sous forme d'ondes planes :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r})]$$

$$\vec{R} = \vec{R}_0 \exp[i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r})]$$

$$\vec{P} = \vec{P}_0 \exp[i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r})]$$

En substituant dans l'équation de mouvement précédente, on a la solution :

$$\vec{R} = \frac{-e_T \vec{E}}{\mu \left(\frac{K}{\mu} - \omega^2 + i\gamma \cdot \omega \right)}$$

$$\vec{R} = \frac{-e_T \vec{E}}{\mu (\Omega_{T0}^2 - \omega^2 + i\gamma_{T0} \cdot \omega)}$$

Où $\Omega_{T0j} = \sqrt{\frac{K}{\mu}}$ est la fréquence propre de l'oscillateur.

On peut ensuite exprimer la susceptibilité ionique par : $\vec{P}_{ion} = \varepsilon_0 \chi_{ion} \cdot \vec{E} = -\frac{N}{V} \cdot e_T \vec{R}$

Où $\frac{N}{V}$ est la densité d'oscillateurs par unité de volume

La susceptibilité ionique complexe χ_{ion} :

$$\chi_{ion} = \frac{N}{V} \cdot \frac{-e_T^2}{\epsilon_0 \mu (\Omega_{T0}^2 - \omega^2 + i\gamma_{T0} \cdot \omega)}$$

Pour un mode de vibration :

$$\chi_{ion} = \sum_j \frac{N_j}{V} \cdot \frac{-e_{Tj}^2}{\epsilon_0 \mu_j (\Omega_{T0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_{T0j} \cdot \omega)} \quad (I.3)$$

Sous réserve que $\Omega_{T0} \neq 0$, la force d'oscillateur est définie par :

$$f_j = \frac{e_{Tj}^2 \cdot N_j}{\epsilon_0 \mu_j \cdot \Omega_{T0j}^2} \quad (I.4)$$

La fonction diélectrique complexe dans un matériau semi-conducteur, si on néglige les contributions inférieures à l'infrarouge, devient :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{f_j \cdot \Omega_{T0j}^2}{\Omega_{T0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_{T0j} \cdot \omega} \quad (I.5)$$

Cette expression représente le modèle à trois paramètres de la fonction diélectrique proposée par Born et Huang (1954) [28], chaque mode j est caractérisé par trois paramètres : sa fréquence Ω_{T0j} , sa force d'oscillateur f_j , et son amortissement γ_{T0j} .

A fréquence nulle $\omega = 0$, la constante diélectrique statique :

$$\epsilon(0) = \epsilon_\infty + \sum_j f_j \quad (I.6)$$

En absence d'amortissement $\gamma = 0$:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{f_j \cdot \Omega_{T0j}^2}{\Omega_{T0j}^2 - \omega^2} \quad (I.7)$$

Si on pose $\Omega^2 = \frac{f \cdot \Omega_{T0}^2}{\epsilon_\infty}$, on a :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \left(1 + \frac{\Omega^2}{\Omega_{T0}^2 - \omega^2} \right) \text{ et } \epsilon_0 = \epsilon_\infty \left(1 + \frac{\Omega^2}{\Omega_{T0}^2} \right) = \epsilon_\infty + f$$

$$\Omega^2 = \Omega_{Lo}^2 - \Omega_{To}^2$$

Donc la fonction diélectrique devient :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\Omega_{Lo}^2 - \Omega_{To}^2}{\Omega_{To}^2 - \omega^2} \right) \quad (I.8)$$

En utilisant ces deux relations on trouve la relation de Lyddane-Sachs-Teller pour un seul oscillateur :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(\frac{\Omega_{Lo}^2 - \omega^2}{\Omega_{To}^2 - \omega^2} \right) \quad (I.9)$$

En introduisant un amortissement pour chaque fréquence ω_0 et ω_1 , la généralisation de cette relation pour plusieurs oscillateurs d'amortissements différents, abouti au modèle à quatre paramètres :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(\prod_j \frac{\Omega_{L0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_{L0j}}{\Omega_{T0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_{T0j}} \right) \quad (I.10)$$

Le modèle d'oscillateur de Lorentz a été introduit par Lorentz en 1905 [29,30,31]. Il s'agit d'un oscillateur dipolaire dans lequel le ressort modélise la force de rappel qui s'exerce sur l'électron écarté de sa position d'équilibre

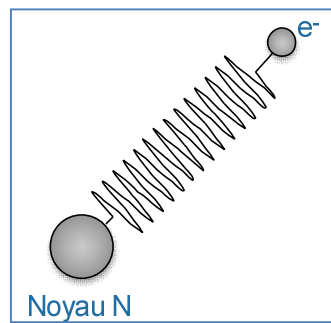


Figure I.8 : Modèle d'oscillateur dipolaire (électron-noyau) de Lorentz

F : La force de rappel de l'oscillateur de fréquence propre ω_0

μ : la masse réduite ; m_e : la masse de l'électron ; m_N : la masse du noyau

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{F}{\mu}} \quad (I.11)$$

Ce concept s'applique aux électrons d'un atome et aux ions d'une liaison covalente ou aux vibrations d'un réseau cristallin.

Dans le cas où $\omega_0 = 0$ on parle du modèle du Drude- Lorentz qui s'applique aux électrons de conduction d'un métal (électron libre).

6.2. Comportement de l'oscillateur de Lorentz

Nous résumons le comportement de l'oscillateur de Lorentz par la figure 9 dans lequel nous représentons l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k et la réflectivité en fonction de l'énergie des photons incidents :

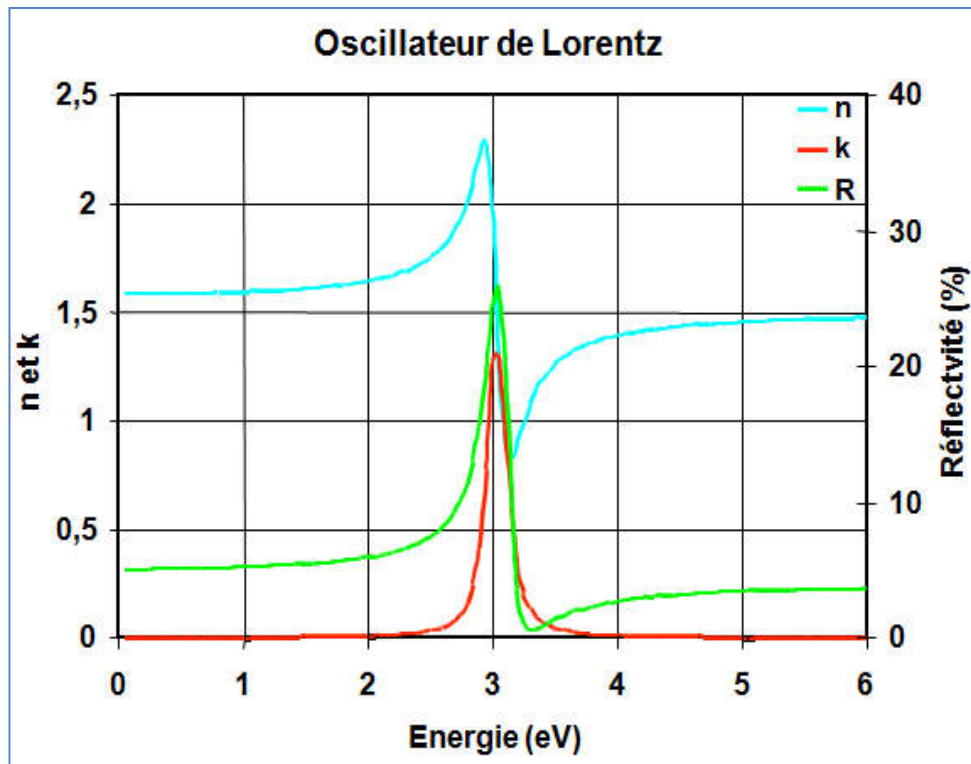


Figure I.9 : Comportement optique d'oscillateur de Lorentz [39]

6.3. Emission et absorption de l'oscillateur de Lorentz

Le moment dipolaire de ce dipôle $p = q(r_+ - r_-)$ dépend de la distance entre les deux charges positive et négative $p(t) = -e \cdot x(t)$ à une dimension. Un dipôle oscillant à la fréquence ω_0 rayonne de l'énergie en émettant une onde électromagnétique de fréquence ω_0 .

D'autre part un dipôle de fréquence propre ω_0 soumis à un champ électromagnétique extérieure de fréquence ω entrera en résonance si $\omega \cong \omega_0$ en prélevant une partie de l'énergie de l'onde incidente d'après la théorie classique de l'absorption.

Si ω est très différent de ω_0 il n'y a pas de couplage et le milieu est transparent. Pour des fréquences ω inférieures à ω_0 , la présence d'un terme d'amortissement γ réduit la vitesse de propagation de l'onde électromagnétique et on a un indice ($n > 1$).

Finalement l'oscillateur de Lorentz contribue à la constante diélectrique du matériau en utilisant la relation fondamentale de la dynamique pour cet oscillateur forcé et amorti par une onde électromagnétique incidente et les équations de Maxwell.

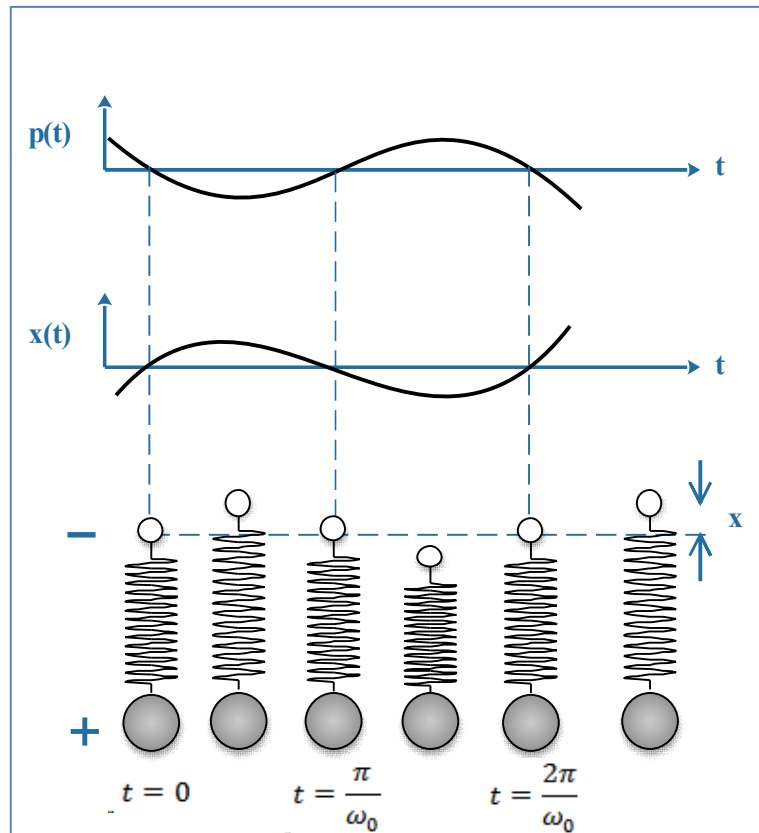


Figure I.10 : Représentation instantanée de la position $x(t)$ et du moment dipolaire $p(t)$ d'un oscillateur de Lorentz (électron-noyau) [32]

6.4. Applications et limitations du modèle de Lorentz

C'est un modèle très efficace pour modéliser l'indice et l'absorption optique pour les vibrations des liaisons chimiques (bandes d'absorption infrarouge), les absorptions des électrons fortement liés (électrons de cœur, liaison covalente) et l'absorption optique des défauts et impuretés. L'indice dans la zone de transparence suit la relation de Cauchy [33] :

$$n = n_0 + \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} \quad (\text{I.12})$$

Mais ce modèle ne tient compte ni de la symétrie cristalline ni du recouvrement des fonctions d'onde des électrons entre deux atomes proches (bandes d'énergie) et il faut tenir compte d'un grand nombre d'oscillateurs qui sont menacés par un fort amortissement par l'agitation thermique.

6.5. Modèle de Drude :

Une onde lumineuse incidente induit une polarisation dans les matériaux métalliques et provoque le déplacement des électrons de conduction du métal, ces deux phénomènes déterminent les propriétés optiques de ce matériau. Celles-ci peuvent être décrites par la constante diélectrique complexe ϵ ; où $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$; avec ϵ_1 la constante diélectrique partie réelle et ϵ_2 la constante diélectrique partie imaginaire.

Dans ce modèle [34,35], on décrit les électrons du métal comme un gaz d'électrons libres. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- Le système est assimilé à un ensemble de n électrons de charge $-e$ par unité de volume, placés dans un milieu de particules ponctuelles de masse m sans interaction entre elles.
- On peut décrire ces électrons classiquement, ils subissent des collisions.
- La probabilité de subir une collision entre les instants t et $t+dt$ est donné par $\frac{dt}{\tau}$; où τ est le temps moyen entre deux collisions consécutives, appelé le temps de relaxation.

En réalité les collisions s'effectuent entre les électrons et les phonons. Les collisions auxquelles sont soumis les électrons selon Drude étaient celles avec les noyaux atomiques du réseau cristallin, ce qui a pour conséquence une force de frottement visqueuse $\frac{-\vec{v}}{\tau}$; où \vec{v} est le vecteur vitesse de l'électron.

En appliquant la loi d'Ohm $\vec{j} = \sigma \vec{E}$; \vec{j} est le vecteur densité de courant, on a l'expression de la conductivité : $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$; où e la charge électrique élémentaire et m la masse de l'électron.

Le mouvement des électrons libres est décrit par l'équation résultante de la relation fondamentale de la dynamique suivante :

$$m \frac{d^2\vec{R}}{dt^2} = -m\gamma_p \frac{d\vec{R}}{dt} - e\vec{E} \quad (I. 13)$$

où:

\vec{R} : le vecteur position de l'électron libre.

m : la masse de l'électron libre.

e : la charge électrique élémentaire.

γ_p : le coefficient d'amortissement.

n : la densité d'électrons libres.

χ : la susceptibilité diélectrique d'un gaz d'électrons.

\vec{E} : champs électrique décrivant une onde plane monochromatique incidente de fréquence ω .

\vec{q} : le vecteur d'onde

\vec{p} : le vecteur polarisation :

$$\vec{p} = \chi \vec{E} \quad (\text{unité C. G. S})$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r})] ; \vec{R} = \vec{R}_0 \exp[i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r})].$$

En substituant dans l'équation précédente, on obtient :

$$\vec{R} = \frac{e\vec{E}}{m\omega(\omega - i\gamma_p)} ; \vec{P} = -\frac{ne^2\vec{E}}{m\omega(\omega - i\gamma_p)} ; \chi = -\frac{ne^2}{m\omega(\omega - i\gamma_p)}$$

La fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ est donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m \omega (\omega - i\gamma_p)}$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m \omega (\omega - i\gamma_p)} \right)$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega(\omega - i\gamma_p)} \right) \quad (\text{I. 14})$$

Où Ω_p : la fréquence de plasma $\Omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m}}$

le modèle de Drude a double amortissement :

$$\Omega_{T0} = 0 ; \Omega_{L0} = \Omega_p$$

Donc la fonction diélectrique :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left(\frac{\Omega_p^2 - \omega^2 + i\gamma_p \cdot \omega}{-\omega^2 + i\gamma_0 \cdot \omega} \right) \quad (\text{I. 15})$$

γ_0 : L'amortissement à fréquence nulle.

La possibilité d'avoir $\gamma_0 \neq \gamma_p$ traduit le fait que l'amortissement varie en fonction de la fréquence. Donc on considère que les interactions électroniques évoluent en fonction de la fréquence.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\Omega_p^2 - i(\gamma_p - \gamma_0) \cdot \omega}{\omega^2 - i\gamma_0 \cdot \omega} \right) \quad (\text{I. 16})$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p}{\omega \cdot (\omega - i\gamma(\omega))} \right) \quad (\text{I. 17})$$

L'amortissement varie en fonction de la fréquence et s'exprime :

$$\gamma(\omega) = \frac{\Omega_p^2 \cdot \gamma_0 + (\gamma_p - \gamma_0) \cdot \omega^2}{\Omega_p^2 - \gamma_0 \cdot (\gamma_p - \gamma_0)} \quad (I.18)$$

La fonction diélectrique totale du modèle de Drude à double amortissement plus oscillateurs :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left(\prod_j \frac{\Omega_{L0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_{L0j}}{\Omega_{T0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_{T0j}} - \frac{\Omega_p^2 - i(\gamma_p - \gamma_0) \cdot \omega}{\omega^2 - i\gamma_0 \cdot \omega} \right) \quad (I.19)$$

Ω_{L0} : fréquence du phonon optique du mode longitudinale.

Ω_{T0} : fréquence du phonon optique du mode transverse.

La fonction diélectrique est alors décrite comme une somme de deux contributions :

- Une partie pour la description des polarons et charges mobiles.
- Une autre partie oscillatoire pour tenir compte des charges piégées dans le réseau comme les polarons ou phonons.

Donc dans le cas du métal, le mouvement des atomes portants des charges identiques les un par rapport aux autres n'induit pas la création d'un moment dipolaire susceptible de se coupler avec le rayonnement : ces vibrations sont inactives dans l'infrarouge. Mais le mouvement des électrons libres est actif. Pour représenter cette contribution des électrons libres à la fonction diélectrique du matériau, le modèle de Drude est souvent utilisé.

6.6. Le modèle homogène :

La fonction diélectrique est de la forme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{\omega_{pj}^2}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2) + i\Gamma_j \cdot \omega}$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2 \cdot \omega_{pj}^2}{\hbar^2 \cdot (\omega_{0j}^2 - \omega^2) + i\hbar\Gamma_j \cdot \hbar\omega} \quad (I.20)$$

On pose :

$$A_j = \hbar^2 \omega_{pj}^2 = 4\pi\alpha_{0j} \hbar^2 \omega_{0j}^2 = \frac{Ne^2 \hbar^2}{m_0 \varepsilon_0}$$

A_j : la force d'oscillateurs des excitons j.

ω_{pj} : la fréquence plasma.

$4\pi\alpha_{0j}$: la polarisabilité de l'exciton j .

ϵ_{∞} : la constante diélectrique à haute fréquence du matériau, en dehors des résonances excitoniques ; on la mesure par une ellipsométrie.

Γ_j : l'élargissement de la raie excitonique.

Ce modèle sert à déterminer les paramètres suivants :

- Les énergies $E_{0j} = \hbar\omega_{0j}$ des excitons.
- Les forces d'oscillateurs A_j des excitons.
- L'élargissement Γ_j de la raie excitonique.

7. Synthèse bibliographique

Le dioxyde de Vanadium VO_2 est un matériau inorganique présentant des propriétés intéressantes pour des applications dans le domaine du vitrage (bâtiments et automobiles). En effet, il s'agit d'un matériau « thermochrome » qui voit ces propriétés optiques changer en réponse à une variation de température. Sur le plan technique, cette modification résulte d'une transition de phase de l'état semi-conducteur (forme basse température, structure monoclinique distordue) à l'état métallique (forme haute température, structure quadratique de type rutile) à la température critique de 68 °C. Cette transition est réversible avec un léger phénomène d'hystérésis.

A la température 68 °C, les propriétés optiques de ce matériau sont donc modifiées, cela se traduit par une forte variation de la transmittance pour les longueurs d'ondes du domaine de l'infrarouge, les autres domaines n'étant pas ou peu touchés. Cette caractéristique fait du dioxyde de Vanadium un matériau idéal pour le développement des nouvelles générations de fenêtres dites « intelligentes », ayant la capacité de moduler les échanges de chaleur entre l'intérieur et l'extérieure d'un bâtiment en laissant filtrer ou non les I.R en fonction de la température.

On peut donc supposer que cette technologie est une des solutions clef pour l'augmentation de l'efficacité énergétique des bâtiments. Pour permettre cette application dans la vie courante, il est nécessaire d'abaisser la température critique θ du dioxyde de Vanadium en le dopant par différents éléments. Mais le dopage présente l'inconvénient de diminuer l'amplitude de la variation de la transmittance. Ceci peut être résolu en déposant un film antireflet sur le dioxyde de vanadium.

Une équipe de recherche « state key laboratory of high performance ceramics and superfine microstructure du shanghai institute of ceramics, chinese academy of science »,

(SICCAS) dirigée par le professeur Yangfeng Gao mène depuis plusieurs années des recherches approfondies sur le VO₂ et particulièrement sur sa production sous forme de grands films thermochromiques minces. Cette même équipe a mis au point un processeur garantissant le contrôle de la forme cristalline et les propriétés optiques du matériau. Celui-ci a été décrit dans une publication de la société américaine de chimie « Nanoporous Thermochromic VO₂ Films With Low optical constants, Enhanced luminous Transmittance and Thermochromic Properties » [5]. Plus récemment, cette même équipe a publié dans l'édition 2012 de la revue Energy and Environmental Science sous le titre « Enhanced chemical stability and Enhanced of VO₂ nanoparticles by the formation of SiO₂ / VO₂ Core / Shell structures and the application to transparent and flexible VO₂ - based composite foils with excellent thermochromic properties for solar heat control » [6]. Ces films présenteraient en plus d'un excellent thermochromisme des propriétés de blindage aux rayonnements U.V.

8. Dopage des couches minces de VO₂

Selon le critère de Mott [7], la concentration critique n_c d'électron permettant d'avoir une transition entre les deux phases semi-conducteur / métal, est :

$$(n_c)^{\frac{1}{3}} \cdot r_c = 0.25 \quad (I.21)$$

Où r_c : est le rayon atomique de Bohr.

Pour le dioxyde de vanadium : $n_c = 10^{18}$ électrons/cm³

8.1. Dopage de type n

Il se fait par des cations de grande valence tels que : W⁶⁺; Mo⁶⁺; Ta⁵⁺; dans ce cas la température critique θ diminue et le niveau de Fermi E_F se rapproche du bas de la bande de conduction facilitant le passage de l'état semi-conducteur à l'état métallique [19, 20].

8.2. Dopage de type p

Il se fait par des accepteurs de basse valence tels que (Al³⁺; Cr³⁺; Fe³⁺; dans ce cas on augmente la température de transition favorisant ainsi l'état semi-conducteur [23].

8.3. Intérêt

On peut adapter la température de transition θ selon nos besoins particuliers $10^\circ\text{C} \leq \theta \leq 70^\circ\text{C}$ pour le dopage d'une couche mince de VO₂. En effet le dopage d'une couche mince de VO₂ avec un pourcentage de 5 % de tungstène W abaisse la température de transition vers 29 °C, c'est une bonne application vitrage à isolation thermique de façon automatique. [15]

Le dopage de VO_2 par des cations métalliques permet une extension de la gamme spectrale dans le visible grâce à la création de niveau d'énergies dans sa bande interdite. Ceci permet d'utiliser le rayonnement solaire comme source de radiation.

Les dopants de type n (Ta, Nb, Mo, W) de valence supérieure à quatre augmentent la densité électronique n_c du dioxyde de vanadium et ont pour effet la diminution de la température de transition θ de VO_2 pur [8,9,10,15]. Par contre les dopants de type p (Al, Cr, Fe, Ti) de valence inférieure à quatre, augmentent la température de transition θ de VO_2 [11,12] en favorisant l'état métallique de ce matériau.

Cependant le dopage a pour conséquence la dégradation des propriétés optiques [13, 14] de cette transition, associant une augmentation de la largeur de l'hystérésis optique et une diminution de son amplitude.

Cette propriété de pouvoir varier la température de transition en fonction du dopage est très intéressante pour les applications qui peuvent en découler dans les domaines des capteurs thermiques.

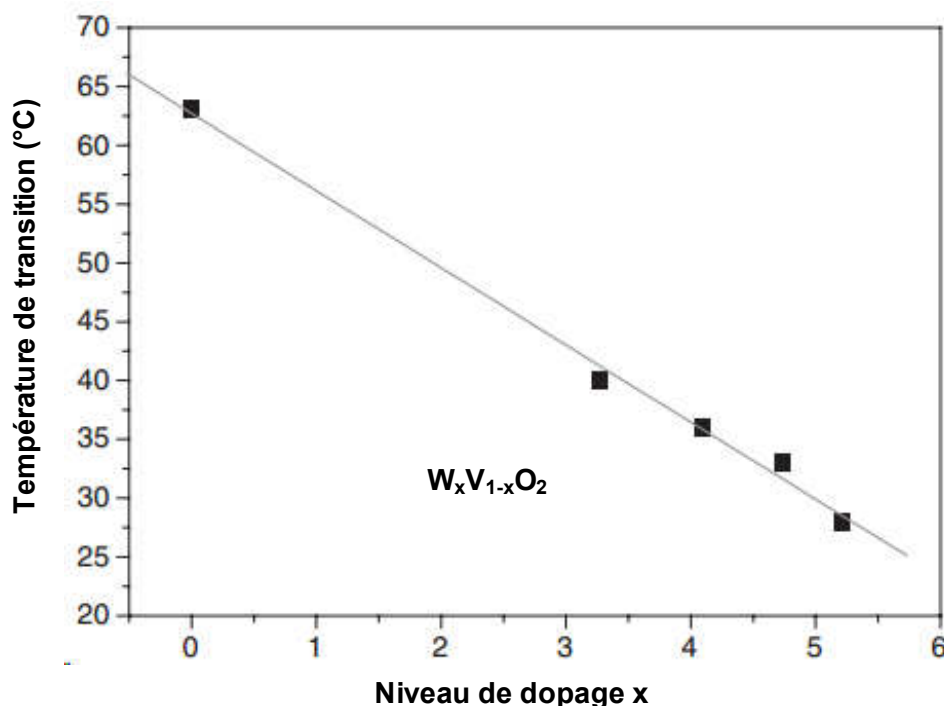


Figure I.11 : Variation de la température de transition θ avec le niveau du dopage d'une couche mince de VO_2 en (tungstène) [15]

On remarque qu'en fonction du niveau de dopage de tungstène utilisé, il est possible de faire diminuer la température de transition θ jusqu'à environ 27 °C pour les films dopé avec 5.2 %

d'atomes de tungstène [15] ; on voit également que le dopage en tungstène va induire, dans le cas d'une certaine dose critique dépassée, une forte atténuation de la transmittance du matériau.

9. Transmittivité optique

Les couches minces de VO₂ sont transparentes dans l'infrarouge à l'état semi-conducteur (à température ambiante).

Des mesures de transmission optique des films de VO₂ à différentes longueurs d'onde ont été faites dans la littérature [16,17,18].

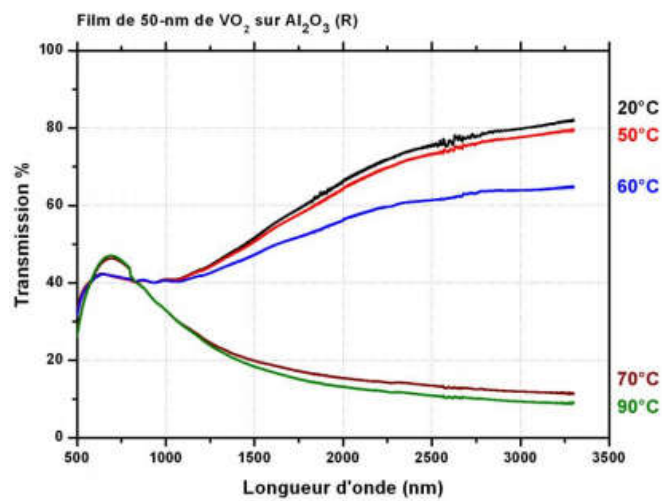


Figure I.12 : Transmission optique d'un film de VO₂ en fonction de la longueur d'onde et de la température sur un substrat de Al₂O₃ C.[16,17]

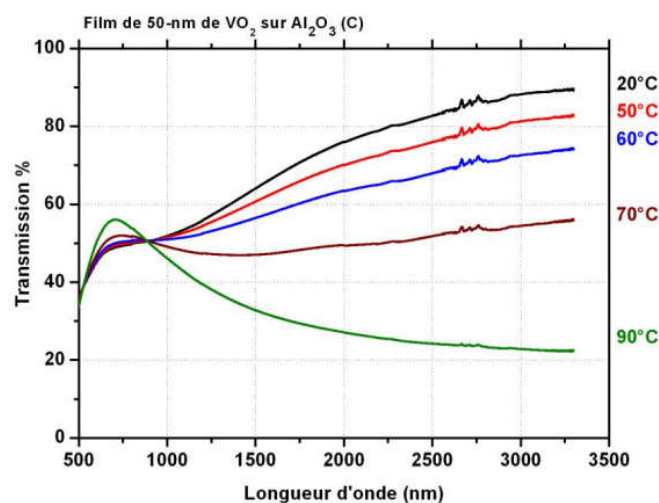


Figure I.13 : Transmission optique d'un film de VO₂ en fonction de la longueur d'onde et de la température sur un substrat de Al₂O₃ R.[16,17]

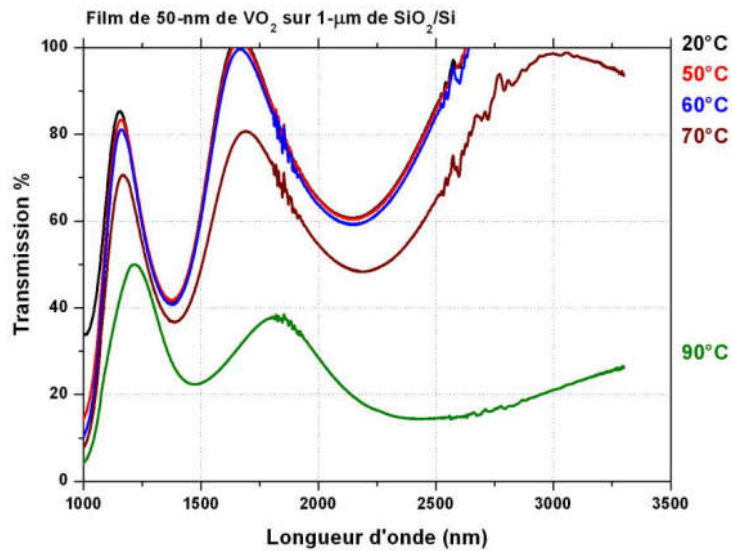


Figure I.14 : Transmission optique d'un film de VO₂ en fonction de la longueur d'onde et de la température sur un substrat de SiO₂/ Si (1 µm de SiO₂ thermique sur Si).[16,17]

A basse température le dioxyde de vanadium transmet à plus de 80 % pour les longueurs d'onde comprises entre 2250 nm et 3350 nm qui correspondent au domaine infrarouge moyen. Quand la température s'élève, le nombre de porteurs libres augmente progressivement : augmentation de l'absorption optique de VO₂. Dans le cas où la température avoisine la température de transition, le matériau devient métallique et réfléchit la quasi-totalité du signal (seulement 20 % est transmis).

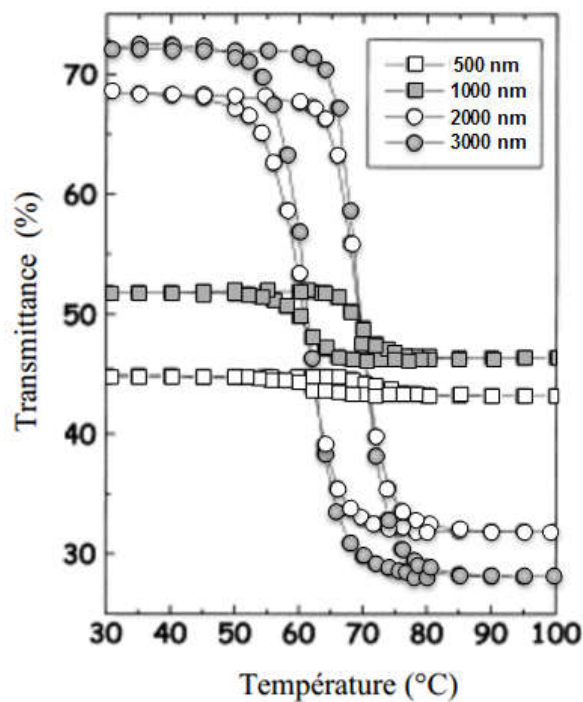


Figure I.15 : Variation de la transmittivité d'un film de VO₂ en fonction de la température pour différentes longueurs d'ondes [18]

On remarque que la transmittivité optique de ce film de VO₂ dans l'infrarouge devient importante, alors que dans le visible, la transition de phase n'affecte pas les propriétés optiques de ce matériau.

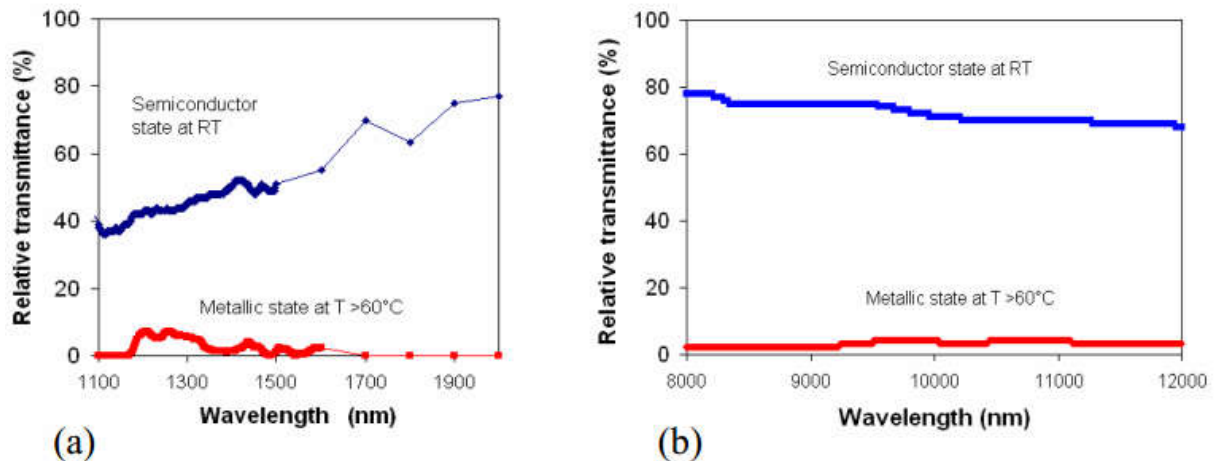


Figure I.16 : Transmittance relative de VO₂ non dopé dans l'état semi-conducteur et métallique en (a)SWIR et (b) LWIR. [19,20]

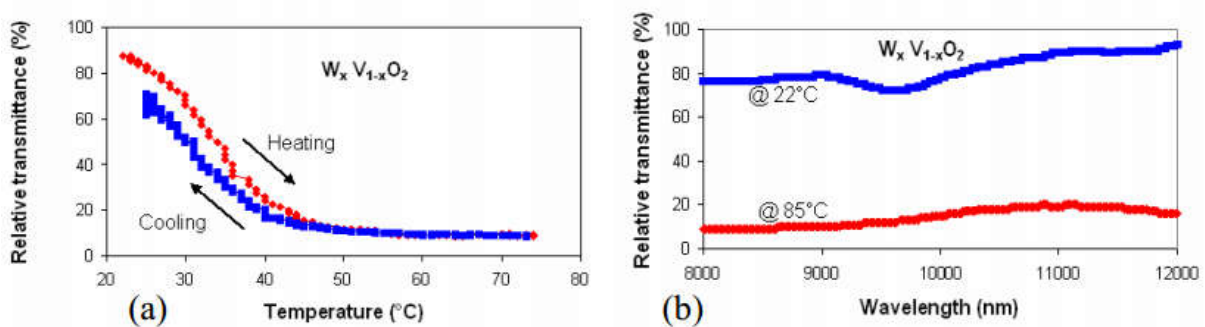


Figure I.17 : Transmittance optique du film VO₂ dans l'état semi-conducteur dopé au W et métallique, (a) en fonction de la température pour $\lambda = 8.0 \mu\text{m}$ et (b) en fonction de la longueur d'onde pour LWIR à la température ambiante et à haute température. [19,20]

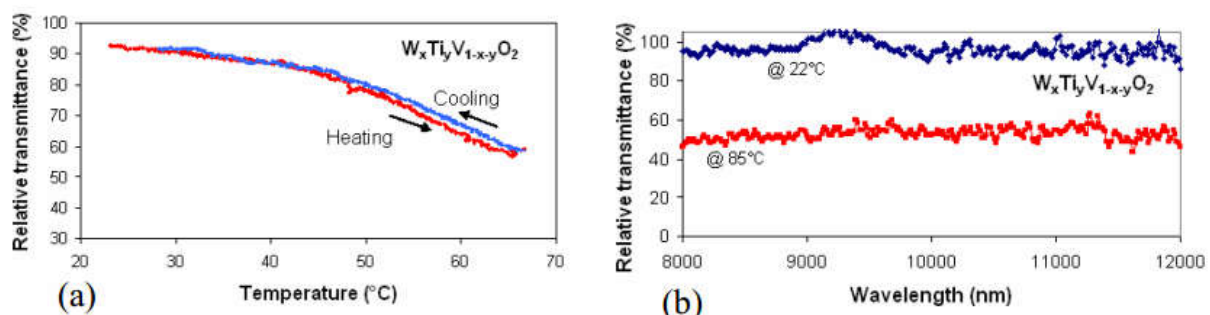


Figure I.18 : Transmittance optique d'un film de VO₂ d'épaisseur 130 nm Co-dopé W-Ti (a) en fonction de la température pour $\lambda = 8.5 \mu\text{m}$ et (b) en fonction de la longueur d'onde dans LWIR à température ambiante et à haute température. [19,20]

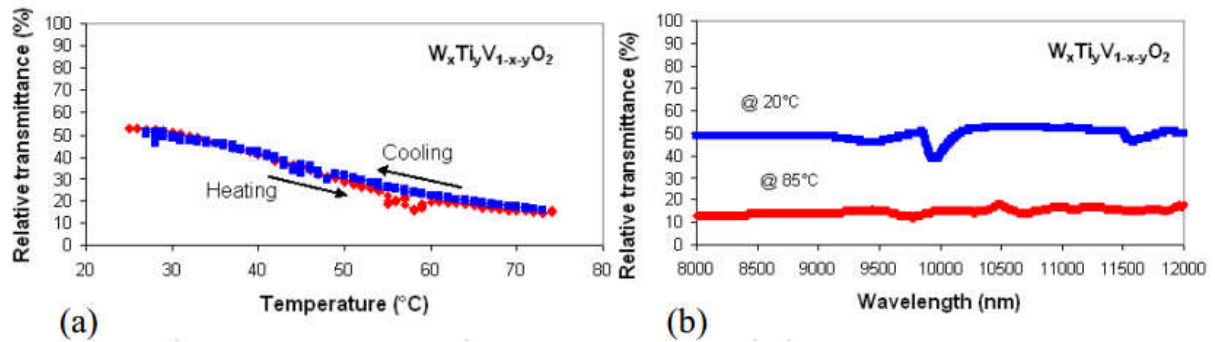


Figure I.19 : Transmittance optique d'un film de VO_2 d'épaisseur 130 nm Co-dopé W-Ti dans l'état semi-conducteur métallique (a) en fonction de la température pour λ fixe et (b) en fonction de la longueur d'onde dans LWIR à température ambiante et à haute température. [19,20]

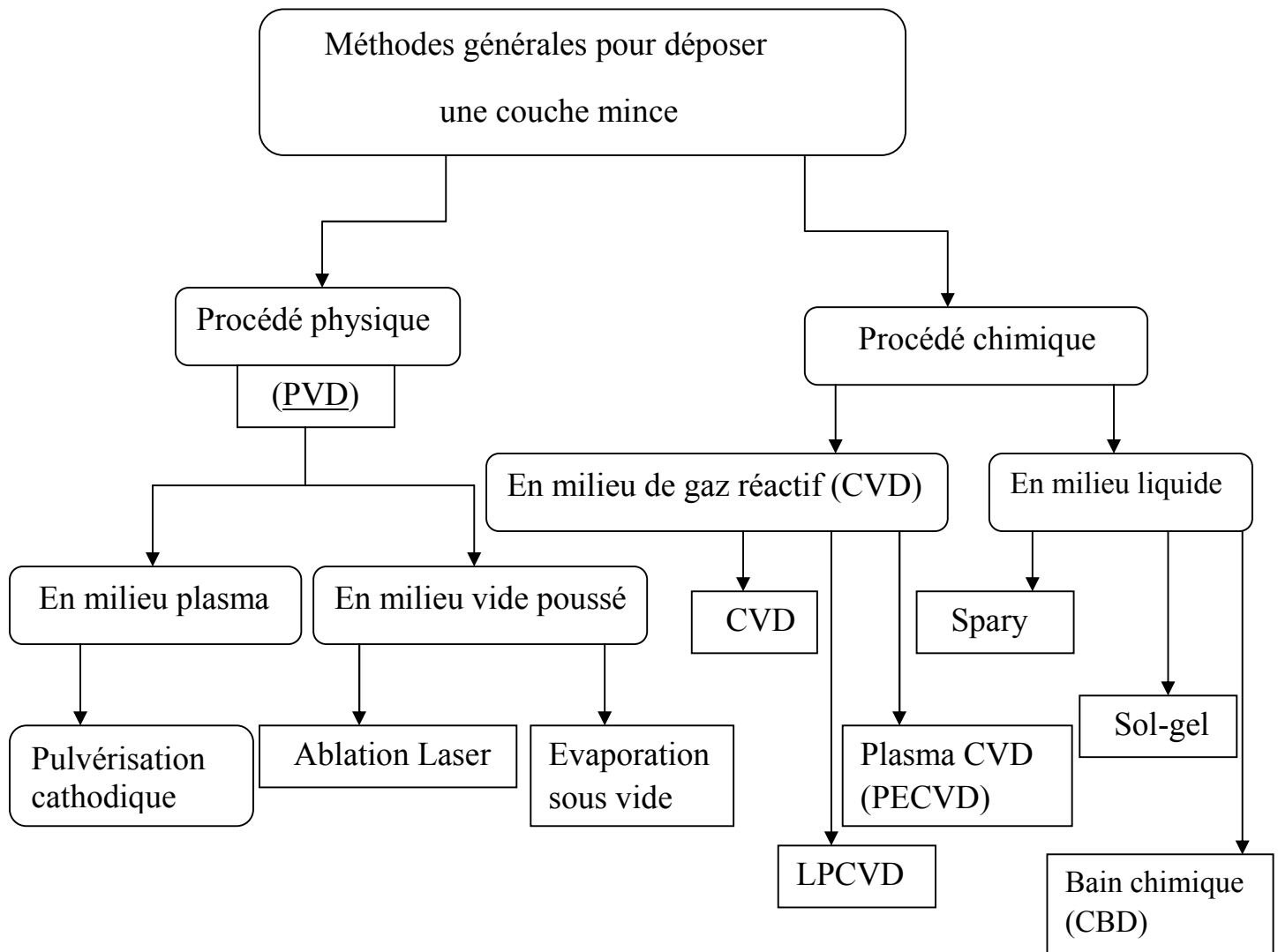
Les couches minces de VO_2 préparées par pulvérisation magnétron radiofréquence (RF), transmettent plus de 75% dans l'infrarouge à température ambiante. Dans la phase métallique cette transmittivité diminue énormément avec moins de 5% pour les films non dopés, moins de 20% pour ceux dopés au tungstène W, et 35% pour ceux co-dopés W-Ti.

Dans le cas de ce co-dopage W-Ti, l'hystérésis optique [19,20] est pratiquement éliminée avec l'ajout du Ti.

Cette synthèse bibliographique [19,20] démontre l'efficacité du dopage du film du dioxyde de vanadium pour moduler la transmittivité dans le spectre de l'infrarouge lointain ($\lambda = 8\mu m$).

10. Méthodes expérimentales de préparation d'une couche mince de VO₂

Divers procédés permettent de produire des revêtements sous forme de couches minces ou de multicouches :



Classification des procédés de dépôt de couches minces

- CVD : dépôt chimique en phase vapeur.
- PECVD : dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.
- PVD : dépôt physique en phase Vapeur : évaporation, pulvérisation cathodique, dépôt assisté par fasce d'ions, procédés par arcs électriques,

Parmi ces méthodes de préparation, nous allons présenter le principe de la pulvérisation cathodique (PVD).

10.1. Méthode de préparation de VO₂ : Pulvérisation Cathodique.

10.1.1 Description générale :

Le procédé pratique de pulvérisation utilisé pour la synthèse de ces couches minces est décrit dans les thèses de Mustapha Zaghrioui [36] et de Fabien Capon [37]. Nous décrirons ici brièvement la technique. La pulvérisation cathodique radio fréquence (Figure I.20) est un procédé de dépôt sous vide qui permet, à partir de la condensation d'une vapeur métallique issue d'une source solide (cible) sur un substrat, de synthétiser de nombreux matériaux. L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur au sein d'une enceinte sous une pression réduite de gaz permet la création d'un plasma froid, composé d'électrons, d'ions, de photons et de neutre dans un état fondamental ou excité. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. Elles communiquent alors leur quantité de mouvement, provoquant ainsi la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat. La formation du film s'effectue selon plusieurs mécanismes qui dépendent des forces d'interactions entre le substrat et le film.

Une enceinte à vide permet d'obtenir une pression résiduelle inférieure à 10^{-3} Torr.

$$1\text{Torr} = 133 \text{ Pa} = 1.33 \text{ mbar}$$

- A l'intérieur de la chambre sont disposées deux électrodes planes distantes de quelque cm.
- La cible : matériau à pulvériser, est fixée sur l'électrode refroidie (cathode) qu'on porte à une tension DC ou AC
- L'anode est disposée parallèlement à la cible d'une distance de quelque cm. Elle sert de substrat, est maintenue à la masse.
- Le procédé de dépositions par pulvérisation cathodique est décrit comme suit :
 - Des ions sont générés et dirigés vers la cible.
 - Ces ions vont pulvériser les atomes de la cible.
 - Les atomes éjectés diffusent vers le substrat, une partie de ces atomes se condensera à la surface du substrat pour former une couche mince.

10.1.2 Principe physique :

- On obtient un plasma : gaz partiellement ionisé contenant des ions, électrons et des particules neutres.

- On crée le vide dans l'enceinte, on laisse remonter la pression jusqu'à 10^{-1} ou 10^{-2} Torr en introduisant un gaz résiduel : Ar et en gardant un pompage dynamique pour maintenir une circulation de gaz.
- En appliquant un champ électrique \vec{E} entre les deux électrodes on ionise l'Argon d'où libération d'un électron qui est accéléré par \vec{E} . La collision entre cet électron et les atomes d'Argon a eu lieu.
- Certaines collisions inélastiques conduisent à l'émission d'un photon dans le visible $[0,4\mu\text{m} ; 0,8\mu\text{m}]$, d'autres collisions inélastiques dont l'énergie transférée est supérieure à l'énergie d'ionisation provoquent une réaction d'émission d'électrons en cascade permet de maintenir le plasma. Un courant électrique s'établit entre les deux électrodes : le gaz Ar est devenu conducteur : ses électrons libres sont attirés par le substrat (l'anode) et ses ions positifs attirés par la cible (la cathode). Les ions positifs d'énergie suffisante provoquent le délogement mécanique d'atomes (M) de la cible sont éjectés et se condensent en partie sur le substrat.

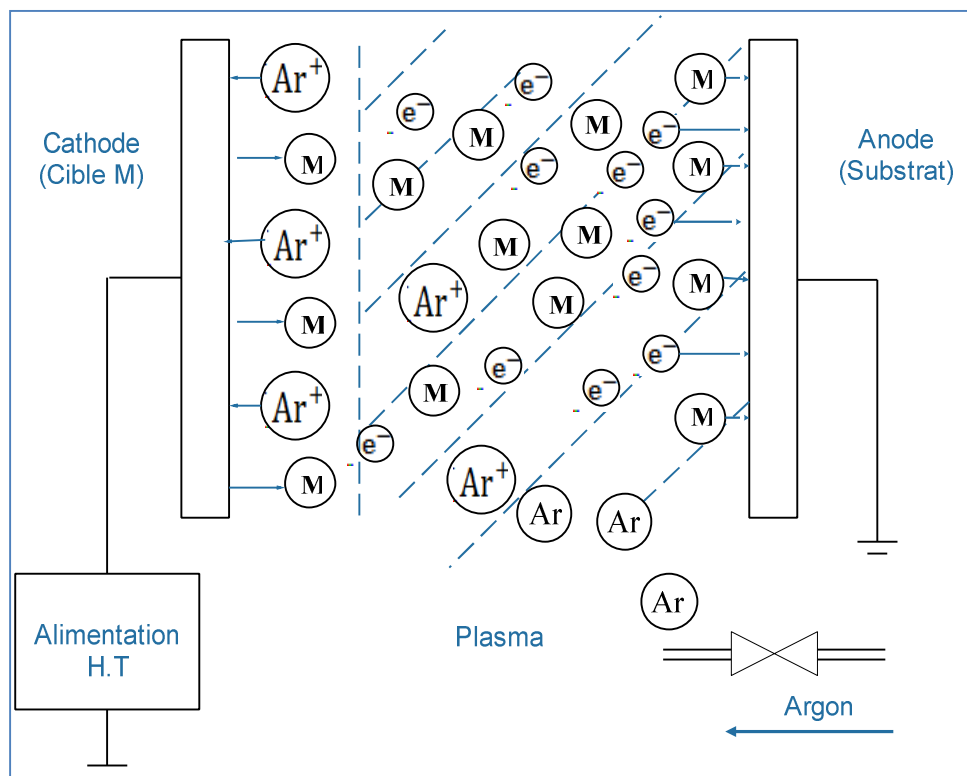


Figure I.20 : Principe de la pulvérisation cathodique

Explication :

Des ions Ar⁺ du plasma sont accélérés dans le champ électrique de la cible, portée à une tension négative par rapport à celle du plasma.

Les particules pulvérisées sont diffusées dans toute l'enceinte, un certain nombre d'entre elle, est recueillie sur le substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elles forment une couche mince.

La pulvérisation est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible suite à sa collision par des atomes neutres et ionisés d'un gaz rare et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince.

Ce processus se déroule toujours dans une chambre à vide où l'on place la cible et le substrat. Les ions bombardant sont ceux d'Ar que l'on mélange avec un autre gaz réactif introduit dans la chambre à vide. L'application d'une tension variant de 500 à 5000V sur l'électrode porte cible produit une décharge électrique qui ionise l'Ar par collisions électroniques et déclenche la formation d'un plasma qu'il faut entretenir.

L'intérêt d'utiliser une tension RF (13,56MHZ) réside dans le fait que grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons, une auto polarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma. Ce phénomène se produit lors d'un dépôt de couche isolante.

On va pouvoir déposer des matériaux isolants sans accumulation de charges sur la surface de la cible, on évitera l'arrêt de la décharge. Pour cela, il faut que :

- La décharge soit continuellement maintenue durant toute une période AC. La plus part des plasmas sont générés à 13,56 MHz = fréquence réservée aux équipements industriels.
- Les électrons perdus sur la surface isolante sont périodiquement régénérés. cette condition est réalisée en régime établi, lorsque la charge positive accumulée à la surface de la cible lors de l'alternance négative est remplacée par les électrons incidents au cours de l'alternance positive.
- Une configuration de champ électrique crée au niveau des gaines permet aux ions d'avoir une énergie suffisante capable de pulvériser l'isolant de la cible. Un tel champ électrique est produit dans les systèmes RF par un phénomène appelé « auto-polarisant »
- La puissance RF soit accordée à la décharge pour optimiser l'énergie transmise au plasma.
- les électrons accélérés provoquent par collision inélastique l'excitation des atomes d'Ar et ces atomes excités émettent un rayonnement lumineux : la « luminescence cathodique ». Le plasma est la base de la pulvérisation cathodique.

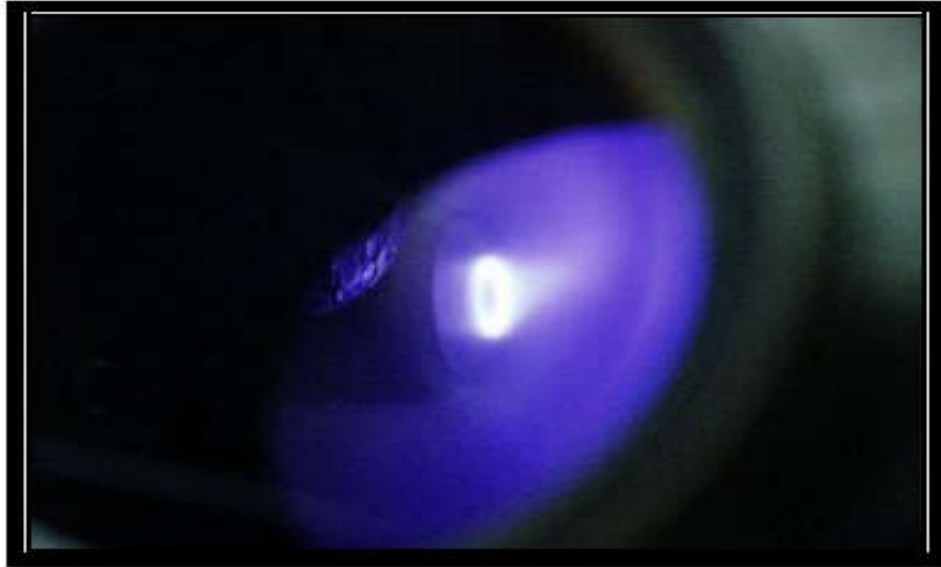


Figure I.21 : Nuage luminescent d'un plasma simple d'Ar [40]

10.1.3 Distance entre les électrodes :

Pour avoir un film homogène de couche mince VO_2 , il faut que le substrat soit placé typiquement de 5 à 10 cm c'est la valeur optimisée : la majorité d'atomes de la cible se dépose sur le substrat. Il faut le refroidissement de la cathode car la dissipation d'énergie résultante de l'impact des ions peut provoquer la fusion de celle-ci.

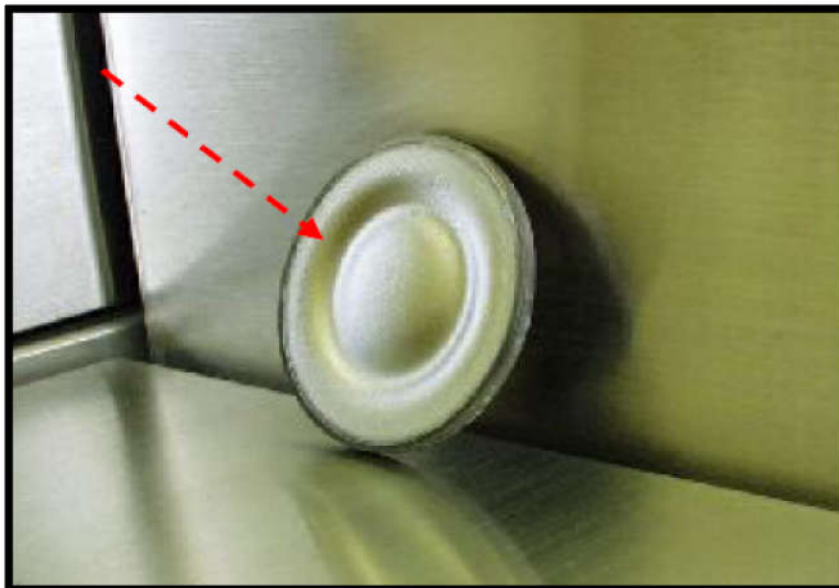


Figure I.22 : Cible de Vanadium après plusieurs heures d'utilisation. Le plasma est concentré dans la zone où le champ magnétique est plus intense ; il se forme donc une zone luminescente circulaire de forme annulaire. [40]

B. Caractérisations optiques des couches minces de VO₂

1. Transmission

La mesure de la variation de la transmission optique des films minces de VO₂, en fonction de la température, est réalisée par spectrométrie UV-Visible-NIR (étude portant sur les électrons de valence du matériau). Le principe de la mesure est le suivant : un faisceau double ligne (d'intensité I_0) traverse d'une part un substrat vierge (appelé le blanc, qui a subi le même traitement thermique que le dépôt mais n'a pas été revêtu) et d'autre part le dépôt sur son substrat. Un détecteur de type photodiode permet de mesurer l'intensité du signal transmis I . La transmission du film de VO₂ seul, est définie comme étant le rapport $T = \frac{I_{VO_2}}{I_0} = T_2 - T_1$. Un système de chauffage in situ permet de réaliser des mesures en température afin de déterminer l'évolution des propriétés optiques au cours de la transition.

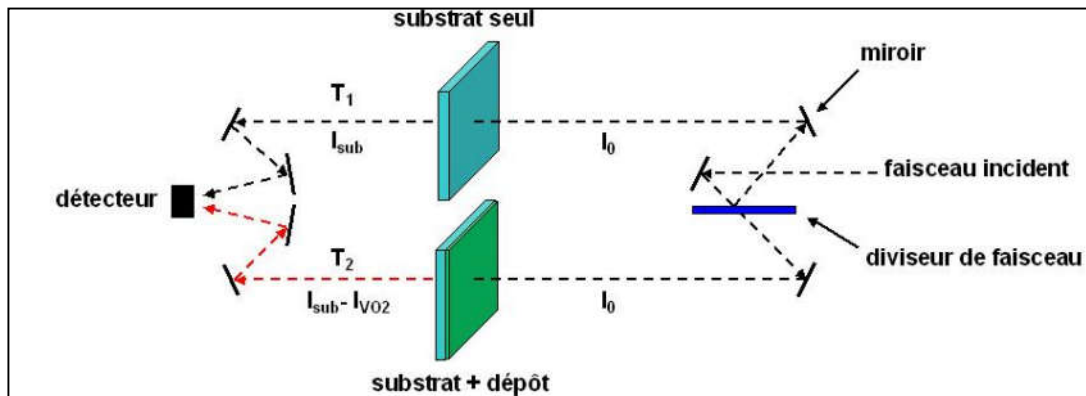


Figure I.24 : Schéma illustrant le principe de la mesure en transmission.[23]

2. Réflexion

Pour caractériser les propriétés optiques en réflexion des films, on irradie [23] la surface d'un film de VO₂ avec un faisceau laser incident de longueur d'onde $\lambda = 1536$ nm, puis on mesure la puissance qui est réfléchiée à la surface du film, en fonction de la température du matériau. Un puissance mètre non sensible à la chaleur permet de recueillir la puissance réfléchiée à la surface de l'échantillon de VO₂. Ces résultats de J.Givernaud [23] sont en accord avec ceux observés par Ruzmetov et al [22] qui obtiennent un changement de réflexion d'un film de 100 nm de VO₂, déposé sur saphir C, d'environ 20 % avec un faisceau d'énergie incidente de 0.8 eV (correspondant à une longueur d'onde de 1536 nm). A des énergies incidentes supérieures (0.13 eV soit $\lambda = 9.54$ μ m), Ruzmetov et al, ont mesuré un changement de réflexion de 92 % d'un film de VO₂ de 100 nm d'épaisseur sur saphir C pendant sa transition semi-conducteur métal.

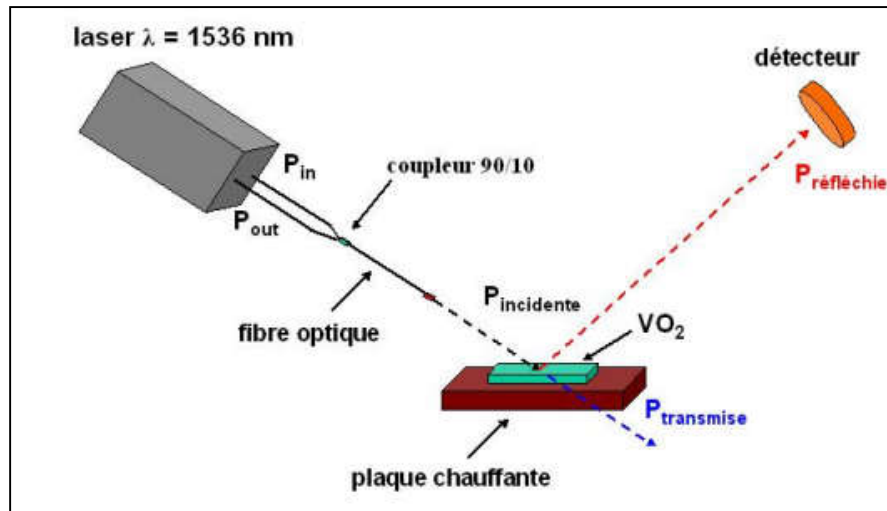


Figure I.25 : Schéma de principe de la mesure en réflexion [23].

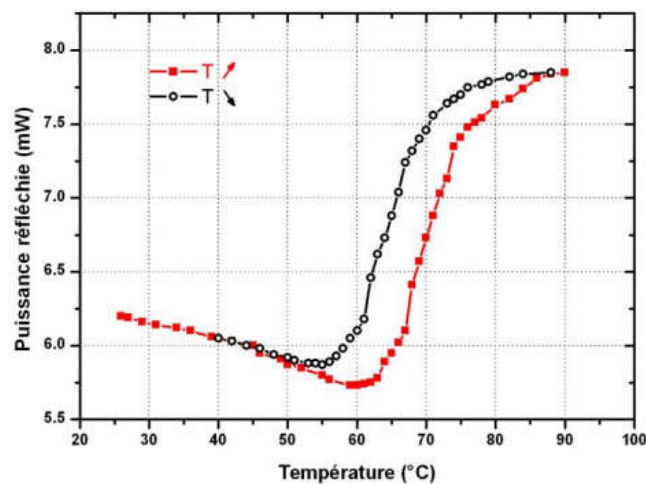


Figure I.26 : Représentation de la puissance réfléchie en fonction de la température sur un échantillon de VO₂ de 35 nm d'épaisseur déposé sur saphir C à $\lambda=1536$ nm. [23]

3. L'ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique optique précise, consistant à mesurer la modification de la polarisation d'un faisceau à la réflexion sur une surface ou un échantillon. Cette technique d'analyse et de caractérisation, non destructive, est précise et très sensible. La mesure ellipsométrique comporte trois étapes indispensables : l'étalonnage de l'instrument, la mesure proprement dite et l'analyse des données. L'ellipsométrie spectroscopique effectue des mesures sur tout un spectre et concerne des structures complexes : multicouches, rugosité (interface, homogénéité...). Les domaines d'application de l'ellipsométrie sont de plus en plus larges. Elle s'annonce déjà comme un outil de prédilection des nanotechnologies. Par ailleurs de nombreuses applications sont envisagées telles que la photoélasticimétrie en

mécanique, l'optique cristalline, la saccharimétrie en chimie, la mesure de l'effet Faraday en magnétisme et la mesure des effets Kerr en électricité.

3.1. Principe

Basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'un faisceau lumineux après réflexion sur une surface d'un échantillon, l'ellipsométrie présente l'avantage d'être très simple et rapide à mettre en œuvre, d'être non destructive, applicable à une très large gamme d'échantillons. Ainsi l'ellipsométrie ne mesure physiquement que deux paramètres : l'état de polarisation de la lumière et l'intensité du rayon réfléchi. Les paramètres physiques de l'échantillon analysé sont extraits à partir des modèles des interactions onde-matière.

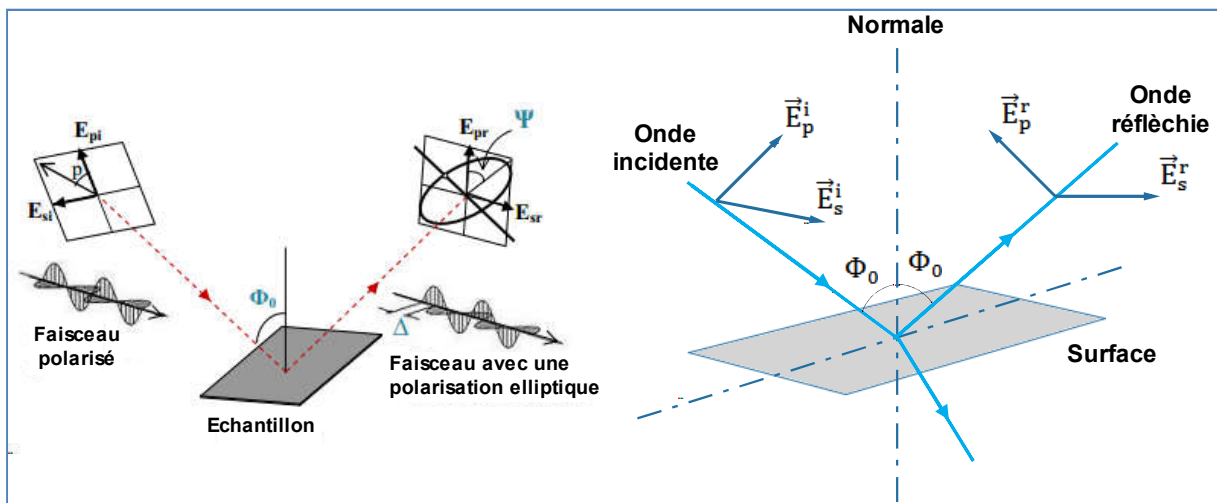


Figure I.27 : Réflexion des axes de polarisation à la surface de l'échantillon [41,42].

Φ_0 : l'angle d'incidence

Une onde plane rencontrant la surface, une partie de l'onde est transmise ou absorbée et une partie est réfléchi par la surface. Le champ électrique \vec{E}^i peut être décomposé suivant un axe \vec{E}_p^i // au plan d'incidence et un axe \vec{E}_s^i perpendiculaire au plan d'incidence. Le champ électrique après réflexion (\vec{E}^r) peut être représenté par le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle r_p et une polarisation perpendiculaire r_s :

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} = |r_p|e^{j\delta} \quad ; \quad r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} = |r_s|e^{j\delta} \quad (I.22)$$

Les coefficients de réflexion sont des grandeurs complexes. Leur module $|r|$ représente la modification de l'amplitude de la composante du champ électrique et leur phase δ le retard introduit par la réflexion. En pratique, la quantité mesurée est le rapport entre le coefficient

parallèle // et le coefficient perpendiculaire \perp au plan d'incidence que l'on écrit sous forme d'équation ellipsométrique :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{j(\delta_p - \delta_s)} = \tan \Psi e^{j\Delta} \quad (I.23)$$

Ψ et Δ sont appelés « angles ellipsométriques »

Ψ : l'amplitude réfléchie du champ.

Δ : Différence de phase après réflexion.

Après réflexion d'une onde plane sur une surface, l'extrémité de vecteur champ électrique \vec{E} décrit généralement une ellipse, décrite par Ψ et l'angle de rotation Δ . Les deux paramètres peuvent être mesurés de manière absolue et indépendante. Le montage ellipsométrique comporte quatre éléments essentiels : une source lumineuse, un polariseur, un analyseur et un détecteur. L'ellipsométrie à modulation est la plus pratique, elle permet des mesures rapides sur un large domaine spectral.

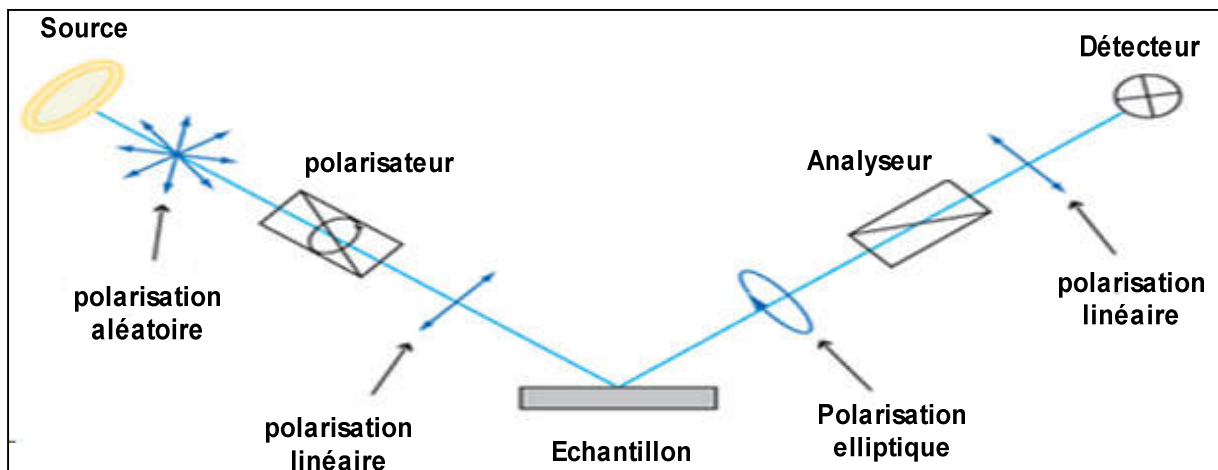


Figure I.28 : Montage à modulation par polariseur tournant [42].

Cette figure représente les différents états de polarisation du faisceau dans un montage ellipsométrique à modulation par polariseur tournant. La source fournit une lumière polarisée aléatoirement. La polarisation devient rectiligne après la traversée du polariseur et elliptique après réflexion sur la surface de l'échantillon, puis linéaire après l'analyseur.

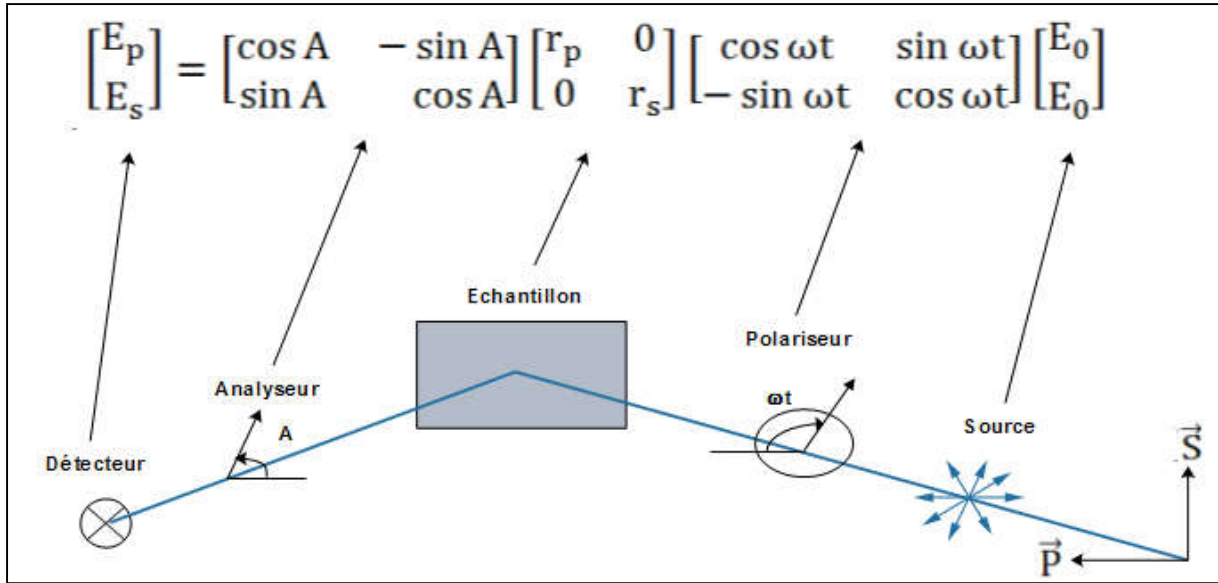


Figure I.29 : Influence des différents éléments d'un ellipsométrie à modulation par polariseur tournant sur la polarisation du faisceau [42].

Après linéarisation, l'intensité détectée peut s'écrire sous la forme :

$$I = |\vec{E}_r|^2 = I_0(1 + \alpha_1 \cos 2\omega t + \beta_1 \sin 2\omega t); \quad \alpha_1 = \frac{\tan^2 \Psi - \tan^2 A}{\tan^2 \Psi + \tan^2 A}; \quad \beta_1 = 2 \cos \Delta \frac{\tan \Psi \tan A}{\tan^2 \Psi + \tan^2 A}$$

$$I_0 = \frac{|r_s|^2 |E_0|^2}{2} = \cos^2 A (\tan^2 \Psi + \tan^2 A) \quad (I.24)$$

Les coefficients ellipsométrique α_1 et β_1 ne dépendent pas de l'intensité de la lampe.

Les paramètres ellipsométrique sont exprimés sous la forme :

$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{1 + \alpha_1}{1 - \alpha_1}} \tan A; \quad \cos \Delta = \frac{\beta_1}{\sqrt{1 - \alpha_1^2}} \quad (I.25)$$

Le signal détecté, échantillonné et intégré par quart de période permet de remonter directement à α_1 , β_1 et I_0 et on obtient $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ facilement.

3.2. Appareillage

C'est un ellipsomètre à modulation par polariseur tournant. Il se compose d'une source lumineuse (L), d'un polariseur (P), l'échantillon à étudier, un analyseur (A) pour déterminer l'état de polarisation après réflexion (ou transmission) de l'échantillon et finalement d'un détecteur (D) pour déterminer l'intensité.

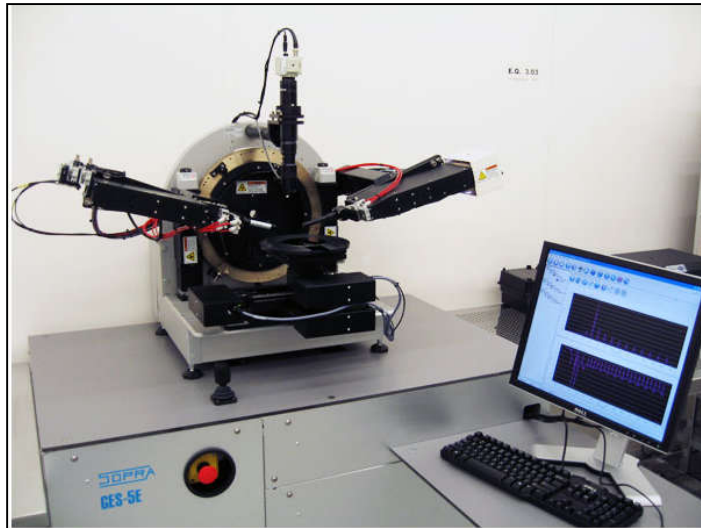


Figure I.30 : Ellipsomètre SOPRA à modulation de phase [43]

Description :

Il est constitué d'un bras polariseur intégrant la source lumineuse, une lampe Xénon-Neon et d'un bras analyseur. Ils sont montés sur un goniomètre permettant de réaliser des mesures multi-angles. Polariseur et analyseur sont montés sur des moteurs pas-à-pas. Les bras disposent à leurs extrémités de lentilles convergentes permettant d'obtenir un faisceau focalisé d'une centaine de micromètres de diamètre pour des mesures sur des dispositifs. L'analyse en énergie est réalisée au moyen d'un spectroscope et d'un photomultiplicateur. L'appareil est également équipé d'un détecteur proche-infrarouge permettant d'étendre le spectre mesuré jusqu'à $\lambda = 1,8\mu\text{m}$. Les mesures sont acquises et modélisées par logiciel informatique.

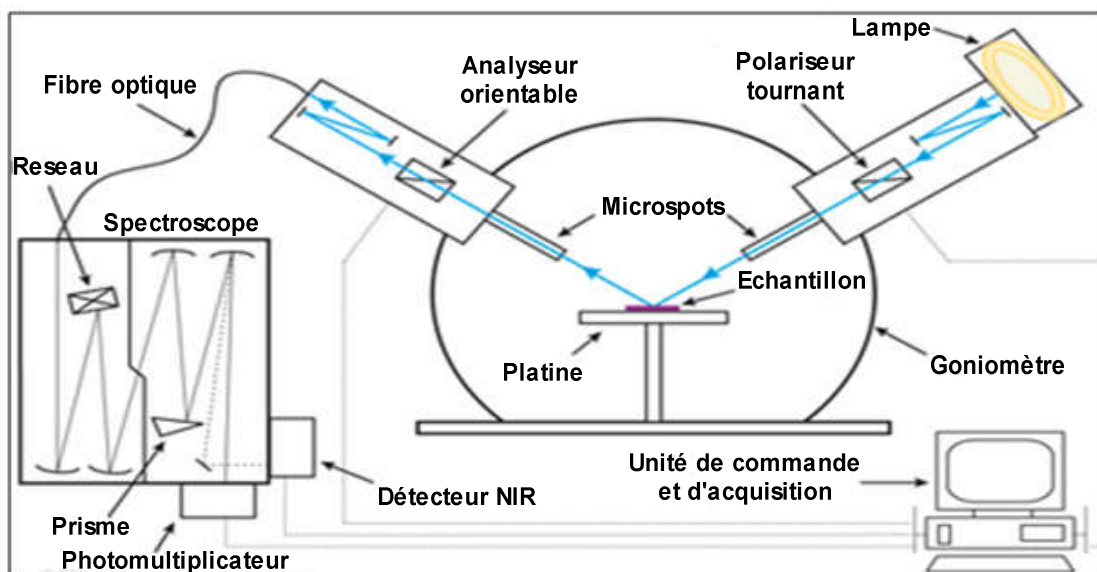


Figure I.31 : Représentation Schématique de l'ellipsomètre SOPRA employé pour l'étude des films minces élaborés de VO_2 [42]

La lumière émise par la source est focalisée via deux miroirs avant de traverser le polariseur tournant à 3Hz. Après réflexion sur l'échantillon, le faisceau traversant l'analyseur est focalisé vers une fibre optique qui le conduit jusqu'au spectroscopie. Celui-ci sélectionne la longueur d'onde λ à mesurer et transmet le faisceau au détecteur. Les revêtements sont sondés dans une gamme de longueurs d'onde :

$$240 \text{ nm} \leq \lambda \leq 840 \text{ nm}$$

$\phi_0 = 75^\circ$: Angle d'incidence sous lequel les mesures s'effectuent.

3.3. Modélisation des mesures

Le calcul des paramètres ellipsométrique s'effectue à l'aide du produit matriciel décrivant la propagation de la lumière dans le système étudié : air ambiant, film mince et substrat. Les paramètres du substrat sont connus pour pouvoir minimiser l'écart avec la mesure. L'indice de réfraction et du coefficient d'absorption sont donné par la loi de Cauchy :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (\text{I. 27})$$

$$\alpha(\lambda) = \frac{D}{\lambda} + \frac{E}{\lambda^3} + \frac{F}{\lambda^5} \quad (\text{I. 28})$$

λ : exprimée en μm .

Pour une seule couche mince, l'épaisseur est :

$$e_1 = \frac{\lambda \beta_1}{2\pi n_1 \cos \phi} \quad (\text{I. 29})$$

Pour chercher l'indice de réfraction n et l'épaisseur d d'une couche mince de VO_2 considérée transparente (le coefficient d'extinction k tend vers 0) on résout le système d'équation :

$$\begin{cases} \tan \Psi = f(n, e) \\ \cos \Delta = g(n, e) \end{cases} \quad (\text{I. 30})$$

On obtient :

$$n = \sin \phi \sqrt{1 + \left[\frac{1-\rho}{1+\rho} \right]^2 \tan^2 \phi} \quad (\text{I. 31})$$

$$e = \frac{\lambda}{2} (n^2 - \sin^2 \phi)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I. 32})$$

ϕ : L'angle d'incidence du faisceau lumineux sur la surface de l'échantillon.

4. Etudes bibliographiques de quelques constantes optiques

En se basant sur les résultats de Liu et al [24], nous présentons les mesures optiques bibliographiques de la réflectivité R , du coefficient d'absorption α , d'une couche mince de dioxyde de Vanadium VO_2 dans l'infrarouge au voisinage de la transition Métal-isolant (MIT) ainsi que la variation du gap de VO_2 semi-conducteur en fonction de la température :

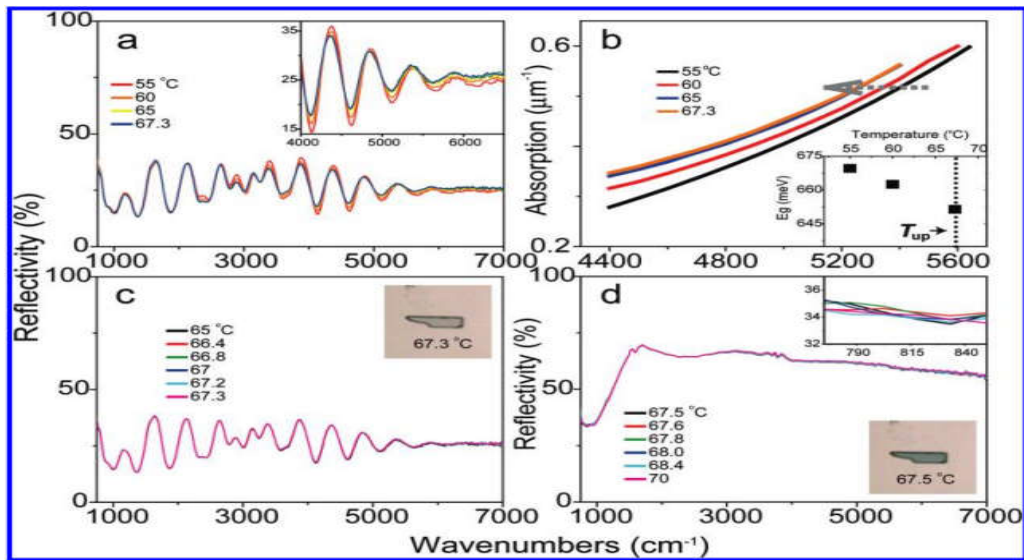


Figure I.32 : (a) la réflectivité IR du VO_2 à domaine unique pris à l'état I-phase pour différentes températures. En haut, Zoom sur l'intervalle $4000\text{--}7000\text{ cm}^{-1}$. (b) Le coefficient d'absorption VO_2 déduit à différentes températures. A l'intérieur : le gap E_g en fonction de la température près de MIT. (c,d) : réflectivité IR pour VO_2 à domaine unique dans les phases I et M respectivement, près de la température de transition. En haut de (d) Zoom des spectres dans l'intervalle $775\text{--}825\text{ cm}^{-1}$ [24]

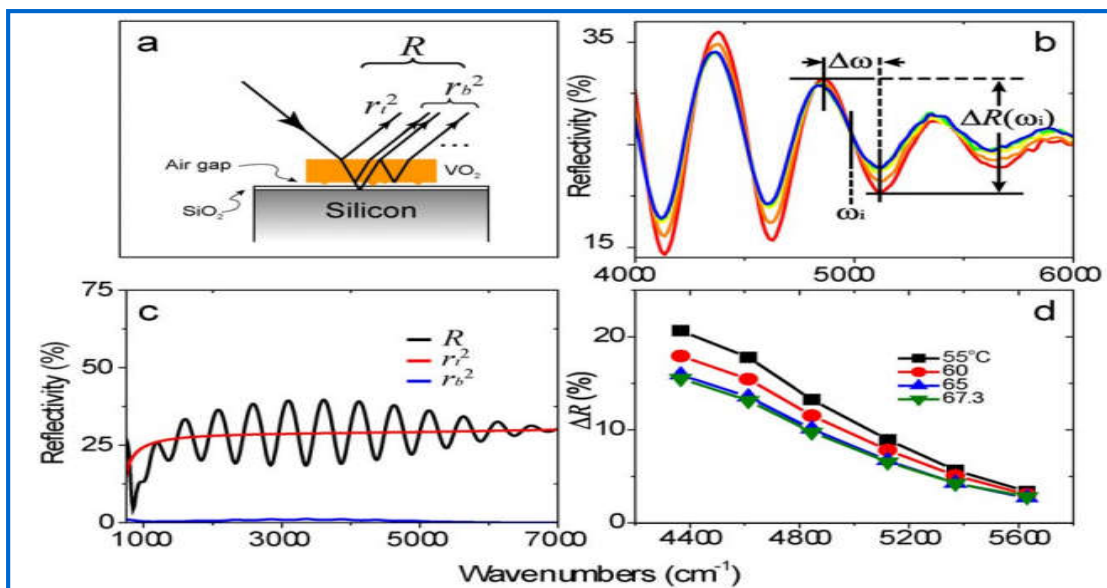


Figure I.33 : légende

(a) : Calcul spectral de R , r_t^2 et r_b^2

(a) Et (b) : définition de $\Delta R(\omega_i)$; $\Delta\omega$; R

(d) mesure du contraste de frange en fonction de la fréquence [24]

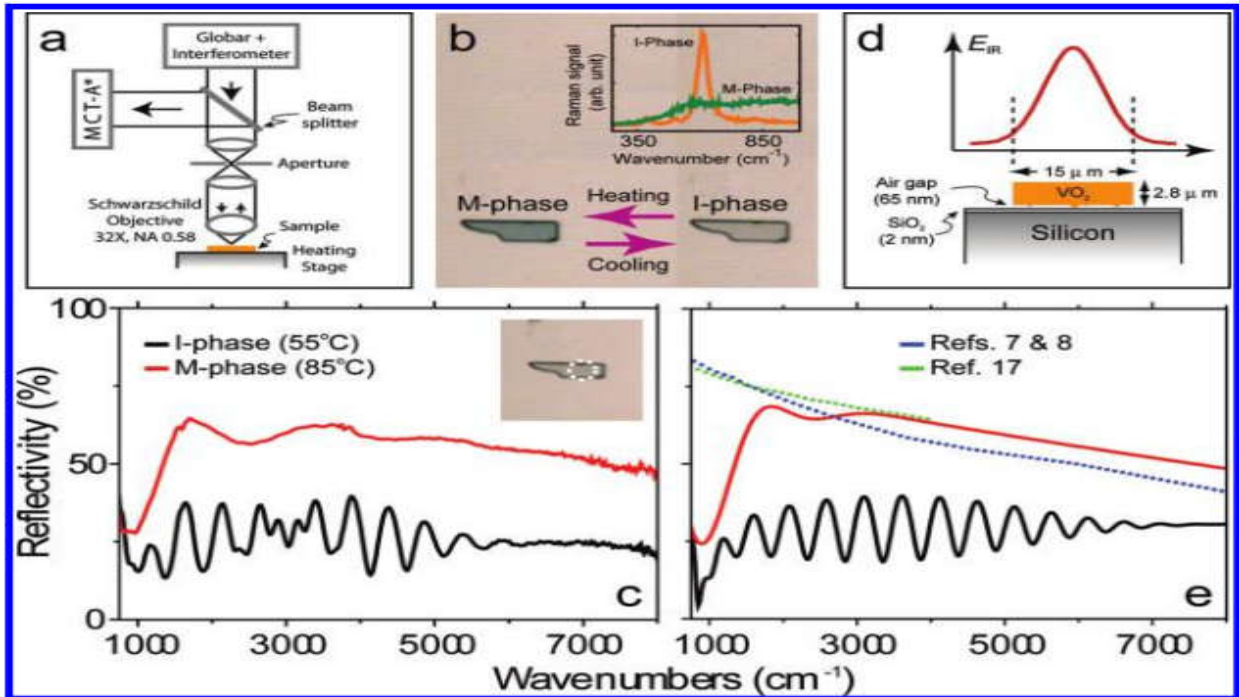


Figure I.34 : (a) Schéma du montage expérimental. (b) Image de microscope à lumière visible et spectres de Raman d'un micro rayonnement à domaine unique pour VO₂ pris à différentes phases. (c) La réflectivité d'un micro rayonnement infrarouge pour VO₂ mesurée à différentes phases. A l'intérieur : la région éclairé par la lumière infrarouge. (d) Les dimensions du micro rayonnement I.R pour un film de VO₂. (e) La réflectivité I.R de VO₂ calculée à différentes phases, les courbes en pointillées représentent la réflectivité IR depuis les échantillons de film minces de VO₂ pris à l'état pure M-phase. [24]

Ces résultats sont en accord avec les études récentes de l'ouverture du gap dans la phase semi-conductrice due aux corrélations assistées par la transition de Peirls (l'interaction électron-phonon). Le spectre de la réflectivité Infrarouge est mesuré avec un spectromètre FTIR combiné à un microscope confocale, le signal est collecté par détecteur à refroidissement par l'azote liquide refroidissement. L'identification des différentes phases d'une couche mince de VO₂ par spectroscopie Raman et l'image optique microscopie dans la lumière visible.

Cette étude permet de déterminer les propriétés de chaque phase directement et séparément. Il s'agit d'une transition du 1^{er} ordre. Qualitativement, la structure électronique de VO₂ dans I-phase est caractérisée par l'énergie de gap $E_g \cong 670$ meV environ 5400 cm^{-1} entre les bandes $d_{//}$ et d_{π^*} de la bande électronique 3d du Vanadium, cause d'une large absorption optique à travers E_g . Dans la phase métallique : M-phase, la réponse optique est dominée par les électrons libres ce qui entraîne une haute réflectivité. Pour les grands nombres d'onde dans l'échantillon VO₂ la réflectivité diminue.

Le contraste décroît en haute fréquence dans la phase I pour les hautes températures. Qualitativement, nous déduisons le coefficient d'absorption optique α pour différentes températures. L'énergie de gap $E_g = 670$ meV pour $\theta = 55^\circ\text{C}$, décroît par $1,5$ meV/ $^\circ\text{C}$ à partir de 55°C jusqu'à $67,3^\circ\text{C}$.

Fu et al [25] ont étudiés Les couches minces de VO_2 déposées au dessus d'un substrat de saphir de c-plane (c.-à-d., (001) - Al_2O_3) par pulsation laser. L'épaisseur du ce film a été déterminé par microscopie électronique de balayage en coupe (MEB) et la microscopie atomique de force (AFM), de l'ordre de 250 nanomètre.

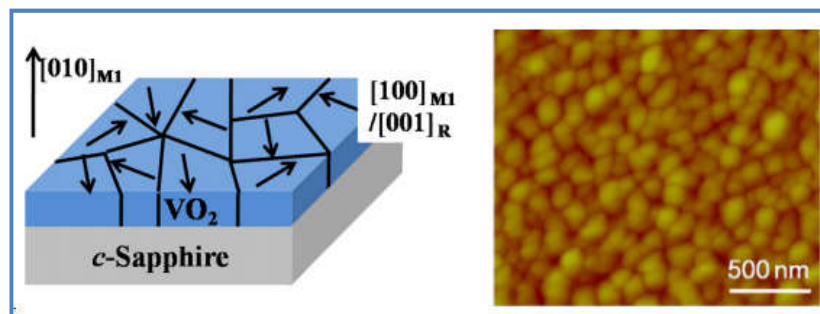


Figure I.35 : Schématique de la texturation avec différentes orientations en plan de réseau, et image d'AFM de la couche VO_2 mince comme-élevée [25].

La figure I.36 montre les spectres optiques mesurés de réflexion de la couche mince de VO_2 aux températures choisies pendant le chauffage.

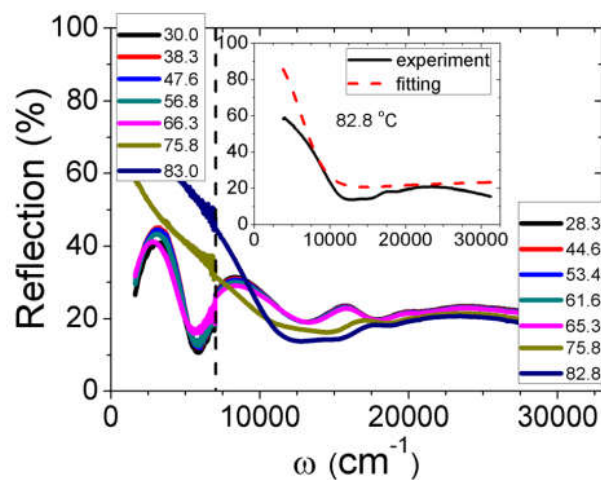


Figure I.36 : Spectres de réflexion de la couche mince de VO_2 à travers un domaine spectral large aux différentes températures dans l'unité $^\circ\text{C}$ pour les deux états semi-conducteur et métal [25].

Les spectres d'absorption optique de cette couche mince ont été obtenus en considérant la perte de réflexion $I_t = (1 - R)e^{-\alpha e}$ où e est l'épaisseur de film, $R = \frac{I_r}{I_0}$ est la réflectivité, et $T = \frac{I_t}{I_0}$ la transmittivité. La valeur du coefficient α convertie de R mesuré et T sont montrés dans la figure I.37 (a).

Un début clair d'absorption à environ 0.7 eV peut être vu dans la phase semi-conductrice, qui est associée à la transition optique à travers le gap fondamental de VO₂. Au-dessus du seuil d'énergie, l'absorption augmente rapidement et se sature graduellement à environ 1.5eV~2eV. Ensuite l'absorption augmente rapidement encore. L'augmentation rapide au-delà de 2,0 eV peut être attribuée à la transition vers la bande de conduction (l'orbitale 3d du vanadium) à partir de la bande 2p de l'oxygène, qui a été signalé à être 2 eV ci-dessous des orbitales 3d. Selon la relation de Tauc, le coefficient d'absorption pour le matériau à bande interdite directe peut être modélisé comme suite :

$$\alpha(h\nu) = A \sqrt{h\nu - E_g} \quad (I.33)$$

où E_g est l'énergie de la bande interdite et A est une constante dépendant du matériau, $h\nu$ est l'énergie des photons incidents.

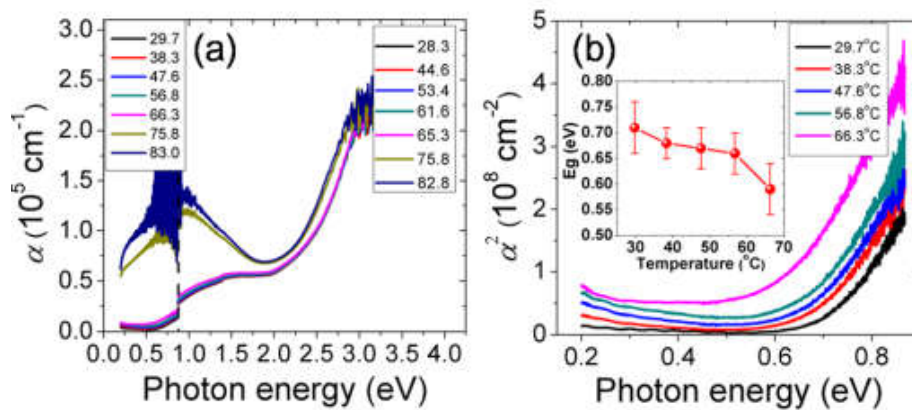


Figure I.37 : (a) coefficient d'absorption de la couche VO₂ mince sur un domaine spectral large aux différentes températures dans l'unité °C. (b) Carrée du coefficient d'absorption de VO₂ utilisé pour déterminer la limite d'absorption du matériau. L'encart montre le rétrécissement rapide de la limite d'absorption en fonction de la température [25].

A partir des spectres optiques de la réflectivité dans la phase métallique de cette couche mince on peut estimer que la masse effective d'un électron est de $23 m_0$. Alors que dans sa phase semi-conductrice $m^* = 65 m_0$; où m_0 est la masse de l'électron. Le gap optique de VO₂ peut être déterminé à partir de l'absorption optique : $E_g = 0.7\text{eV} \pm 0.05\text{eV}$ à la température ambiante, il se rétrécit rapidement avant que la transition de phase se produise.

Références du chapitre I

- [1] G. Anderson, “Studies on vanadium oxides”, *Acta Chemica Scandinavica*, 8, (1954), 1599-1606
- [2] A. Cavalleri, T. Dekorsy, H. H. W. Chong, J. C. Kieffer, R. W. Schoenlein, “Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO₂: A view from the ultrafast timescale”, *Physical Review B*, 70, (2004).
- [3] A. Benayad, «Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique: élaboration, caractérisation, et application», Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, Décembre 2005.
- [4] V. Eyert, The metal-insulator transitions of VO₂: A band theoretical approach, *Ann. Phys. (Leipzig)* 11 9 (2002)
- [5] H. Ye, L. Long, *Solar Energy Materials & Solar Cells Smart or not? A theoretical discussion on the smart regulation capacity of vanadium dioxide glazing*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 120 (2014) 669–674.
- [6] H. Ye, X. Meng, B. Xu, Theoretical discussions of perfect window , ideal near infrared solar spectrum regulating window and current thermochromic window, *Energy Build.* 49 (2012) 164–172.
- [7] N. F. Mott, “Metal-insulator transition”, *Review of Modern Physics*, 40, (1968), 677-683
- [8] O. Y. Berezina, A. A. Velichko, L. A. Lugovskaya, A. L. Pergament, G. B. Stefanovich, D. V. Artyukhin, A. N. Strelkov, “Properties of tungsten-doped vanadium oxide films”, *Technical Physics Letters*, 33, (2007), 552-555.
- [9] C. Piccirillo, R. Binions, I. Parkin, “Synthesis and characterization of W-doped VO₂ by aerosol assisted chemical vapour deposition”, *Thin Solid Films*, 516, (2008), 1992-1997.
- [10] Y. Jiazhen, Z. Yue, H. Wanxia, T. Mingjin, “Effet of Mo-W Co doping on semiconductor-metal phase transition temperature of vanadium dioxide film”, *Thin Solid Films*, 516, (2008), 8554-8558.
- [11] S. Q. Xu, H. P. Ma, S. X. Dai, Z. H. Jiang, “Switching properties and phase transition mechanism of Mo⁶⁺-doped vanadium dioxide thin films”, *Chinese Physics Letters*, 20, (2003), 148-150.
- [12] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R. V. Kruzelecky, J. Margot, “Effects of Ti–W codoping on the optical and electrical switching of vanadium dioxide thin films grown by a reactive pulsed laser deposition”, *Applied Physics Letters*, 85, (2004), 1958-1960.

- [13] W. Burkhardt, T. Christmann, B. Meyer, W. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann. W- and F-doped VO₂ films studied by photoelectron spectrometry. *Thin Solid Film*. 1999 May, 345(2):229–35.
- [14] Wang X-J, Liu Y-Y, Li D-H, Feng B-H, He Z-W, Qi Z. Structural and optical properties of tungsten-doped vanadium dioxide films. *Chinese Physics B*. 2013 Jun;22(6):066803
- [15] C. Batista, R. Ribeiro, J. Carneiro, V. Teixeira. "DC Sputtered W-Doped VO₂ Thermo-chromic Thin Films for Smart Windows with Active Solar Control". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*; 2009 Jul 1;9(7):4220–6.
- [16] A. Gentle, A. Maarouf, G. Smith, "Temperature dependence of optical and transport properties in VO₂ with high temperature anomalies", *Journal of Applied Physics*, 8, (2008), 229-232.
- [17] J. Lappalainen, S. Heinilehto, H. Jantunen, V. Lantto, "Electrical and optical properties of metal-insulator-transition VO₂ thin films", *Journal of Electroceramics*, 22, (2008), 73-77.
- [18] Madida IG, Simo A, Sone B, Maity A, Kana Kana JB, Gibaud A, et al. Submicronic VO₂-PVP composites coatings for smart windows applications and solar heat management; 2014 Sep;107:758–69.
- [19] Xu, S.-Q., Ma, H.-P., Dai, S.-X., Jiang, Z.-H. (2003). Switching properties and phase transition mechanism of Mo⁶⁺-doped vanadium dioxide thin film. *Chin. Phys. Lett.*, 20(1),148-150.
- [20] S. Paradis. Doped vanadium dioxide with enhanced infrared modulation. DRDC Valcartier TM 2007-002
- [21] M. Georgescu, "Elaboration de matériaux innovants appliqués à la conception de dispositifs hyperfréquences", Thèse, Matériaux céramiques et traitements de surfaces, le 05 octobre 2010, université de Limoges,
- [22] D. Ruzmetov, K. T Zawilski, S. D Senanayake, V. Narayanamurti, S. Ramanathan, "Infrared reflectance and photoemission spectroscopy studies across the phase transition boundary in thin film vanadium dioxide" *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, (2008), 465204
- [23] Thèse Julien Givernaud « Etude, conception et fabrication de dispositifs micro-ondes à base de matériaux intelligents type VO₂ » le 26 mars 2010, université de Limoges.

- [24] Liu W-T, Cao J, Fan W, Hao Z, Martin MC, Shen YR, et al. Intrinsic Optical Properties of Vanadium Dioxide near the Insulator–Metal Transition. *Nano Letters*; 2011 Feb 9;11(2):466–70
- [25] Fu D. et al. "Comprehensive study of the metal-insulator transition in pulsed laser deposited epitaxial VO₂ thin films". *J. Appl. Phys.* 113, 043707 (2013).
- [26] Rudolf Peierls "Surprises in Theoretical Physics" Princeton University Press (1979).
- [27] J. B. Goodenough, "Two Components of Crystallographic Transition in VO₂," *Journal of Solid State Chemistry* 3(4), 490-500 (1971).
- [28] Born, Max; Kun, Huang (1954). *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford: Oxford University Press.
- [29] H.A. Lorentz, The motion of electrons in metallic bodies. I *Proceedings Koninklijke Akademie van Wetenschappen* 7: 438-453 (1905).
- [30] H.A. Lorentz, The motion of electrons in metallic bodies. II *Proceedings Koninklijke Akademie van Wetenschappen* 7: 585-593 (1905)
- [31] H.A. Lorentz, The motion of electrons in metallic bodies. III *Proceedings Koninklijke Akademie van Wetenschappen* 7: 684-691 (1905)
- [32] Jean-Marc Frigerio Institut des NanoSciences de Paris «Optique des Solides» Roussillon Septembre 2004.
- [33] F.A. Jenkins and H.E. White, *Fundamentals of Optics*, 4th ed., McGraw-Hill, Inc. (1981).
- [34] Drude, Paul (1900). "Zur Elektronentheorie der metalle". *Annalen der Physik* 306 (3): 566.
- [35] Drude, Paul (1900). "Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte". *Annalen der Physik* 308 (11): 369
- [36] Thèse de doctorat, Mustapha Zaghrioui, synthèse par pulvérisation caractérisation de couches mince de NdNiO₃. Etude de la transition métal- isolant par spectrométrie Raman. Université du Maine, 2000
- [37] Thèse de doctorat, Fabien Capon. Élaboration en couches minces et caractérisations de matériaux de type RNiO₃ pour applications thermochrome. Université du Maine, 2002
- [38] J. Nag and R. F. Haglund Jr., "Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 20, no. 26, Article ID 264016, 2008.

- [39] Jean-Marc Frigerio Cours d'Optique des Solides. GDR COULEUR 2602. ECOLE D'AUTOMNE 2004 "MODELISATION". Institut des NanoSciences de Paris.
- [40] S. Paradis, "Étude du VO₂ déposé par pulvérisation magnétron RF comme matériau fonctionnel pour la commutation IR". Recherche et développement pour la défense Canada; 2006. p. 2005–375.
- [41] Thèse de doctorat, Ferhati Fariza, "Elaboration de l'oxyde de vanadium V₂O₅ par APCVD. Application photovoltaïque". Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2011.
- [42] Thèse de doctorat, Mathias Borella, "Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par PECVD à partir d'un composé organosilicié cyclique" Institut national polytechnique de Lorraine - Nancy, 2006.
- [43] Center of micronanotechnology CMI ; 2010; https://cmi.epfl.ch/metrology/GES_5E.php
- [44] Structure cristalline hexagonale compact ; maille quadratique ; diffraction des RX 2005. <http://www.chimix.com/an7/sup/A53c.htm>

Liste de figures du chapitre I

- Figure I.1 : Structure cristalline : cubique centré (c.c)..... 16
- Figure I.2 : Représentation de la structure cristalline du VO₂ dans les phases monoclinique (basse température) et tétragonale (haute température) [2]..... 17
- Figure I.3 : a) Coordinence octaédrique du Vanadium dans VO₂, b) Représentation de la structure VO₂ à partir d'octaèdres de coordination VO₆ [3]..... 18
- Figure I.4 : Représentation structurelle rutile et monoclinique du dioxyde de vanadium [4]. 18
- Figure I.5 : représentation de la structure électronique du dioxyde de vanadium dans la phase monoclinique à gauche et tétragonale à droite [2] 19
- Figure I.6 : Représentation des orbitales d dans la structure rutile du dioxyde de vanadium VO₂. Sous l'effet du champ cristallin trigonal, le bande d cinq fois dégénérée se sépare en trois bandes : (a,b)**e_g**, (c) **a_{1g}** (**d//**), (d,e) **e_g^π** (**π***). L'orientation des octaèdres par rapport aux axes de hautes symétries du réseau étant différentes, les orbitales correspondant à chacune des trois bandes d'énergie ne sont pas les mêmes que dans le cas du sesquioxyde de Vanadium [4]..... 21

Figure I.7: Représentation simplifié du modèle d'oscillateur de Lorentz pour deux atomes .	22
Figure I.8 : Modèle d'oscillateur dipolaire (électron-noyau) de Lorentz.....	24
Figure I.9 : Comportement optique d'oscillateur de Lorentz.....	25
Figure I.10 : Représentation instantanée de la position $x(t)$ et du moment dipolaire $p(t)$ d'un oscillateur de Lorentz (électron-noyau) [32]	26
Figure I.11 : Variation de la température de transition θ avec le niveau du dopage d'une couche mince de VO ₂ en (tungstène) [15]	32
Figure I.12 : Transmission optique d'un film de VO ₂ en fonction de la longueur d'onde et de la température sur un substrat de Al ₂ O ₃ C.[16,17].....	33
Figure I.13 : Transmission optique d'un film de VO ₂ en fonction de la longueur d'onde et de la température sur un substrat de Al ₂ O ₃ R.[16,17].....	33
Figure I.14 : Transmission optique d'un film de VO ₂ en fonction de la longueur d'onde et de la température sur un substrat de SiO ₂ / Si (1 μm de SiO ₂ thermique sur Si).[16,17].....	34
Figure I.15 : Variation de la transmittivité d'un film de VO ₂ en fonction de la température pour différentes longueurs d'ondes [18]	34
Figure I.16 : Transmittance relative de VO ₂ non dopé dans l'état semi-conducteur et métallique en (a)SWIR et (b) LWIR. [19,20]	35
Figure I.17 : Transmittance optique du film VO ₂ dans l'état semi-conducteur dopé au W et métallique, (a) en fonction de la température pour $\lambda= 8.0 \mu\text{m}$ et (b) en fonction de la longueur d'onde pour LWIR à la température ambiante et à haute température. [19,20]	35
Figure I.18 : Transmittance optique d'un film de VO ₂ d'épaisseur 130 nm Co-dopé W-Ti (a)en fonction de la température pour $\lambda= 8.5 \mu\text{m}$ et (b) en fonction de la longueur d'onde dans LWIR à température ambiante et à haute température. [19,20].....	35

Figure I.19 : Transmittance optique d'un film de VO ₂ d'épaisseur 130 nm Co-dopé W-Ti dans l'état semi-conducteur métallique (a) en fonction de la température pour λ fixe et (b) en fonction de la longueur d'onde dans LWIR à température ambiante et à haute température. [19,20]	36
Figure I.20 : Principe de la pulvérisation cathodique.....	39
Figure I.21 : Nuage luminescent d'un plasma simple d'Ar	41
Figure I.22 : Cible de Vanadium après plusieurs heures d'utilisation. Le plasma est concentré dans la zone où le champ magnétique est plus intense ; il se forme donc une zone luminescente circulaire de forme annulaire.....	41
Figure I.23 : Effet Magnétron.....	42
Figure I.24 : Schéma illustrant le principe de la mesure en transmission.....	43
Figure I.25 : Schéma de principe de la mesure en réflexion [23].	44
Figure I.26 : Représentation de la puissance réfléchie en fonction de la température sur un échantillon de VO ₂ de 35 nm d'épaisseur déposé sur saphir C à $\lambda = 1536$ nm. [23].....	44
Figure I.27 : Réflexion des axes de polarisation à la surface de l'échantillon.	45
Figure I.28 : Montage à modulation par polariseur tournant.	46
Figure I.29 : influence des différents éléments d'un ellipsométrie à modulation par polariseur tournant sur la polarisation du faisceau.....	47
Figure I.30 : Ellipsomètre SOPRA à modulation de phase.....	48
Figure I.31 : Représentation Schématique de l'ellipsomètre SOPRA employé pour l'étude des films minces élaborés de VO ₂	48
Figure I.32 : (a) la réflectivité IR du VO ₂ à domaine unique pris à l'état I-phase pour différentes températures. En haut, Zoom sur l'intervalle 4000-7000 cm ⁻¹ . (b) Le coefficient d'absorption VO ₂ déduit à différentes températures. A l'intérieur : le gap E _g en fonction de	

la température près de MIT. (c.d) : réflectivité IR pour VO₂ à domaine unique dans les phases I et M respectivement, près de la température de transition. En haut de (d) Zoom des spectres dans l'intervalle 775 – 825 cm⁻¹ [24]..... 50

Figure I.33 : légende

(a) : Calcul spectral de R, r_t^2 et r_b^2
 (a) Et) (b: définition de $\Delta R(\omega_i)$; $\Delta\omega$; R
 (d) mesure du de frange en fonction de la fréquence [24]..... 50

Figure I.34 : (a) Schéma du montage expérimental. (b) Image de microscope à lumière visible et spectres de Raman d'un micro rayonnement à domaine unique pour VO₂ pris à différentes phases. (c) La réflectivité d'un micro rayonnement infrarouge pour VO₂ mesurée à différentes phases. A l'intérieur : la région éclairé par la lumière infrarouge.
 (d) Les dimensions du micro rayonnement I.R pour un film de VO₂. (e) La réflectivité I.R de VO₂ calculée à différentes phases, les courbes en pointillées représentent la réflectivité IR depuis les échantillons de film minces de VO₂ pris à l'état pure M-phase. [24]..... 51

Figure I.35 : Schématique de la texturation avec différentes orientations en plan de réseau, et image d'AFM de la couche VO₂ mince comme-élevée [25]. 52

Figure I.36 : Spectres de réflexion de la couche mince de VO₂ à travers un domaine spectral large aux différentes températures dans l'unité °C pour les deux états semi-conducteur et métal [25]. 52

Figure I.37 : (a) coefficient d'absorption de la couche VO₂ mince sur un domaine spectral large aux différentes températures dans l'unité °C. (b) Carrée du coefficient d'absorption de VO₂ utilisé pour déterminer la limite d'absorption du matériau. L'encart montre le rétrécissement rapide de la limite d'absorption en fonction de la température [25]..... 53

Liste de tableaux

Tableau I.1 : Températures de transition de phase des différents oxydes de Vanadium [1]..... 16

Chapitre II : Généralités sur les propriétés optiques des semi-conducteurs

Chapitre II : Généralités sur les propriétés optiques des semi-conducteurs

Table des matières.

I.	Classement des matériaux en fonction de leurs propriétés optiques.....	65
1.	Les isolants ou semi-conducteurs cristallins	65
2.	Les verres.....	65
3.	Les métaux.....	65
4.	Les matériaux moléculaires	66
5.	Les verres ou les semi-conducteurs dopés.....	66
II.	Différents types de matériaux	66
1.	Introduction	66
2.	Semi-conducteur à gap direct ou à gap indirect	67
3.	Paramètres externes agissant sur le gap d'un semi-conducteur.....	68
3.1	Effet de la température	68
3.2	Effet de la pression	69
3.3	Effet d'un champ magnétique \vec{B}	69
3.4	Effet d'un champ électrique \vec{E}	69
4.	Structures électroniques dans les Nanocristaux semi-conducteurs	70
III.	La masse effective et sa signification physique.....	72
1.	Introduction	72
2.	La méthode " $\vec{k} \cdot \vec{p}$ "	72
3.	La masse effective	73
IV.	Excitons et états excitoniques dans les semi-conducteur.....	75
1.	Définition :.....	75
2.	Types d'excitons :.....	76
2.1	Exciton de Frenkel :	76
2.2	Exciton de Mott-wannier :	76
3.	Représentation typique d'excitons :	77
V.	Coefficient d'absorption : α	79
1.	Théorie électromagnétique :	79
2.	Théorie quantique :.....	80
3.	Les excitons et la théorie de l'absorption	81

VI. Méthode variationnelle	84
1. Introduction	84
2. Niveau fondamental.....	84
3. Autres niveaux	85
4. Méthode de calcul.....	86
Références du chapitre II.....	88
Liste de figures du chapitre II.....	90

Introduction

Nous allons décrire les différents paramètres externes qui agissent sur le gap d'un semi-conducteur, comme la pression, la variation de température, le champ magnétique. Nous avons développé un calcul pour les niveaux de Landau [10, 11] en tenant compte du spin de l'électron de la bande de conduction d'un semi-conducteur en négligeant le terme Coulombien. Nous voulons appliquer ce calcul au dioxyde de Vanadium en élargissant son gap pour augmenter l'absorption optique de ce matériau. Nous avons comparé [12] l'évolution de la structure électronique entre le semi-conducteur massif et les nano cristaux de taille décroissante, nous avons remarqué que le gap augmente, puis on a classé les matériaux en fonction de leurs propriétés optiques. Ensuite nous avons cité différents types de matériaux : isolants, semi-conducteur et métaux.

Notre travail est concentré sur les métaux qui sont caractérisés par un haut facteur de réflexion dans l'IR, et les semi-conducteurs par une large zone spectrale de transparence dans l'IR dues aux vibrations du réseau cristallin. Nous avons développé la théorie de la masse effective et sa signification physique où on a utilisé l'exciton 1S dans le dioxyde de Vanadium massif, à partir de cette quasi-particule on a pu extraire les différentes constantes optiques de ce matériau en exploitant l'énergie de l'exciton qui est liée à la constante diélectrique relative ϵ_r du matériau.

La description et la définition du coefficient d'absorption α a été fait à partir de la théorie des ondes électromagnétique (théorie classique), et aussi à partir de la théorie quantique (règle d'or de Fermi). La théorie d'absorption optique d'un semi-conducteur [24, 25] et les excitons a été élaboré par Elliot et al, a pris une base bibliographique importante dans notre travail à partir de la physique quantique : équation de Schrödinger et calcul par méthode variationnelle.

A la fin de ce chapitre nous présentons la méthode variationnelle comme méthode de calcul approchée à la solution exacte en physique quantique que nous avons utilisé dans notre travail traitant le dioxyde de Vanadium à l'état semi-conducteur massif.

A. Classement des matériaux en fonction de leurs propriétés optiques

1. Les isolants ou semi-conducteurs cristallins

Les semi-conducteurs cristallins et les isolants sont caractérisés par :

- Une large zone spectrale de transparence :
 - Visible pour les isolants.
 - Infrarouge pour les semi-conducteurs.
- Absorption quasi nulle et indice de réfraction presque constant dans toute cette zone spectrale.
- l'absorption infrarouge est due aux vibrations du réseau cristallin (les phonons).
- Le bord d'absorption marqué dans l'ultraviolet correspond au gap optique.
- Très forte luminescence des électrons excités dans la bande de conduction.

2. Les verres

En générale les verres représentent un état amorphe de la matière correspondant à un « liquide gelé », caractérisé par :

- Une très grande transparence.
- Il y est possibilité d'obtenir toutes sortes d'indices et de zones de transparence.

3. Les métaux

Ils sont caractérisés par les propriétés suivantes :

- Une très forte réflexion dans l'infrarouge et le visible jusqu'à une fréquence de coupure appelé fréquence plasma ω_p .
- Une relative transparence dans l'ultraviolet.

Ces comportements optiques sont dus aux électrons de conduction et les transitions inter bandes.

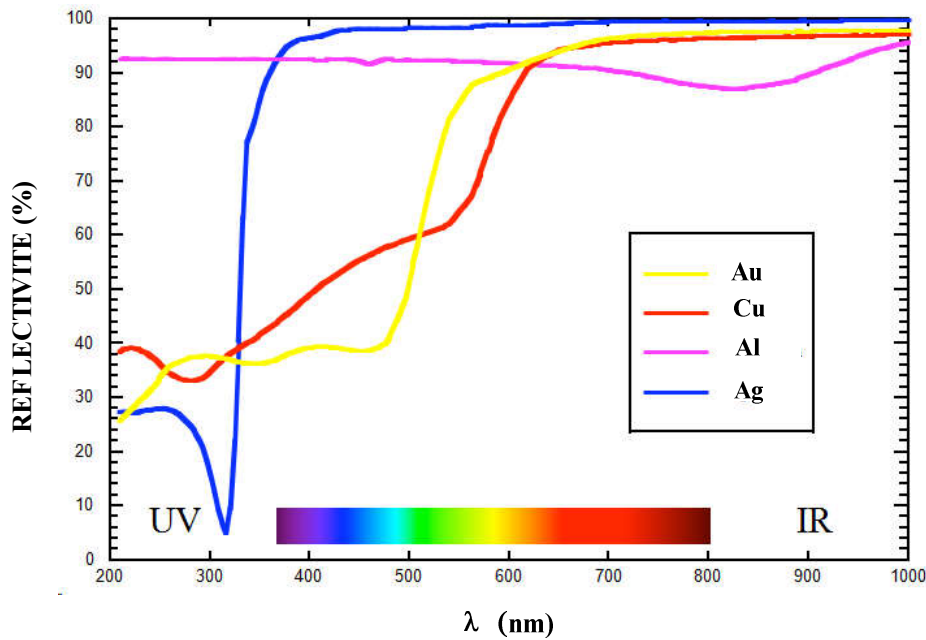


Figure II.1 : Facteur de réflexion de quelques métaux [26]

4. Les matériaux moléculaires

Ce sont des matériaux organiques sous forme cristalline ou amorphe.

On a deux grands types :

- Molécules ou polymères saturés (transparentes, propriétés proche des verres).
- Molécules ou polymères conjugués (absorption et émission dues aux orbitales π , très sensibles à l'environnement local).

Ils ont des propriétés optiques très similaires de celles de la molécule individuelle.

5. Les verres ou les semi-conducteurs dopés

Leurs propriétés optiques sont fortement modifiées par les ions dopants :

- Les raies d'absorption de l'ion isolé sont élargies par le couplage électron-phonon du réseau et déplacées par le champ cristallin (levée de la dégénérescence). Cet effet est plus prononcé pour les orbitales d et f.
- Il y a possibilité de luminescence.

B. Différents types de matériaux

1. Introduction

En se basant sur la conductivité électrique ou les autres propriétés électriques, les matériaux se divisent en trois types : les isolants, les semi-conducteurs et les métaux. Les trois catégories

de matériaux contiennent une bande basse en énergie appelée bande de valence et une bande haute d'énergie appelée bande de conduction. La différence entre les trois catégories de matériaux est la distance séparant la bande de valence de la bande de conduction ou ce qu'on appelle la bande interdite ou « **band gap** ». [4]

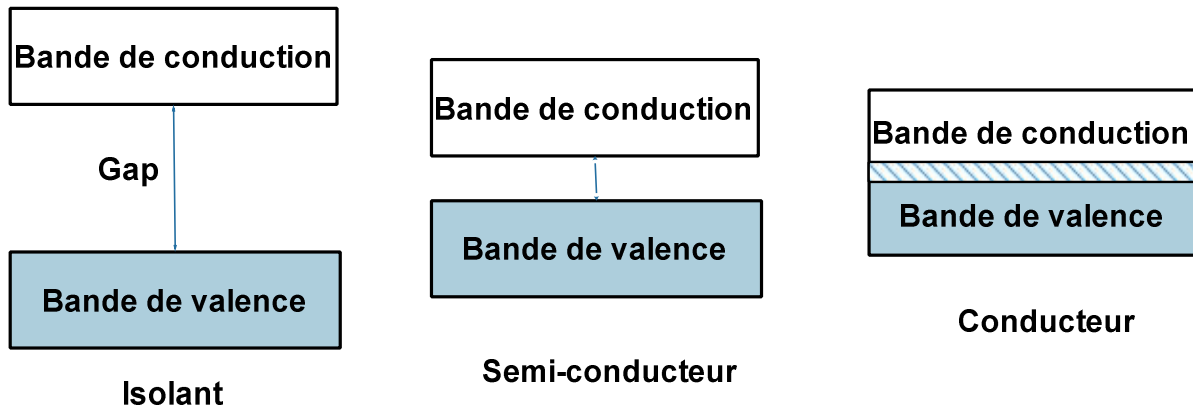


Figure II.2 : Bandes d'énergie pour les matériaux Isolant, Semi-conducteur et Conducteur.

La bande de faibles énergies, appelée bande de valence (BV). Les électrons présents dans cette bande sont liés aux atomes et participent aux liaisons covalentes. La bande de plus hautes énergies, appelée bande de conduction (BC). Les électrons de cette bande sont libres de se déplacer d'où (le nom de conduction) : ils participent donc aux courants de conduction. La bande intermédiaire, c'est une bande interdite, où aucun électron ne peut se situer dans cette bande. L'énergie minimale séparant les deux bandes de conduction et de valence est appelée énergie de gap, notée E_g . Pour un semi-conducteur le gap est de l'ordre de 1 eV, alors que les isolants sont des matériaux caractérisés par des grands gap : $E_g > 3 \text{ eV}$. A température ambiante, l'énergie d'agitation thermique kT vaut environ 25 meV, qui est très inférieure à E_g . Les métaux sont caractérisés par un chevauchement de la bande de valence et de la bande de conduction, ce qui permet à l'agitation thermique de peupler facilement la bande de conduction en électrons. Les semi-conducteurs représentent un état intermédiaire entre les isolants et métaux.

2. Semi-conducteur à gap direct ou à gap indirect

Considérons le gap des différents semi-conducteurs. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les structures de bande représentées dans la figure II.3 font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteur.

Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin, en $k=0$).

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité. [5].

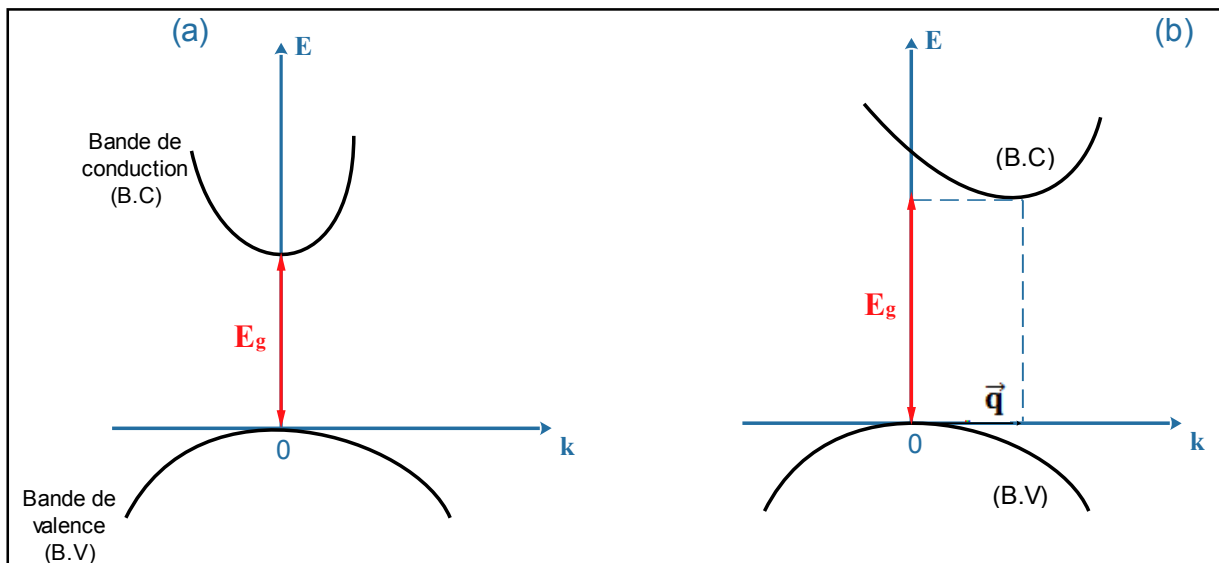


Figure II.3 : Structure de bande schématisée d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b). Lors d'une transition optique via un photon, en (a) le seuil d'absorption optique est égal à $\omega = E_g/\hbar$ en (b) il est donné par $E_g/\hbar \pm \omega(\vec{q})$ car il faut tenir compte du phonon de vecteur d'onde \vec{q} et d'énergie $\hbar\omega(\vec{q})$ pour assurer la conservation de la quantité de mouvement du cristal.

3. Paramètres externes agissant sur le gap d'un semi-conducteur

3.1 Effet de la température

Il apparait nettement dans l'équation de varshni [6] :

$$E_g = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (\text{II.1})$$

Où $E_g(0)$ est le gap de la bande d'énergie à 0 K, α est en électronvolt par degré Kelvin, et β est proportionnel à la température de Debye (en kelvins).

Sans tenir compte des changements de la structure de bande induits par la dilatation thermique du réseau, la dépendance de la température de E_g est principalement due aux interactions de

phonon-électron [terme de Debye-Waller (processus de deux-phonon) et terme de ventilateur (processus d'un phonon)]. [7]

Récemment, Lautenschlager et al [8] ont proposé une dépendance de la température avec une équation contenant le facteur d'occupation des phonons de Bose-Einstein

$$E_g(T) = a - b \left(1 + \frac{2}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \right) \quad (\text{II. 2})$$

Où le paramètre θ décrit la fréquence moyenne des phonons impliqués et b est la force d'interaction.

3.2 Effet de la pression

Plusieurs études sur les semi-conducteurs comme (GaAs, GaSb,...) ont montré que la pression hydrostatique p augmente [9] habituellement le gap de la bande d'énergie E_g de la façon suivante :

$$E_g(p) = E_g(0) + ap + bp^2 \quad (\text{II. 3})$$

3.3 Effet d'un champ magnétique \vec{B}

En appliquant un champ magnétique statique \vec{B} [10, 11] orienté selon l'axe (oz) au dioxyde de Vanadium VO_2 , on obtient un élargissement du gap de ce matériau, mais pour des intensités élevées de \vec{B} . Nous avons résolu exactement l'équation de Schrödinger pour un électron de la bande de conduction sans tenir compte de l'interaction Coulombienne. Les niveaux d'énergie qu'on a obtenus sont d'une part au dessous de celui de la bande de conduction ce qui modifie légèrement la valeur du gap optique qui subit un accroissement, d'autre part un autre niveau énergétique au dessus de la bande de conduction. Ce résultat est l'une des techniques qu'on peut utiliser pour augmenter la bande d'absorption spectrale de ce matériau.

3.4 Effet d'un champ électrique \vec{E}

Quand on applique un champ électrique \vec{E} à un matériau semi-conducteur, cela conduit à une modification des bandes de conduction et de valence dans la direction du champ appliqué. Par conséquent, l'électron et le trou pénètrent par effet tunnel dans la bande interdite et on obtient une réduction de l'énergie du gap.

4. Structures électroniques dans les Nanocristaux semi-conducteurs

Dans le cas des Nanocristaux semi-conducteurs [12], la situation du diagramme énergétique diffère complètement de l'état massif. La présence d'une structure à niveaux discrets au lieu d'une structure de bande a pour effet d'une part, d'espacer davantage les niveaux d'énergie, particulièrement le plus haut niveau de la (B.V) et le plus bas niveau de la (B.C). D'autre part, l'énergie cinétique de la paire électron-trou augmente. C'est pourquoi, on fait appel à la théorie des orbitales moléculaires et l'emploi des termes HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée, en anglais Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (orbitale moléculaire la plus basse vacante, en anglais Lowest Unoccupied Molecular Orbital), à la place de (B.V) et (B.C), est nécessaire.

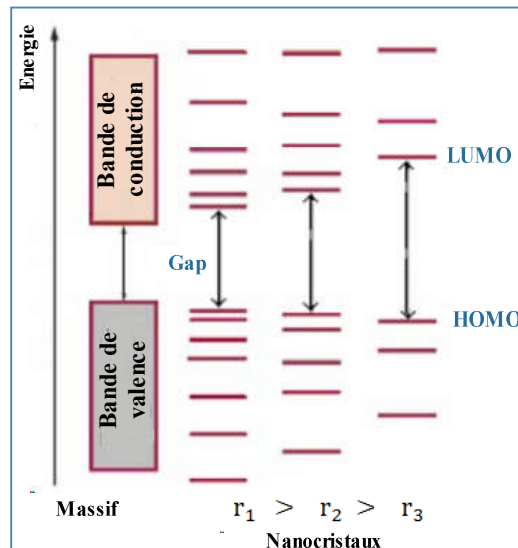


Figure II.4: Evolution de la structure électronique entre le solide massif et des Nanocristaux de taille décroissante. [12]

Une discrétisation des niveaux électroniques [13] au lieu du continuum d'états constituant les bandes d'énergie du fait de la diminution du nombre d'atomes dans le semi-conducteur; ce qui se traduit par une augmentation de la bande interdite: les niveaux HOMO et LUMO figure II.4 qui déterminent le gap du nanocristal s'écartent au fur et à mesure que la taille des cristallites diminuent. C'est la raison pour laquelle on dit que les Nanocristaux semi-conducteurs sont à gap ajustable. Les propriétés optiques des nanoparticules semi-conductrices sont étroitement liées à la structure électronique. Le confinement du pair électron – trou dans une particule de taille nanométrique change considérablement l'énergie correspondante aux transitions optiques. En effet, deux énergies doivent être prises en compte lors du calcul de la première transition excitonique : l'énergie de confinement et l'énergie

coulombienne responsable de la formation de l'exciton. Ces deux énergies sont en relation directe avec le rayon de la particule, mais elles évoluent de manière différente. L'énergie de confinement varie comme l'inverse du carré du rayon du nanocristal (proportionnelle à $1/R^2$) ,alors que l'énergie coulombienne varie comme l'inverse du rayon du nanocristal (proportionnelle à $1/R$) . Elles déterminent le régime de confinement des porteurs de charges : faible, fort ou intermédiaire. La réduction des dimensions d'un matériau semi-conducteur massif à l'échelle nanométrique provoque des modifications significatives de ses propriétés optiques lorsque le rayon du nanocristal (R) et le rayon, de Bohr (a_B) de l'exciton, considéré comme longueur de référence, deviennent comparables. Dans ce cas les effets excitoniques sont importants puisque la proximité du paire électron-trou est "forcée" par la géométrie du matériau.

Les trois régimes de confinement possibles (Figure II.5) sont alors définis par comparaison du rayon R du Nanocristal et du rayon de Bohr a_B [14] :

- le régime de faible confinement apparaît pour $R > a_B$
- le régime de confinement intermédiaire se présente lorsque $R \cong a_B$
- finalement le régime de fort confinement apparaît lorsque $R < a_B$

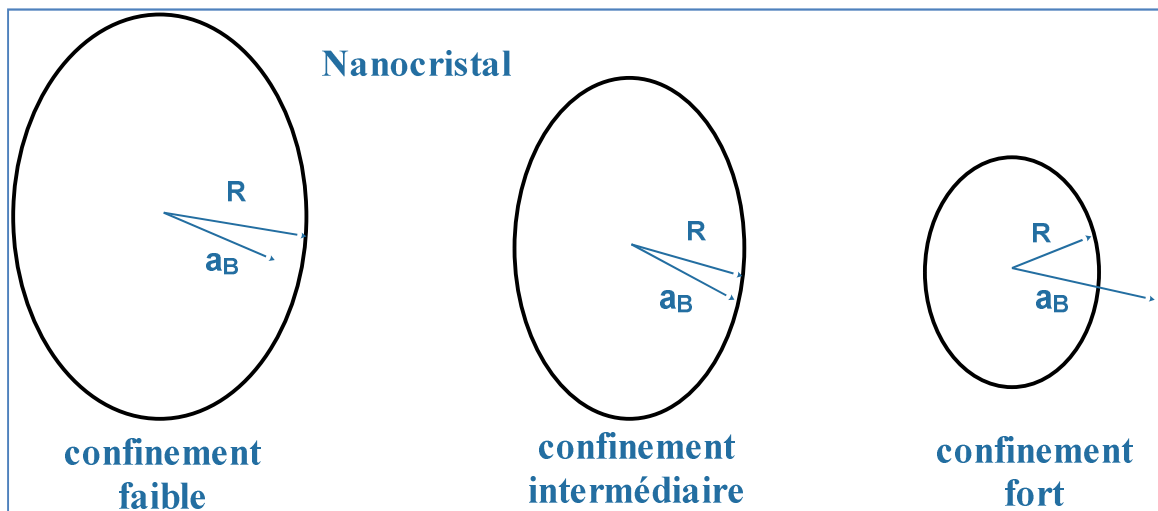


Figure II.5 : Les trois régimes de confinement pour un nanocristal.

C. La masse effective et sa signification physique

1. Introduction

Du point de vue physique, on utilise le développement de l'énergie $E_n(\mathbf{k})$ et de la fonction d'onde $\varphi_{\vec{k},n}(\vec{r})$ en fonction de $\vec{\Delta k} = \vec{k} - \vec{k}_0$ autour d'un point \mathbf{k}_0 extremum de la première zone de Brillouin :

$$E_n(\vec{k}_0 + \vec{\Delta k}) = E_n(\vec{k}_0) + \sum_{\alpha} \frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial k_{\alpha}} \Delta k_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}} (\Delta k_{\alpha})(\Delta k_{\beta}) + 0(\Delta k^3) \quad (\text{II. 4})$$

Où α, β représente les coordonnées cartésiennes (x, y, z).

Ceci nous permet d'exprimer le résultat en fonction de $E_n(\vec{k}_0)$ et $\varphi_{\vec{k}_0,n}(\vec{r})$, et par suite d'aborder facilement les transitions optiques [15,16] entre les états électroniques et impuretés et de pouvoir expliquer physiquement la relation de type parabolique :

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{0}) \pm \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\text{II. 5})$$

m est la masse effective [17,18] associé à une bande d'énergie. Nous traitons $\frac{\hbar \vec{k} \cdot \vec{p}}{m_0}$ comme une perturbation.

2. La méthode " $\vec{k} \cdot \vec{p}$ "

Pour une bande d'énergie n , nous avons l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ \frac{p^2}{2m_0} + v(\vec{r}) \right\} \varphi_{\vec{k},n}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) \varphi_{\vec{k},n}(\vec{r}) \quad (\text{II. 6})$$

Où $H_0 = \frac{p^2}{2m_0} + v(\vec{r})$: l'Hamiltonien non perturbé.

\hat{p} : l'opérateur impulsion

N : constante de normalisation

$$\hat{p} \varphi_{\vec{k},n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} (\hbar \vec{k} + \vec{p}) \mu_{\vec{k},n}(\vec{r})$$

$$\hat{p}^2 \varphi_{\vec{k},n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} (\hbar \vec{k} + \vec{p})^2 \mu_{\vec{k},n}(\vec{r})$$

Par substitution on obtient :

$$\left(H_0 + \frac{\hbar \vec{k} \cdot \vec{p}}{m} \right) \mu_{\vec{k},n}(\vec{r}) = E_n \left(\vec{k} - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_0} \right) \mu_{\vec{k},n}(\vec{r}) \quad (\text{II. 7})$$

Quand on s'intéresse à des valeurs de \vec{k} autour de $\vec{k}_0 = \vec{0}$, nous constatons que $\frac{\hbar}{m_0} \vec{k} \cdot \vec{p}$ est une perturbation par rapport au problème non perturbé :

$$\hat{H}_0 \mu_{0,n}(\vec{r}) = E_n(0) \mu_{0,n}(\vec{r})$$

La théorie de perturbation nous montre que :

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_0} + \left\langle \mu_{0,n}(\vec{r}) \left| \frac{\hbar}{m_0} \vec{k} \cdot \vec{p} \right| \mu_{0,n}(\vec{r}) \right\rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{\left| \left\langle \mu_{0,n'}(\vec{r}) \left| \frac{\hbar}{m_0} \vec{k} \cdot \vec{p} \right| \mu_{0,n}(\vec{r}) \right\rangle \right|^2}{E_n(0) - E_{n'}(0)}$$

$$\mu_{\vec{k},n}(\vec{r}) = \mu_{0,n}(\vec{r}) + \sum_{n' \neq n} \frac{\left\langle \mu_{0,n'}(\vec{r}) \left| \frac{\hbar}{m_0} \vec{k} \cdot \vec{p} \right| \mu_{0,n}(\vec{r}) \right\rangle}{E_n(0) - E_{n'}(0)} \mu_{0,n'}(\vec{r}) ;$$

(la fonction d'onde jusqu'au premier ordre)

$v(-\vec{r}) = v(\vec{r}) ; [\hat{p}_i, H_0] = 0 ; \mu_{0,n}(-\vec{r}) = \pm \mu_{0,n}(\vec{r})$. D'où :

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_0} + \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{2}{m_0} \vec{k} \sum_{n' \neq n} \frac{\vec{p}_{n,n'}(0) - \vec{p}_{n',n}(0)}{E_n(0) - E_{n'}(0)} \cdot \vec{k} \quad (\text{II. 8})$$

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} k_\alpha \left(\frac{1}{m} \right)_{\alpha, \beta} k_\beta ; \text{où}$$

$$\left(\frac{1}{m} \right)_{\alpha, \beta} = \frac{1}{m_0} \delta_{\alpha, \beta} + \frac{2}{m_0^2} \sum_{n' \neq n} \frac{p_{n,n'}^\alpha(0) - p_{n',n}^\beta(0)}{E_n(0) - E_{n'}(0)}$$

$$\left(\frac{1}{m} \right)_{\alpha, \beta} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \Bigg|_{\vec{k}=0} \quad (\text{II. 9})$$

3. La masse effective

Elle est liée aux interactions entre bandes d'énergie caractérisées par l'élément de matrice de la quantité de mouvement $\vec{p}_{n,n'}(0)$ et la différence d'énergie entre bandes $E_n(0) - E_{n'}(0)$. Ce même élément est responsable de l'absorption optique des transitions inter-bandes. L'approximation de la masse effective est la méthode $\vec{k} \cdot \vec{p}$ appliquée à deux bandes d'énergie. Le concept de la masse effective [19] est étroitement lié à la nature de l'interaction entre bandes. Cette interaction dépend de deux facteurs importants :

- La transition entre bandes différentes produites par l'élément de matrice de la particule (e^- , trou) : $\langle \mu_{k_0, n'}(\vec{r}) | \vec{p} | \mu_{k_0, n}(\vec{r}) \rangle$.
- La différence d'énergie en k_0 , $E_n(k_0) - E_{n'}(k_0)$ entre les bandes n et n' .

Dans le cas limite où seulement deux bandes très distantes E_n et $E_{n'}$ interagissent ($p_{n, n'} \neq 0$), le terme perturbatif est négligeable, on peut associer à chacune de ces bandes la masse m_0 de l'électron.

Quand on rapproche les deux bandes le terme d'interaction augmente ($E_n - E_{n'}$ décroît), d'où :

$$E_n(\vec{k}) = E_g + \frac{\hbar^2(\vec{k} - \vec{k}_0)^2}{2m_n} ; \text{ bande de conduction} \quad (\text{II. 10})$$

$$m_n < m_0$$

Si l'interaction entre ces bandes est forte on a :

$$E_{n'}(\vec{k}) = E_{n'}(\vec{k}_0) - \frac{\hbar^2(\vec{k} - \vec{k}_0)^2}{2m_{n'}} ; \text{ bande de valence} \quad (\text{II. 11})$$

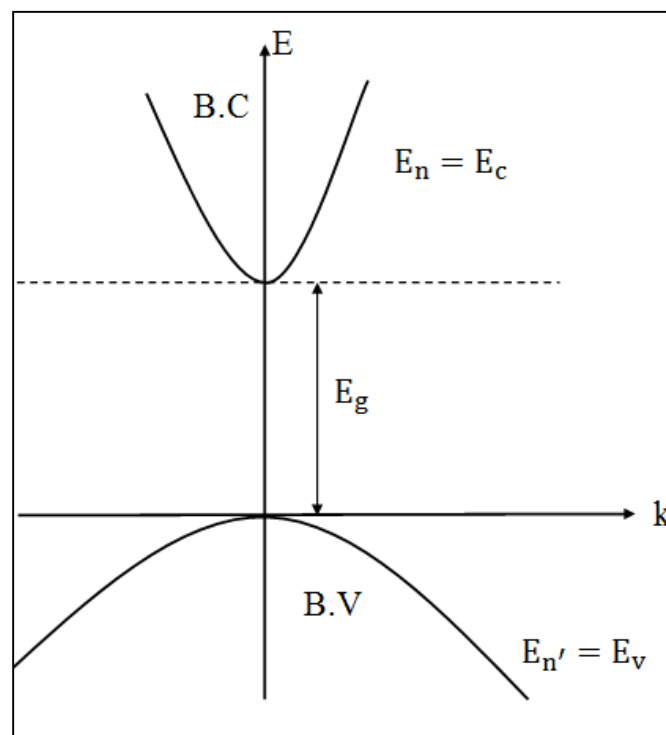


Figure II.6 : Bandes d'énergies d'un semi-conducteur massif à gap direct (B.C et B.V)

Finalement l'approximation de la masse effective [20,21,22] est bonne lorsque $\Delta k \ll \frac{\pi}{a}$ où a est un paramètre du réseau.

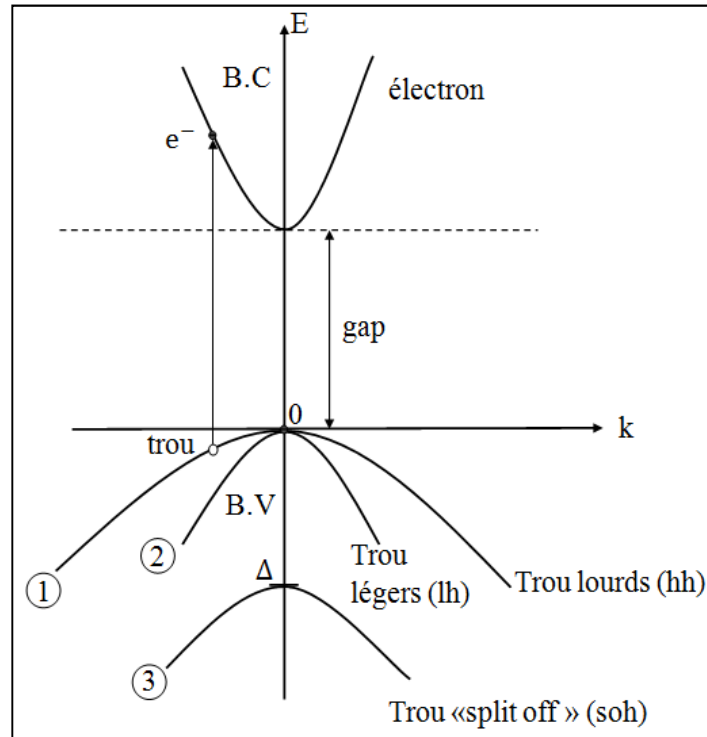


Figure II.7 : Représentation simplifiée des limites de bandes pour un semi-conducteur à gap direct.

Les niveaux d'énergies des différents trous de la bande de valence sont donnés par les formules suivantes :

$$E_v(\text{hh}) \cong -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{hh}}} \quad (\text{II. 12})$$

$$E_v(\text{lh}) \cong -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{lh}}} \quad (\text{II. 13})$$

$$E_v(\text{soh}) \cong -\Delta - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{soh}}} \quad (\text{II. 14})$$

D. Excitons et états excitoniques dans les semi-conducteurs

1. Définition :

Un exciton : quasi-particule formé d'un électron e^- et d'un trou h en interaction Coulombienne.

2. Types d'excitons :

2.1 Exciton de Frenkel :

Ce type est souvent rencontré dans les cristaux de sels alcalins. L'électron e^- et le trou h se trouvent localisés sur le même atome. Il est fortement lié.

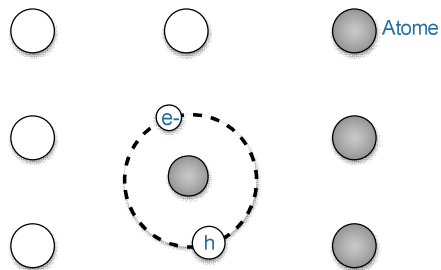


Figure II.8 : Exciton de Frenkel

2.2 Exciton de Mott-wannier :

- Le paquet d'onde associé à cette quasi-particule peut s'étendre sur un grand nombre d'atomes du semi-conducteur.
- Il est faiblement lié.

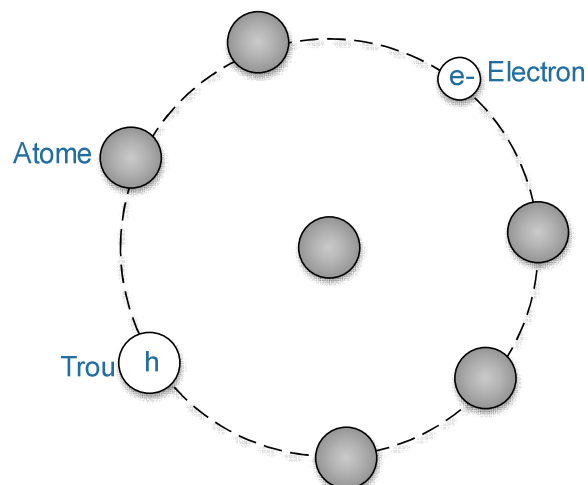


Figure II.9 : Exciton de wannier

3. Représentation typique d'excitons :

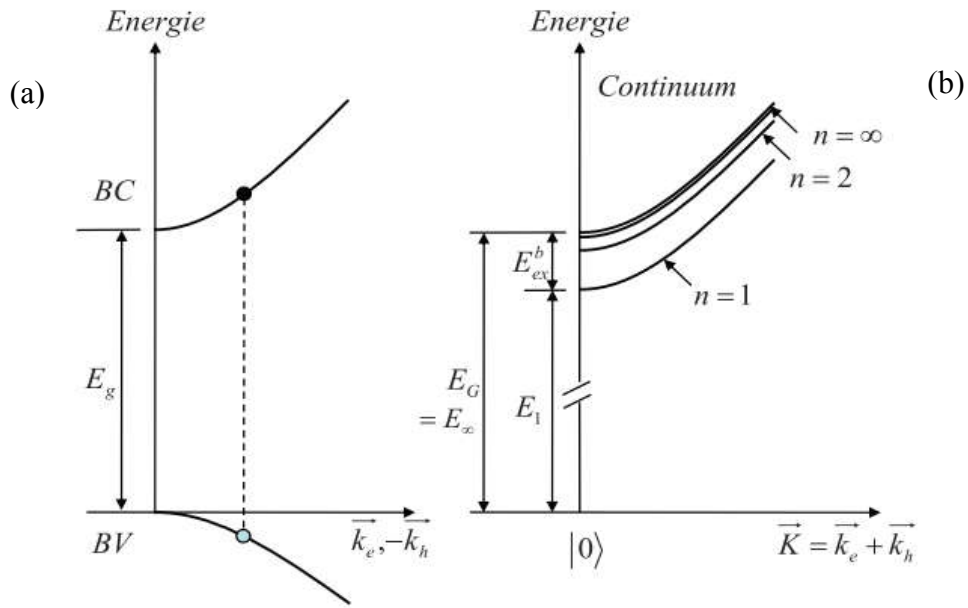


Figure II.10 : Représentation d'une paire électron-trou dans un schéma de structure de bande (a) BV-BC (b) excitonique.

Dans les semi-conducteurs, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite provoque la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. L'électron laisse une place vacante dans la bande de valence, appelée trou, qui se comporte comme un porteur de charge positive, par opposition à l'électron. L'électron et le trou peuvent se lier par interaction coulombienne pour former un complexe hydrogénoïde : l'exciton. Cette interaction sera à l'origine des termes directs et d'échange qui apparaissent entre les états de conduction et les états de valence.

Nous donnons ici une description simple des états excitoniques, en gardant la représentation d'un exciton [23] formé de deux particules : l'électron et le trou.

En utilisant l'approximation de la masse effective, le mouvement corrélé de l'électron (de vecteur position \vec{r}_e et de masse m_c) et du trou (\vec{r}_h , m_h) peut se décrire en termes de centre de masse (\vec{R} , M) et de particule réduite ($\vec{\rho}$, μ). Le changement de variables est alors donné par:

$$\vec{R} = \frac{m_c \vec{r}_e + m_h \vec{r}_h}{M}, M = m_c + m_h, \quad \text{et} \quad \vec{\rho} = \vec{r}_e - \vec{r}_h, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_h}$$

De plus

$$\vec{P} = \vec{p}_c + \vec{p}_e, \quad \text{et} \quad \vec{p} = \mu \dot{\vec{\rho}}$$

La fonction d'onde excitonique pour un semi-conducteur massif (3D) dans l'approximation de la fonction enveloppe peut alors s'écrire :

$$\Phi(\vec{R}, \vec{\rho}) = \frac{1}{C} u_{c0}(\vec{r}_e) u_{v0}(\vec{r}_h) \varphi_{\text{env}}(\vec{\rho}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} \quad (\text{II. 15})$$

$\frac{1}{C}$: Facteur de normalisation, $u_{c0}(\vec{r}_e)$ et $u_{v0}(\vec{r}_h)$ sont respectivement les fonctions de Bloch de l'électron et du trou en $\vec{k} = \vec{0}$, et $\varphi_{\text{env}}(\vec{\rho})$ est la fonction enveloppe décrivant le mouvement de la particule réduite.

Pour le semi-conducteur massif, cette fonction est de type hydrogénoïde 1S à trois dimensions et s'écrit :

$$\varphi_{\text{env}}(\vec{\rho}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-\frac{|\vec{\rho}|}{a_B}} \quad (\text{II. 16})$$

Où a_B est le rayon de Bohr de l'exciton.

Les expressions précédentes signifient que la fonction d'onde de l'exciton est délocalisée sur tout le cristal mais que l'électron et le trou sont séparés l'un de l'autre d'une distance moyenne de l'ordre du rayon de Bohr, qui vaut :

$$a_B = a_0 \varepsilon_r \frac{m_0}{\mu} \quad (\text{II. 17})$$

Où $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène, ε_r la constante diélectrique du matériau, m_0 la masse de l'électron et μ la masse effective réduite.

L'énergie d'un exciton de vecteur d'onde \vec{K} est donnée par :

$$E_{ex}^{3D}(\vec{K}, n) = E_G - E_{ex,n}^b + \frac{\hbar \vec{K}^2}{2M} \quad (\text{II. 18})$$

n est le nombre quantique principal de l'exciton. La Figure II.10 montre que l'énergie de l'état fondamental de l'exciton (état 1S) en $\vec{K} = \vec{0}$ correspond à l'énergie de la bande interdite E_G diminuée de son énergie de liaison, que nous noterons $E_{ex,n}^b$, et qui s'écrit :

$$E_{ex,n}^b = R_y^* \frac{1}{n^2} = 13.6 \text{ eV} \cdot \frac{\mu}{m_0} \cdot \frac{1}{\varepsilon_r^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (\text{II. 19})$$

On considère que l'énergie de liaison de l'exciton s'apparente à une énergie de Rydberg effective modifiée par la masse réduite de l'électron et du trou μ et par ε_r . Les excitons

constituent donc des excitations électroniques élémentaires du cristal. Ils induisent d'importants effets sur les propriétés optiques des semi-conducteurs. Les états d'énergie excitoniques se manifestent sous forme de pics résonants dans les spectres d'excitation.

E. Coefficient d'absorption : α

1. Théorie électromagnétique :

Une onde électromagnétique traversant une épaisseur z d'un semi-conducteur, de vecteur d'onde \vec{k} , a pour intensité lumineuse I .

$$I = I_0 e^{-\alpha z} \quad (\text{II. 20})$$

I_0 : intensité de l'onde incidente.

α : coefficient d'absorption, unité m^{-1} ou cm^{-1}

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I_0 e^{-\alpha z} \quad ; \quad \alpha = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dz}$$

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I \quad ; \quad \alpha = \frac{2\omega k}{c}$$

Où ω est la fréquence de l'onde.

La mesure du coefficient d'absorption se fait à l'aide d'un photomultiplicateur.

L'absorption d'un photon : génération d'une paire (e^- , h) à condition que :

$$E_{\text{ph}} = h\nu \geq E_g \quad ; \quad E_g : \text{Energie de gap du semi-conducteur}$$

$$E_g \leq \frac{1.24}{\lambda(\mu\text{m})} \quad ; \quad \lambda : \text{longueur d'onde du photon incident en } \mu\text{m}$$

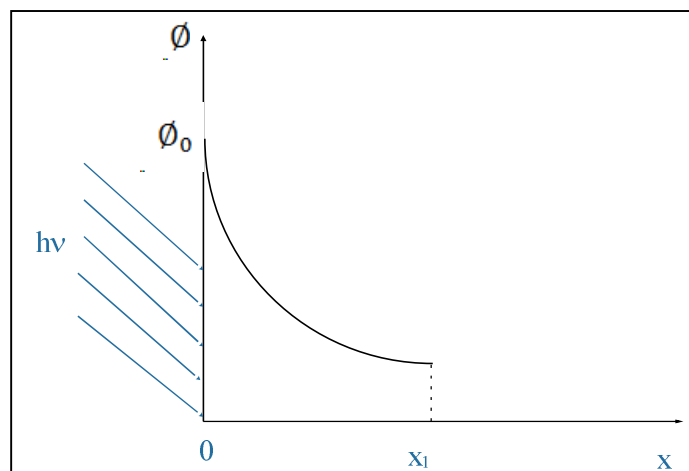


Figure II.11 : Absorption des photons dans un semi-conducteur pour une largeur x_1

Régime permanent :

$$\phi(x) = \phi_0 \exp(-\alpha x) \quad (\text{II. 21})$$

ϕ_0 : Flux de photons incidents

α : Coefficient d'absorption.

Le coefficient d'absorption dépend fortement du semi-conducteur et de la longueur d'onde des photons incidents.

$\phi(x)$: Flux de photons non absorbés en x

Le flux des photons absorbés en x est :

$$\Delta\phi = \phi_0 - \phi(x) = \phi_0(1 - e^{-\alpha x}) \quad (\text{II. 22})$$

On appelle seuil d'absorption, la longueur λ du photon tel que :

$$\lambda_c(\mu\text{m}) = \frac{1,24}{E_g} \quad (\text{II. 23})$$

$\lambda < \lambda_c$: absorption rapide car α très grand.

$\lambda > \lambda_c$: photons pratiquement tous transmis car α très petit.

2. Théorie quantique :

Cette théorie détermine le coefficient d'absorption à l'aide de la probabilité de transition électronique W_{if} d'un état électronique $|i\rangle$ à un état électronique final $|f\rangle$.

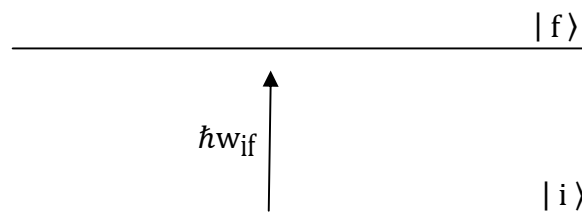


Figure II.12 : Probabilité de transition électronique.

$$\hbar\omega_{if} = E_f - E_i$$

$$\alpha(\omega) = n_e \sum_i \frac{\hbar\omega W_{if}}{I_0(\omega)} \quad (\text{II. 24})$$

n_e : nombre de porteurs de charge par unité de volume qui contribuent à l'absorption.

Règle d'or de Fermi :

$$W_{if}^{abs} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_1 | i \rangle| \quad (II. 25)$$

$$E = \hbar\omega ; E_{fi} = \hbar\omega_{if}$$

$$H_1 = \frac{e}{2mC} A_0 \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{P}$$

$\vec{\mathcal{E}}$: Polarisation.

\vec{P} : Impulsion dans l'approximation dipolaire

\vec{A}_0 : Potentiel Vecteur.

$$\rho(\omega) = \frac{n^2}{8\pi} \left(\frac{\omega}{C}\right)^2 \langle A_0^2 \rangle \quad (II. 26)$$

$\rho(\omega)$: Densité d'énergie de l'onde électromagnétique d'intensité I_0

n : indice réfraction du milieu.

$$I_0 = \rho(\omega) \cdot \frac{c}{n} \quad (II. 27)$$

$$W_{if} = \frac{4\pi^2}{\hbar} \left(\frac{e}{m\omega}\right)^2 \frac{\rho(\omega)}{n^2} |\langle f | \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{P} | i \rangle|^2 \delta(E - E_{fi}) \quad (II. 28)$$

$$\alpha = \frac{4\pi^2}{nc\omega\Omega} n_e \left(\frac{e}{m\omega}\right)^2 \sum_f |\langle f | \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{P} | i \rangle|^2 \delta(E - E_{fi}) \quad (II. 29)$$

où : Ω : volume de la cellule unité du cristal

\sum_f : Sommation sur tous les états quantiques possibles.

Nous remarquons que lorsqu'on augmente le dopage du semi-conducteur le coefficient d'absorption α diminue car le nombre d'états finaux disponibles diminue.

3. Les excitons et la théorie de l'absorption

La théorie de l'absorption optique a été élaborée par R.J.Elliott [24] et M.D.Sturge [25] :

- Interaction Coulombienne entre un électron e^- et un trou h
- Traitement similaire à l'atome d'Hydrogène H.
- Milieu diélectrique : ϵ
- Excitons de Wannier dans les semi-conducteurs

L'équation de Schrödinger :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \right) \Phi_{n,\vec{k}_e,\vec{k}_h}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = (E - E_g) \Phi_{n,\vec{k}_e,\vec{k}_h}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \quad (II. 30)$$

Cette équation est analogue à celle de l'atome d'hydrogène H dans laquelle on a introduit d'une part la constante diélectrique ϵ du matériau, d'autre part on a fixé le zéro de l'énergie à E_g .

Utilisons la transformation du centre de masse :

$$\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h \quad ; \quad \vec{R} = \frac{m_e^* \vec{r}_e + m_h^* \vec{r}_h}{m_e^* + m_h^*}$$

$$\vec{K} = \vec{k}_e + \vec{k}_h = \vec{k}_{ec} - \vec{k}_{ev} \quad ; \quad M = m_e^* + m_h^*$$

$$\vec{k} = \vec{k}_e - \vec{k}_h \quad , \quad \mu = \frac{m_e^* \cdot m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 - \frac{e^2}{\epsilon|\vec{r}|} \right) \phi_{n,\vec{K},\vec{k}}(\vec{r}, \vec{R}) = (E - E_g) \phi_{n,\vec{K},\vec{k}}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II. 31})$$

$\nabla_{\vec{R}}$: Commute avec l'Hamiltonien de masse effective de sorte que l'on peut séparer le mouvement du centre de masse :

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 \phi_{\vec{K}}(\vec{R}) = E_M \phi_{\vec{K}}(\vec{R}) \quad (\text{II. 32})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{\epsilon|\vec{r}|} \right) \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = (E_n - E_g) \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II. 33})$$

Avec :
$$\phi_{n,\vec{K},\vec{k}}(\vec{r}, \vec{R}) = \phi_{\vec{K}}(\vec{R}) \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II. 34})$$

$$E = E_M + E_n \quad ; \quad E_M = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \quad ; \quad \phi_{\vec{K}}(\vec{R}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}}$$

Etats liés : $E < E_g$

$$E = E_g - \frac{E_{\text{ex}}}{n^2} \quad ; \quad E_{\text{ex}} = \frac{\mu}{M} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)^2 R \quad ; \quad R = 13,6 \text{ eV} \quad (\text{II. 35})$$

Etats libres : $E > E_g$

$$E(\vec{k}) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad (\text{II. 36})$$

Les fonctions d'ondes, pour les états discrets sont de la forme :

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} A_0(\vec{k}) U(\vec{r}, \vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{II. 37})$$

$U(\vec{r}, \vec{k})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$: Fonctions de Bloch.

$$A_0(\vec{k}) = 8 \pi^{\frac{1}{2}} V^{-\frac{1}{2}} a_0^{-\frac{5}{2}} \cdot (k^2 + a_0^{-2})^{-2} \quad (\text{II. 38})$$

Soit :

$$a_0 = a_0^{Bohr} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \frac{m}{\mu}$$

$$\phi = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \sum_{\vec{k}} A_0(\vec{k}) U(\vec{r}, \vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II. 39})$$

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - \frac{E_{ex}}{n^2} ; \text{ Pour } E < E_g \quad (\text{II. 40})$$

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + \frac{\hbar^2 K^2}{2\mu} ; \text{ Pour } E > E_g \quad (\text{II. 41})$$

$A_0(\vec{k})$ diminue très vite pour $k > \frac{1}{a_0}$ d'où la fonction d'onde de l'exciton est telle que :

l'extension en k est inférieure à $\frac{1}{a_0}$.

Pour $E < E_g$: le spectre d'absorption se manifeste sous forme de raies discrètes dont la distance en énergie varie en $\frac{1}{n^2}$ et converge au gap.

Quand on se rapproche du gap, les raies se serrent et se recouvrent pour former un continuum d'états dont l'absorption prendra une valeur constante α_0 .

Pour $E > E_g$, Elliot a montré que le coefficient d'absorption est :

$$\alpha = \alpha_0 \frac{\exp(\pi\gamma)}{Sh(\pi\gamma)} ; \text{ où } \gamma = \left(\frac{E_{ex}}{\hbar\omega - E_g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 42})$$

Pour $\hbar\omega \cong E_g$ on a : $\alpha \cong \alpha_0$

Pour $\hbar\omega \gg E_g$ on a : $\gamma \rightarrow 0$; l'effet de l'exciton est négligeable et on retrouve que la variation du coefficient d'absorption est due aux transitions directes interbandes. Au voisinage de E_g : pour un semi-conducteur à gap direct on a l'expression du coefficient d'absorption :

$$\alpha(\hbar\omega) = \begin{cases} \frac{e^2(2\mu)^{\frac{3}{2}}}{nc\hbar^2m} \cdot f_{cv}(\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}} ; & \text{pour } \hbar\omega > E_g \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{II. 43})$$

On voit que : α^2 est proportionnel à $\hbar\omega - E_g$. Donc en tracant α^2 en fonction de $(\hbar\omega)$ on peut accéder à l'énergie de gap E_g du semi-conducteur. L'étude théorique et expérimentale du coefficient d'absorption α est un outil essentiel pour pouvoir accéder aux structures de bandes et de niveaux d'énergie d'un semi-conducteur. En tracant α en fonction de $(\hbar\omega - E_g)$, l'exciton se manifeste par un pic d'absorption optique. L'exciton dans les matériaux semi-conducteurs se manifeste par la présence d'un pic d'absorption situé à une énergie plus faible que l'énergie de gap E_g .

On note la différence entre Wannier et Frenkel :

- * Wannier utilise les fonctions de Bloch.
- * Frenkel utilise les fonctions hydrogénoïdes.

Donc la présence d'excitons augmente l'absorption optique du matériau semi-conducteur.

F. Méthode variationnelle

1. Introduction

C'est une méthode approchée aux niveaux d'énergie d'un système et principalement le niveau fondamental. Nous allons développer cette méthode puisqu'elle a un intérêt physique important.

2. Niveau fondamental

Théorème :

Soit $|\psi\rangle$ un état quelconque, la valeur moyenne de l'énergie dans cet état est supérieure ou égale à l'énergie E_0 du niveau fondamental. E_0 est la plus petite valeur moyenne de l'Hamiltonien H . la valeur moyenne de H dans l'état $|\psi\rangle$ est telle que :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \quad (\text{II. 44})$$

En effet développons $|\psi\rangle$ suivant une base d'états propres orthonormés de H :

$$|\psi\rangle = \sum_k c_k |\varphi_k\rangle$$

La condition de normalisation et $\langle \psi | \psi \rangle = 1$, d'où

$$\sum_k C_k C_k^* = \sum_k |C_k|^2 = 1$$

$$H|\varphi_k\rangle = E_k|\varphi_k\rangle$$

$E_k > E_0$; $k \neq 0$: par définition du niveau fondamental.

Il vient alors :

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_k |C_k|^2 E_k \geq \sum_k |C_k|^2 E_0$$

Or $\sum_k |C_k|^2 = \langle \psi | \psi \rangle$; d'où :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0$$

Ainsi, toute solution approchée fournit pour l'état fondamental une valeur de l'énergie trop élevée. On obtiendra une solution d'autant meilleure qu'on aura abaissé l'énergie de cet état.

La méthode variationnelle est alors évidente : on choisira un état $|\psi\rangle$ dépendant d'un certain nombre de paramètres, on calculera $\langle H \rangle$ dans cet état, et la valeur minimale trouvée en faisant varier ces paramètres nous fournira une approximation pour l'énergie du niveau fondamental, dont on sait qu'elle est une borne supérieure de cette énergie.

3. Autres niveaux

On peut généraliser cette méthode au calcul d'approximations à d'autres niveaux d'énergie grâce au **théorème de Ritz** :

La valeur moyenne $\langle H \rangle$ de l'Hamiltonien H dans l'état $|\psi\rangle$ est stationnaire par rapport aux variations du vecteur d'état, au voisinage des états liés et seulement dans ce voisinage.

En effet : soit E_ψ la valeur moyenne de H

$$E_\psi = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Faisons subir à $|\psi\rangle$ une petite variation $|\delta\psi\rangle$, alors $|\psi\rangle$ devient $|\psi\rangle + |\delta\psi\rangle$ avec $\|\delta\psi\|$ très petite. Nous aurons en développant au premier ordre :

$$\langle \psi | \psi \rangle \delta E_\psi = \langle \delta\psi | (H - E_\psi) | \psi \rangle + \langle \psi | (H - E_\psi) | \delta\psi \rangle$$

Il est clair que si $|\psi\rangle$ est l'état propre de H, avec la valeur propre E alors :

$E = E_\psi; (H - E_\psi)|\psi\rangle = 0$ par conséquent $\delta E_\psi = 0$ quelque soit la variation $|\delta\psi\rangle$.

Réciproquement, si $\delta E_\psi = 0; \forall |\delta\psi\rangle$ on doit avoir :

$$\langle \delta\psi | (H - E_\psi) | \psi \rangle + \langle \psi | (H - E_\psi) | \delta\psi \rangle = 0 \quad (\text{II. 45})$$

Cela doit se passer en particulier si l'on fait le choix $|\delta\psi\rangle = \eta (H - E_\psi)|\psi\rangle$ où η est un nombre réel infinitésimal.

En reportant dans la formule (II. 45) on a :

$$\langle \psi | (H - E_\psi)^2 | \psi \rangle = 0$$

Cela veut dire que la norme du vecteur $(H - E_\psi)|\psi\rangle$ est nulle, on doit avoir $(H - E_\psi)|\psi\rangle = 0$ d'où $|\psi\rangle$ est état propre de H avec la valeur propre E_ψ .

4. Méthode de calcul

Une technique pratique de la méthode variationnelle [1,2,3] consiste en partant de p vecteurs propres approchés $|\varphi_n\rangle$ que l'on choisi selon le système physique considéré, à chercher pour vecteur amélioré une combinaison linéaire :

$$|\psi\rangle = \sum_{k=1}^p C_k |\varphi_k\rangle$$

Les coefficients inconnus C_k sont considérés comme des variables qu'on va déterminer en minimisant l'énergie :

$$E = \langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Posons $H_{ij} = \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle$; $S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$ et remplaçons $|\psi\rangle$, on a :

$$E = \frac{\sum_{i,j=1}^p C_i^* C_j H_{ij}}{\sum_{i,j=1}^p C_i^* C_j S_{ij}} \quad (\text{II. 46})$$

L'énergie E est minimale lorsque les dérivées partielles $\frac{\partial E}{\partial C_k}$ sont nulles. L'énergie $E = \frac{u}{v}$, on a

un extrémum lorsque $u'v - v'u = 0$ et par suite $\frac{u}{v} = \frac{u'}{v'}$; $E_{\min} = \frac{u'}{v'}$ la valeur minimale de E.

Dérivons l'expression (II.46) par rapport à chacun des coefficients C_j on a :

$$\sum_{i=1}^p C_i^* (H_{ij} - E_{\min} S_{ij}) = 0 ; \text{où } j = 1, 2, \dots, p$$

On obtient un système de p équations linéaires homogènes en C_i , pour avoir une solution non nulle, il faut que le déterminant du système soit nul :

$$\det(H_{ij} - E_{\min} S_{ij}) = |H_{ij} - E_{\min} S_{ij}| = 0 \quad (\text{II.47})$$

Ce déterminant est une équation de degré p dont les racines donnent les valeurs de E_{\min} et la plus petite racine correspond à la meilleure valeur approchée de l'énergie. L'équation (II.47) est une diagonalisation de la matrice H représentée dans la base $|\varphi_k\rangle$ d'ordre p .

Finalement, on choisit un ensemble de fonction d'ondes ou de vecteurs d'états dépendant de certains paramètres que nous désignerons collectivement par α appelé paramètre variationnel.

On calcule la valeur moyenne E_α de l'Hamiltonien H pour ces fonctions d'ondes.

Tous les extremums de E_α par rapport aux variations de α seront des approximations à des niveaux d'énergie.

Bien entendu, ces extremums ne seront pas en général les solutions exactes car le choix des fonctions d'ondes d'essais ne couvrira pas tout l'espace de Hilbert.

Références du chapitre II

- [1] Albert Messiah, Mécanique quantique - volume 1, Dunod (1995) pp. 114-117, pp. 269-270.
- [2] C.Cohen-Tannoudji, B.Diuand F.Laloé, « Mécanique quantique II », Edition Hermann,(1986).
- [3] Mécanique quantique « Cours de l'Ecole polytechnique » Jean-Louis Basdevant et Jean Dalibard (2002)
- [4] Dimitri Galayko «Introduction des composants à semi conducteur»,cours ; 2005;Unité enseignement Elec-info pour master ACSI a l'UPMC Octobre-décembre 2005
- [5] Henry Mathieu, « physique des semiconducteurs et des composants électroniques» Dunod,ISBN 2 10 0056549 Paris. (2001).
- [6] Y . P. Varshni. "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors". Physica; 1967 Jan ; 34(1):149–54
- [7] S. N. Sahu, J. T. Borenstein, V. A. Singh, J.W. Corbett. " Semi-Empirical Tight Binding Calculations for the Energy Bands of the Diamond and Zincblende Type Semiconductors ". physica status solidi (b). 1984 Apr 1;122(2):661–7.
- [8] L . Viña, S . Logothetidis, M. Cardona. " Temperature dependence of the dielectric function of germanium ". Physical Review B. 1984 Aug 15;30(4):1979–91.
- [9] Z. Hang, H. Shen, F. H. Pollak . " Temperature dependence of the E_0 and $E_0 + \Delta_0$ gaps of InP up to 600°C ". Solid State Communications. 1990 Jan;73(1):15–8
- [10] Y. A. Bychkov, E. I. Rashba. "Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy". Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.39, 66 (1984), JETP Lett. 39, 78 (1984).
- [11] C.S. Sergio, G.M. Gusev, A.A. Quivy, T.E. Lamas, J.R. Leite, O. Estibals, and J.C. Portal. " Landau levels in two and three-dimensional electron gases in a wide parabolic quantum well ". Braz. J Phys. 32 347 (2002).
- [12] F. Chandezon et P. Reiss: " Nanocristaux semi-conducteurs fluorescents ", Techniques de l'Ingénieur, RE22 (10-2004).
- [13] B. Salem, thèse de doctorat INSA Lyon (2003).
- [14] NASRI Fatima, " Élaboration et caractérisation de films minces de polystyrène dopés par des nanocristaux du semi-conducteur CdTe ", Université Mentouri, Constantine. (2012).
- [15] B.R. Ridley ," Quantum Processes in semiconductors ", Clarendon Press, 1982, p.41.
- [16] J.I. Pankove, " Optical Prosses in semiconductors " (Ed. Dover, 1971).

- [17] T.P. Mclean, Progress in semiconductors 5,55 (1960).
- [18] Karlheinz Seeger, " Semiconductors Physics " (Ed. Springer Series in Solid-State Sciences, 1985).
- [19] C.Kittel . " Physique de l'Etat Solide ". Dunod. , 1983.
- [20] J. C. Hensel, H . Hasegawa, M. Nakayama. "Cyclotron Resonance in Uniaxially Stressed Silicon. II. Nature of the Covalent Bond ". Physical Review . 1965 Apr 5;138(1A):A225–A238.
- [21] A. K. Ramdas , S. Rodriguez . "Spectroscopy of the solid-state analogues of the hydrogen atom: donors and acceptors in semiconductors". Reports on Progress in Physics; 1981 Dec 1;44(12):1297–387.
- [22] B. W. Levinger, DR. Frankl. "Cyclotron resonance measurements of the energy band parameters of germanium". Journal of Physics and Chemistry of Solids; 1961 Aug;20(3-4):281–8.
- [23] R.S. Knox, "Excitons", Academic Press, 1983.
- [24] R.J. Elliott. "Intensity of Optical Absorption by Excitons". Physical Review. 1957 Dec 15;108(6):1384–9.
- [25] MD. Sturge. "Optical Absorption of Gallium Arsenide between 0.6 and 2.75 eV". Physical Review. 1962 Aug 1;127(3):768–73.
- [26] Jean-Marc Frigerio. "Cours d'Optique des Solides". GDR COULEUR 2602. ECOLE D'AUTOMNE 2004 "MODELISATION". Institut des NanoSciences de Paris.
- [27] D. H. Kim, H. S. Kwok, "Pulsed laser deposition of VO₂ thin films", Applied Physics Letters, 65, (1994), 3188-3189.
- [28] B. G. Chae, H. T. Kim, D. H. Youn, K. Y. Kang, "Abrupt metal-insulator transition observed in VO₂ thin films induced by a switching voltage pulse", Physica B, 369, (2005), 76-80
- [29] B. Angleraud, "Etude de l'ablation laser par laser U.V. de cibles de nitrure de bore ; application à la réalisation de couches minces" , Thèse de 3ème cycle de l'Université de Limoges, Matériaux Céramiques & Traitements de Surfaces , N° 40, (1995)

Liste de figures du chapitre II

Figure II.1 : Facteur de réflexion de quelques métaux.....	66
Figure II.2 : Bandes d'énergie pour les matériaux Isolant, Semi-conducteur et Conducteur.	67
Figure II.3 : Structure de bande schématique d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b). Lors d'une transition optique via un photon, en (a) le seuil d'absorption optique est égal à $\omega = E_g/\hbar$ en (b) il est donné par $E_g/\hbar \pm \omega(\mathbf{q})$ car il faut tenir compte du phonon de vecteur d'onde \mathbf{q} et d'énergie $\hbar\omega(\mathbf{q})$ pour assurer la conservation de la quantité de mouvement du cristal.	68
Figure II.4: Evolution de la structure électronique entre le solide massif et des Nanocristaux de taille décroissante. [12].....	70
Figure II.5 : Les trois régimes de confinement pour un nanocristal.....	71
Figure II.6 : Bandes d'énergies d'un semi-conducteur massif à gap direct (B.C et B.V).....	74
Figure II.7 : Représentation simplifiée des limites de bandes pour un semi-conducteur à gap direct.....	75
Figure II.8 : Exciton de Frenkel	76
Figure II.9 : Exciton de wannier.....	76
Figure II.10 : Représentation d'une paire électron-trou dans un schéma de structure de bande (a) BV-BC (b) excitonique.	77
Figure II.11 : Absorption des photons dans un semi-conducteur pour une largeur x_1	79
Figure II.12 : Probabilité de transition électronique.....	80

Chapitre III : Formalisme Général

Chapitre III : Formalisme Général

Table des matières.

Chapitre III : Formalisme Général	92
A. Rappel sur les constantes optiques du semi-conducteur	93
1. L'indice de réfraction n	93
2. Le coefficient d'absorption α	95
3. La constante diélectrique complexe ϵ	96
4. La réflectivité R ou coefficient de réflexion	97
5. La transmittivité T ou coefficient de transmission	97
6. Coefficient d'absorption α et probabilité de transition directe w_{if}	98
7. Absorption par excitons	99
B. Différents modèles pour la détermination du coefficient d'absorption	100
1. introduction	100
2. Différents modèles proposés	100
2.1. Modèle de Rakhshani	100
2.2. Modèle de l'approximation de l'oscillateur harmonique (HOA)	100
2.3. Modèle de la fonction diélectrique (MDF)	101
Références du chapitre III	102
Liste de figures du chapitre III	102

Introduction

Dans la partie A de ce chapitre, un rappel sur les constantes optiques d'un semi-conducteur a pris une place importante et a été développé à partir de la propagation d'une onde électromagnétique dans ce matériau. Nous avons cité l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k , la constante diélectrique complexe ε et ses parties, réelle ε_1 et imaginaire ε_2 qui sont données par les relations de Kramers-Kronig [1]. Ainsi que les relations qui lient n à ε_1 et ε_2 d'une part, et d'autre part k à ε_1 et ε_2 . Nous avons ensuite extrait le coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ du photon incident. La réflectivité R et la transmittivité T pour l'incidence normale, ont été définies et calculées en utilisant une couche mince de VO_2 et on a abouti aux formules qui lient R à n et k , T à R et α et l'épaisseur z de la couche mince ainsi que k à α et λ . Nous avons rappelé la notion du coefficient d'absorption $\alpha(\hbar\omega)$ à partir de la règle d'or de Fermi, nous sommes aboutis à la formule (III.19) pour un semi-conducteur à gap direct. Nous avons rappelé l'absorption par exciton pour les matériaux à gap direct en montrant les niveaux d'énergies d'excitons et l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison d'un exciton. Dans la partie B de ce chapitre nous avons exposé différents modèles utiles pour la détermination du coefficient d'absorption α .

A. Rappel sur les constantes optiques d'un semi-conducteur.

La propagation d'une onde électromagnétique à travers un semi-conducteur dépend en général de la pression et la température extérieures, elle peut être modifiée par les champs électriques ou magnétiques. Un semi-conducteur qui ne possède pas d'état d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction est transparent à la lumière caractérisée par une fréquence ω inférieure à la fréquence critique ω_0 , où $\omega_0 = \frac{E_g}{\hbar}$, E_g l'énergie de gap du semi-conducteur et \hbar la constante de Planck réduite.

Nous allons citer les différentes constantes et propriétés optiques de ce matériau.

1. L'indice de réfraction n

Soit une onde plane électromagnétique qui se propage suivant (oz) et polarisée selon (ox).

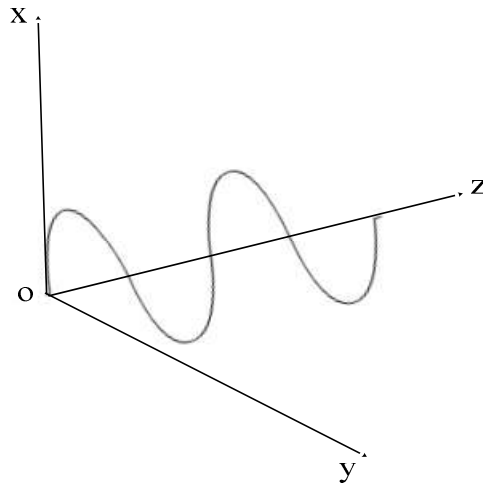


Figure III.1 : Onde plane électromagnétique

En appliquant les équations de Maxwell, la composante E_x du vecteur champ électrique \vec{E} satisfait donc à l'équation différentielle :

$$\mu\epsilon \frac{d^2 E_x(z)}{dt^2} + 4\pi\sigma\mu \frac{dE_x(z)}{dt} = c^2 \frac{\partial^2 E_x(z)}{\partial z^2} \quad (\text{III. 1})$$

où :

c : la vitesse de la lumière dans le vide

μ : la perméabilité ($\mu=1$).

ϵ : la constante diélectrique du matériau.

σ : la conductivité électrique du semi-conducteur.

La solution de cette équation est de la forme :

$$E_x = E_0 \exp \left[i\omega \left(t - \frac{z}{v} \right) \right] \quad (\text{III. 2})$$

Avec $v = \frac{c}{N}$ est la vitesse de propagation de l'onde dans ce milieu, et $N = n - ik$ représente l'indice de réfraction complexe du semi-conducteur.

n : l'indice de réfraction partie réelle, il affecte la phase de l'onde électromagnétique.

k : le coefficient d'extinction, ou l'indice d'atténuation, il agit sur l'amplitude de l'onde.

Nous pouvons écrire :

$$E_x = E_0 e^{\left(-\omega \frac{kz}{c}\right)} \cdot \exp \left[i\omega \left(t - \frac{nz}{c} \right) \right] \quad (\text{III. 3})$$

Nous constatons la décroissance exponentielle de l'amplitude de l'onde électromagnétique plane.

Par substitution de cette expression dans l'équation (II.1) on a :

$$\varepsilon = n^2 - k^2 ; \quad nk = \frac{2\pi\sigma}{\omega} \quad (\text{III. 4})$$

Or, $n^2 - k^2 = (n + k)(n - k)$, d'où :

$$\varepsilon^2 = (n + k)^2(n - k)^2 = (n^2 + k^2)^2 - \left(\frac{2\pi\sigma}{\omega}\right)^2$$

Et par suite :

$$n^2 = \frac{\varepsilon}{2} \left\{ \left[1 + \left(\frac{2\pi\sigma}{\varepsilon\omega} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + 1 \right\} \quad (\text{III. 5})$$

$$k^2 = \frac{\varepsilon}{2} \left\{ \left[1 + \left(\frac{2\pi\sigma}{\varepsilon\omega} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \right\} \quad (\text{III. 6})$$

2. Le coefficient d'absorption α

Soit I l'intensité de l'onde électromagnétique traversant une épaisseur z du semi-conducteur.

$$I = |E_x|^2 = I_0 \exp\left(-\frac{2\omega kz}{c}\right) \quad (\text{III. 7})$$

On pose $I_0 = E_0^2$, $\alpha = \frac{2\omega k}{c}$ est le coefficient d'absorption, il peut être mesuré par un photomultiplicateur.

On définit la longueur de pénétration L la distance pour laquelle l'intensité de l'onde électromagnétique a diminué de 37%.

$$I = I_0 \exp(-\alpha z)$$

D'où

$$\frac{I(L)}{I_0} = \frac{1}{e} ; \quad L = \frac{c}{2\omega k} = \frac{\lambda}{4\pi k} ; \quad \lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$$

3. La constante diélectrique complexe ϵ

Le théorème de fluctuation dissipation fait la liaison entre la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la constante diélectrique ϵ et sa partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, par les relations de Kramers-Kronig [1] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \left\{ \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \right\} \quad (\text{III. 8})$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \left\{ \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \right\} \quad (\text{III. 9})$$

Où $P\{\dots\}$ est la partie principale.

$$P \left\{ \int_0^{\infty} \dots \right\} = \lim_{x \rightarrow 0} \left\{ \int_0^{\omega-x} \dots + \int_{\omega+x}^{\infty} \dots \right\}$$

$$\epsilon = \epsilon_1(\omega) - i\epsilon_2(\omega) = N^2$$

$$N^2 = (n - ik)^2 = n^2 - k^2 - 2ink$$

$$\epsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 ; \quad \epsilon_2(\omega) = 2nk$$

Et par suite on a les relations qui lient n et k à ϵ_1 et ϵ_2 :

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 10})$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ -\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 11})$$

Il en résulte des relations équivalentes pour l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k :

$$n(E) = 1 + \frac{2}{\pi} P \left\{ \int_0^{\infty} \frac{k(E') E' dE'}{E'^2 - E^2} \right\} \quad (\text{III. 12})$$

$$k(E) = -\frac{2}{\pi} P \left\{ \int_0^{\infty} \frac{n(E') dE'}{E'^2 - E^2} \right\} \quad (\text{III. 13})$$

$$\alpha(E) = -\frac{4E^2}{\pi\hbar c} P \left\{ \int_0^\infty \frac{n(E')dE'}{E'^2 - E^2} \right\} \quad (\text{III. 14})$$

$$n(E) = 1 + \frac{\hbar c}{\pi} P \left\{ \int_0^\infty \frac{\alpha(E')dE'}{E'^2 - E^2} \right\} \quad (\text{III. 15})$$

Où $E = \hbar\omega$ l'énergie du photon incident.

Donc on peut calculer la variation $n(\omega)$ lorsque le spectre d'absorption $\alpha(\omega)$ est connu dans une région limitée des valeurs de ω , et l'autre partie restante est approchée à l'aide d'un modèle adéquate.

4. La réflectivité R ou coefficient de réflexion.

Il est défini comme suit :

$$R = \frac{I_R}{I_0} = \frac{\text{l'intensité réfléchie}}{\text{l'intensité incidente}}$$

Dans le cas d'une incidence normale on a l'équation de Beer :

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (\text{III. 16})$$

Dans l'infrarouge, la réflectivité R subit une dispersion anormale et tend vers 1 quand la fréquence ω de l'onde incidente est pratiquement égale à la fréquence plasma ω_p du matériau,

où : $\omega_p = \left(\frac{4\pi n_p e^2}{m^* \epsilon} \right)^{\frac{1}{2}}$ et n_p : la concentration des porteurs de charges (électrons, trous,...).

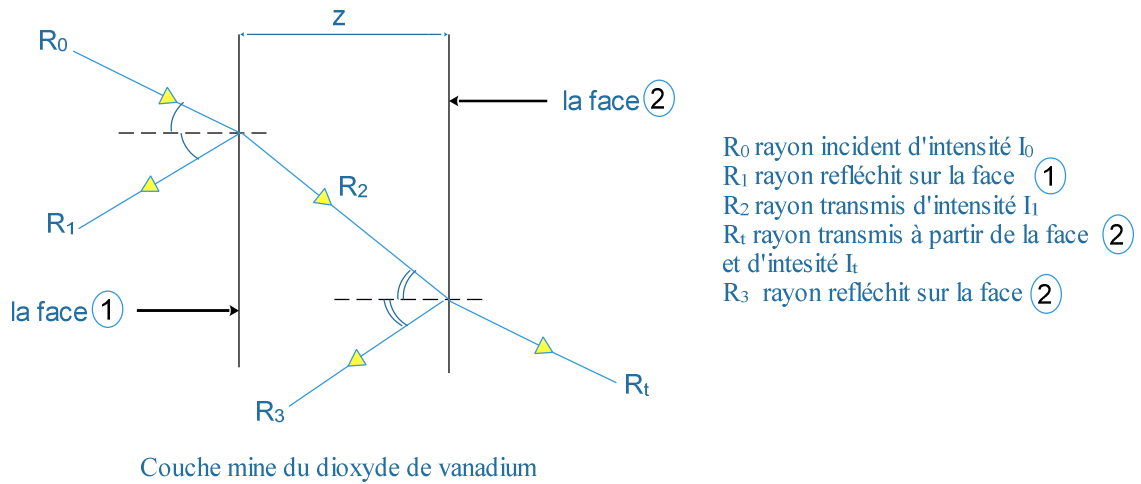
5. La transmittivité T ou coefficient de transmission

Ce coefficient est défini comme le rapport entre l'intensité de la lumière transmise I_t à travers une couche du matériau d'épaisseur z et l'intensité incidente I_0

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (\text{III. 17})$$

En générale :

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha z)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha z)} \quad (\text{III. 18})$$



Où R est la réflectivité et α le coefficient d'absorption de cette couche mince.

Sur la face ① de cette couche on a : $I_0 = I_1 + I_{R_1}$; or $I_{R_1} = RI_0$, donc $I_1 = (1 - R)I_0$.

Sur la face ② de cette couche mince, l'intensité I qui atteint cette face est : $I = I_1 \exp(-\alpha z)$, et par suite

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

Finalement l'intensité transmise vaut :

$$I_t = (1 - R)I \cong (1 - R)^2 I_0 \exp(-\alpha z) \quad \text{d'où :}$$

$$T = \frac{I_t}{I_0} \cong (1 - R)^2 \exp(-\alpha z) \quad \text{(III. 19)}$$

On obtient cette expression en négligeant $R^2 \exp(-2\alpha z)$ devant 1 dans la formule (III.18).

Donc à partir du spectre de la transmittivité T et de la réflectivité R d'une couche mince d'épaisseur z connue, on peut calculer son coefficient d'absorption α et déduire le coefficient d'extinction k à partir de la formule $k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$.

6. Coefficient d'absorption α et probabilité de transition directe w_{if}

Cette théorie d'absorption optique par excitons a été élaborée par Elliott [2]. La théorie quantique exprime ce coefficient à l'aide de la probabilité de transition électronique w_{if} d'un état électronique initiale $|i\rangle$ vers un état électronique finale $|f\rangle$.

$$\alpha(\omega) = n_e \sum_i \frac{\hbar \omega w_{if}}{I_0(\omega)} \quad \text{(III. 20)}$$

Règle d'or de Fermi :

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_1 | i \rangle|^2 \delta(E - E_{fi}) \quad (\text{III. 21})$$

Où $H_1 = \frac{e}{mc} A_0 \vec{\epsilon} \cdot \vec{p}$; $\vec{\epsilon}$ la polarisation ; \vec{p} l'impulsion dans l'approximation dipolaire ; A_0 le potentiel vecteur ; δ la fonction de Dirac ; $E = \hbar\omega$; $E_{fi} = \hbar\omega_{if}$; e la charge élémentaire, m la masse de l'électron ; c la vitesse de la lumière dans le vide.

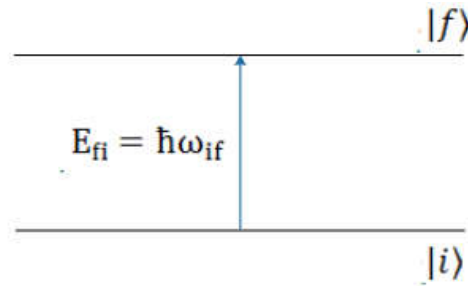


Figure III.2 : Probabilité de transition électronique entre deux états de Bloch.

En considérant la probabilité de transition entre les deux états de Bloch $\varphi_v(\vec{k})$ et $\varphi_c(\vec{k}')$, à basse température : $f_v(\vec{k}) = 1$; $f_c(\vec{k}') = 0$, pour des bandes paraboliques on obtient :

$$\alpha(\omega) = \frac{2.710^5}{n} \left(\frac{2\mu}{m}\right)^{\frac{3}{2}} f_{cv}(\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 22})$$

Où E_g : l'énergie de gap du semi-conducteur à gap direct, n : l'indice de réfraction du milieu, μ : la masse réduite $\mu = \frac{m_c \cdot m_v}{m_c + m_v}$

7. Absorption par excitons

Dans les matériaux à gap direct, l'électron libre se manifeste lorsque l'énergie du photon $\hbar\omega = E_g - E_{ex}$; où E_{ex} est l'énergie de liaison de l'exciton.

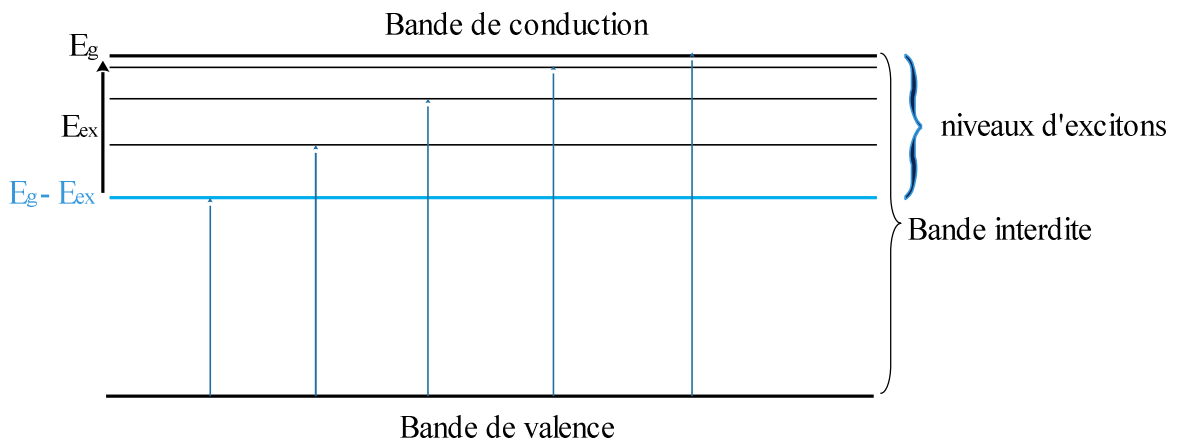


Figure III.3 : Niveaux d'énergie d'excitons dans un semi-conducteur massif.

Lorsqu'il ya formation d'un exciton [3], le seuil d'énergie est abaissé d'une quantité égale à l'énergie de liaison de l'exciton (l'ordre de grandeur 1meV à 1eV en générale). Pour $\vec{k} = \vec{0}$, cela donne naissance à un pic qui s'élargit quand la température augmente.

B. Différents modèles pour la détermination du coefficient d'absorption

1. introduction

La détermination du coefficient d'absorption des semi-conducteurs pose souvent des problèmes dans l'étude des matériaux [4]. Dans cette étude, nous présentons des modèles de détermination du coefficient d'absorption. En considérant les transitions dans la largeur de bande de 0.001242 à 6 eV, des expressions du coefficient d'absorption proposées par divers auteurs dont Adachi *et al.* [5].

2. Différents modèles proposés

Plusieurs modèles ont été développés pour expliquer des propriétés optiques du dioxyde de Vanadium. Nous en citerons quelques uns:

- Le modèle développé par Rakhshani [6]
- Le modèle de l'approximation de l'oscillateur harmonique (HOA),
- Le modèle de la fonction diélectrique (MDF).

Ces modèles permettent de calculer les constantes optiques de ce matériau et d'établir analytiquement leurs expressions en fonction de l'énergie.

2.1. Modèle de Rakhshani

Dans l'étude du coefficient d'absorption, Rakhshani [6] propose des expressions analytiques du coefficient d'absorption pour des zones d'énergie bien définies correspondant à des transitions précises. Des simulations de transmittance ont été effectuées sur des films constitués de couches minces de VO₂.

2.2. Modèle de l'approximation de l'oscillateur harmonique (HOA)

Dans la théorie de l'oscillateur harmonique, la fonction diélectrique du matériau est une sommation finie d'oscillateurs de Lorentz qui s'écrit:

$$\varepsilon(E) = 1 + \sum_{i=1}^N A_i \left(\frac{1}{E + E_{ci} + i\Gamma_i} + \frac{1}{E - E_{ci} + i\Gamma_i} \right) \quad (\text{III. 22})$$

L'indice i correspond à chacun des oscillateurs d'amplitude A_i et d'énergie E_{ci} et d'élargissement Γ_i , l'équation (III.22) a été proposée par M. Erman. Les propriétés de l'oscillateur harmonique et l'effet de causalité de la constante de Kramers-Kronig [1] permettent d'établir les expressions analytiques conduisant aux paramètres optiques du matériau VO_2 et son dopage éventuellement.

2.3. Modèle de la fonction diélectrique (MDF)

En utilisant la densité des états on peut déterminer principalement la contribution des bandes intermédiaires pour la partie imaginaire $\epsilon_2(E)$ de la fonction diélectrique. Les relations de Kramers-Kronig [1] permettent d'en déduire la partie réelle $\epsilon_1(E)$ sur toute la bande spectrale pour chaque photon d'énergie $h\nu$ si $\epsilon_2(E)$ est connue et réciproquement.

Le modèle de la fonction diélectrique nous permet de voir l'évolution du coefficient d'absorption α du dioxyde de Vanadium VO_2 dans une gamme d'énergie qui couvre l'infrarouge, le visible et l'ultra violet. Cela contribue à maîtriser les propriétés optiques de ce matériau.

Dans notre simulation par Maple, nous avons choisi le modèle de l'oscillateur harmonique (modèle de Drude dans l'état métal de VO_2 et modèle de Lorentz pour son état semi-conducteur).

Références du chapitre III

- [1] R. De L. Kronig , W. G Penney . "Quantum Mechanics of Electrons in Crystal Lattices". Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences; 1931 Feb 3;130(814):499–513.
- [2] R.J. Elliott. "Intensity of Optical Absorption by Excitons". Physical Review. 1957 Dec 15;108(6):1384–9.
- [3] J. Pankove, "Optical Processes in semiconductors" (Dover Newyork) 1975.
- [4] M. Gloeckler and J.R. Sites, "Apparent Quantum Efficiency Effects in CdTe Solar Cells", Journal of Applied Physics, Vol. 95, N°8, pp. 4438 – 4445, 2004.
- [5] S. Adachi, N. Kimura and N. Suzuki, "Optical Properties of CdTe: Experimental Modelling", Journal of Applied Physics, Vol. 74, N°5, pp. 3435 – 3441, 1993.
- [6] A.E. Rakhshani, "Heterojunction Properties of Electrodeposited CdTe/CdS Solar Cells", Journal of Applied Physics, Vol. 90, N°8, pp. 4265 – 4271, 2001.

Liste de figures du chapitre III

Figure III.1 : Onde plane électromagnétique	94
Figure III.2 : Probabilité de transition électronique entre deux états de Bloch.....	99
Figure III.3 : Niveaux d'énergie d'excitons dans un semi-conducteur massif.....	99

Chapitre IV : Résultats et Discussions

Chapitre IV : Résultats et Discussions

Table des matières.

Chapitre IV : Résultats et Discussions	104
A. Contributions 1,2,3.....	107
1. Propriétés optiques du dioxyde de Vanadium	107
1.1. Introduction	108
1.2. Méthodes	108
1.3. Résultats	111
1.4. Discussions.....	113
1.5. Conclusion.....	117
2. Propriétés optiques du dioxyde de Vanadium massif.....	118
2.1. Introduction	119
2.2. Méthode.....	119
2.3. Résultats	126
2.4. Discussions.....	132
2.5. Conclusion.....	134
3. Propriétés optiques d'une couche mince du dioxyde de Vanadium à l'état métal..	135
3.1 Introduction	136
3.2 Méthodes	136
3.1 Résultats	137
3.2 Discussion	141
3.3 Conclusion.....	143
B. Contribution 4	144
1. Influence d'un champ magnétique sur le seuil d'absorption de VO ₂	144
1.1. Introduction	145
1.2. Méthodes	145
1.3. Résultats	152
1.4. Discussion	154
1.5. Conclusion.....	156
Références du chapitre IV	157
Liste de figures du chapitre IV	160
Liste de tableaux du chapitre IV	161

Introduction du chapitre IV

Dans la partie A de ce chapitre, nous allons présenter nos résultats obtenus par simulation au moyen du logiciel Maple, et comparer nos contributions à ceux de la littérature. En ce qui concerne la partie 1 « propriétés optiques du dioxyde de Vanadium », nous avons montré les variations des constantes optiques $n(\omega)$, $k(\omega)$, $R(\omega)$, $T(\omega)$ et $\alpha(\omega)$ à partir des deux constantes diélectriques : partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ d'une couche mince de VO_2 d'épaisseur 82 nm dans son état semi-conducteur prise comme échantillon 1. Nos résultats sont conformes à ceux de Verleur et al [1], et aussi de Drude et au modèle de Cauchy pour les basses énergies. Nous avons constaté que le modèle de Drude-Lorentz [2,3] pour sept oscillateurs est plus proche des résultats expérimentaux, en comparaison avec quatre oscillateurs dans l'intervalle d'énergie des photons incidents $0.497 \leq \hbar\omega$ (eV) ≤ 2.5 . Dans la partie 2 « propriétés optiques du dioxyde de Vanadium massif » pris comme échantillon 2, nous avons montré l'évolution des fonctions optiques $n(E)$; $\epsilon(E)$; $R(E)$; $T(E)$ en fonction de l'énergie E d'un exciton 1S dans le dioxyde de Vanadium VO_2 massif d'un état faiblement absorbant pour $0.525 \leq E$ (eV) ≤ 0.7 , au voisinage de la bande interdite et au bord de la première zone de Brillouin. Nous avons déduit que l'énergie E agit nettement sur ces constantes optiques. Ces résultats sont conformes à ceux de Mossaneck et al [4]. L'intérêt de ce travail apparaît dans diverses applications nano technologiques car ces variations se passent dans l'ordre de la nanoseconde. Dans la partie 3 « propriétés optiques d'une couche mince du dioxyde de Vanadium à l'état métal » nous avons obtenus les simulations des fonctions optiques $\epsilon_1(\omega)$; $\epsilon_2(\omega)$; $n(\omega)$; $k(\omega)$; $R(\omega)$; $T(\omega)$; $\alpha(\omega)$ et T/R pour la même couche mince de VO_2 de l'échantillon 1, mais dans son état métal en utilisant le modèle de Drude, nous avons remarqué que nos résultats ici sont dominés par le modèle des électrons libres dans les métaux et sont conformes aux différentes théories développées dans la littérature comme exemple pour $\omega > \omega_p$, la couche mince de VO_2 est transmettive.

Dans la partie B, nous présentons l'influence d'un champ magnétique \vec{B} sur le gap du dioxyde de Vanadium, nous voyons clairement que cette bande interdite subit un accroissement proportionnel au champ magnétique \vec{B} . Ce-ci nous permet d'augmenter l'absorption optique par l'élargissement de la bande spectrale de ce matériau, mais l'inconvénient de cette méthode est la valeur intense de \vec{B} pour créer ces niveaux de Landau dans la bande interdite de VO_2 . Nous avons montré les méthodes et leurs développements qu'on a utilisés sur nos articles de

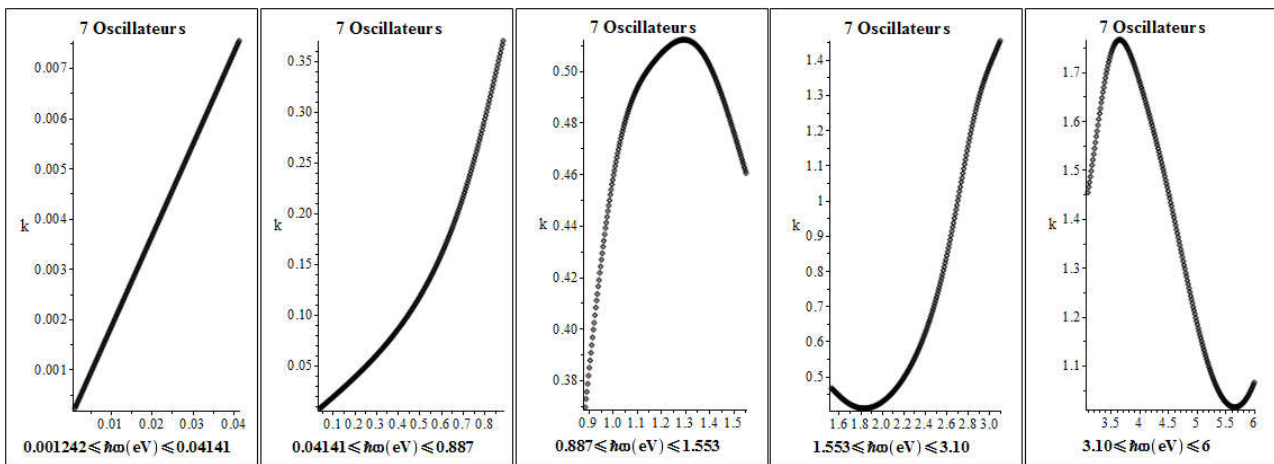
publications. Dans **la méthode 1**, nous avons utilisé le modèle de Lorentz pour la simulation des différentes fonctions optique $n(\omega)$, $R(\omega)$, $k(\omega)$, $T(\omega)$ et $\alpha(\omega)$ pour une couche mince de VO_2 d'épaisseur 82 nm à une température proche de l'ambiante $\theta = 30^\circ\text{C}$ dans l'ultraviolet (U.V), le visible et l'infrarouge (I.R). **La méthode 2**, concerne le modèle de Drude à un seul oscillateur harmonique pour la même couche mince à l'état métal ($\theta = 85^\circ\text{C} > 68^\circ\text{C}$). **La méthode 3** est un calcul par méthode variationnelle pour l'exciton 1S dans le dioxyde de vanadium massif. Nous avons montré l'influence d'un exciton sur les différentes constantes optiques en considérant les différents niveaux d'énergie d'excitons, en supposant un état faiblement absorbant du VO_2 massif, d'une part au bord de la première zone de Brillouin et au voisinage de la bande interdite. **La méthode 4**, nous avons résolu l'équation de Schrödinger d'un électron de la bande de conduction d'une façon exacte en négligeant le potentiel Coulombien et en tenant compte du spin de l'électron pour voir l'influence d'un champ magnétique \vec{B}_0 sur le gap de VO_2 , en vue d'élargir un peu cette bande interdite pour augmenter légèrement la bande d'absorption spectral de ce matériau à fin d'exploiter cette technique nano technologique dans la photovoltaïque. Nous avons remarqué que cette technique exige un champ magnétique très intense pour avoir les niveaux de Landau permettant ce changement de gap.

A. Contributions 1,2,3

1. Propriétés optiques du dioxyde de Vanadium

Résumé (Abstract)

Le dioxyde de vanadium est un matériau thermo chrome qui voit ses propriétés optiques changer lors de la transition de phase de l'état semi-conducteur \leftrightarrow métal, à une température critique de 68°C. L'étude des propriétés optiques d'une couche mince de VO₂ d'épaisseur 82 nm, telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption, la réflectivité, la transmittivité, dans le spectre photonique d'énergie $\hbar\omega$ située dans l'intervalle : $0.001242 \leq \hbar\omega(\text{eV}) \leq 6$, nous permet de bien maîtriser son utilité pratique dans diverses applications comme les vitres intelligentes, la photovoltaïque, les peintures pour l'augmentation de l'efficacité énergétique dans les bâtiments, détecteurs de l'infrarouge (I.R) ou ultra-violet (U.V). Nous allons faire des simulations avec Maple et comparer nos résultats avec ceux de la littérature.



Courbes simulées du coefficient d'extinction k d'une couche mince de VO₂ à partir du modèle de l'oscillateur harmonique amorti dans le spectre photonique de l'infrarouge, le visible, et l'ultraviolet.

Mots clés (keywords)

Dioxyde de vanadium, Matériau thermochrome, La fonction diélectrique, Coefficient d'extinction, Indice de réfraction, Coefficient d'absorption, Transmittivité, Réflectivité, Couche mince, Semi-conducteur, Métal, Vitres intelligentes, Efficacité énergétique, Spectre photonique, Spectroscopie ellipsométrique (SE), Energie de gap E_g .

1.1. Introduction

Le dioxyde de Vanadium VO₂ est un matériau thermochrome pertinent à cause de ses applications technologiques énormes en photonique avec un gap de 0.7 eV [5,6], détecteur ultraviolet [7,8] ; mémoire optique basée sur son cycle d'hystérésis lors de cette transition de phase [9] ; vitres intelligentes [10]. Un changement important des propriétés optiques de ses couches minces est détecté.

Plusieurs études théoriques ont été faites pour expliquer la réponse de la fonction diélectrique pour ces deux phases : semi-conducteur et métal. Abbate et Mossaneck [4] ont tiré la réponse diélectrique de VO₂. Verleur et al [1] ont fait des études des fonctions diélectriques de VO₂ massif en utilisant la méthode de la réflectivité et transmittivité. Actuellement, Kakiuchida et al [11] ont utilisé des mesures ellipso métriques par (SE) pour déterminer les constantes optiques des couches minces de VO₂.

1.2. Méthodes

En utilisant le modèle de Drude-Lorentz [3] basé sur la sommation de Lorentz et les oscillateurs de Drude, on peut calculer ces constantes optiques. En utilisant cette modélisation, on peut simuler par Maple les différentes fonctions optiques n , k , R , T et α d'une couche mince de VO₂ d'épaisseur 82nm à une température $\theta = 30^\circ\text{C}$, en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ du photon incident dans les domaines spectraux : l'infrarouge, le visible et l'ultraviolet. En s'appuyant sur les paramètres du film de VO₂ [15], et en prenant sept oscillateurs comparés à quatre oscillateurs dans cette contribution.

Table IV.1 : Drude-Lorentz parameter values of VO₂ thin films determined from the simulation of ellipsometric spectra. [15]

	$\theta=30^\circ\text{C}$							$\theta=85^\circ\text{C}$			
f_j	0,67	-0,46	1,11	2,38	1,6	3,4	0,54	0,87	1,76	2,35	-8
ω_{0j}	1,02	1,92	1,39	3,45	4,28	7,57	2,98	2,87	3,46	5,26	0,57
γ_j	0,54	3,02	0,88	1,34	2,24	2,02	0,65	0,77	1,34	2,81	3,7
ω_p								4,47			
Γ_j								0,82			

$$\varepsilon(\omega) = (n(\omega) + ik(\omega))^2 \quad (\text{IV. 1})$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) - i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV. 2})$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \cdot \omega} + \sum_{j=1}^N \frac{f_j \cdot \omega_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \cdot \omega} + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_d \cdot \omega} \quad (\text{IV.3})$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{SC} = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \cdot \omega} + \sum_{j=1}^N \frac{f_j \cdot \omega_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \cdot \omega} \quad (\text{IV.4})$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_M = \varepsilon_\infty + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_d \cdot \omega} \quad (\text{IV.5})$$

Pour l'état semi-conducteur de VO₂ on s'intéresse jusqu'à la contribution du terme : N=7

$$\varepsilon_{SC} = \sum_{j=1}^{N=7} \frac{f_j \cdot \omega_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \cdot \omega} \quad ; \quad \varepsilon_{SC} = \sum_{j=1}^{N=7} a_j - i \cdot \sum_{j=1}^{N=7} b_j = \varepsilon_1(\omega) - i\varepsilon_2(\omega)$$

$$\begin{aligned} a_1 &= 0.697 \left(\frac{1.0404 - \omega^2}{(1.0404 - \omega^2)^2 + (0.54 \cdot \omega)^2} \right) \quad ; & b_1 &= \frac{0.697 \cdot 0.54 \cdot \omega}{(1.0404 - \omega^2)^2 + (0.54 \cdot \omega)^2} \\ a_2 &= -1.69 \left(\frac{3.6864 - \omega^2}{(3.6864 - \omega^2)^2 + (3.02 \cdot \omega)^2} \right) \quad ; & b_2 &= \frac{-1.69 \cdot 3.02 \cdot \omega}{(3.6864 - \omega^2)^2 + (3.02 \cdot \omega)^2} \\ a_3 &= 2.144 \left(\frac{1.9321 - \omega^2}{(1.9321 - \omega^2)^2 + (0.88 \cdot \omega)^2} \right) \quad ; & b_3 &= \frac{2.144 \cdot 0.88 \cdot \omega}{(1.9321 - \omega^2)^2 + (0.88 \cdot \omega)^2} \\ a_4 &= 28.3279 \left(\frac{11.9025 - \omega^2}{(11.9025 - \omega^2)^2 + (1.34 \cdot \omega)^2} \right) \quad ; & b_4 &= \frac{28.3279 \cdot 1.34 \cdot \omega}{(11.9025 - \omega^2)^2 + (1.34 \cdot \omega)^2} \\ a_5 &= 29.30 \left(\frac{18.3184 - \omega^2}{(18.3184 - \omega^2)^2 + (2.24 \cdot \omega)^2} \right) \quad ; & b_5 &= \frac{29.30 \cdot 0.54 \cdot \omega}{(18.3184 - \omega^2)^2 + (2.24 \cdot \omega)^2} \\ a_6 &= 194.83 \left(\frac{57.3049 - \omega^2}{(57.3049 - \omega^2)^2 + (2.02 \cdot \omega)^2} \right) \quad ; & b_6 &= \frac{194.83 \cdot 2.02 \cdot \omega}{(57.3049 - \omega^2)^2 + (2.02 \cdot \omega)^2} \\ a_7 &= 4.95 \left(\frac{8.2369 - \omega^2}{(8.2369 - \omega^2)^2 + (0.65 \cdot \omega)^2} \right) \quad ; & b_7 &= \frac{4.95 \cdot 0.65 \cdot \omega}{(8.2369 - \omega^2)^2 + (0.65 \cdot \omega)^2} \end{aligned}$$

$$\varepsilon_1(\omega) = \sum_{j=1}^{N=7} a_j \quad ; \quad \varepsilon_2(\omega) = \sum_{j=1}^{N=7} b_j \quad (\text{IV.6})$$

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.7})$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.8})$$

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{IV.9})$$

$$T = \frac{(1-R)^2 \cdot e^{-\alpha z}}{1 - R^2 \cdot e^{-2\alpha z}} \quad (\text{IV.10})$$

$$\alpha = \frac{4\pi \cdot k \cdot \omega \cdot 10^5}{12.424125} \quad (\text{IV.11})$$

Où :

$z = 82 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$, l'épaisseur de la couche mince de VO_2

ε_{SC} : la constante diélectrique complexe de l'état VO_2 semi- conducteur.

ε_M : la constante diélectrique complexe de l'état VO_2 métal

ε : la constante diélectrique complexe du matériau

ε_1 : la partie réelle de la constante diélectrique

ε_2 : la partie imaginaire de la constante diélectrique

T : la transmittivité d'une couche mince de VO_2

R : la réflectivité d'une couche mince de VO_2 pour l'incidence normale

α : le coefficient d'absorption d'une couche mince de VO_2

n : l'indice de réfraction du matériau.

k : le coefficient d'extinction du matériau.

ε_∞ : la constante diélectrique à haute fréquence de la transition électronique.

ε_s : la constante diélectrique statique à fréquence nulle.

ω_t et ω_{0j} (eV) : les fréquences de résonance pour l'oscillateur d'énergie correspondante au pic d'absorption en électronvolt

f_j : la force du $j^{\text{ème}}$ oscillateur de Lorentz

γ_j : l'élargissement de chaque oscillateur j connaissant l'amortissement

Γ_d : la fréquence de collision.

ω_p : la fréquence plasma.

Nous avons utilisé le modèle de l'oscillateur harmonique forcé et amorti qui est similaire au modèle homogène. La couche mince de VO_2 se comporte comme un semi-conducteur intrinsèque, en comparant quatre à sept oscillateurs avec les résultats de la littérature, nous avons constaté que le modèle à sept oscillateurs est plus proche de l'expérience, ceci est logique car chaque oscillateur contribue à la valeur de chaque constante optique.

1.3. Résultats

Nous allons simuler par Maple ces constantes optiques dans les intervalles énergétiques du photon incident dans :

L'I.R. lointain :	$0.001242 \leq \hbar\omega(\text{eV}) \leq 0.04141$
L'I.R. moyen :	$0.04141 \leq \hbar\omega(\text{eV}) \leq 0.887$
Le proche I.R :	$0.887 \leq \hbar\omega(\text{eV}) \leq 1.553$
Le spectre visible :	$1.553 \leq \hbar\omega(\text{eV}) \leq 3.10$
L'ultra-violet :	$3.10 \leq \hbar\omega(\text{eV}) \leq 6$

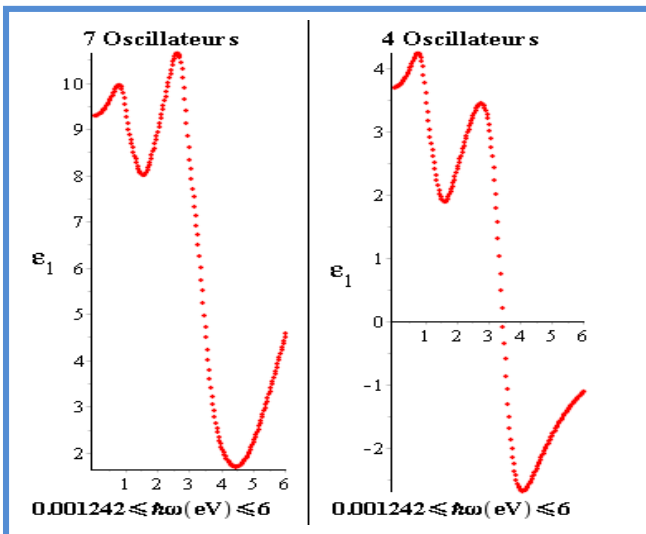


Figure IV.1. La variation de la constante diélectrique partie réelle ϵ_1 en fonction de l'énergie du photon incident

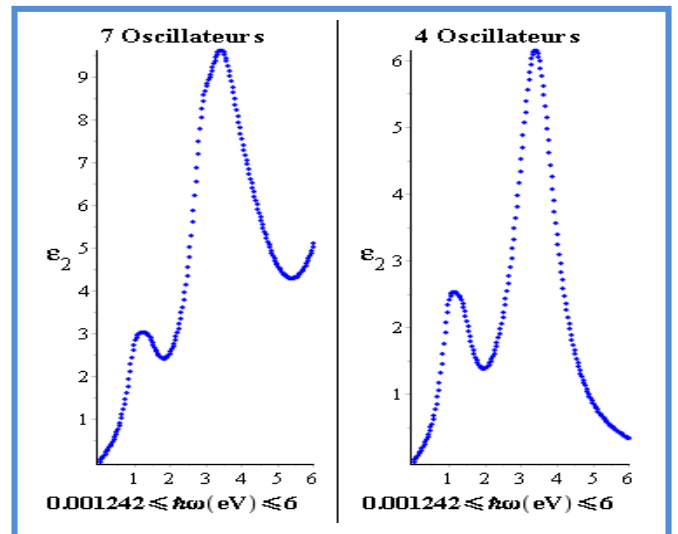


Figure IV.2. La variation de la constante diélectrique partie imaginaire ϵ_2 en fonction de l'énergie du photon incident

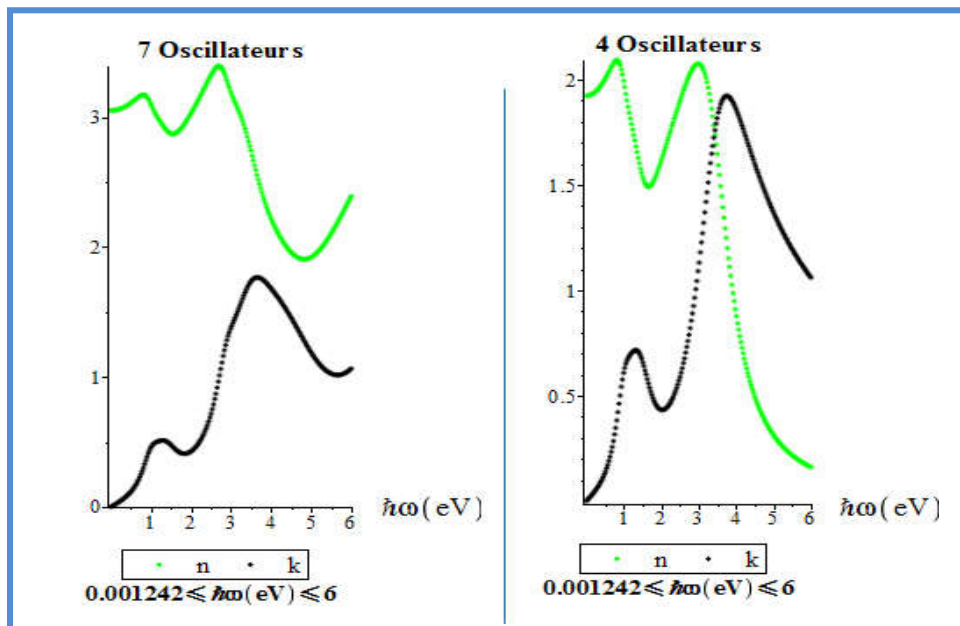


Figure IV.3. La variation de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k en fonction de l'énergie du photon incident

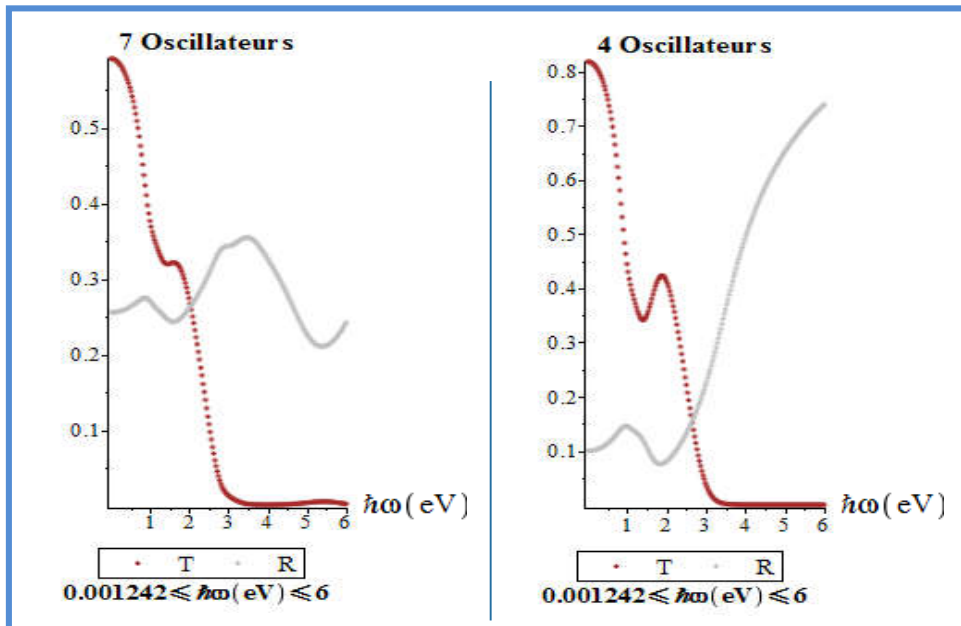


Figure IV.4. La variation de la transmittivité T et de la réflectivité R en fonction de l'énergie du photon incident.

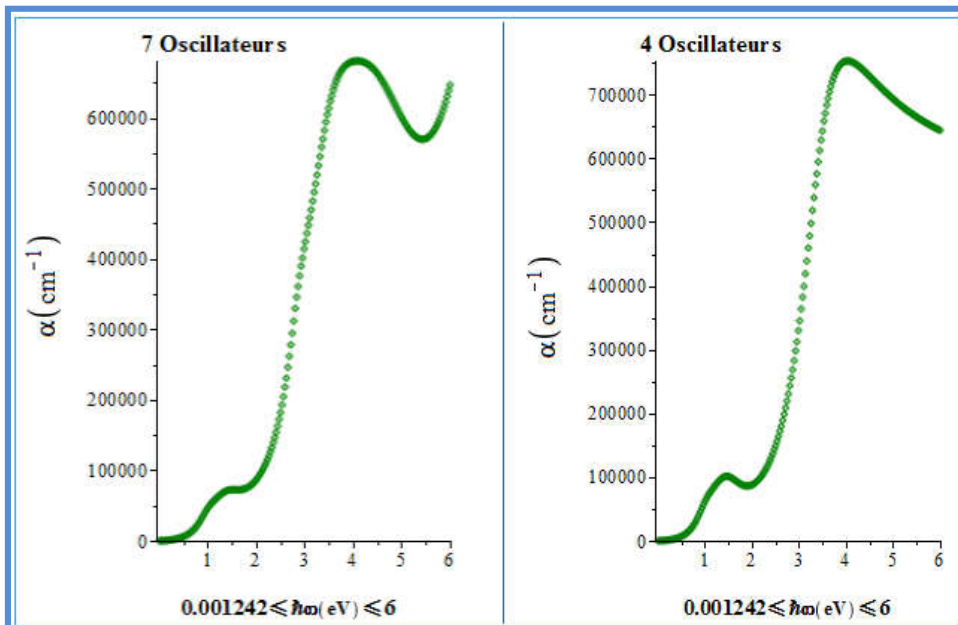


Figure IV.5. La variation du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie du photon incident

1.4. Discussions

Dans le cas de 4 oscillateurs :

Les maximums et minimums n'apparaissent pas nettement dans l'U.V pour T et R. On a uniquement l'apparition nette d'un maximum et d'un minimum pour la transmittivité T.

Les deuxièmes maximum et minimum n'apparaissent pas dans cette simulation pour l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k.

Le deuxième minimum n'apparaît pas dans le cas du coefficient d'absorption α .

Dans le cas de 7 oscillateurs :

Dans l'I.R lointain, quand l'énergie du photon augmente, T diminue, il continue à décroître dans le moyen I.R et dans le proche I.R. Elle atteint un minimum $T \cong 0.30$ pour $\hbar\omega \cong 1.4$ eV.

Si $\hbar\omega > 1.4$ eV, T augmente et atteint un maximum $T \cong 0.32$ pour $\hbar\omega \cong 1.6$ eV dans le spectre visible, puis elle diminue brutalement dans l'U.V, elle devient minimale et très faible environ 0.001 pour $\hbar\omega \cong 4$ eV, puis atteint son deuxième maximum $T \cong 0.006$ pour $\hbar\omega \cong 5.5$ eV, elle diminue jusqu'à 0.003 pour $\hbar\omega \cong 6$ eV.

Dans l'I.R lointain la réflectivité R croît si ω augmente et atteint 0.25624, de même dans le moyen I.R, elle atteint un maximum $R \cong 0.275$ pour $\hbar\omega \cong 0.8$ eV, puis elle diminue dans le proche I.R avec l'augmentation de l'énergie du photon incident, elle croît dans le visible en atteignant un minimum dans le visible, elle augmente à un maximum de 0.36 environ pour $\hbar\omega \cong 3.5$ eV dans l'U.V, puis elle décroît vers un minimum de 0.05 pour $\hbar\omega \cong 5.5$ eV et augmente vers $R \cong 0.24$ pour $\hbar\omega \cong 6$ eV.

On note une faible absorption dans l'I.R lointain car l'énergie du photon $\hbar\omega$ est très faible devant l'énergie de gap E_g de VO₂.

Si $\hbar\omega \cong E_g$, le coefficient d'absorption α atteint $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$; il croît dans le moyen I.R et atteint un maximum environ $7.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ dans le proche I.R pour $\hbar\omega \cong 1.512$ eV, puis augmente dans le spectre visible jusqu'à $4.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

Dans l'U.V, le coefficient d'absorption atteint un maximum de $6.71 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ pour $\hbar\omega \cong 4.1$ eV et diminue jusqu'au minimum de $5.574 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ pour $\hbar\omega \cong 5.4$ eV et augmente vers $6.425 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ pour $\hbar\omega \cong 6$ eV. Donc on note une forte absorption dans l'U.V.

Pour l'indice de réfraction on a deux maximums : $n_1 \cong 3.172$ pour $\hbar\omega \cong 0.792$ eV et $n_2 \cong 3.384$ pour $\hbar\omega \cong 2.699$ eV, autour desquelles le matériau VO₂ absorbe. Lors de l'augmentation de n avec $\hbar\omega$, le matériau transmet la lumière. Alors que lorsque n diminue

jusqu'au minimum ce matériau réfléchit de la lumière, ce minimum est environ 1.926 pour $\hbar\omega \cong 4.745$ eV dans l'U.V alors qu'il n'est pas visible pour le cas de 4 oscillateurs.

Le premier minimum est de 2.876 pour $\hbar\omega \cong 1.629$ eV.

En comparant l'évolution de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k de cette couche mince on note bien le caractère thermochrome du dioxyde de vanadium. Le pic apparu à 3.5eV est attribué à transition électronique de la bande O_{2p} vers la bande V_{π^*} , ce résultat est conforme avec les résultats de Verleur et al, alors que Drude prévoit ce pic à 3.15eV.

Pour l'énergie du photon incident $\hbar\omega > 2.5$ eV on a des transitions électroniques de la bande $2d_{\pi}$ vers la bande $3d_{\pi^*}$. Au voisinage du seuil d'absorption $\hbar\omega \cong E_g = 0.7$ eV on a des transitions électroniques de la bande d'énergie $3d_{//}$ vers $3d_{\pi^*}$, pour l'état semi-conducteur de VO_2 , c'est l'absorption fondamentale.

Comparaisons des résultats avec le modèle de Cauchy :

Pour les basses énergies la variation de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k et du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie du photon incident $\hbar\omega$ est conforme à celle selon le modèle de Cauchy [12] :

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{D}{\lambda^4} = A + B_1\omega^2 + D_1\omega^4 \quad (IV. 12)$$

A, B, D, B_1, D_1 sont des constantes, λ la longueur d'onde du photon incident et ω son énergie. Dans cet intervalle d'énergie le matériau transmet et absorbe.

L'avantage du modèle de Lorentz : sommation finie d'oscillateurs pour la fonction diélectrique, c'est que d'une part il couvre une partie importante de la bande spectrale du dioxyde de vanadium, d'autres part, il y a possibilité d'analyser ce matériau aux faibles énergies permettant d'observer des pics découlant des transitions liées aux excitons.

L'inconvénient de ce modèle classique, c'est qu'il faut tenir compte d'un grand nombre d'oscillateurs où il ya quelques un qui sont fortement amortis par des excitations extérieures comme la quantité de chaleur, la pression, le champ électrique, pour qu'il y ait convergence de cette sommation vers des valeurs des constantes optiques caractérisant bien ce matériau.

Comparaisons avec des résultats de la littérature :

Comparons nos résultats simulés avec ceux de la référence [13] ; selon « Spectral normal transmittance T and near normal reflectance R for 90 nm thick VO_2 film at 22°C »

$\lambda(\text{nm})$	500	1000	1500	2000	2500
$\hbar\omega(\text{eV})$	2.48	1.242	0.828	0.621	0.497
$T_{\text{exp}}[13]$	0.30	0.40	0.45	0.55	0.65
T (simulée)	0.15	0.34	0.45	0.52	0.56

$T_{\text{exp}}[13]$: la transmittivité expérimentale de la couche mince considérée selon la référence [13].

T (simulée) : la transmittivité que nous avons simulé pour la couche mince de VO_2 d'épaisseur 82 nm à une température de 30°C .

$\lambda(\text{nm})$	500	1000	1500	2000	2500
$\hbar\omega(\text{eV})$	2.48	1.242	0.828	0.621	0.497
$R_{\text{exp}}[13]$	0.20	0.40	0.35	0.30	0.25
R (simulée)	0.30	0.27	0.28	0.27	0.26

$R_{\text{exp}}[13]$: la réflectivité expérimentale de la couche mince considérée selon la référence [13].

R (simulée) : la réflectivité que nous avons simulé pour la couche mince de VO_2 d'épaisseur 82 nm à une température de 30°C .

Nous remarquons que $R_{\text{exp}}[13] \cong R$ (simulée) pour l'intervalle d'énergie $\hbar\omega(\text{eV})$ du photon incident $0.497 \leq \hbar\omega(\text{eV}) \leq 2.48$. Cette légère différence est dû à l'épaisseur z qui est de 82 nm au cours de la simulation et 90 nm pour l'expérience [13], et aussi au paramètre température qui est de 22°C selon [13], alors que pour notre simulation, il est de 30°C . Les deux paramètres influent sur la réflectivité R et la transmittivité T. Nous voyons clairement $T_{\text{exp}}[13] \cong T$ (simulée) ; ce petit écart est dû à la différence légère de l'épaisseur z et la température qui reste ambiante. Comparons nos résultats simulés de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k avec ceux de la référence [14] dans l'intervalle d'énergie $1.6 \leq \hbar\omega(\text{eV}) \leq 2.5$

Tableau.IV.2. L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction k en fonction de $\hbar\omega$ (eV) du photon incident. [14]

$\hbar\omega(\text{eV})$	VO_2 semi-conducteur	
	n	k
1.6	2.81	0.94
1.7	2.76	0.78
1.8	2.74	0.69
1.9	2.77	0.60
2.0	2.81	0.53
2.1	2.86	0.45

2.2	2.97	0.44
2.3	2.98	0.44
2.4	3.05	0.44
2.5	3.11	0.50

Les résultats de notre simulation au moyen du logiciel Maple sont enregistrés dans le tableau suivant :

$\hbar\omega(\text{eV})$	VO ₂ semi-conducteur	
	n	k
1.6	2.87	0.44
1.7	2.89	0.42
1.8	2.93	0.41
1.9	2.97	0.41
2.0	3.03	0.43
2.1	3.09	0.46
2.2	3.14	0.51
2.3	3.19	0.56
2.4	3.27	0.63
2.5	3.32	0.71

Nous voyons que si $\hbar\omega(\text{eV})$ augmente dans notre simulation nous avons une diminution du coefficient d'extinction k de 0.44 jusqu'à 0.41 dans l'intervalle $1.6 \leq \hbar\omega(\text{eV}) \leq 1.9$; puis il augmente de 0.43 jusqu'à 0.71 dans l'intervalle $2 \leq \hbar\omega(\text{eV}) \leq 2.5$, alors que pour la référence [14] on a uniquement une décroissance de k de la valeur 0.94 jusqu'à 0.5 pour $1.6 \leq \hbar\omega(\text{eV}) \leq 2.5$. Cette différence est dû à une erreur sûrement commise pour le calcul de l'interfrange i dans le système d'interférence. Il y a accord pour $\hbar\omega = 2.1 \text{ eV}$. Dans notre simulation de l'indice de réfraction n nous notons une croissance à partir de la valeur 2.81 jusqu'à 3.32 dans l'intervalle $1.6 \leq \hbar\omega(\text{eV}) \leq 2.5$, tandis que les résultats de la référence [15], nous voyons une croissance de n à partir de $\hbar\omega = 1.8 \text{ eV}$ jusqu'à $\hbar\omega = 2.5 \text{ eV}$, de la valeur 2.74 à 3.11, qui sont plus proches de notre simulation, les petits désaccords reviennent à détermination précise de l'interfrange i [14]. Selon la table 1 « Major optical properties of VO₂ in both insulating and metallic states from 'Gmelein Handbook of physics and chemistry, 1990 », l'indice de réfraction $n(1.9 \text{ eV}) \cong 2.94$; pour $\lambda \cong 648 \text{ nm}$, et pour notre simulation $n(1.9 \text{ eV}) \cong 2.97$, nous voyons un accord parfait des deux résultats. Finalement d'après cette comparaison, nos résultats simulés en utilisant le modèle de Drude-Lorentz [2,3] sont en accord avec ceux de l'expérience de la littérature [13,14,15] dans l'intervalle $0.497 \leq \hbar\omega(\text{eV}) \leq 2.5$. Les courbes de simulation des constantes optiques dans

notre travail pour cette couche mince du dioxyde de vanadium à l'état semi-conducteur sont conformes à ceux de la littérature concernant les études théoriques des semi-conducteurs.

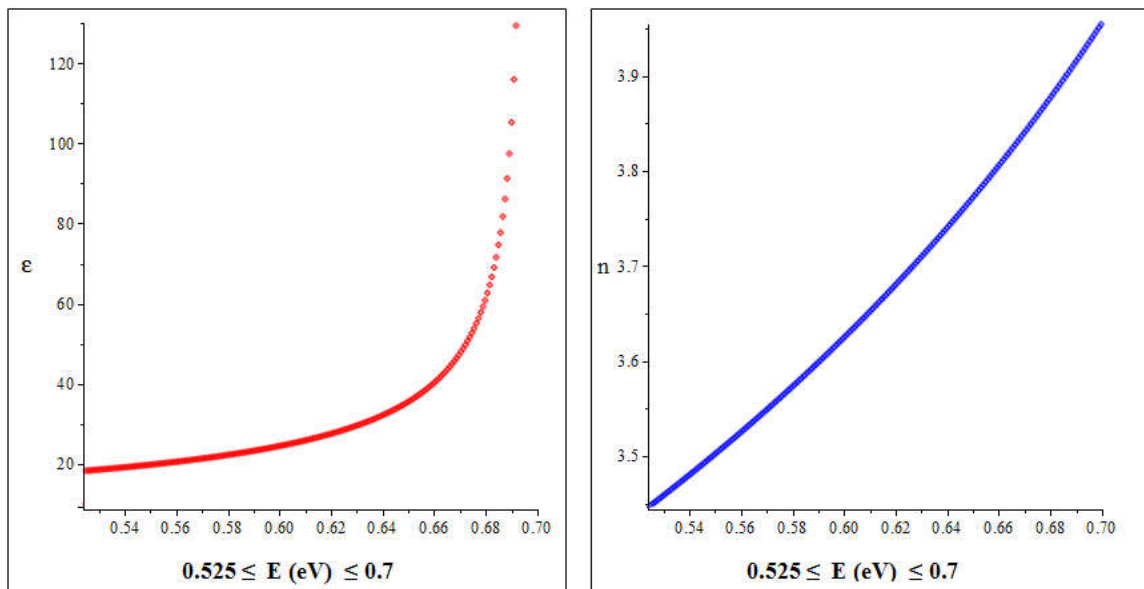
1.5. Conclusion

Nous avons montré l'évolution des constantes optiques du dioxyde de vanadium à l'échelle nanométrique en fonction de l'énergie du photon incident dans le spectre photonique allant de l'U.V jusqu'à l'IR pour l'état semi-conducteur à une température 30°C voisine de l'ambiante. Le modèle de l'approximation de l'oscillateur harmonique nous permet d'analyser ce matériau dans toute la gamme énergétique du spectre considéré : $0.001242 \leq \hbar\omega \text{ (eV)} \leq 6$, des faibles énergies, au visible et aux grandes énergies permettant ainsi l'observation des pics découlant des transitions liées aux excitons. Les perturbations engendrées par la température, la pression et le champ électrique du milieu sont l'un des inconvénients qui ne facilitent pas une prise en compte d'un grand nombre d'oscillateurs pour avoir une bonne convergence des valeurs des deux constantes diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 et des autres constantes optiques pour pouvoir mieux interpréter ces résultats découlant d'une étude au moyen d'une ellipsométrie spectroscopique. L'intérêt de cette étude nous permet de voir les applications technologiques visées à mettre ce matériau intelligent au cœur de leurs futures évolutions.

2. Propriétés optiques du dioxyde de Vanadium massif

Résumé (Abstract)

Nous pouvons facilement extraire les propriétés optiques d'un matériau à partir de sa constante diélectrique complexe ϵ ; $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$. La partie réelle ϵ_1 de cette fonction diélectrique prend nettement sa place dans l'interaction Coulombienne d'un exciton. Nous nous intéressons aux excitons 1S dans le cas du dioxyde de vanadium massif. Nous allons résoudre l'équation de Schrödinger pour cet exciton par méthode variationnelle et nous obtenons ϵ_1 en fonction de l'énergie E du même exciton. Nous faisons une simulation au moyen du logiciel Maple pour ϵ_1 et de l'indice de réfraction n en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S, autour et loin de la bande interdite de ce matériau en s'appuyant sur l'approximation de la masse effective. Nous allons extraire la réflectivité R et la transmittivité T du VO₂ massif pour l'incidence normale des photons incidents en considérant un état semi-conducteur faiblement absorbant.



Courbes simulées de la constante diélectrique réelle ϵ et de l'indice de réfraction n du dioxyde de vanadium massif VO₂ en fonction de l'énergie de l'exciton 1S.

Mots clés (keywords)

Dioxyde de vanadium massif, La fonction diélectrique, L'indice de réfraction, Semi-conducteur, exciton 1S, Energie d'exciton, Méthode variationnelle, L'approximation de la masse effective, Energie de gap, L'équation de Schrödinger, L'interaction Coulombienne, Simulation Maple.

2.1. Introduction

Le dioxyde de vanadium VO_2 est devenu un matériau pertinent du fait de sa transition de phase réversible [9,16,17,18] de l'état semi-conducteur à l'état métal à la température de 68 °C environ en quelques nanosecondes. Ses propriétés optiques et électroniques changent brusquement. Plusieurs études ont été faites sur ce matériau à l'état massif et couche mince. A basse température $\theta < 68$ °C, ce matériau se comporte comme un semi-conducteur avec un gap de 0.7 eV dans une structure monoclinique (M) [19,20]. A haute température $\theta > 68$ °C, ce matériau devient métal et se trouve dans une structure tétragonale rutile (R). Mossaneck et al [4,21] ont fait des études de propriétés optiques de VO_2 massif. Pour des photons incidents d'énergie $\hbar\omega > 0.7$ eV, on a une transition électronique de la bande d'énergie $3d_{\parallel}$ vers la bande $3d_{\pi}$. Alors que pour des photons incidents d'énergie $\hbar\omega > 2.5$ eV on a des transitions électroniques de la bande $2d_{\pi}$ vers $3d_{\pi^*}$. Pour des photons incidents d'énergie $\hbar\omega < 0.7$ eV on a la formation d'excitons. Nous allons simuler par Maple la variation de R et de T en fonction de l'énergie E(eV) de l'exciton 1S considéré. Cette variation se passe dans l'ordre de quelques nanosecondes.

2.2. Méthode

Nous allons calculer l'énergie d'un exciton 1S, par la méthode variationnelle dans le dioxyde de Vanadium massif, connaissant l'Hamiltonien de cet exciton [39, 40, 41, 42, 43] :

$$H = \frac{p_e^2}{2m_e^*} + \frac{p_h^2}{2m_h^*} - \frac{e^2}{\epsilon r} \quad (\text{IV. 13})$$

Où

ϵ : la constante diélectrique relative du matériau.

m_e^* : la masse effective de l'électron.

m_h^* : la masse effective de trou (hole).

a_0 : le rayon de Bohr effectif à trois dimensions de l'exciton 1S.

$$r = |\vec{r}_e - \vec{r}_h| \quad ; \quad \vec{K} = \vec{k}_e - \vec{k}_h \quad ; \quad \vec{P} = \vec{p}_e - \vec{p}_h$$

L'équation de Schrödinger est donnée par :

$$H\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = (E - E_g)\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \quad (\text{IV. 14})$$

$\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h$; $(m_e^* + m_h^*)\vec{R} = m_e^*\vec{r}_e + m_h^*\vec{r}_h$: système du centre de masse

$\mu = \frac{m_e^*m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$; μ : la masse reduite de l'exciton.

$m = m_e^* + m_h^*$; m : la masse totale de l'exciton.

R_0^{ex} : Rydberg effectif de l'exciton.

$$R_0^{\text{ex}} \ll E_g \Rightarrow \begin{cases} P = -i\hbar \frac{\partial}{\partial R} \\ p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r} \end{cases}$$

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R}) \varphi(\vec{r}) \quad ; \quad \Omega : \text{volume du cristal}$$

En substituant dans l'équation de Schrödinger [44] on a :

$$E - E_g = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} + \eta \quad (\text{IV. 15})$$

$$\text{Où : } \left(\frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\epsilon r} \right) \varphi(\vec{r}) = \eta \varphi(\vec{r}) \quad (\text{IV. 16})$$

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \quad (\text{IV. 17})$$

$\varphi(\vec{r})$: la fonction d'essais en faisant un calcul par méthode variationnelle [33.34] où a_0 est le paramètre variationnel.

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{IV. 18})$$

$$\frac{dE}{da_0} = 0 \rightarrow E_{\min} = R_0^{\text{ex}} \quad (\text{IV. 19})$$

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int \Psi_{1S} \Psi_{1S}^* d\tau = \frac{1}{\pi a_0^3} \int \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) 4\pi r^2 dr$$

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$$

On pose :

$$I = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (\text{IV. 20})$$

$$\varphi(\vec{r}) = \Psi_{1S}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi (a_0^{\text{ex}})^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0^{\text{ex}}}\right) \quad ; \quad \varphi(\vec{r}) : \text{la fonction d'essais}$$

On pose $a_0^{\text{ex}} = a$ et $B = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}$ pour simplifier les calculs.

On procède par méthode variationnelle pour le calcul de η

$$p \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial r} \quad ; \quad \varphi(\vec{r}) = B \exp\left(-\frac{r}{a}\right)$$

Soit $J = \langle \varphi(r) | H | \varphi(r) \rangle$

$$p^2 \rightarrow \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial r}\right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial r}\right) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2}$$

$$J = \frac{1}{2\mu} \left\langle \varphi(r) \left| -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right| \varphi(r) \right\rangle - \frac{e^2}{\varepsilon} \left\langle \varphi(r) \left| \frac{1}{r} \right| \varphi(r) \right\rangle$$

On pose $J = L - G$ où :

$$L = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\langle \varphi(r) \left| \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right| \varphi(r) \right\rangle ; \quad G = \frac{e^2}{\varepsilon} \left\langle \varphi(r) \left| \frac{1}{r} \right| \varphi(r) \right\rangle$$

Calcul de L

$$L = -\frac{\hbar^2 B^2}{2\mu a^2} \int_a^0 \exp\left(-\frac{r}{a}\right) \exp\left(-\frac{r}{a}\right) \cdot 4\pi r^2 dr$$

$$L = -\frac{\hbar^2 B^2 4\pi}{2\mu a^2} \int_a^0 r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a}\right) dr$$

$$L = -\frac{4\pi B^2 \hbar^2}{2\mu a^2} \int_a^0 r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a}\right) dr$$

$$L = -\frac{4\pi B^2 \hbar^2}{2\mu a^2} \cdot I \quad \text{où} \quad I = \int_a^0 r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a}\right) dr$$

Calcul de I : on procède une intégration par partie.

On pose :

$$\begin{cases} u = r^2 \\ dv = \exp\left(-\frac{2r}{a}\right) dr \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} du = 2r dr \\ v = -\frac{a}{2} \exp\left(-\frac{2r}{a}\right) \end{cases}$$

$$I = \left[-\frac{a}{2} r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a}\right) \right]_a^0 + \int_a^0 a r \exp\left(-\frac{2}{a} r\right) dr$$

$$I = \frac{a}{2} (a^2 \exp(-2) - 0) + \frac{a}{2} \cdot 2 \int_a^0 r \exp\left(-\frac{2}{a} r\right) dr$$

$$I = \frac{a^3}{2} \exp(-2) + a \Delta \quad \text{où} \quad \Delta = \int_a^0 r \exp\left(-\frac{2}{a} r\right) dr$$

Calcul de Δ

Posons :

$$\begin{cases} u = r \\ dv = \exp\left(-\frac{2r}{a}\right) dr \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} du = dr \\ v = -\frac{a}{2} \exp\left(-\frac{2r}{a}\right) \end{cases}$$

$$\Delta = \left[-\frac{a}{2} r \exp\left(-\frac{2}{a} r\right) \right]_a^0 + \frac{a}{2} \int_a^0 \exp\left(-\frac{2}{a} r\right) dr$$

$$\Delta = \frac{a^2}{2} \exp(-2) + \frac{a}{2} \left[-\frac{a}{2} \exp\left(-\frac{2}{a} r\right) \right]_a^0$$

$$\Delta = \frac{a^2}{2} \exp(-2) + \frac{a}{2} \left[-\frac{a}{2} (-\exp(-2) + 1) \right]$$

$$\Delta = \frac{a^2}{2} \exp(-2) - \frac{a^2}{4} [(1 - \exp(-2))]$$

$$\Delta = \frac{a^2}{2} \left(\exp(-2) + \frac{\exp(-2)}{2} - \frac{1}{2} \right)$$

$$\Delta = \frac{a^2}{2} \left(\frac{3}{2} \exp(-2) - \frac{1}{2} \right)$$

$$\Delta = \frac{a^2}{4} (3 \exp(-2) - 1)$$

$$I = \frac{a^3}{2} \exp(-2) + a \Delta$$

$$I = \frac{a^3}{2} \exp(-2) + \frac{a^3}{2} \left(\frac{3}{2} \exp(-2) - \frac{1}{2} \right)$$

$$I = \frac{a^3}{2} \left[\exp(-2) + \frac{3}{2} \exp(-2) - \frac{1}{2} \right]$$

$$I = \frac{a^3}{2} \left[\frac{5}{2} \exp(-2) - \frac{1}{2} \right]$$

$$\text{Donc : } L = -\frac{4\pi B^2 \hbar^2}{2\mu a^2} \frac{a^3}{2} \left[\frac{5}{2} \exp(-2) - \frac{1}{2} \right]$$

$$L = -\frac{\pi \hbar^2}{\mu a^2} \frac{1}{\pi a^3} \cdot a^3 \left[\frac{5}{2} \exp(-2) - \frac{1}{2} \right]$$

$$L = -\frac{\hbar^2}{\mu a^2} \left[\frac{5}{2} \exp(-2) - \frac{1}{2} \right]$$

Calcul de G

$$G = \frac{e^2}{\varepsilon} \left\langle \varphi(r) \left| \frac{1}{r} \right| \varphi(r) \right\rangle$$

$$G = \frac{e^2}{\varepsilon} \int_a^0 B^2 \exp\left(-\frac{2r}{a}\right) \cdot \frac{1}{r} \cdot 4\pi r^2 dr$$

$$G = \frac{e^2 B^2 4\pi}{\varepsilon} \int_a^0 r \exp\left(-\frac{2r}{a}\right) dr$$

$$G = \frac{e^2 B^2 4\pi}{\varepsilon} \Delta \quad ; \quad \text{où} \quad \Delta = \int_a^0 r \exp\left(-\frac{2r}{a}\right) dr$$

On a $\Delta = \frac{a^2}{4} (3\exp(-2) - 1)$

Donc :

$$G = \frac{e^2 B^2 4\pi}{\varepsilon} \frac{a^2}{4} (3\exp(-2) - 1)$$

$$G = \frac{e^2 4\pi}{\varepsilon} \frac{1}{\pi a^3} \frac{a^2}{4} (3\exp(-2) - 1)$$

$$G = \frac{e^2}{\varepsilon a} [3\exp(-2) - 1]$$

On a $J = L - G$

$$J = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2} [5\exp(-2) - 1] - \frac{e^2}{\varepsilon a} [3\exp(-2) - 1] \quad (\text{IV. 21})$$

On minimise J par rapport au paramètre variationnelle a, On pose :

$$J = \alpha a^{-2} + \beta a^{-1} \quad ; \quad \frac{dJ}{da} = 0 \quad (\text{IV. 22})$$

avec $\alpha = -\frac{\hbar^2}{2\mu} [5\exp(-2) - 1] \quad ; \quad \beta = -\frac{e^2}{\varepsilon} [3\exp(-2) - 1]$

$$\alpha \cong 0.16 \frac{\hbar^2}{\mu} \quad ; \quad \beta \cong 0.59 \frac{e^2}{\varepsilon}$$

$$\frac{dJ}{da} = -2\alpha a^{-3} - \beta a^{-2} = 0 \quad \Rightarrow \quad a^{-2}(\beta + 2\alpha a^{-1}) = 0$$

$$a^{-1} = -\frac{\beta}{2\alpha} \quad \Rightarrow \quad a = -\frac{2\alpha}{\beta} \quad ; \quad a^{-2} \neq 0$$

$$a = - \frac{\varepsilon \hbar^2 [-1 + 5\exp(-2)]}{\mu e^2 [-1 + 3\exp(-2)]}$$

$$a \cong -2 \left(\frac{0.16 \frac{\hbar^2}{\mu}}{0.59 \frac{e^2}{\varepsilon}} \right) \cong -0.54 \frac{\hbar^2 \varepsilon}{e^2 \mu}$$

Remplaçons a dans l'expression de J :

$$J = \alpha a^{-2} + \beta a^{-1} ; \quad a = -\frac{2\alpha}{\beta} ; \quad a^{-1} = -\frac{\beta}{2\alpha}$$

$$J = \alpha \left(-\frac{\beta}{2\alpha} \right)^2 + \beta \left(-\frac{\beta}{2\alpha} \right)$$

$$J = \frac{\alpha \beta^2}{4\alpha^2} - \frac{\beta^2}{2\alpha} = \frac{\beta^2}{4\alpha} - \frac{\beta^2}{2\alpha}$$

$$J = -\frac{\beta^2}{4\alpha}$$

$$\text{D'où } J = \frac{-\frac{e^4}{\varepsilon^2} [3\exp(-2) - 1]^2}{-\frac{4\hbar^2}{2\mu} [5\exp(-2) - 1]}$$

$$J = \frac{\mu e^4 [-1 + 3\exp(-2)]^2}{2 \hbar^2 [-1 + 5\exp(-2)]} \cdot \frac{1}{\varepsilon^2} \quad (\text{IV. 23})$$

$$\text{Donc } E = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2m} + \frac{\mu e^4 [-1 + 3\exp(-2)]^2}{2 \hbar^2 [-1 + 5\exp(-2)]} \cdot \frac{1}{\varepsilon^2} \quad (\text{IV. 24})$$

E_g : L'énergie de gap du dioxyde de vanadium à l'état semi-conducteur.

$$E_g = 0.7 \text{ eV} ; \quad \frac{[-1 + 3\exp(-2)]^2}{2[-1 + 5\exp(-2)]} \cong -0.54$$

$$E \cong E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2m} - 0.54 \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{\varepsilon^2}$$

$$\text{Donc } J \cong -0.54 \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{\varepsilon^2}$$

E : l'énergie d'un exciton 1S

Autour de $k \rightarrow 0$ (au voisinage de la bande interdite) :

$$E \cong E_g - 0.54 \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{\varepsilon^2} \quad (\text{IV. 25})$$

$$E = E_g + \frac{\mu e^4}{2 \hbar^2} \frac{[-1 + 3\exp(-2)]^2}{[-1 + 5\exp(-2)]} \cdot \frac{1}{\varepsilon^2}$$

Donc, connaissant l'énergie de gap E_g de ce matériau, la masse réduite d'un exciton 1S et autour de $k \rightarrow 0$, on peut tracer $\varepsilon = f(E)$ et extraire par simulation au moyen du logiciel Maple l'indice de réfraction $n = \sqrt{\varepsilon}$ de ce matériau à l'état semi-conducteur (SC), que l'on pourra vérifier par le modèle de la fonction diélectrique à basse température, ainsi que les coefficients T et R.

Au voisinage de la bande interdite B.I : ($k \rightarrow 0$)

$$E - E_g \cong -0.54 \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{\varepsilon^2}$$

$$\frac{1}{\varepsilon^2} \cong -(E - E_g) 0.54 \frac{\mu e^4}{\hbar^2}$$

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{\hbar}{e^2} \frac{1}{(\mu 0.54)^{\frac{1}{2}}} (-E + E_g)^{\frac{1}{2}}$$

$$\varepsilon = (0.54\mu)^{\frac{1}{2}} \frac{e^2}{\hbar} (E_g - E)^{-\frac{1}{2}}$$

$$\varepsilon \cong 9 \cdot 10^9 \cdot (0.54 \cdot \mu)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{e^2}{\hbar} \cdot (E_g - E)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{dans le système S.I}) \quad (\text{IV.26})$$

Et en utilisant les données suivantes dans le système (S.I) :

$$\mu = 4 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \text{kg}; \hbar = 1.05457 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}; E_g = 1.12 \cdot 10^{-19} \text{J}; e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$$

$$0.84 \cdot 10^{-19} < E(\text{J}) < 1.12 \cdot 10^{-19} \quad ; \quad 0.525 < E(\text{eV}) < 0.7$$

ε : la constante diélectrique relative du matériau VO₂.

μ : la masse réduite de l'exciton 1S.

\hbar : la constante de Planck (réduite)

E_g : l'énergie de gap du dioxyde de Vanadium à l'état semi-conducteur.

n : l'indice réfraction du matériau VO₂.

$$n = \sqrt{\varepsilon} \quad ; \quad n^2 = \varepsilon \quad ; \quad R \cong \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad ; \quad T \cong \frac{(1-R)^2}{1-R^2} \quad ; \quad \text{en considérant un état faiblement absorbant.}$$

$$n = (\mu 0.54)^{\frac{1}{4}} \frac{e}{\sqrt{\hbar}} (-E + E_g)^{-\frac{1}{4}} \quad (\text{IV.27})$$

Au bord de la première zone de Brillouin [4] : ($\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$)

$$\varepsilon \cong 9 \cdot 10^9 \cdot (0.54 \cdot \mu)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{e^2}{\hbar} \cdot \left(E_g - E + \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.28})$$

Et en utilisant les données suivantes dans le système (S.I) :

$$\mu = 4 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \text{kg}; \hbar = 1.05457 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}; E_g = 1.12 \cdot 10^{-19} \text{J}; e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{C};$$

$$m = 173 \cdot 10^{-31} \text{kg}; k = \frac{2\pi}{5.75 \cdot 10^{-10}} (\text{m}^{-1})$$

$$m = m_e^* + m_h^* = 4 \cdot m_e + 15 \cdot m_e = 19 \cdot m_e; \mu = 4 \cdot m_e$$

$$0.84 \cdot 10^{-19} < E(\text{J}) < 1.12 \cdot 10^{-19} \quad ; \quad 0.525 < E(\text{eV}) < 0.7$$

Dans chaque cas nous avons fait la simulation des fonctions optiques : ε , n , T , R en fonction de l'énergie $E(\text{eV})$ de l'exciton 1S dans l'approximation de la masse effective du dioxyde de Vanadium massif.

2.3. Résultats

Nous intégrons par partie, nous avons obtenu les résultats :

$$L = \frac{-\hbar^2}{\mu a^2} \cdot \left[\frac{5}{2} \cdot e^{-2} - \frac{1}{2} \right]; G = \frac{e^2}{\varepsilon a} \cdot [3 \cdot e^{-2} - 1]; J = \frac{-\hbar^2}{2\mu a^2} \cdot [5 \cdot e^{-2} - 1] - \frac{e^2}{\varepsilon a} \cdot [3 \cdot e^{-2} - 1]$$

Posons :

$$J = \alpha \cdot a^{-2} + \beta \cdot a^{-1}; \text{ où } \alpha = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \cdot [5 \cdot e^{-2} - 1] \cong 0.16 \frac{\hbar^2}{\mu}; \beta = -\frac{e^2}{\varepsilon} \cdot [3 \cdot e^{-2} - 1] \cong 0.59 \frac{e^2}{\varepsilon}$$

Réolvons l'équation $\frac{dJ}{da} = 0$, nous obtenons :

$$a = \frac{-\varepsilon \hbar^2}{\mu e^2} \cdot \frac{[5 \cdot e^{-2} - 1]}{[3 \cdot e^{-2} - 1]} \cong -0.54 \cdot \frac{\varepsilon \hbar^2}{\mu e^2}$$

$$J = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{[3 \cdot e^{-2} - 1]^2}{[5 \cdot e^{-2} - 1]} \cdot \frac{1}{\varepsilon^2}$$

Donc l'expression de l'énergie E d'un exciton 1S :

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2m} + \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{[3 \cdot e^{-2} - 1]^2}{[5 \cdot e^{-2} - 1]} \cdot \frac{1}{\varepsilon^2} \quad (\text{IV.29})$$

E_g : l'énergie de gap de VO_2 à l'état semi-conducteur $E_g = 0.7 \text{ eV}$

\hbar : la constante de Planck réduite.

e : la charge électrique élémentaire.

$$E \cong E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2m} - \frac{0.54 \cdot \mu e^4}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{\varepsilon^2} \quad (\text{IV.30})$$

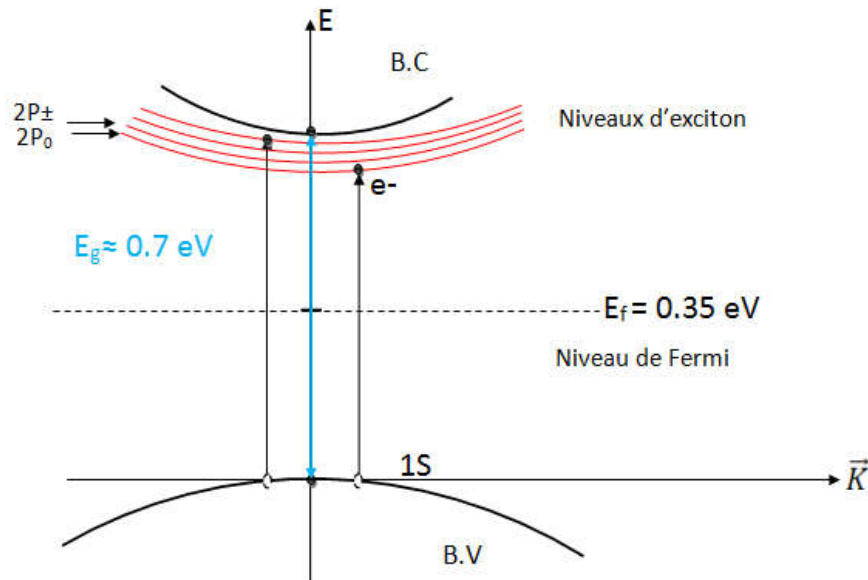
Au voisinage de la bande interdite ($k \rightarrow 0$) nous avons :

$$\varepsilon \cong (0.54 \cdot \mu)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{e^2}{\hbar} \cdot (E_g - E)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{IV. 31})$$

Soit n l'indice de réfraction de VO_2 que nous avons considéré faiblement absorbant : $n = \sqrt{\varepsilon}$

$$n \cong (0.54 \cdot \mu)^{\frac{1}{4}} \cdot \frac{e}{\sqrt{\hbar}} \cdot (E_g - E)^{-\frac{1}{4}} \quad (\text{IV. 32})$$

Utilisons l'approximation de la masse effective :



Nous faisons une simulation au moyen du logiciel Maple pour ε et n en fonction de l'énergie E de l'exciton au voisinage de la bande interdite ($k \rightarrow 0$) et pour ($k \neq 0$ au bord de la première zone de Brillouin) :

Pour $k \rightarrow 0$ nous avons obtenu la formule :

$$\varepsilon \cong 9 \cdot 10^9 \cdot (0.54 \cdot \mu)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{e^2}{\hbar} \cdot (E_g - E)^{-\frac{1}{2}} ; R \cong \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} ; T \cong \frac{(1-R)^2}{1-R^2} ; n = \sqrt{\varepsilon} \quad (\text{IV. 33})$$

et les figures.IV 6, 7, 8, 9, 10 et 11 en utilisant les données suivantes dans le système (S.I) :

$\mu = 4 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \text{kg}$; $\hbar = 1.05457 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$; $E_g = 1.12 \cdot 10^{-19} \text{J}$; $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$.

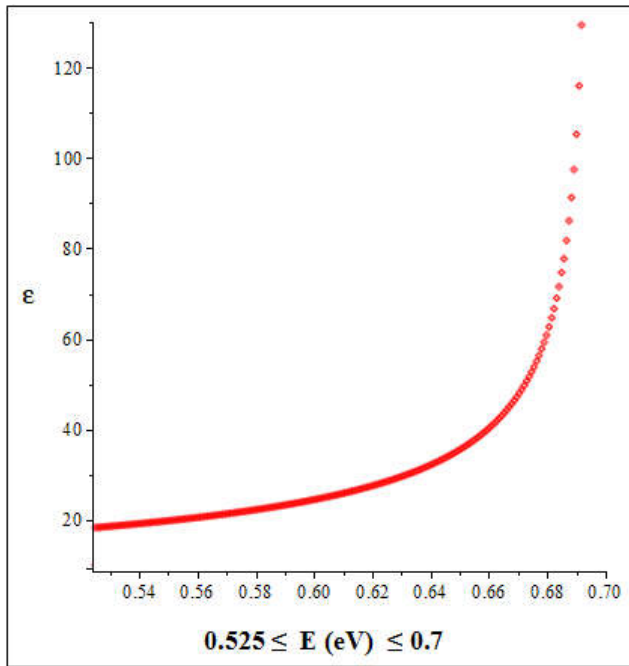


Figure. IV.6 La variation de la constante diélectrique ϵ de VO_2 en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \rightarrow 0$

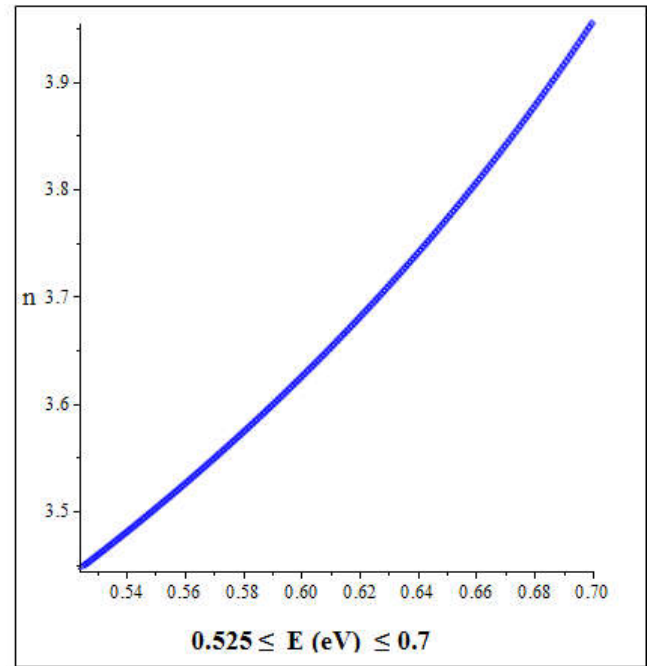


Figure. IV.7 La variation de l'indice de réfraction n de VO_2 en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \rightarrow 0$

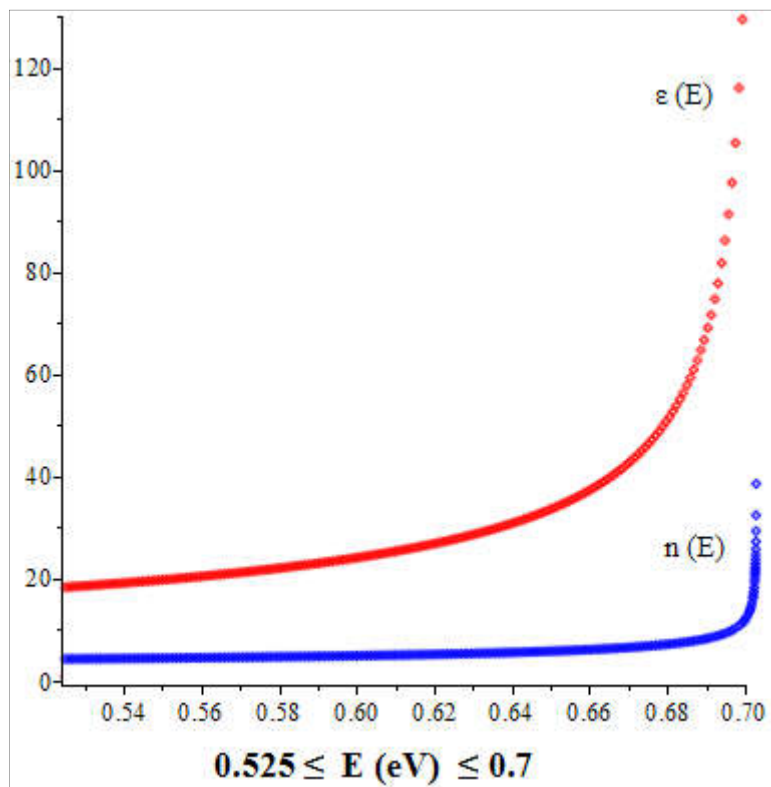


Figure. IV.8 Les variations de la constante diélectrique ϵ et de l'indice n de réfraction de VO_2 en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour

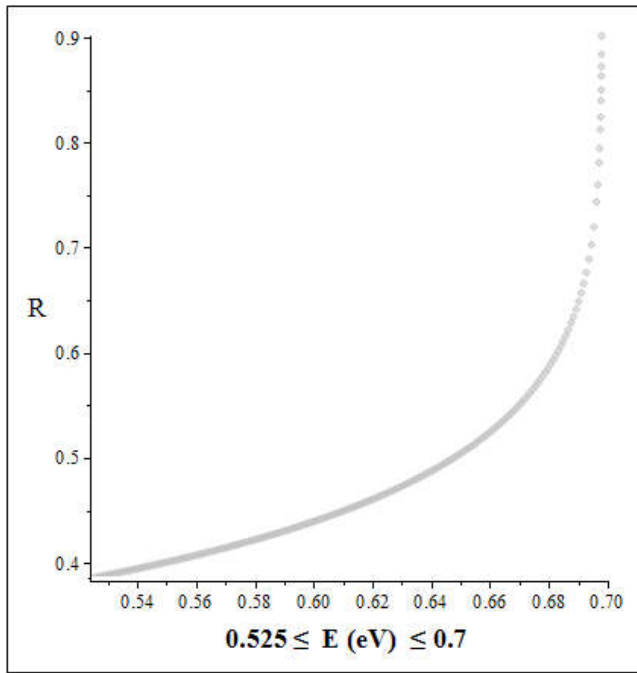


Figure. IV.9 La variation de la réflectivité R de VO₂ en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \rightarrow 0$

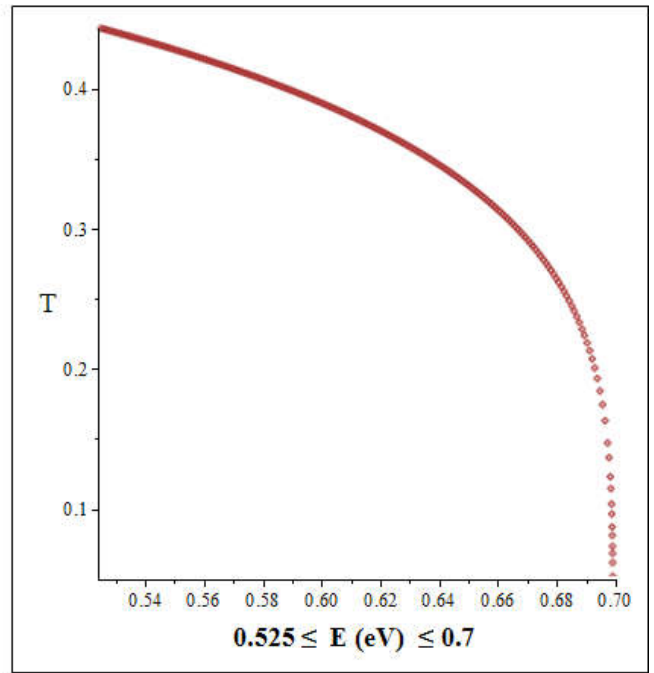


Figure. IV.10 La variation de la transmittivité T de VO₂ en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \rightarrow 0$

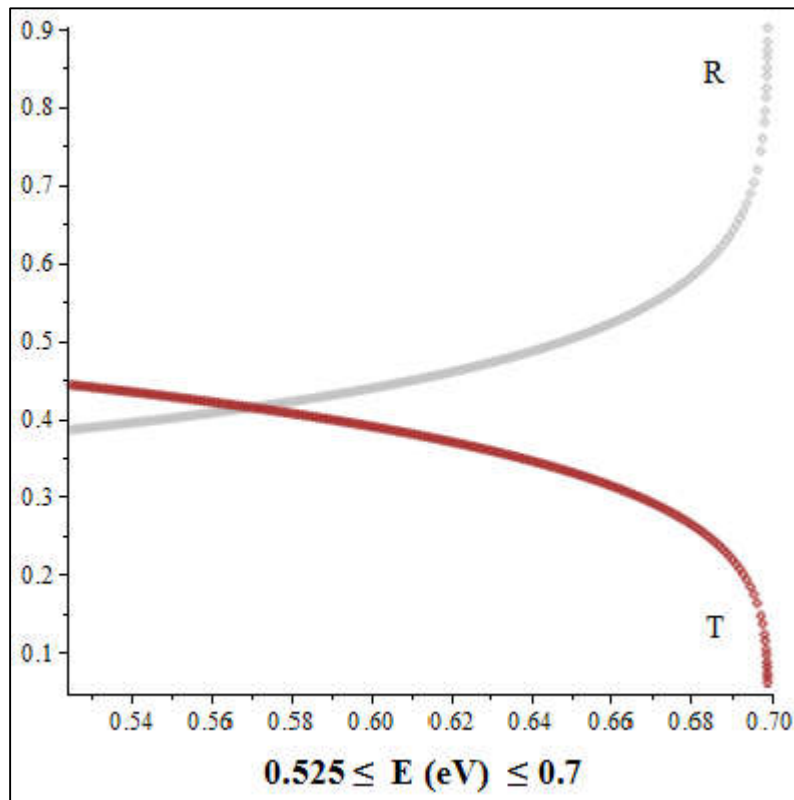


Figure. IV.11 Les variations de la transmittivité T et de la réflectivité R de VO₂ en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \rightarrow 0$

Pour $k \neq 0$ nous avons obtenu la formule :

$$\varepsilon \cong 9 \cdot 10^9 \cdot (0.54 \cdot \mu)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{e^2}{h} \cdot \left(E_g - E + \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.34})$$

et les figures.IV. 12,13,14,15,16 et 17 en utilisant les données suivantes dans le système (S.I) :

$$\mu = 4 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}; E_g = 1.12 \cdot 10^{-19} \text{ J}; m = 173 \cdot 10^{-31} \text{ kg}; k = \frac{2\pi}{5.75 \cdot 10^{-10}} \text{ (m}^{-1}\text{)}$$

$$m = m_e^* + m_h^* = 4 \cdot m_e + 15 \cdot m_e = 19 \cdot m_e; \mu = 4 \cdot m_e$$

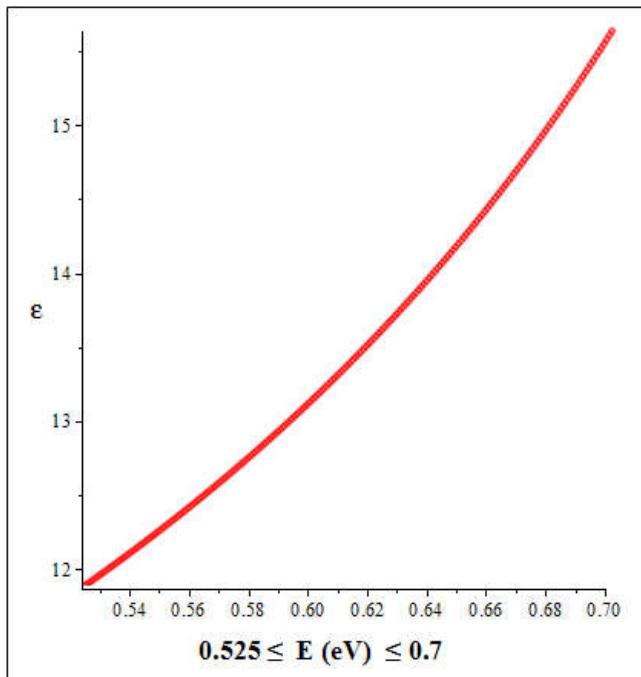


Figure.IV.12 La variation de la constante diélectrique ε de VO_2 en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \neq 0$

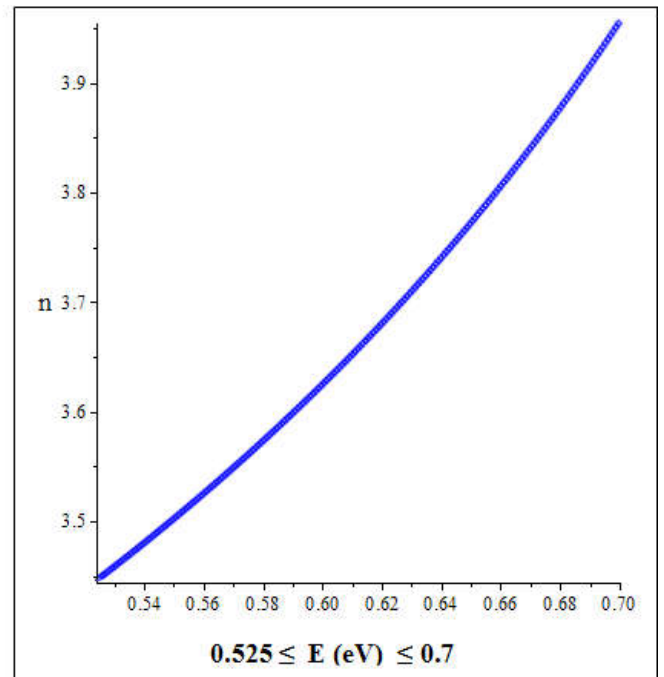


Figure.IV.13 La variation de l'indice de réfraction n de VO_2 en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \neq 0$

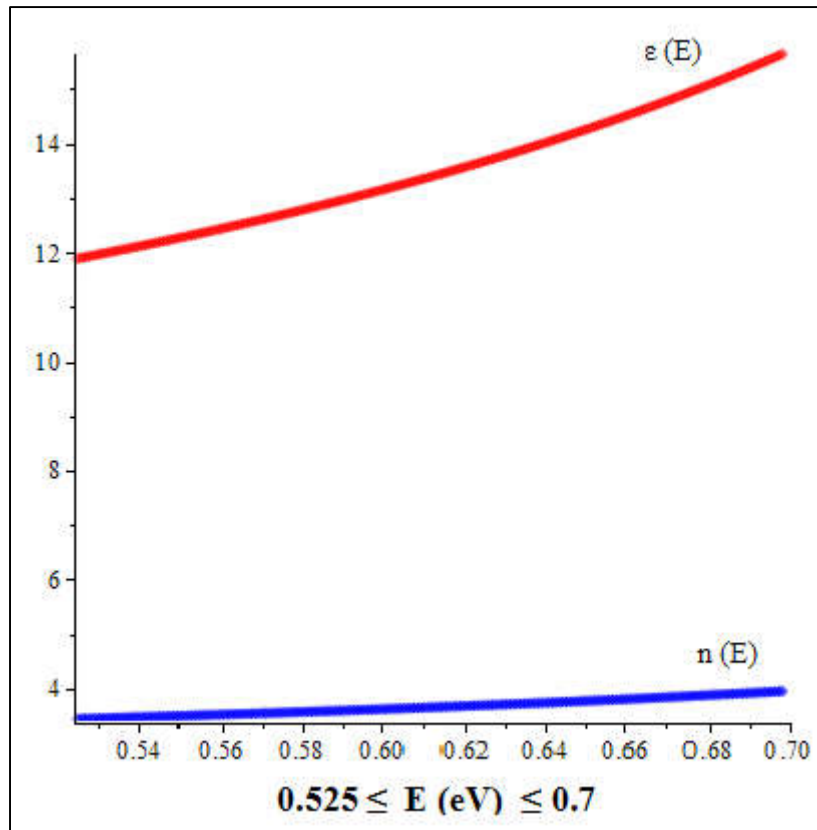


Figure.IV.14 Les variations de la constante diélectrique ϵ et de l'indice n de réfraction de VO_2 en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \neq 0$

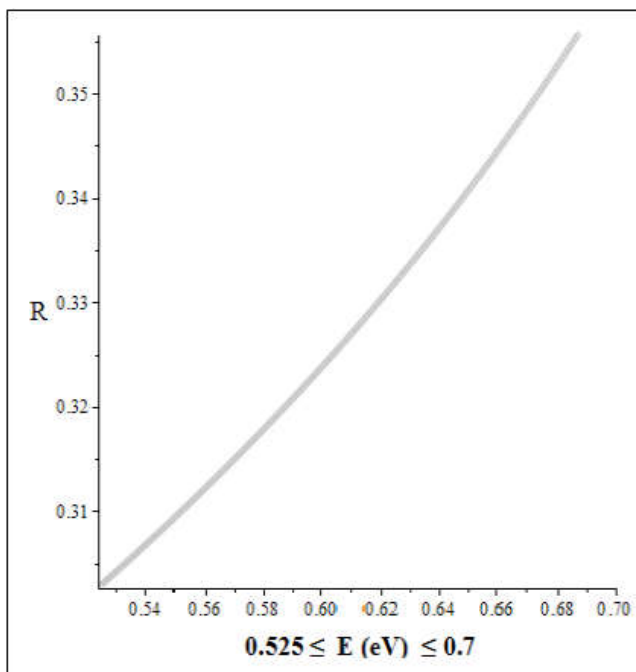


Figure.IV.15 La variation de la réflectivité R de VO_2 en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \neq 0$

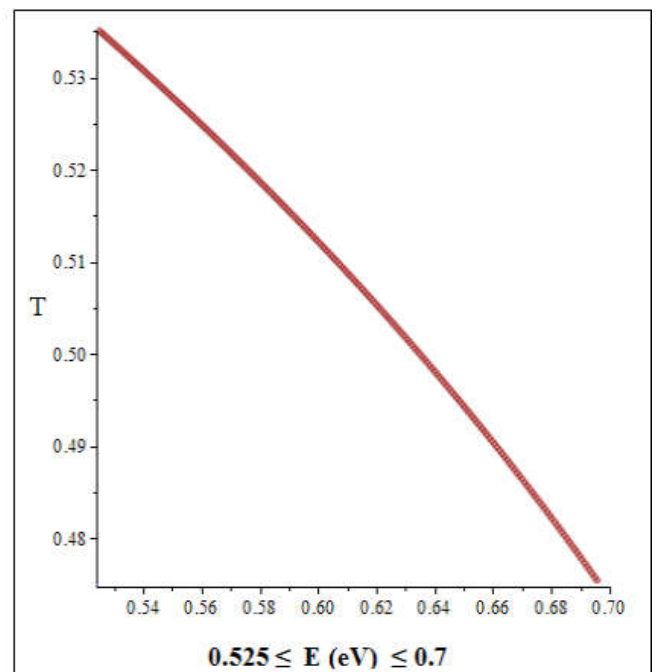


Figure.IV.16 La variation de la transmittivité T de VO_2 en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \neq 0$

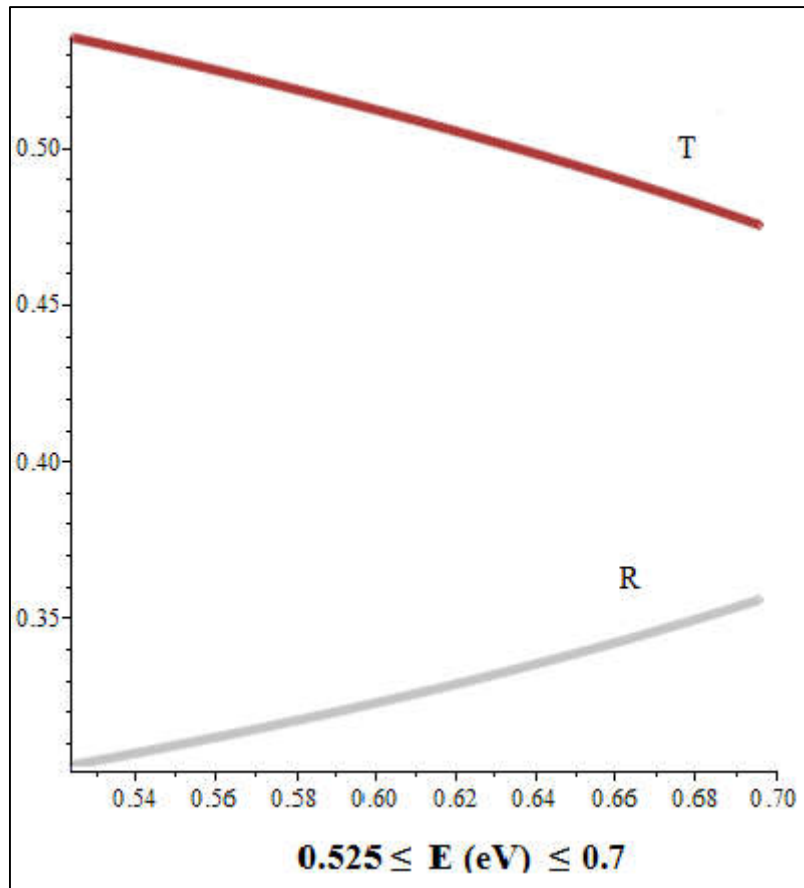


Figure.IV.17 Les variations de la transmittivité T et de la réflectivité R de VO₂ en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \neq 0$

2.4. Discussions

L'Hamiltonien H d'un exciton 1S est donné dans le système CGS et pour l'énergie de l'exciton nous avons utilisé le système (S.I) dans notre simulation de courbes en faisant la conversion nécessaire. La création d'exciton dans ce matériau affecte la variation de ses propriétés optiques comme la fonction diélectrique ϵ et l'indice de réfraction n autour de la bande interdite et au bord de la première zone de Brillouin du dioxyde de vanadium massif où l'interaction Coulombienne entre l'électron et le trou de l'exciton 1S joue un rôle important dans notre étude. La variation de la constante diélectrique ϵ pour cet intervalle d'énergie devient importante quand on s'approche de l'énergie de gap E_g de ce matériau car l'énergie d'interaction Coulombienne diminue brusquement et l'électron devient presque libre, il pourra franchir la bande interdite du fait que l'énergie de liaison de l'exciton diminue fortement et il perd sa stabilité. Pour les niveaux d'énergie les plus bas de ces

excitons, la variation de ces constantes optiques ϵ et n sont lentes autour de la bande interdite ($k \rightarrow 0$); alors que pour ($k \neq 0$) et au bord de la première zone de Brillouin, cette variation devient presque linéaire pour $\frac{k}{2\pi}$, à cause de l'énergie cinétique $\frac{\hbar^2 K^2}{2m}$ de l'exciton qui devient importante par rapport au terme énergétique $E_g - E$, et par suite son impulsion P augmente. Nos résultats sont basés sur le calcul de l'énergie E d'un exciton 1S par la méthode variationnelle purement quantique, en utilisant l'approximation de la masse effective, les valeurs de la masse réduite et de la masse totale qu'on a affecté précédemment à l'exciton [15]. Les variations de l'indice de réfraction n de ce matériau ressemblent à ceux de la littérature pour l'état massif. L'intervalle énergétique de l'exciton que nous avons proposé est fortement probable dans notre étude, en nous basant sur les niveaux d'excitons permis en utilisant les règles de sélection des transitions excitoniques permises et leur positionnement par rapport au bas de la bande de conduction (B.C) et du niveau de Fermi E_f pour l'état semi-conducteur de ce matériau. L'expression de l'énergie E de l'exciton 1S que nous avons obtenue par notre méthode de travail est un résultat approché pour les excitons car l'équation de Schrödinger obtenue peut être résolue d'une façon exacte en ressemblant l'exciton S à l'atome d'hydrogène à trois dimensions. La durée de vie d'un exciton est de l'ordre de quelques nanosecondes, au cours de cette période très faible nous avons montré que la réponse optique du dioxyde de vanadium massif n'est pas constante. En effet nous avons constaté qu'à partir de ce travail la fonction diélectrique et l'indice de réfraction varient en fonction de l'énergie de l'exciton créée par des photons incidents.

Autour de la bande interdite ($k \rightarrow 0$) :

La réflectivité $R \cong 0.442$ et la transmittivité $T \cong 0.386$, pour l'énergie de l'exciton $E = 0.525$ eV. Lorsque le niveau d'énergie E de l'exciton s'approche de la bande de conduction, nous constatons que $R \cong 0.90$ et $T \cong 0.051$; le matériau devient très réfléchissant. On note donc que la réflectivité R augmente lentement et la transmittivité T diminue pour le dioxyde de vanadium à l'état semi-conducteur massif, si l'énergie E de l'exciton croît. Ces variations se passent dans un intervalle de quelques nanosecondes.

Au bord de la première zone de Brillouin ($k \neq 0$) :

Pour les plus bas niveaux d'énergie E de l'exciton 1S, nous constatons que $R \cong 0.30$ si $E = 0.525$ eV. La réflectivité R augmente lentement jusqu'à atteindre la valeur $R \cong 0.36$ si $E = 0.7$ eV. Alors que la transmittivité $T \cong 0.54$ si $E = 0.525$ eV. La transmittivité de ce

matériau diminue lentement quand l'énergie E de l'exciton augmente ; elle est environ de 0.475 si $E = 0.7$ eV.

Nous voyons que les variations de R et de T sont simultanément opposées. La transmittivité T diminue tandis que la réflectivité R augmente quand l'énergie E de l'exciton s'approche de la bande de conduction. Ce résultat est logique car l'interaction coulombienne de l'exciton diminue et l'électron devient presque libre.

Ces résultats simulés prouvent bien que la création d'exciton dans le dioxyde de vanadium massif à l'état semi-conducteur par des photons incidents influence sur la réflectivité R et la transmittivité T de VO_2 .

L'intérêt de cette étude optoquantique concernant les excitons est de pouvoir contrôler et exploiter la variation des constantes optiques de ce matériau à l'échelle du nanoseconde pour diverses applications nano technologiques à vitesse très rapide comme les détecteurs optiques et les équipements de la photovoltaïque. Nous pensons à faire une étude similaire pour les couches minces du dioxyde de vanadium et comparer les deux résultats.

2.5. Conclusion

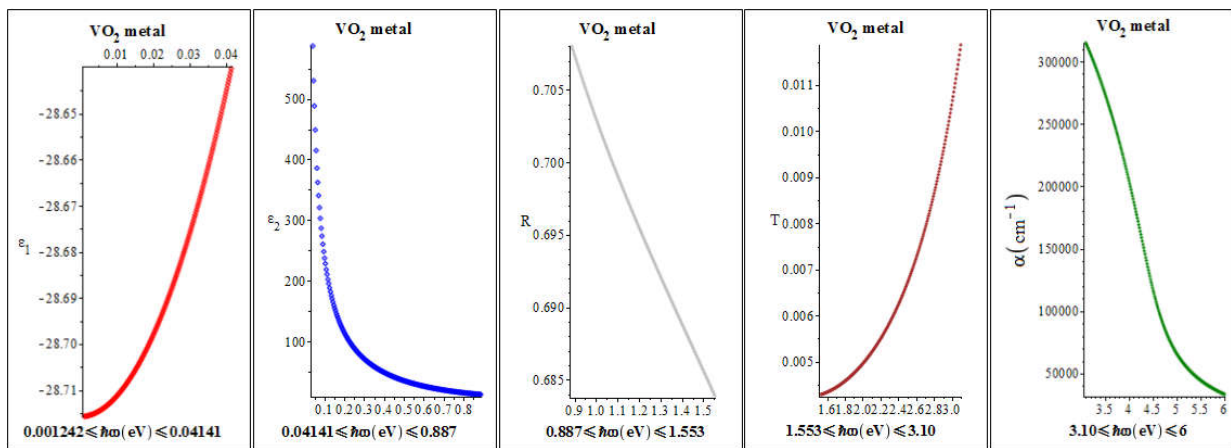
La création d'excitons 1S dans le matériau VO_2 massif par des photons incidents d'énergie ω inférieure à son énergie de gap $E_g = 0.7$ eV, a une influence sûrement nette sur les propriétés optiques de VO_2 comme l'indice de réfraction n , la constante diélectrique ϵ , d'une part autour de la bande interdite de son état semi-conducteur ($k \rightarrow 0$) et au bord de la première zone de Brillouin ($k \neq 0$), ceci est confirmé dans notre étude. Nos résultats sont conformes à ceux de Mossaneck et al. Nous connaissons en littérature que la présence d'un exciton fait augmenter le coefficient d'absorption α du matériau. Nous avons choisi d'étudier l'influence d'un exciton 1S sur d'autres constantes optiques comme la fonction diélectrique ϵ , l'indice de réfraction n , la transmittivité T et la réflectivité R , nous sommes arrivés à une confirmation. Ce qui rend cette étude nécessaire pour pouvoir maîtriser la réponse optique de ce matériau dans des intervalles de temps de l'ordre de quelques nanosecondes.

Cette étude basée sur les excitons, nous permet de mettre ce matériau intelligent au cœur des applications nano-technologiques évolutives comme les climatiseurs solaires à base de VO_2 qui pourront remplacer la climatisation électrique qui reste coûteuse en comparaison.

3. Propriétés optiques d'une couche mince du dioxyde de Vanadium à l'état métal.

Résumé (Abstract)

Le dioxyde de vanadium VO₂ est devenu actuellement très motivant pour les chercheurs des nanotechnologies. Il fait parti des matériaux intelligents car ces propriétés optiques changent brusquement de l'état semi-conducteur au métal à une température critique $\theta = 68$ °C. Cette transition de phase réversible s'effectue d'une structure monoclinique caractérisant son état semi-conducteur basse température vers l'état métallique de ce matériau qui devient tétragonal rutile pour $\theta > 68$ °C ; elle se fait pendant quelques nanosecondes. Plusieurs études ont été faites sur ce matériau à l'état massif et couche mince. Nous allons simuler par Maple les constantes optiques d'une couche mince de VO₂ d'épaisseur $z = 82$ nm pour l'état métal en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ des photons incidents dans l'intervalle d'énergie : $0.001242 \leq \hbar\omega(\text{eV}) \leq 6$, de l'infrarouge (I.R) jusqu'à l'ultraviolet (U.V) à fin de pouvoir maîtriser les diverses applications nano technologiques comme les détecteurs I.R ou U.V, les fenêtres intelligentes pour l'augmentation de l'efficacité énergétique dans les bâtiments en vue d'économiser le coût d'énergie consommé par la climatisation électrique, les peintures à base de nano cristaux de ce matériau. Les constantes optiques que nous allons simuler sont : l'indice de réfraction, la réflectivité, la transmittivité, le coefficient d'extinction, les fonctions diélectriques ϵ_1 partie réelle et ϵ_2 partie imaginaire de la constante diélectrique complexe ϵ de ce matériau et le coefficient d'absorption.



Courbes simulées des différentes constantes optiques d'une couche mince de VO₂ selon le modèle de l'oscillateur harmonique amorti dans le spectre photonique de l'infrarouge, du visible et de l'ultraviolet.

Mots clés (keywords)

Dioxyde de vanadium, couche mince, indice de réfraction, transmittivité, réflectivité, coefficient d'absorption, fonction diélectrique, coefficient d'extinction, spectroscopie ellipsométrique, matériau intelligent.

3.1 Introduction

Le dioxyde de vanadium est un matériau thermochrome pertinent à cause de ces applications nano technologiques énormes en photonique, avec un gap énergétique de 0.7 eV [5,6], détecteurs ultraviolet [7,8], mémoire optique dont le principe est basé sur le cycle d'hystérésis lors de cette transition de phase réversible [9,22,23,24,25] et les vitres intelligentes [10,13]. Un changement dramatique des propriétés optiques de ces couches minces est nettement observé. Plusieurs études théoriques ont été faites pour expliquer la réponse de la fonction diélectrique pour ces deux phases métal et semi-conducteur. Abbate et Mossaneck [4] ont extrait la réponse diélectrique de VO₂. Verleur et al [1] ont étudié la fonction diélectrique de VO₂ massif en utilisant la méthode de la réflectivité et transmittivité. Actuellement, Kakiuchida et al [11] ont utilisé la spectroscopie ellipsométrique (SE) pour la détermination des constantes optiques des couches minces du dioxyde de vanadium.

3.2 Méthodes

Nous utilisons le modèle Drude [2], à un seul oscillateur harmonique car pour $\theta > 68^\circ\text{C}$ cette couche mince de VO₂ se comporte comme un métal, à partir du quel on extrait les constantes diélectriques ε_1 et ε_2 qui représentent respectivement la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique complexe ε du métal.

Pour sa fonction diélectrique on a :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_d \cdot \omega} \quad (\text{IV.34})$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega \cdot (\omega - i\Gamma_d)} \quad (\text{IV.35})$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) - i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV.36})$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma_d^2} \quad (\text{IV.37})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \cdot \Gamma_d}{\omega \cdot (\omega^2 + \Gamma_d^2)} \quad (\text{IV.38})$$

$\varepsilon_\infty \rightarrow 1$, pour l'état métal.

ε_∞ : la constante diélectrique à haute fréquence de la transition électronique.

Γ_d : la fréquence de collision.

ω_p : la fréquence plasma.

ω : la fréquence du photon incident en (eV).

ε : la constante diélectrique complexe du matériau.

ε_1 : la partie réelle de la constante diélectrique complexe.

ε_2 : la partie imaginaire de la constante diélectrique complexe.

En utilisant ce modèle, nous pouvons faire une simulation des constantes optiques de VO₂ en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ (eV) du photon incident en s'appuyant sur les paramètres du film de VO₂ selon le tableau [15] et pour la température $\theta = 85^\circ\text{C}$.

3.3 Résultats

Simulons par logiciel Maple ces constantes optiques dans les intervalles énergétiques du photon incident pour pouvoir exploiter la réponse optique de ce matériau dans chaque domaine du spectre énergétique :

L'I.R. lointain :	$0.001242 \leq \hbar\omega(\text{eV}) \leq 0.04141$
L'I.R. moyen :	$0.04141 \leq \hbar\omega(\text{eV}) \leq 0.887$
Le proche I.R. :	$0.887 \leq \hbar\omega(\text{eV}) \leq 1.553$
Le spectre visible :	$1.553 \leq \hbar\omega(\text{eV}) \leq 3.10$
L'ultra-violet :	$3.10 \leq \hbar\omega(\text{eV}) \leq 6$

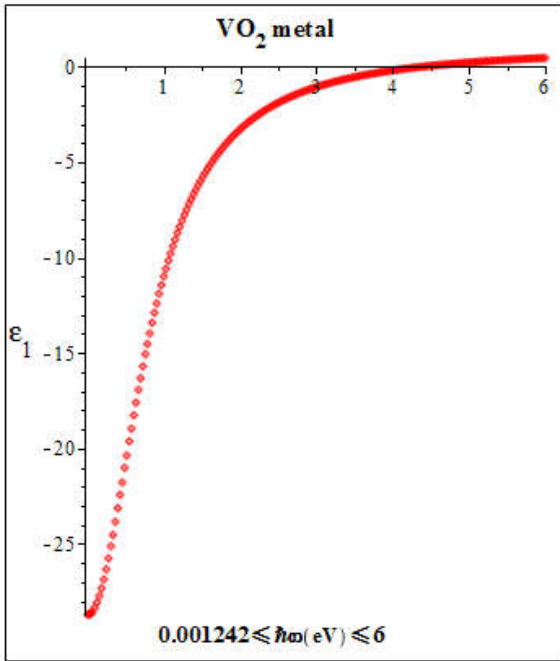


Figure IV.18. La variation de la constante diélectrique partie réelle ϵ_1 en fonction de l'énergie du photon incident.

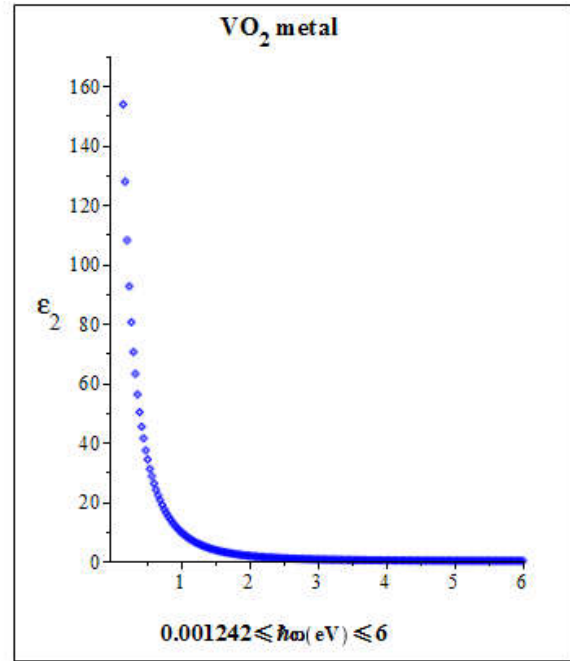


Figure IV.19 La variation de la constante diélectrique partie imaginaire ϵ_2 en fonction de l'énergie du photon incident

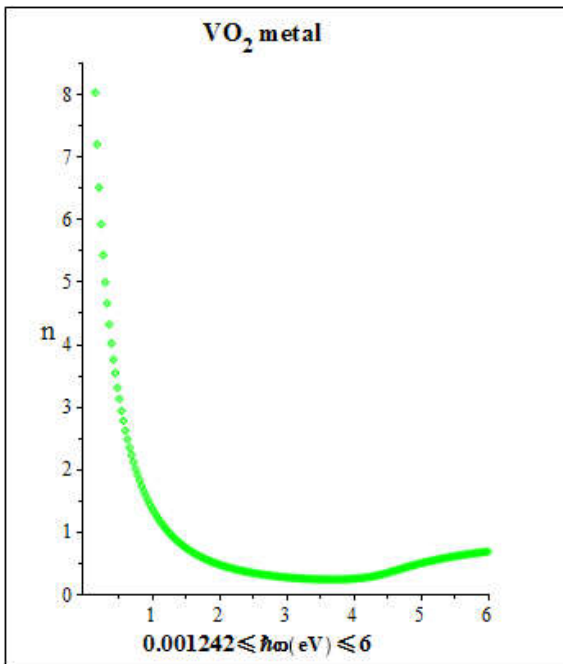


Figure IV.20. La variation de l'indice de réfraction n en fonction de l'énergie du photon incident.

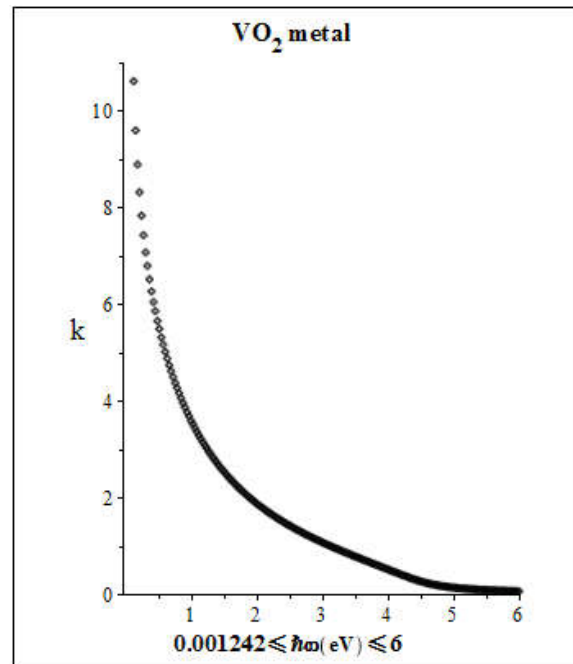


Figure IV.21. La variation du coefficient d'extinction k en fonction de l'énergie du photon incident.

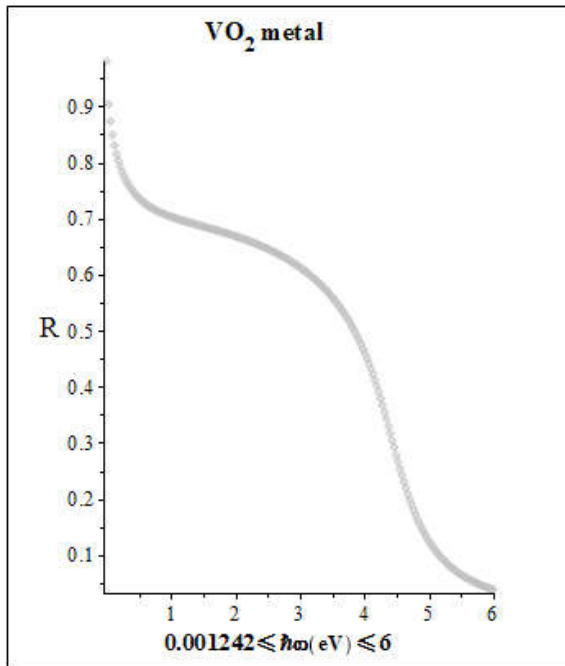


Figure IV.22. La variation de la réflectivité R en fonction de l'énergie du photon incident.

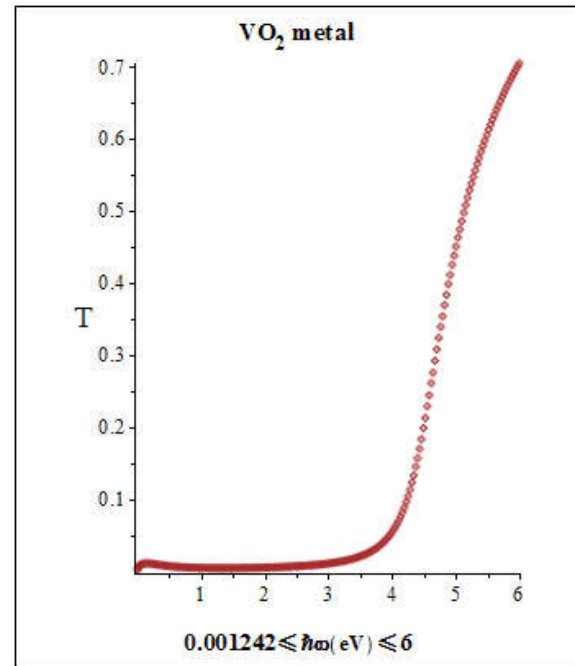


Figure IV.23. La variation de la transmittivité T en fonction de l'énergie du photon incident.

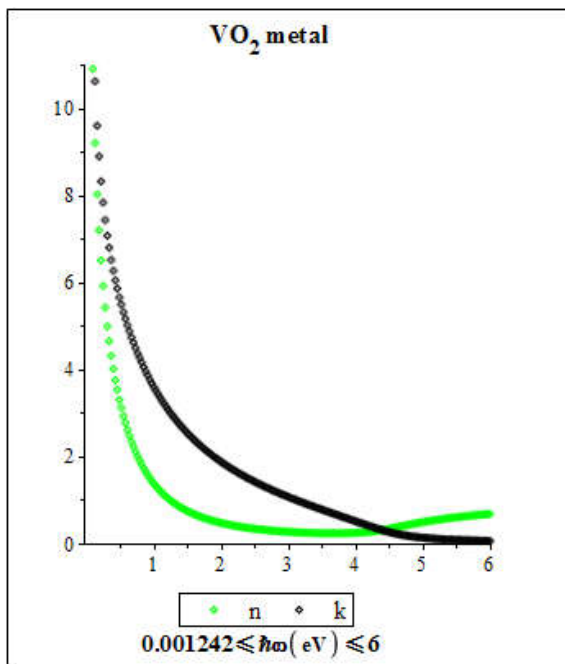


Figure IV.24. La variation de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k en fonction de l'énergie du photon incident.

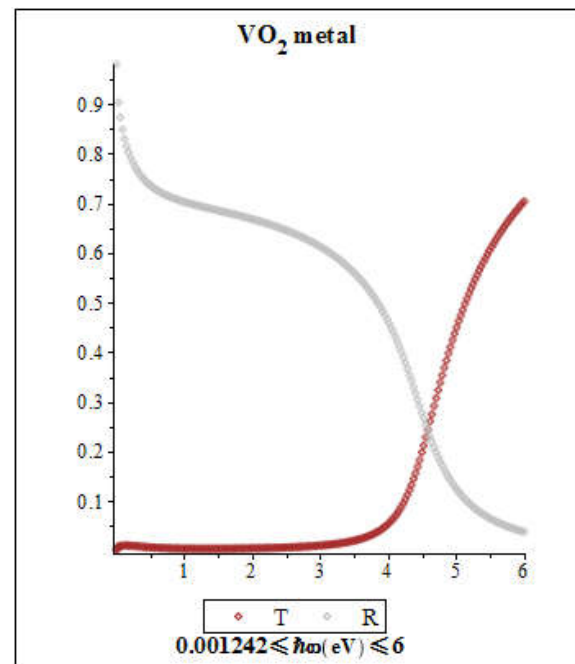


Figure IV.25. La variation de la transmittivité T et la réflectivité R en fonction de l'énergie du photon incident.

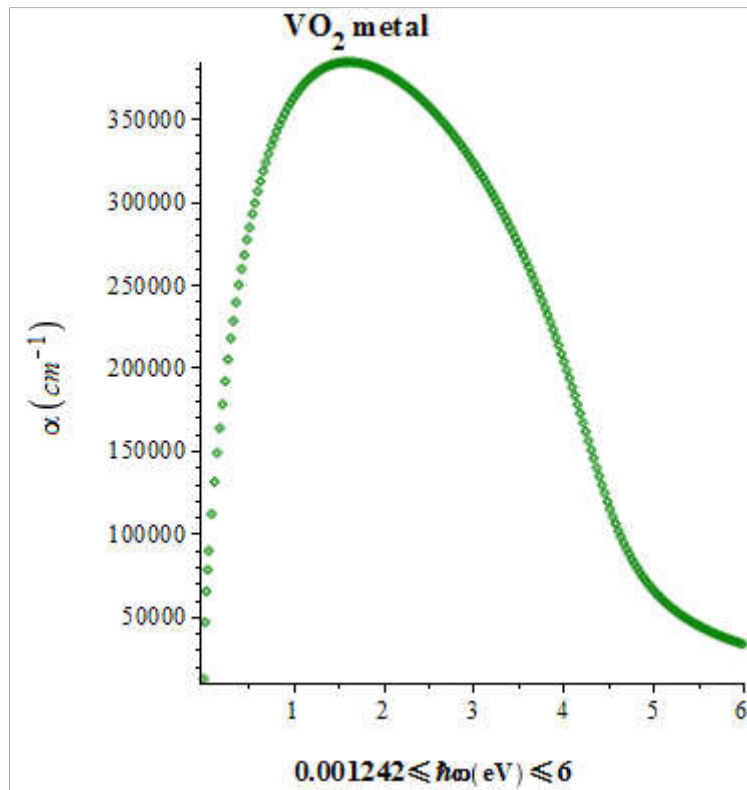


Figure IV.26. La variation du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie du photon incident.

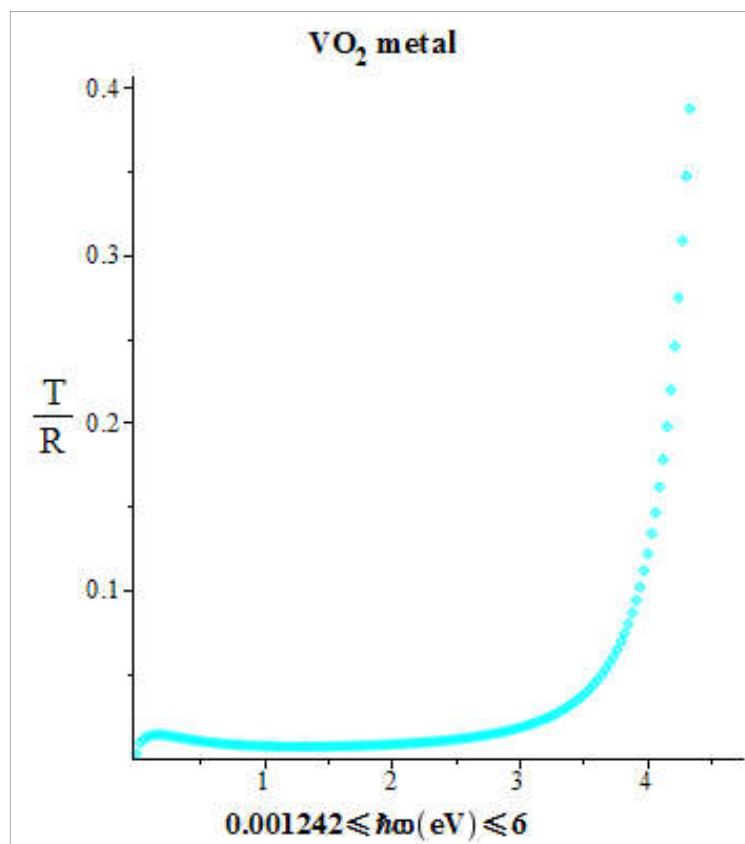


Figure IV.27. La variation du rapport $\frac{T}{R}$ en fonction de l'énergie du photon incident.

3.4 Discussion

Pour la constante diélectrique partie réelle ϵ_1 , nous voyons qu'elle est négative dans l'intervalle d'énergie $0 < \omega < \omega_p$, croît si l'énergie $\hbar\omega$ du photon, augmente dans cet intervalle et s'annule pour $\omega = \omega_p$; le matériau est alors réfléchif de l'infrarouge jusqu'au visible.

Pour $\omega > \omega_p$, nous remarquons que ϵ_1 devient positive, le matériau dans ce cas est transmissif, dans l'ultraviolet où ϵ_1 croît lentement.

Si $0.001242 < \hbar\omega(\text{eV}) < 6$, nous constatons que la constante diélectrique partie imaginaire ϵ_2 est positive et décroît quand $\hbar\omega$ augmente.

En ce qui concerne l'indice de réfraction n , nous voyons une décroissance dans l'infrarouge si $\hbar\omega$ augmente dans l'intervalle $0.001242 < \hbar\omega(\text{eV}) < 1.533$, aussi dans le visible pour $1.553 < \hbar\omega(\text{eV}) < 3.10$, il atteint un minimum de 0.231 pour $\hbar\omega = 3.668$ eV, puis il augmente jusqu'à 0.676 pour $\hbar\omega = 6$ eV, il prend une valeur de 0.326 pour $\hbar\omega = \hbar\omega_p = 4.47$ eV.

Si $\omega > \omega_p$, l'indice de réfraction de cette couche mince augmente.

Le coefficient d'extinction k décroît dans l'intervalle $0.001242 < \hbar\omega(\text{eV}) < 6$ quand l'énergie $\hbar\omega$ du photon incident augmente.

Si $\omega = \omega_p = 4.47$ eV, on a $k \cong 0.272$, et pour $\hbar\omega = 6$ eV, $k \cong 0.056$ caractérise un état faiblement absorbant de cette couche mince qui devient transmissive pour $\omega > \omega_p$. Ce matériau devient absorbant pour $0 < \hbar\omega(\text{eV}) < 0.002854$, réfléchissant dans l'intervalle $0.002854 < \hbar\omega(\text{eV}) < 4.47$. Ce résultat est confirmé en littérature par le modèle de Drude pour le métal lors de la variation de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k .

Pour l'état métal de cette couche mince de VO_2 , la réflectivité R diminue dans l'infrarouge et le visible pour notre simulation, de la valeur :

0.98 si $\hbar\omega = 0.001242$ eV ; 0.892 si $\hbar\omega = 0.04141$ eV ; 0.708 si $\hbar\omega = 0.887$ eV ; 0.683 si $\hbar\omega = 1.553$ eV ; et de 0.604 si $\hbar\omega = 3.10$ eV.

Dans l'ultraviolet la réflectivité R décroît vers la valeur 0.288 si $\hbar\omega = \hbar\omega_p = 4.47$ eV, elle continue de diminuer vers 0.038 pour $\hbar\omega = 6$ eV.

Dans l'intervalle $0.001242 < \hbar\omega(\text{eV}) < 0.04141$, la transmittivité T augmente lentement si $\hbar\omega$ croît, elle est très faible dans l'infrarouge. En effet, $T = 0.008$ si $\hbar\omega = 0.04141$ eV ;

$T_{\max} = 0.01$ si $\hbar\omega = 0.143$ eV, puis elle diminue jusqu'à la valeur 0.0048 pour $\hbar\omega = 0.887$ eV.

Dans l'intervalle $0.887 < \hbar\omega(\text{eV}) < 1.553$, nous notons une décroissance de la transmittivité T , atteint un minimum

$T_{\min} = 0.042$, si $\hbar\omega = 1.3588$ eV, puis elle croît lentement dans le visible jusqu'à la valeur 0.0118 pour $\hbar\omega = 3.1$ eV. Mais elle devient importante dans l'ultraviolet. Elle croît de la valeur 0.018 pour $\hbar\omega = \hbar\omega_p = 4.47$ eV, jusqu'à 0.704 si $\hbar\omega = 6$ eV.

Nous remarquons que pour $\hbar\omega = 4.553$ eV, $T = R = 0.2287$ dans l'ultraviolet où le coefficient d'absorbance $\text{coeff}A \cong 0.518$ est maximal.

Le rapport, $\frac{T}{R} \cong 0.12$ pour $\hbar\omega = 4$ eV, croît vers la valeur 0.39 si $\hbar\omega \cong 4.34$ eV.

Dans l'infrarouge le coefficient d'absorption α augmente jusqu'à la valeur maximale $383751.88 \text{ cm}^{-1}$ pour $\hbar\omega = 1.553$ eV, à partir de la valeur 12451.10 cm^{-1} si $\hbar\omega = 0.001242$ eV; il décroît dans le visible jusqu'à la valeur $314909.61 \text{ cm}^{-1}$ pour $\hbar\omega = 3.10$ eV, et continue sa décroissance dans l'ultraviolet.

Lorsque $\hbar\omega = \hbar\omega_p = 4.47$ eV, le coefficient d'absorption prend la valeur $\alpha \cong 122929.74 \text{ cm}^{-1}$; alors que $\alpha \cong 33380.05 \text{ cm}^{-1}$ si $\hbar\omega = 6$ eV.

Finalement, on a une faible absorption dans l'ultraviolet pour l'état métal de VO_2 . Ces résultats sont conformes à ceux de la littérature car ces propriétés optiques sont gérées par les électrons libres qui sont moins absorbants, et la réflexion est dominante par rapport à la transmittivité.

Donc l'état métal de cette couche mince de VO_2 à l'état métal caractérisé par le modèle d'électron libre, on a $\varepsilon(\omega_p) = 0$, avec $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m}}$ la fréquence plasma [26] en unité C.G.S, $\varepsilon(\infty) \rightarrow 1$.

Où : n est la densité des électrons,

e est la charge élémentaire,

m est la masse d'un électron,

Si $\varepsilon(\omega) < 0$ alors les ondes électromagnétiques sont totalement réfléchies par le matériau, c'est le domaine d'amortissement.

Dans le cas où $\omega > \omega_p$, les ondes se propagent et le matériau transmet. Ces deux résultats sont vérifiés par notre simulation Maple. Dans notre étude nous n'avons pas tenu compte de l'influence des phonons optiques.

3.5 Conclusion

En utilisant le modèle de Drude, nous avons extrait l'évolution des constantes optiques d'une couche mince du dioxyde de vanadium VO_2 d'épaisseur 82 nm à une température de 85 °C, c'est-à-dire à l'état métal en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ des photons incidents dans l'intervalle $0.001242 < \hbar\omega(\text{eV}) < 6$.

Dans l'intervalle $0.001242 < \hbar\omega(\text{eV}) < 4.47$ nous constatons que la réflectivité R est élevée par rapport à la transmittivité T de cette couche mince, alors que pour $\omega > \omega_p$ la transmittivité T devient importante en croissance et la réflectivité R diminue fortement à cause de l'influence des phonons optiques dans ce domaine d'énergie des photons incidents.

C'est pour cela que cette couche mince de VO_2 devient un moyen nanotechnologique important de détection efficace du rayonnement ultraviolet. Dans l'infrarouge nous remarquons que la réflectivité R est importante : $0.7 < R < 0.97$, ceci est d'un grand intérêt pratique pour le fonctionnement des vitres intelligentes ou des climatiseurs solaires.

A partir de $\omega > \omega_p$ la transmittivité T croît car l'onde lumineuse incidente se propage dans le matériau, mais pour $\omega < \omega_p$ on a l'amortissement de ces ondes électromagnétiques, la réflectivité R domine et devient importante.

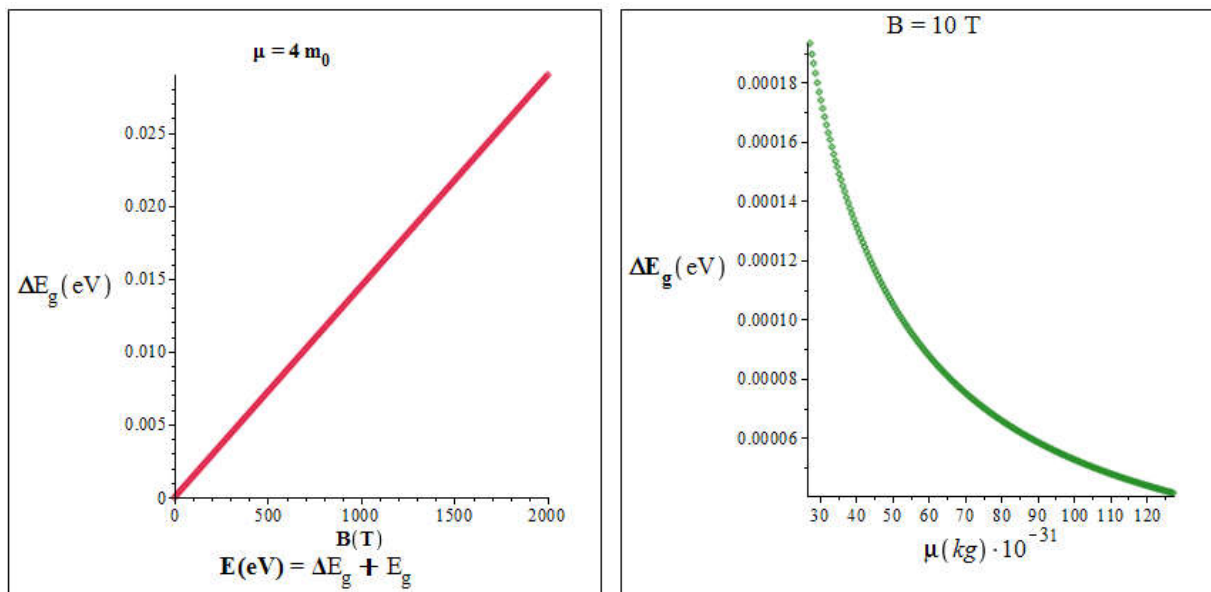
Ces propriétés optiques des couches minces de VO_2 sont dues aux électrons libres dans l'état métal et à l'énergie des photons incidents en comparaison avec la fréquence plasma ω_p qui caractérise le matériau.

B. Contribution 4

1. Influence d'un champ magnétique sur le seuil d'absorption de VO₂

Résumé (Abstract)

Le dioxyde de vanadium VO₂ est un matériau qualifié d'intelligent car il peut transiter [22,27] d'une façon réversible de l'état semi-conducteur à l'état métal à une température $\theta_t = 68^\circ\text{C}$. Quand on est à une température $\theta < 68^\circ\text{C}$, ce matériau est dans l'état semi-conducteur avec un gap [5,6] environ 0.7 eV. Quand $\theta > 68^\circ\text{C}$, le dioxyde de vanadium devient métallique [36], il y a un changement brusque de sa structure et de ses propriétés optiques [36,37] et électroniques. Nous nous intéressons dans cette étude à son état semi-conducteur [37] et spécialement à élargir son gap par l'application d'un champ magnétique $\vec{B} = B\vec{z}$. En tenant compte du spin de l'électron de la bande de conduction après avoir négligé le terme d'interaction Coulombienne, nous avons résolu l'équation de Schrödinger d'une manière exacte. L'obtention des niveaux de Landau [28,29,30] nous a permis de conclure la variation du gap de $\Delta E_g = \frac{1}{2}\hbar\omega_c$, où ω_c est la fréquence cyclotron $\omega_c = \frac{eB}{\mu}$, avec e : la charge de l'électron ; μ : la masse réduite de la quasi particule (électron-trou) ; \hbar : la constante de Planck réduite, et B est l'intensité du champ magnétique appliqué. Nous allons simuler par Maple cette variation en fonction de B pour μ fixe d'une part, d'autre part ΔE_g en fonction de μ pour B fixe.



Courbes simulées de la variation ΔE_g du dioxyde de vanadium en fonction du champ magnétique B pour la masse réduite μ fixe d'une part, et d'autre part en fonction de μ pour B fixe.

Mots clés (keywords)

Le dioxyde de vanadium, Équations de Schrödinger, Spin de l'électron, Niveaux de Landau, Élargissement du gap, La bande spectrale d'absorption, Champ magnétique, Masse réduite, Coefficient d'absorption.

1.1. Introduction

Le gap d'un semi-conducteur dépend de plusieurs paramètres physiques. Nous citons par exemple la température, la pression, l'effet de confinement de l'exciton ou l'effet quantique de taille et l'effet d'un champ magnétique. Nous allons appliquer un champ magnétique \vec{B} selon une direction (oz) au dioxyde de vanadium massif dont l'énergie de gap est 0.7 eV. Après la résolution exacte de l'équation de Schrödinger d'un électron de la bande de conduction, nous avons obtenu l'énergie des niveaux de Landau [28,31,32] en tenant compte du spin [33,34] de l'électron après avoir négligé le terme d'interaction Coulombienne. Cette technique entraîne une croissance du gap de VO₂ qui est considéré à faible gap [35].

1.2.Méthodes

Nous allons chercher la solution exacte de l'équation de Schrödinger d'un électron de la bande de conduction soumis à un champ magnétique [28, 31, 32] d'induction $\vec{B}_0 = B_0\vec{z}$ en tenant compte du spin de l'électron, et en absence du terme Coulombien.

Les résultats obtenus, on va les appliquer au dioxyde de Vanadium VO₂.

La solution exacte de l'équation de Schrödinger [33, 34] tell que l'Hamiltonien est :

$$H = \frac{1}{2m^*} \left(-i\hbar\vec{\nabla} + \frac{e}{c} \vec{A}_0 \right)^2 + \frac{1}{2} g_0 \mu_B \vec{B}_0 \cdot \vec{\sigma} \quad (\text{IV. 39})$$

1.2.1. Rappel

μ_B : Magnéton de Bohr. $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m^*}$

m^* : la masse effective de l'électron.

g_0 : le facteur de Lande

e : la charge élémentaire.

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$; h : constante de Planck.

\vec{M} : moment magnétique de l'électron, lié à l'existence de son spin, $\vec{M} = -\gamma\vec{S}$.

\vec{S} : operateur de spin.

γ : rapport gyromagnétique de spin.

$\vec{\sigma}$: vecteur ayant pour composantes les matrices de Pauli $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$.

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix} ; \quad \gamma = \frac{2}{\hbar} \mu_B ; \quad \vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$$

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z ; \quad [\sigma_y, \sigma_z] = 2i\sigma_x ; \quad [\sigma_z, \sigma_x] = 2i\sigma_y$$

$\{|+\rangle, |-\rangle\}$: Base de l'espace des états de spin \mathcal{E}_s

$$|+\rangle = |\varepsilon_+\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle ; \quad |-\rangle = |\varepsilon_-\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} ; \quad S_z |+\rangle = \frac{\hbar}{2} |+\rangle ; \quad S_z |-\rangle = -\frac{\hbar}{2} |-\rangle ; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

1.2.2. Jauge de Coulomb

Nous avons choisis la jauge de Coulomb : tel que $\text{div} \vec{A}_0 = 0$.

On a $\vec{\nabla} \wedge \vec{A}_0 = \vec{B}_0$; $\vec{B}_0 = B_0 \vec{z}$

$$\vec{A}_0 = \begin{pmatrix} A_{0x} \\ A_{0y} \\ A_{0z} \end{pmatrix} ; \quad \vec{\nabla} \wedge \vec{A}_0 = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} A_{0x} \\ A_{0y} \\ A_{0z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial A_{0z}}{\partial y} - \frac{\partial A_{0y}}{\partial z} \\ \frac{\partial A_{0x}}{\partial z} - \frac{\partial A_{0z}}{\partial x} \\ \frac{\partial A_{0y}}{\partial x} - \frac{\partial A_{0x}}{\partial y} \end{pmatrix}$$

$$\text{div} \vec{A}_0 = \vec{\nabla} \cdot \vec{A}_0 = 0 \Rightarrow \frac{\partial A_{0x}}{\partial x} + \frac{\partial A_{0y}}{\partial y} + \frac{\partial A_{0z}}{\partial z} = 0 \Rightarrow A_{0z} = A_{0y} = \text{cste} = 0$$

$$A_{0x} \text{ ne dépend pas de } x ; \quad -\frac{\partial A_{0x}}{\partial y} = B_0 \Rightarrow A_{0x} = -B_0 \cdot y$$

D'où :

$$\vec{A}_0 = \begin{cases} A_{0x} = B_0 \\ A_{0y} = 0 \\ A_{0z} = 0 \end{cases} \Rightarrow \vec{A}_0 = -B_0 \cdot y \vec{x}$$

La jauge nous permet de choisir $\vec{A}_0 = -B_0 \cdot y \vec{x}$ puisque \vec{A}_0 n'est pas unique :

$$\vec{A}'_0 = \vec{A}_0 + \vec{\nabla} g(\mathbf{r}) \text{ ou } g(\mathbf{r}) \text{ est une fonction scalaire, } \vec{\nabla} \wedge \vec{A}'_0 = \vec{\nabla} \wedge \vec{A}_0 \text{ car } \vec{\nabla} (\vec{\nabla} g(\mathbf{r})) = 0$$

1.2.3. Valeurs, vecteurs ou fonction propres de l'Hamiltonien H

Dans la représentation $|\mathbf{r}\rangle$ on a $\vec{p} \rightarrow -i\hbar \vec{\nabla}$, d'où :

$$H = \frac{1}{2m^*} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}_0 \right)^2 + \frac{1}{2} g_0 \mu_B \vec{B}_0 \cdot \vec{\sigma}$$

$$H = H_1 + H_2 \text{ où } H_1 = \frac{1}{2m^*} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}_0 \right)^2 ; H_2 = \frac{1}{2} g_0 \mu_B \vec{B}_0 \cdot \vec{\sigma}$$

on a :

$$H_1 = \frac{1}{2m^*} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2m^*} \cdot \frac{e^2}{c^2} \vec{A}_0^2 + \frac{1}{2m^*} \cdot \frac{e}{c} \vec{p} \cdot \vec{A}_0 + \frac{1}{2m^*} \cdot \frac{e}{c} \vec{p} \cdot \vec{A}_0$$

$$H_1 = \frac{1}{2m^*} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{e^2 B_0^2}{2m^* c^2} y^2 + \frac{e}{2m^* c} (2p_x \cdot A_{0x})$$

$$H_1 = \frac{1}{2m^*} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{e^2 B_0^2}{2m^* c^2} y^2 - \frac{e B_0}{m^* c} y p_x$$

$$H_1 = \frac{1}{2m^*} \left[p_x^2 - \frac{2eB_0}{c} y p_x + \left(\frac{eB_0}{c} y \right)^2 \right] + \frac{1}{2m^*} (p_y^2 + p_z^2)$$

$$H_1 = \frac{1}{2m^*} \left(p_x - \frac{eB_0}{c} y \right)^2 + \frac{1}{2m^*} (p_y^2 + p_z^2)$$

$$H_1 = \frac{1}{2m^*} \left[\left(p_x - \frac{eB_0}{c} y \right)^2 + p_y^2 \right] + \frac{1}{2m^*} p_z^2 ; H_1 = H_{1\perp} + H_{1\parallel}$$

$$H_{1\perp} = \frac{1}{2m^*} \left[\left(p_x - \frac{eB_0}{c} y \right)^2 + p_y^2 \right] ; H_{1\parallel} = \frac{1}{2m^*} p_z^2 \quad (\text{IV. 40})$$

Soit $\varphi(x, y, z)$ solution de l'équation $H_1 \varphi = E_1 \varphi$:

$$\varphi(x, y, z) = e^{i(k_x x + k_z z)} f(y) \quad (\text{IV. 41})$$

$$\left\{ \frac{1}{2m^*} \left(p_x - \frac{eB_0}{c} y \right)^2 + \frac{1}{2m^*} (p_y^2 + p_z^2) \right\} e^{i(k_x x + k_z z)} f(y) = E_1 e^{i(k_x x + k_z z)} f(y)$$

Dans $|r\rangle$ on a :

$$p_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} ; p_y \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} ; p_z \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

Calculons :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m^*} \left(p_x - \frac{eB_0}{c} y \right)^2 e^{i(k_x x + k_z z)} f(y) &= \frac{1}{2m^*} \left(p_x - \frac{eB_0}{c} y \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} - \frac{eB_0}{c} y \right) e^{i(k_x x + k_z z)} f(y) \\ &= \frac{1}{2m^*} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} - \frac{eB_0}{c} y \right) \left(\hbar k_x - \frac{eB_0}{c} y \right) e^{i(k_x x + k_z z)} f(y) \\ &= \frac{1}{2m^*} \left(\hbar k_x - \frac{eB_0}{c} y \right)^2 e^{i(k_x x + k_z z)} f(y) \end{aligned}$$

$$\frac{1}{2m^*} p_y^2 e^{i(k_x x + k_z z)} f(y) = -\frac{1}{2m^*} \hbar^2 e^{i(k_x x + k_z z)} \frac{\partial^2 f(y)}{\partial y^2} = -\frac{1}{2m^*} \hbar^2 e^{i(k_x x + k_z z)} f''(y)$$

$$\frac{1}{2m^*} p_z^2 e^{i(k_x x + k_z z)} f(y) = \frac{1}{2m^*} \hbar^2 k_z^2 e^{i(k_x x + k_z z)} f(y) \quad (\text{IV. 42})$$

D'où :

$$\frac{1}{2m^*} \left\{ \left(\hbar k_x - \frac{eB_0}{c} y \right)^2 f(y) - \hbar^2 f''(y) + \hbar^2 k_z^2 f(y) \right\} = E_1 f(y) \quad (\text{IV. 43})$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2m^*} \left\{ -\hbar^2 f''(y) + \left(\hbar k_x - \frac{eB_0}{c} y \right)^2 f(y) \right\} = \left(E_1 - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} \right) f(y)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2m^*} \left\{ \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 f(y) + (y - y_0)^2 \left(\frac{eB_0}{c} \right)^2 f(y) \right\} = \left(E_1 - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} \right) f(y) \quad (\text{IV. 44})$$

On pose

$$y_0 = \frac{\hbar c k_x}{eB_0} ; \quad \omega_0 = \frac{eB_0}{m^* c} ; \quad \varepsilon' = E_1 - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2m^*} \left\{ p_y^2 + (y - y_0)^2 \left(\frac{eB_0}{c} \right)^2 \right\} f(y) = \varepsilon' f(y)$$

$$\Rightarrow \left\{ \frac{p_y^2}{2m^*} + \frac{1}{2} m^* \omega_0^2 (y - y_0)^2 \right\} f(y) = \varepsilon' f(y) \quad (\text{IV. 45})$$

Donc $f(y)$ obéit à l'équation d'un oscillateur harmonique d'énergie $\varepsilon' = E_1 - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}$

On sait que ε' est quantifié : $\varepsilon' = \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)$ où $n = 0; 1; 2; 3; \dots$, [34]

D'où :

$$E_1 = \varepsilon' + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} ; \quad E_1 = \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} \quad (\text{IV. 46})$$

E_1 est l'énergie propre à H .

Cherchons les valeurs et vecteurs propres associés à H_2

$$H_2 = \frac{1}{2} g_0 \mu_B \vec{B}_0 \cdot \vec{\sigma} = \frac{1}{2} g_0 \mu_B B_0 \cdot \sigma_z$$

On sait que $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ de l'espace \mathcal{E} des états de spin de l'électron.

$$H_2 |+\rangle = \frac{1}{2} g_0 \mu_B B_0 \cdot \sigma_z |+\rangle = \frac{1}{2} g_0 \mu_B B_0 |+\rangle = E_{2+} |+\rangle$$

$$\Rightarrow E_{2+} = \frac{1}{2} g_0 \mu_B B_0 \xrightarrow{\text{vecteur propre}} |+\rangle$$

$$H_2|-\rangle = \frac{1}{2}g_0\mu_B B_0 \cdot \sigma_z|-\rangle = -\frac{1}{2}g_0\mu_B B_0|-\rangle = E_{2-}|-\rangle$$

$$\Rightarrow E_{2-} = -\frac{1}{2}g_0\mu_B B_0 \xrightarrow{\text{vecteur propre}} |-\rangle$$

D'où l'énergie totale du système est :

$$E_+ = E_1 + E_{2+} = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + \frac{1}{2}g_0\mu_B B_0 \quad (\text{IV. 47})$$

$$E_- = E_1 + E_{2-} = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} - \frac{1}{2}g_0\mu_B B_0 \quad (\text{IV. 48})$$

Ce sont les niveaux d'énergie de Landau en tenant compte du spin de l'électron dans un champ $\vec{B}_0 = B_0\vec{z}$.

L'état propre de H_1

La fonction propre est $\varphi(x, y, z) = e^{i(k_x x + k_z z)} f(y)$

$\varepsilon' = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)$ est l'énergie propre à la fonction propre $f(y) \Rightarrow f(y) = C_n e^{-\frac{\alpha^2}{2} y^2} H_n(y\alpha)$

Avec :

$$\alpha^2 = \frac{m^* \omega_0}{\hbar} ; H_n \text{ est le polynôme d'Hermite ;}$$

$$C_n = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} (2^n \cdot n!)^{-\frac{1}{2}} \text{ est constante de normalisation}$$

$$\Rightarrow f(y) = \left(\frac{m^* \omega_0}{\pi^2 \hbar} \right)^{\frac{1}{8}} (2^n \cdot n!)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{m^* \omega_0}{2\hbar} y^2} H_n(y\alpha)$$

$$H_n(y\alpha) = (-1)^n e^{\alpha^2 y^2} \frac{d^n}{(d(\alpha y))^n} \exp(-\alpha^2 y^2)$$

$$\Rightarrow \varphi(x, y, z) = \left(\frac{m^* \omega_0}{\pi^2 \hbar} \right)^{\frac{1}{8}} (2^n \cdot n!)^{-\frac{1}{2}} e^{i(k_x x + k_z z)} e^{-\frac{m^* \omega_0}{2\hbar} y^2} H_n(y\alpha) \quad (\text{IV. 49})$$

$\varphi(x, y, z)$ est la fonction propre associée à H_1

S_z a pour vecteur propre $|+\rangle$ et $|-\rangle$ de même pour σ_z .

$$\Rightarrow E_+ \xrightarrow{\text{vecteur propre}} \varphi(x, y, z) \otimes |+\rangle = \varphi(x, y, z) |+\rangle \text{ noté } |\psi_+\rangle$$

$$|\psi_+\rangle = \left(\frac{m^* \omega_0}{\pi^2 \hbar} \right)^{\frac{1}{8}} (2^n \cdot n!)^{-\frac{1}{2}} e^{i(k_x x + k_z z)} e^{-\frac{m^* \omega_0}{2\hbar} y^2} H_n(y\alpha) |+\rangle \quad (\text{IV. 50})$$

$\Rightarrow E_- \xrightarrow{\text{vecteur propre}} \varphi(x, y, z) \otimes |-\rangle = \varphi(x, y, z) |-\rangle$ noté $|\psi_-\rangle$

$$|\psi_-\rangle = \left(\frac{m^* \omega_0}{\pi^2 \hbar} \right)^{\frac{1}{8}} (2^n \cdot n!)^{-\frac{1}{2}} e^{i(k_x x + k_z z)} e^{-\frac{m^* \omega_0}{2 \hbar} y^2} H_n(y \alpha) |-\rangle \quad (\text{IV. 51})$$

Donc $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$ sont les vecteurs propres de l'Hamiltonien H d'énergies propres respectives E_+ et E_- telles que :

$$E_+ = E_1 + E_{2+} = \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + \frac{1}{2} g_0 \mu_B B_0 \quad (\text{IV. 52})$$

$$E_- = E_1 + E_{2-} = \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} - \frac{1}{2} g_0 \mu_B B_0 \quad (\text{IV. 53})$$

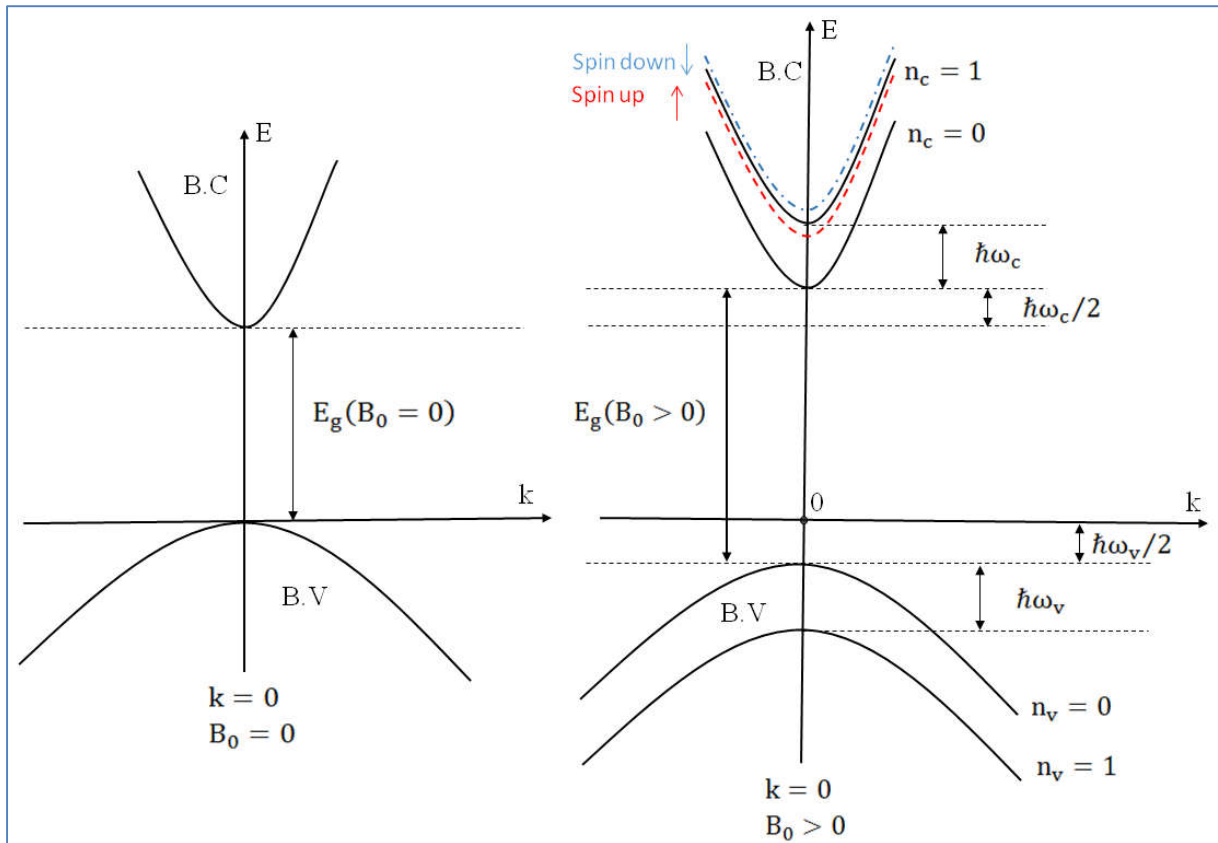


Figure IV.28 : Niveaux de Landau associés à la bande de conduction et la bande de valence d'un semi-conducteur à gap direct.

Nous constatons qu'en présence d'un champ magnétique \vec{B}_0 , l'énergie de gap [35] subit un accroissement de :

$$\Delta E_g = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_v} \right) \frac{e \hbar B_0}{c} \quad \text{unité (C. G. S)} \quad (\text{IV. 54})$$

$\frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_v} = \frac{1}{\mu}$; où μ est la masse reduite de la particule (électron – trou)

Nous voyons que ΔE_g est proportionnelle à $\frac{1}{\mu}$ et à B_0 ; et nous écrivons :

$$\Delta E_g = \frac{e\hbar}{c} \cdot \frac{1}{2\mu} B_0 \quad (IV. 55)$$

Donc connaissant μ et en faisant varier \vec{B}_0 en intensité on pourra simuler ΔE_g en fonction de B_0 et aboutir à une augmentation du gap de VO₂ car il est considéré à faible gap 0.7 eV.

Vu l'ordre de grandeur des constantes $\frac{e\hbar}{c}$ et $\frac{1}{2\mu}$ nous constatons qu'il faut appliquer des champs magnétiques très intenses. Ceci est l'un des inconvénients de cette méthode.

Des mesures d'absorption résonantes ($\hbar\omega_c = \hbar\omega$) d'une onde électromagnétique fournissent directement l'énergie de résonance $\hbar\omega_c$ et de ce fait on obtient des renseignements précis sur m_c et m_v .

La fréquence cyclotron en unité (C.G.S) est :

$$\omega_c = \frac{eB_0}{m_c c} \quad (IV. 56)$$

Soit :

$$\gamma = \frac{\hbar\omega_c}{2R^*} = \mu_B \cdot \frac{m_0}{m^*} \cdot \frac{B}{R^*} ; \quad R^* = \frac{m^* e^4}{2\varepsilon_\infty^2 \hbar^2}$$

R^* : le Rydberg effectif (unité d'énergie)

γ est proportionnel à $\frac{B\varepsilon_\infty^2}{m^{*2}}$

γ dépend de B c'est-à-dire le laboratoire et du semi-conducteur par ses paramètres ε_∞ , m^* qui le caractérisent. Pour le niveau de Landau de plus basse énergie ($n=0$, $k=0$), la fonction d'onde [32] est donnée par :

$$|\psi_0\rangle = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi}} \exp\left(-\frac{\gamma}{4}(x^2 + y^2)\right)$$

$$E_n(k_z) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{\hbar e B}{m^* c} + \frac{1}{2} g_0 \mu_B B(\pm 1) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} ; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$m^* = \hbar^2 / \frac{d^2 E}{dk^2} ; \quad m^* : \text{la masse effective d'un électron de masse } m_0$$

Dans un semi-conducteur l'électron réagit à un champ électrique comme s'il avait une masse m^* . Pour l'application d'un champ magnétique, il est en résonance cyclotron de fréquence $\omega_c = eB/m^*$, dans le système d'unité international (S.I).

1.3.Résultats

Nous avons fait la simulation du gap $E = E_g + \Delta E_g$ du gap du dioxyde de vanadium massif, nos résultats sont :

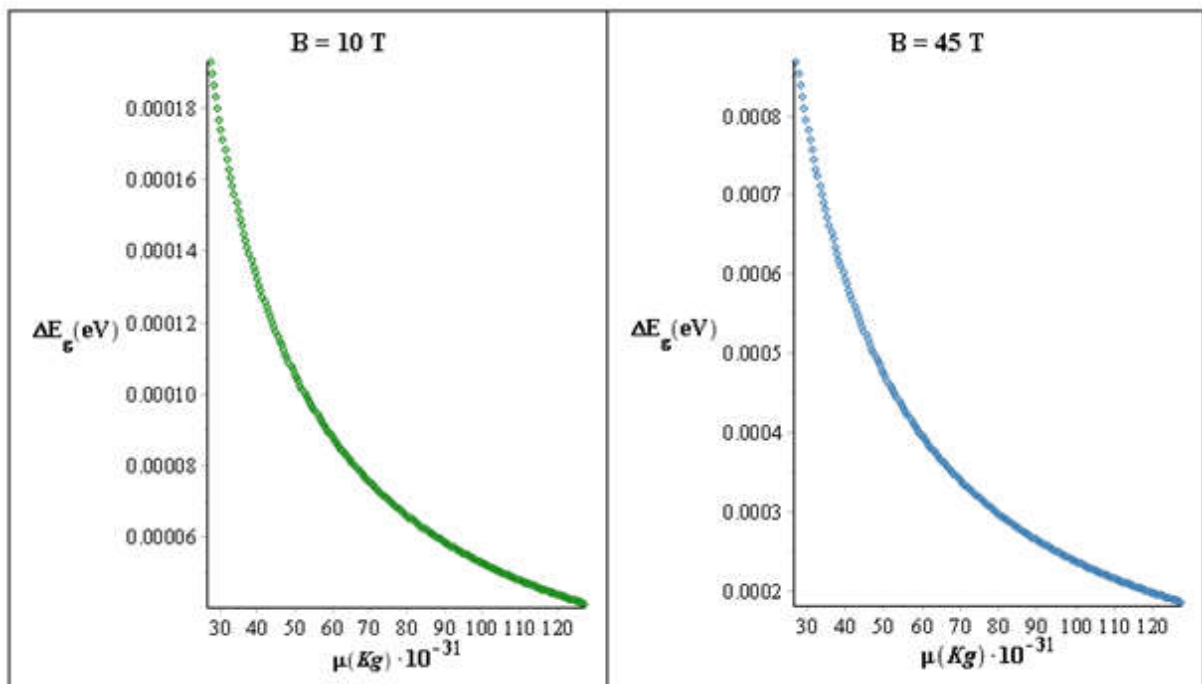
En utilisant les données suivantes dans le système (S.I) :

$$4m_0 \leq \mu \leq 14m_0$$

On fait varier la masse réduite, en fixant le champ magnétique B en intensité comme suit :

- pour $B = 10 \text{ T}$; $B = 45 \text{ T}$; $B = 2000 \text{ T}$ (extrapolation)

Nous avons obtenu les résultats suivants :



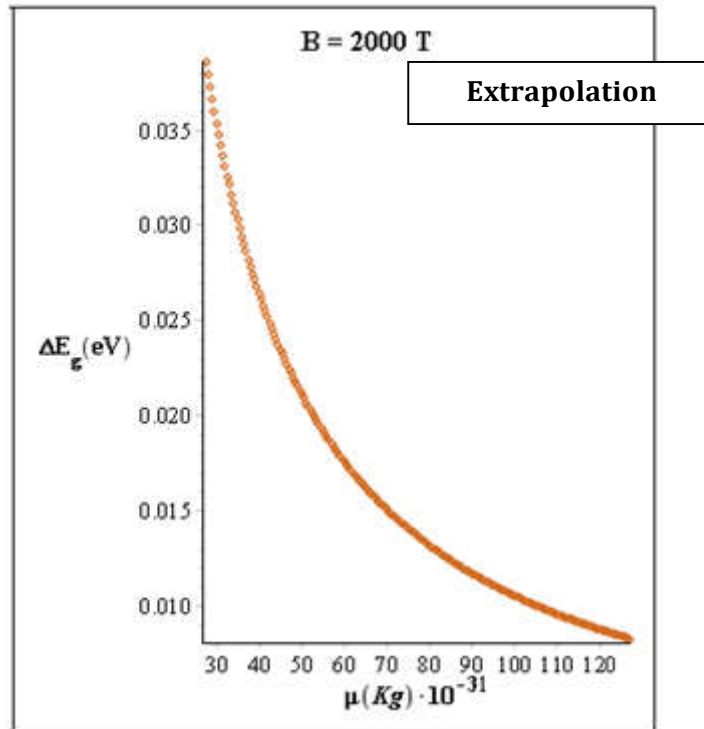


Figure IV.29 : Les variations du gap de VO₂ en fonction de la masse réduite μ pour un champ magnétique B = 10 T, B = 45 T, B = 2000 T.

On fait varier le champ magnétique B en intensité, en fixant la masse réduite comme suit :

- pour $\mu = 4 \cdot m_0$; $\mu = 14 \cdot m_0$

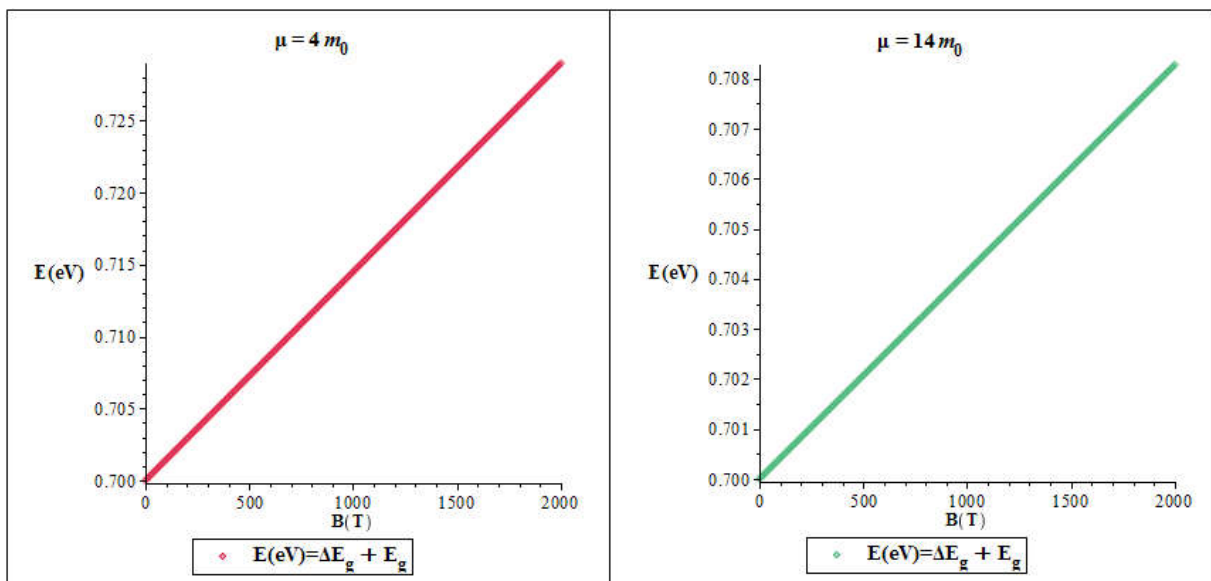


Figure IV.30 : La variation du gap de VO₂ massif en fonction du champ magnétique B pour la masse réduite $\mu = 4m_0$ et $\mu = 14m_0$

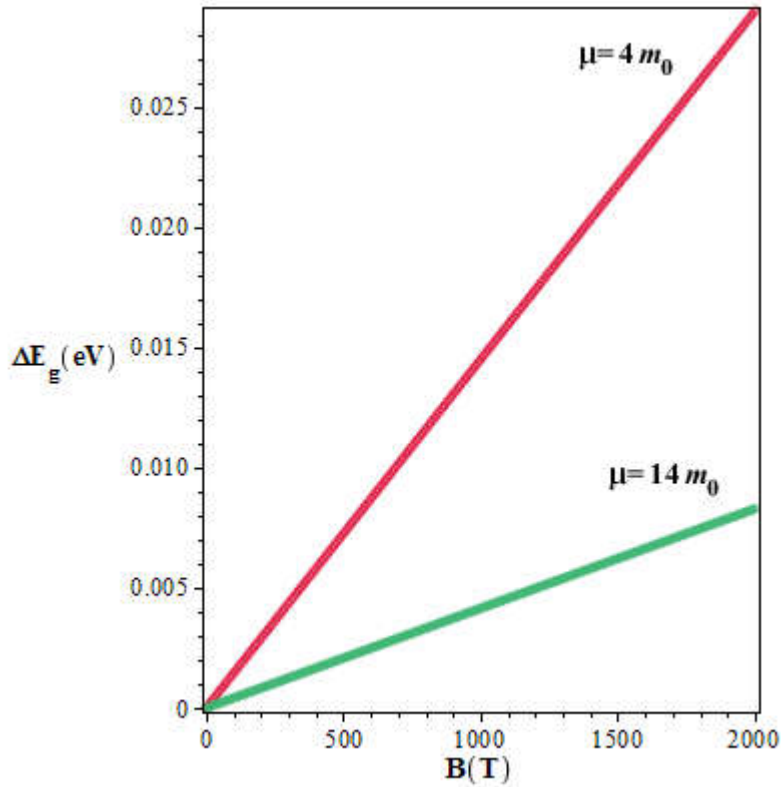


Figure IV.31 : La variation du gap de VO₂ massif en fonction du champ magnétique B pour la masse réduite $\mu = 4m_0$ et $\mu = 14m_0$

1.4. Discussion

Pour $B = 0T$, l'énergie de gap du dioxyde de vanadium est $E_g = 0.7 \text{ eV}$. Lors d'une application d'un champ magnétique d'intensité $B = 10T$, nous remarquons nettement une variation ΔE_g de 0.00018 eV vers 0.00006 eV dans l'intervalle $4m_0 \leq \mu \leq 14m_0$, ce qui correspond évidemment à une décroissance de ΔE_g , mais le gap s'élargit et devient $E = \Delta E_g + E_g$. Le seuil d'absorption λ_c :

$$\lambda_1 = \lambda_c(\text{nm}) = \frac{hc(\text{eV} \cdot \text{nm})}{E_g(\text{eV})} \quad (\text{IV. 57})$$

Pour le dioxyde de vanadium VO₂ semi-conducteur :

$$\lambda_1 = \lambda_c(\text{nm}) = \frac{1242,4125(\text{eV} \cdot \text{nm})}{E_g(\text{eV})} = 1774,875 \text{ nm}$$

Ce seuil est situé dans l'infrarouge moyen.

Lorsque $\lambda < \lambda_1$, l'absorption devient rapide car le coefficient d'absorption α est très grand.

Mais quand le gap est élargi de ΔE_g on a le nouveau seuil d'absorption :

$$\lambda_2 = \lambda_c(\text{nm}) = \frac{1242,4125(\text{eV} \cdot \text{nm})}{E_g + \Delta E_g} \quad (\text{IV. 58})$$

Le seuil d'absorption devient : $\lambda < \lambda_2$, il y'a l'élargissement de la bande spectrale d'absorption de VO₂.

Pour B = 45T ; la variation du gap devient : $0.0002 \leq \Delta E_g(\text{eV}) \leq 0.0008$ dans l'intervalle de la masse réduit $4m_0 \leq \mu \leq 14m_0$, nous constatons un accroissement important du gap même si $\Delta E_g(\text{eV})$ en fonction de μ décroît quand μ augmente. Le seuil d'absorption devient :

$$\lambda_3 = \frac{1242,4125(\text{eV} \cdot \text{nm})}{E_g + \Delta E_g} \quad (\text{IV. 59})$$

L'absorption des photons incidents est rapide pour $\lambda < \lambda_3$.

Pour B = 2000T ; la variation du gap devient : $0.010 \leq \Delta E_g(\text{eV}) \leq 0.035$ pour l'intervalle de la masse réduite [26], $4m_0 \leq \mu \leq 14m_0$, nous voyons que $\Delta E_g(\text{eV})$ décroît quand μ augmente, mais la variation du gap $E = E_g + \Delta E_g$ devient importante. Le seuil d'absorption est dans ce cas :

$$\lambda_4 = \frac{1242,4125(\text{eV} \cdot \text{nm})}{E_g + \Delta E_g} \quad (\text{IV. 60})$$

L'absorption des photons incidents est rapide pour $\lambda < \lambda_4$; $\lambda = \lambda_{\text{photon}}$.

Tableaux IV.3. Calculs du seuil d'absorption et du gap de VO₂ lors de l'application d'un champ magnétique B pour $\mu = 4m_0$ et $\mu = 14m_0$.

λ_c (nm)	$\mu = 4m_0$	B(T)	Condition d'absorption	E(eV) = $E_g + \Delta E_g$
λ_1	1774,8750	0	$\lambda_{\text{ph}} < \lambda_1$	0,7
λ_2	1774,4187	10	$\lambda_{\text{ph}} < \lambda_2$	0,70015
λ_3	1772,8488	45	$\lambda_{\text{ph}} < \lambda_3$	0,7006
λ_4	1690,3571	2000	$\lambda_{\text{ph}} < \lambda_4$	0,732

λ_c (nm)	$\mu = 14m_0$	B(T)	Condition d'absorption	E(eV) = $E_g + \Delta E_g$
λ_1	1774,8750	0	$\lambda_{\text{ph}} < \lambda_1$	0.7
λ_2	1774,7228	10	$\lambda_{\text{ph}} < \lambda_2$	0,70004
λ_3	1774,3680	45	$\lambda_{\text{ph}} < \lambda_3$	0,70015
λ_4	1749,8767	2000	$\lambda_{\text{ph}} < \lambda_4$	0,7083

1.5. Conclusion

D'après cette étude, nous retenons un bon résultat, car on obtient un large seuil d'absorption pour $\mu = 4m_0$ en le comparant avec $\mu = 14m_0$. En effet, il faut un champ très intense pour $\mu = 14m_0$ afin d'élargir ce gap.

Par conséquent, on a l'augmentation du coefficient d'absorption α dans l'IR moyen. Ceci peut être une bonne utilité pratique dans l'industrie et spécialement les scanners, les micro-ondes, moyens de télécommunications, la photovoltaïque.

Perspectives : faire la même étude pour les couches minces de VO_2 où le potentiel de confinement V_{conf} s'ajoute dans l'Hamiltonien, résoudre l'équation de Schrödinger et étudier la variation du coefficient d'absorption α de ces couches [38] dans les spectres I.R, U.V et le visible.

Références du chapitre IV

- [1] HW. Verleur, AS. Barker, Berglund CN. " Optical Properties of VO₂ between 0.25 and 5 eV ". Physical Review; 1968 Aug 15;172(3):788–98.
- [2] Drude, Paul (1900). "Zur Elektronentheorie der metalle". Annalen der Physik 306 (3): 566.
- [3] H.A. Lorentz, "The motion of electrons in metallic bodies". I Proceedings Koninklijke Akademie van Wetenschappen 7: 438-453 (1905).
- [4] RJO. Mossaneck, M. Abbate. "Optical response of metallic and insulating VO₂ calculated with the LDA approach". Journal of Physics: Condens Matter. 2007 Jul 26; 19(34):346225.
- [5] D. Xiao, KW. Kim, JM. Zavada. "Imaging properties of a metallic photonic crystal". Journal of Applied Physics. AIP Publishing. 2007; 101(11):113–05.
- [6] VG. Golubev, VY. Davydov, NF. Kartenko, DA. Kurdyukov, AV. Medvedev, AB. Pevtsov. "Phase transition-governed opal–VO₂ photonic crystal". Applied Physics Letters. AIP Publishing. 2001; 79(14):21–7.
- [7] HT. Kim, BG. Chae, DH. Youn, SL. Maeng, G. Kim, KY. Kang. "Mechanism and observation of Mott transition in VO₂- based two- and three-terminal devices". New J Phys. IOP Publishing. 2004 May 18; 6:52–2.
- [8] GS. Deep. "Modeling of the hysteretic metal-insulator transition in a vanadium dioxide infrared detector". Opt Eng SPIE-Intl Soc Optical Eng. 2002 Oct 1; 41(10):2582–8.
- [9] S. Paradis. "Doped vanadium dioxide with enhanced infrared modulation". DRDC Valcartier TM 2007-002.
- [10] H. Ye, L. Long, Solar Energy Materials & Solar Cells Smart or not? A theoretical discussion on the smart regulation capacity of vanadium dioxide glazing, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 120 (2014) 669–674.
- [11] Kakiuchida H, Jin P, Nakao S, Tazawa M. Optical properties of vanadium dioxide film during semiconductive–metallic phase transition. Japanese Journal of Applied Physics. Japan Society of Applied Physics. 2007 Jan 26; 46(5):113–6.
- [12] FA. Cauchy. Jenkins and H.E. White, " Fundamentals of Optics", 4th ed., McGraw-Hill, Inc. (1981).
- [13] CG. Granqvist et al. "Advances in chromogenic materials and devices". Thin Solid Films; 2010 Mar; 518(11):3046–53.

- [14] I. Balberg, S. Trokman. "High-contrast optical storage in VO₂ films". *Journal of Applied Physics*; 1975 May;46(5):2111–9.
- [15] JBK . Kana, JM. Ndjaka, G.Vignaud, A. Gibaud, M. Maaza. "Thermally tunable optical constants of vanadium dioxide thin films measured by spectroscopic ellipsometry". *Optics Communications*. 2011 Feb; 284(3):807– 12.
- [16] Cavalleri, T. Dekorsy, H. H. W. Chong, J. C. Kieffer, R. W. Schoenlein." Evidence for a structurally-driven insulator- to-metal transition in VO₂: A view from the ultrafast timescale". *Physical Review B*, 70, (2004).
- [17] FJ. Morin. "Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature". *Physical Review Letters American Physical Society (APS)*. 1959 Jul 1; 3(1):34–6..
- [18] Gmelin Handbook. "Section Vanadium Oxides". 1990; 16:482.
- [19] Fanny Rodolakis ,thèse de Doctorat : "Transition métal-isolant dans les oxydes de Vanadium". Université Paris- sud XI, 4 Décembre 2009.
- [20] Z. Yang, C. Ko, S. Ramanathan. "Metal-insulator transition characteristics of VO₂ thin films grown on Ge(100) single crystals". *Journal of Applied Physics*; 2010 Oct;108(7):073708.
- [21] M. Gatti, F. Bruneval, V. Olevano, Reining L. "Understanding Correlations in Vanadium Dioxide from First Principles". *Physical Review Letters*; 2007 Dec 28;99(26).
- [22] NF. Mott."Metal-insulator transition". *Rev. Mod. Phys.* 1968; 40:677–83.
- [23] S. Doniach. "Insulator-metal transition". *Adv. Phys.* 1969; 18:819–48
- [24] PP. Edwards, RL. Johnston, F. Hensel, CNR. Rao, DP. Tunstall. "A perspective on the metal-nonmetal transition". *Solid State Phys. Adv. Res. Appl.* 1999; 52:229–338.
- [25] SV. Kravchenko, MP. Sarachik. "Metal-insulator transition in two-dimensional electron systems". *Rep. Prog. Phys.* 2004; 67:1–44.
- [26] D. Fu, et al. "Comprehensive study of the metal-insulator transition in pulsed laser deposited epitaxial VO₂ thin films". *Journal of Applied Physics*; 2013 Jan 28;113(4):043707.
- [27] V. Eyert, "The metal-insulator transitions of VO₂: A band theoretical approach". *Ann. Phys. (Leipzig)* 11 9 (2002).
- [28] L.D. Landau. "Paramagnetism of metals". *Z. Phys.*, vol. 64, page 629, 1930.
- [29] Y. A. Bychkov, E. I. Rashba, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.*39, 66 (1984) [*JETP Lett.* 39, 78 (1984)].

- [30] CS. Sergio, et al. "Landau levels in two and three-dimensional electron gases in a wide parabolic quantum well". *Brazilian Journal of Physics*; 2002 Jun;32(2a):347–9.
- [31] G. Bastard, "Theoretical investigations of superlattice band structure in the envelope-function approximation". *Physical Review B*; 1982 Jun 15;25(12):7584–97.
- [32] Y. Yafet, "Factors and spin-lattice relaxation of conduction electrons". *Solid state physics*, 1963, vol. 14, p. 1-98.
- [33] A. Messiah, "Mécanique quantique – vol 1", Dunod.1995 ; pp. 114-117, pp. 269-270.
- [34] C.Cohen-Tannoudji, B.Diuand F.Laloé, "Mécanique quantique II" , Edition Hermann,(1986).
- [35] A. Darr, A. Huber and J P. Kotthaus " Physics of Narrow Gap Semiconductors". (P.W.N.-Polish scientific,Warsaw) 1978,p.417.
- [36] Benchaib, A., Mdaa, A., Zorkani, I., & Jorio, A. (2015). "Optical properties of a thin layer of the Vanadium dioxide at the metal state". *Journal of advances in physics*, 9(1), 2303-2310.
- [37] Benchaib, A., Mdaa, A., Zorkani, I., & Jorio, A. (2015)." Optical properties of the massive Vanadium dioxide". *Journal of advances in physics*, 8(3), 2222-2230.
- [38] Benchaib, A., Mdaa, A., Zorkani, I., & Jorio, A. (2015)." Optical properties of the Vanadium dioxide". *Journal of advances in physics*, 8(2), 2148-2155.
- [39] R.J. Elliott. "Intensity of Optical Absorption by Excitons". *Physical Review*. 1957 Dec 15;108(6):1384–9.
- [40] P.Y. Yu and M. Cardona, "Fundamentals of semi - conductors". Springer-verlag, Berlin, (1999).
- [41] F.wooten, "Optical Properties of solids "(ed. Academic Press, 1972).
- [42] Charles Kittel, "physique de l'état solide" , 7^{ém} edition Dunod, 1983.
- [43] J.Pankove, "Optical Processes in semiconductors" (Dover Newyork) 1975.
- [44] Marvin M.Cohen,"Introduction to the Quantum Theory of Semiconductors"(Ed.Gordon and Breach, 1972).

Liste de figures du chapitre IV

Figure IV.1. La variation de la constante diélectrique partie réelle ϵ_1 en fonction de l'énergie du photon incident.....	111
Figure IV.2. La variation de la constante diélectrique partie imaginaire ϵ_2 en fonction de l'énergie du photon incident.....	111
Figure IV.3. La variation de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k en fonction de l'énergie du photon incident.....	111
Figure IV.4. La variation de la transmittivité T et de la réflectivité R en fonction de l'énergie du photon incident.....	112
Figure IV.5. La variation du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie du photon incident.....	112
Figure. IV.6 La variation de la constante diélectrique ϵ de VO_2 en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \rightarrow 0$	128
Figure. IV.7 La variation de l'indice de réfraction n de VO_2 en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \rightarrow 0$	128
Figure. IV.8 Les variations de la constante diélectrique ϵ et de l'indice n de réfraction de VO_2 en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \rightarrow 0$	128
Figure. IV.9 La variation de la réflectivité R de VO_2 en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \rightarrow 0$	129
Figure. IV.10 La variation de la transmittivité T de VO_2 en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \rightarrow 0$	129
Figure. IV.11 Les variations de la transmittivité T et de la réflectivité R de VO_2 en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \rightarrow 0$	129
Figure. IV.12 La variation de la constante diélectrique ϵ de VO_2 en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \neq 0$	130
Figure. IV.13 La variation de l'indice de réfraction n de VO_2 en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \neq 0$	130
Figure. IV.14 Les variations de la constante diélectrique ϵ et de l'indice n de réfraction de VO_2 en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \neq 0$	131
Figure. IV.15 La variation de la réflectivité R de VO_2 en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \neq 0$	131
Figure. IV.16 La variation de la transmittivité T de VO_2 en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \neq 0$	131
Figure. IV.17 Les variations de la transmittivité T et de la réflectivité R de VO_2 en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S pour $k \neq 0$	132
Figure IV.18. La variation de la constante diélectrique partie réelle ϵ_1 en fonction de l'énergie du photon incident.....	138

Figure IV.19 La variation de la constante diélectrique partie imaginaire ϵ_2 en fonction de l'énergie du photon incident.....	138
Figure IV.20. La variation de l'indice de réfraction n en fonction de l'énergie du photon incident.....	138
Figure IV.21. La variation du coefficient d'extinction k en fonction de l'énergie du photon incident.....	138
Figure IV.22. La variation de la réflectivité R en fonction de l'énergie du photon incident.....	139
Figure IV.23. La variation de la transmittivité T en fonction de l'énergie du photon incident.....	139
Figure IV.24. La variation de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k en fonction de l'énergie du photon incident.....	139
Figure IV.25. La variation de la transmittivité T et la réflectivité R en fonction de l'énergie du photon incident.....	139
Figure IV.26. La variation du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie du photon incident.....	140
Figure IV.27. La variation du rapport T/R en fonction de l'énergie du photon incident. ..	140
Figure IV.28 : Niveaux de Landau associés à la bande de conduction et la bande de valence d'un semi-conducteur à gap direct.	150
Figure IV.29 : Les variations du gap de VO_2 en fonction de la masse réduite μ pour un champ magnétique $B = 10 \text{ T}$, $B = 45 \text{ T}$, $B = 2000 \text{ T}$	153
Figure IV.30 : La variation du gap de VO_2 massif en fonction du champ magnétique B pour la masse réduite $\mu = 4m_0$ et $\mu = 14m_0$	153
Figure IV.31 : La variation du gap de VO_2 massif en fonction du champ magnétique B pour la masse réduite $\mu = 4m_0$ et $\mu = 14m_0$	154

Liste de tableaux du chapitre IV

Table IV.1 : Drude-Lorenz parameter values of VO_2 thin films determined from the simulation of ellipsometric spectra. [15].....	108
---	-----

Tableau.IV.2. L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction k en fonction de ω (eV) du photon incident. [14]	115
---	-----

Tableaux IV.3. Calculs du seuil d'absorption et du gap de VO_2 lors de l'application d'un champ magnétique B pour $\mu = 4m_0$ et $\mu = 14m_0$	155
--	-----

Conclusion générale

Dans le **chapitre I**, nous avons présenté une généralité sur le dioxyde de vanadium VO_2 et spécialement sa structure cristalline monoclinique à l'état semi-conducteur, en plus tétragonale rutile à l'état métal. Ce matériau peut transiter d'une façon réversible de l'état semi-conducteur à l'état métal sous l'effet d'une augmentation de la température ou d'un abaissement de celle-ci, soit en chauffant ou en refroidissant des couches minces de VO_2 , on dit que cette transition de phase est thermo chromique, elle se fait à une température de transition $\theta_t = 68^\circ\text{C}$. La structure de bande énergétique et les orbitales atomiques de VO_2 ont été citées pour leur importance physique. Nous avons décrit brièvement les différentes méthodes d'élaboration des couches minces de VO_2 et surtout la pulvérisation cathodique (PVD) du fait de son grand intérêt industriel. Nous avons décrit et rappelé les deux modèles : celui de Drude et le modèle de Lorentz. Ensuite on a présenté quelques techniques de caractérisation structurelle des couches minces de VO_2 comme la diffraction aux rayons x et la microscopie à force atomique (AFM). L'ellipsométrie spectroscopique comme méthode de caractérisation optique a pris une grande importance dans ce chapitre. Nous avons présenté quelques travaux de la littérature comme la réflectivité, la transmittivité et le coefficient d'absorption de VO_2 à l'état semi-conducteur intrinsèque ou métal. On a largement développé l'étude bibliographique du dopage des couches minces de VO_2 et son intérêt pratique dans la vie courante.

Dans le **chapitre II**, nous avons présenté quelques rappels théoriques comme la méthode variationnelle pour le calcul approché de l'énergie d'un exciton 1S dans un semi-conducteur en utilisant la physique quantique. L'approximation de la masse effective a été énormément développée et expliquée physiquement à partir de la littérature. Les excitons de Frenkel et de Mott-Wannier ont été cités, définis et représentés, ainsi que leur niveaux d'énergie au dessous de la bande de conduction dans le massif et la théorie de la masse effective. Les différents types de matériaux semi-conducteurs à gap direct, et ceux à gap indirect ont pris une place importante, ainsi que les paramètres externes qui agissent sur le gap d'un semi-conducteur comme par exemple la pression, la variation de température par chauffage ou par refroidissement, le champ magnétique \vec{B} , le champ électrique \vec{E} et le rayon des nano cristaux par l'effet du confinement fort, faible ou intermédiaire. Ensuite nous avons traité le coefficient d'absorption α par la théorie de propagation des ondes électromagnétiques (ondes de Maxwell) dans une couche mince de VO_2 , et d'autre part en utilisant la règle d'or de Fermi

qui est purement quantique. La théorie d'absorption par excitons dans les semi-conducteurs a été largement développée par R.J.Elliot et a été fortement décrit dans ce chapitre.

Dans le **chapitre III**, on a fait un rappel théorique très important sur les constantes optiques d'un semi-conducteur comme l'indice de réfraction n , le coefficient d'absorption α , la constante diélectrique complexe ϵ , la réflectivité R et la transmittivité T . On a cité quelques modèles de calcul du coefficient d'absorption α comme celui de Rackshani, de l'oscillateur harmonique, et le modèle de la fonction diélectrique.

Dans le **chapitre IV**, nous avons présenté et montré nos contributions :

1. Nous avons montré la variation des constantes optiques : $k(\omega)$, $T(\omega)$, $R(\omega)$, $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ (eV) des photons incidents dans l'I.R, le visible et l'U.V en comparant 7 oscillateurs à 4 oscillateurs de Lorentz pour une couche mince de VO_2 d'épaisseur 82 nm prise à une température $\theta = 30^\circ\text{C}$. On a choisi une simulation au moyen du logiciel Maple. Nous avons constaté que le modèle à 7 oscillateurs de Lorentz est retenu fortement et que nos résultats obtenus sont conformes à ceux de la littérature comme l'expérience de Verleur et al.
2. Dans cette contribution, nous avons extrait et simulé par Maple, la variation de la réflectivité $R(E)$, la transmittivité $T(E)$, l'indice de réfraction $n(E)$, la constante diélectrique $\epsilon(E)$, en fonction de l'énergie E de l'exciton 1S dans le dioxyde de vanadium massif moins absorbant.
3. Dans cette contribution, nous avons simulé par logiciel Maple, les différentes constantes optiques d'une couche mince de VO_2 d'épaisseur 82 nm prise à une température $\theta = 85^\circ\text{C}$, elle se comporte ici comme un métal. On a comparé $R(\omega)$ à $T(\omega)$ dans les trois domaines spectraux : l'infrarouge (I.R), le visible, et l'ultraviolet (U.V) en appliquant le modèle de Drude à un seul oscillateur. Nos résultats obtenus sont analogues aux études théoriques qui ont été faites sur les métaux.
4. Dans cette contribution, nous avons résolu l'équation de Schrödinger d'une manière exacte pour un électron de la bande de conduction du dioxyde de vanadium VO_2 à l'état massif, soumis à l'action d'un champ magnétique $\vec{B} = B\vec{z}$. On a obtenu les énergies propres E_+ et E_- ainsi que leurs fonctions propres ou vecteurs propres $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$ correspondants. On a remarqué que le gap E_g subit un accroissement ΔE_g proportionnel à B et inversement proportionnel à la masse réduite μ de la quasi-particule (e^- , trou : h). Cet accroissement est dû à la création des niveaux de Landau. En simulant ΔE_g en fonction de

B d'une part, et en fonction de μ d'autre part, on a noté évidemment un élargissement de la bande d'absorption spectrale de ce matériau, ce qui entraîne une augmentation du coefficient d'absorption α . Ces résultats présentent des intérêts pratiques énormes dans diverses applications : l'efficacité énergétique dans les bâtiments, la photovoltaïque, la télécommunication, les scanners, les peintures à base de nano cristaux de VO_2 .

Dans ce travail, nous avons montré les différentes méthodes de calcul qu'on a utilisées. Les méthodes développées sont :

- **Méthode 1** : modèle de Lorentz pour VO_2 couche mince semi-conductrice.
- **Méthode 2** : modèle de Drude pour VO_2 couche mince à l'état métal.
- **Méthode 3** : calcul par méthode variationnelle de l'énergie E d'un exciton 1S dans le dioxyde de vanadium massif.
- **Méthode 4** : les niveaux de Landau dans le dioxyde de vanadium massif.

General Conclusion

In **chapter I**, we have presented general information about the vanadium dioxide VO_2 and especially its monoclinical crystalline structure at the semiconductor state, in more tetragonal rutile in the state metal. This material can transit from a reversible way of the semiconductor state to the metal state under the effect of an increase or the effect of a lowering in the temperature; that is to say, whether heating or cooling the thin layers of VO_2 , we say that this phase transition is thermo chromic; it is done at a transition temperature $\theta = 68^\circ\text{C}$. The structure of the energy band and the atomic orbitals of VO_2 have been quoted for their physical importance. We have briefly described the various methods of development of the thin layers of VO_2 and especially the cathode pulverization (PVD) because of its great industrial interest. We have described and pointed out the two models: the modal of Drude and that of Lorentz. Then, we have presented some techniques of structural characterization of the thin layers of VO_2 , like the diffraction in the x-rays and the microscopy with the atomic force (AFM). The spectroscopic ellipsometry as a method of optical characterization took a great importance in this chapter. We have presented some work of the literature, like the reflectivity, the transmittivity and the coefficient of absorption of VO_2 in intrinsic semiconductor or metal states. We have largely developed the bibliographical study of the doping of the thin layers of VO_2 and its practical interest in everyday life.

In **chapter II**, we have presented some theoretical recalls like the variational method for the approximate calculation of the energy of an exciton 1S in a semiconductor by using the quantum physics. The approximation of the effective mass has been enormously developed and physically explained starting from the literature. The Frenkel's and Mott-Wannier's excitons have been quoted, defined and represented, like their energy levels below the conduction band in the solid mass and the theory of the effective mass. Various types of semiconductor materials with a direct gap, and those with an indirect gap took an important place, as well as the external parameters which act on the gap of a semiconductor such as for example the pressure, the temperature variation of heating or cooling, the magnetic field B, the electric field E and the nano crystals' ray by the effect of the strong, weak or intermediate confinement. Then, we have treated the absorption coefficient α by the theory of electromagnetic waves propagation (waves of Maxwell) in a thin layer of VO₂, and in addition by using the gold rule of Fermi which is purely quantum. The theory of absorption by the exciton in the semiconductors was largely developed by R.J.Elliot and has been strongly described in this chapter.

In **chapter III**, we have made a very important theoretical recall on constant optics of a semiconductor, like the index of refraction n , the coefficient absorption α , the permittivity complex ϵ , the reflectivity R and the transmittivity T. We have quoted some models of calculation of the absorption coefficient α like that of Rackshani, the harmonic oscillator, and the model of the dielectric function.

In **chapter IV**, we have presented and showed our contributions:

1. We showed the variation of the constant optics: $K(\omega)$, $T(\omega)$, $R(\omega)$, $\alpha(\omega)$ according to the energy $\hbar\omega$ (eV) of the incidental photons in the I.R, the visible spectrum and the U.V by comparing 7 oscillators with 4 oscillators of Lorentz for a thin layer of VO₂ thickness 82 nm taken at a temperature $\theta = 30^\circ\text{C}$. We have chosen a simulation by means of the Maple software. We have noted that the model with 7 oscillators of Lorentz is strongly retained and that our obtained results are in conformity with those of the literature, like the experiment of Verleur et al.
2. In this contribution, we have extracted and simulated by Maple the variation of the reflectivity $R(E)$, the transmittivity $T(E)$, the index of refraction $n(E)$, the permittivity $\epsilon(E)$, according to the energy of the exciton 1S in the massive less absorbent vanadium dioxide.

3. In this contribution, we have simulated by Maple software, the various optical constants of a thin layer of VO₂ thickness 82 nm taken at a temperature $\theta = 85^{\circ}\text{C}$; it behaves here like a metal. We have compared $R(\omega)$ with $T(\omega)$ in the three spectral fields: the infra-red (I.R), the visible spectrum, and the ultra-violet (U.V), by applying Drude's model with a single oscillator. Our obtained results are similar to the theoretical studies which were made on metals.
4. In this contribution, we have solved the equation of Schrödinger in an exact way for an electron of the conduction band of the vanadium dioxide VO₂ in a massive state, submitted to the action of a magnetic field $\vec{B} = B\vec{z}$. We have obtained eigenenergies E_+ and E_- like their own functions or eigenvectors $|\psi_+\rangle$ and $|\psi_-\rangle$, correspondingly. We have noticed that the E_g gap undergoes a proportional increase ΔE_g to B and a proportional inversion to the reduced mass μ in quasi-particle (e^- , hole: h). This increase is due to the creation of Pram's levels. While simulating ΔE_g according to B on the one hand, and μ on the other hand, we have obviously noted a widening of the spectral absorption band of this material, which involves an increase in the absorption coefficient α . These results are of enormous practical interests in various applications, like energy efficiency in buildings, the photovoltaic, telecommunication, scanners, and paintings containing nano crystals of VO₂.

In this work, we have shown various methods of calculating that we have used. These developed methods are:

- **Method 1:** Lorentz's model for the VO₂ semiconductor thin layer.
- **Method 2:** Drude's model for the VO₂ thin layer with the state metal.
- **Method 3:** calculation by variational method of energy E of an exciton 1S in the massive vanadium dioxide.
- **Method 4:** Landau's levels in the massive vanadium dioxide.

ANNEXES

Annexe du chapitre I

1. Caractérisation structurale des couches minces de VO₂

1.1 Diffraction aux rayons X

La diffraction aux rayons X est l'une des méthodes de caractérisation des couches minces de VO₂. C'est une technique non destructive, très répandue, puissante et permet de corréler les paramètres de la maille cristalline, sa structure et ses propriétés physiques. La diffraction en incidence rasante est une technique très sensible pour la caractérisation cristallographique de microstructure des couches minces poly cristallines.

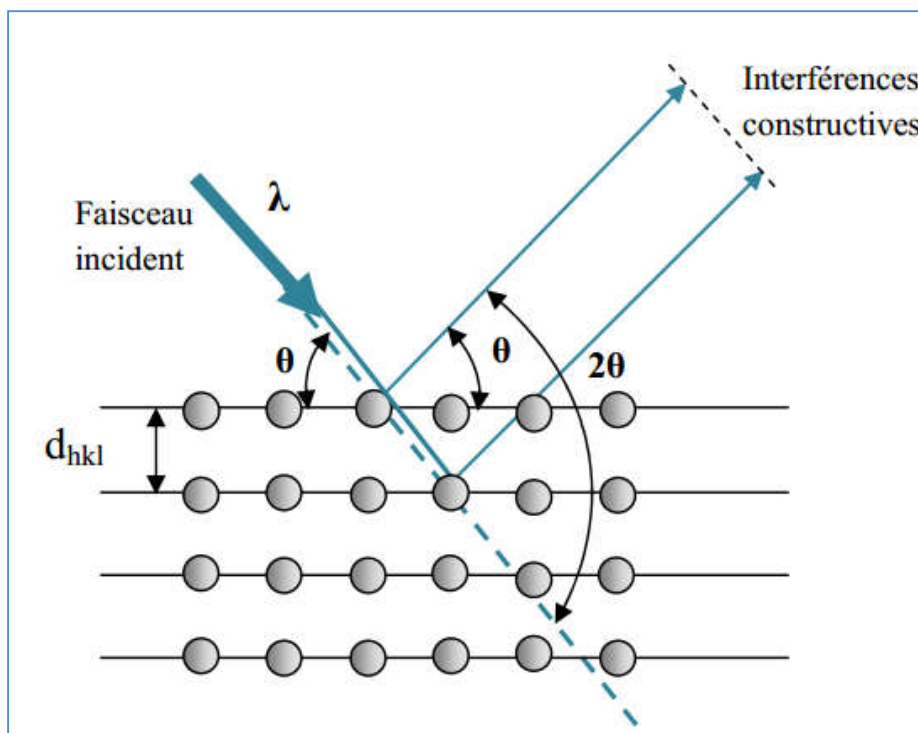


Figure 1 : Diffraction par deux plans (hkl). [41 ref chap I]

Loi de Bragg : $2d \sin \theta = n\lambda$

d : distance inter-réticulaire entre deux plans d'indice (hkl)

θ : angle de Bragg

n : ordre de diffraction.

λ : longueur d'onde des rayons X

La structure rutile de VO₂ est décrite par une maille quadratique ; $\left\{ \begin{array}{l} a = b = 455,6 \text{ pm} \\ c = 286 \text{ pm} \\ \alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2} \end{array} \right.$

L'état métallique

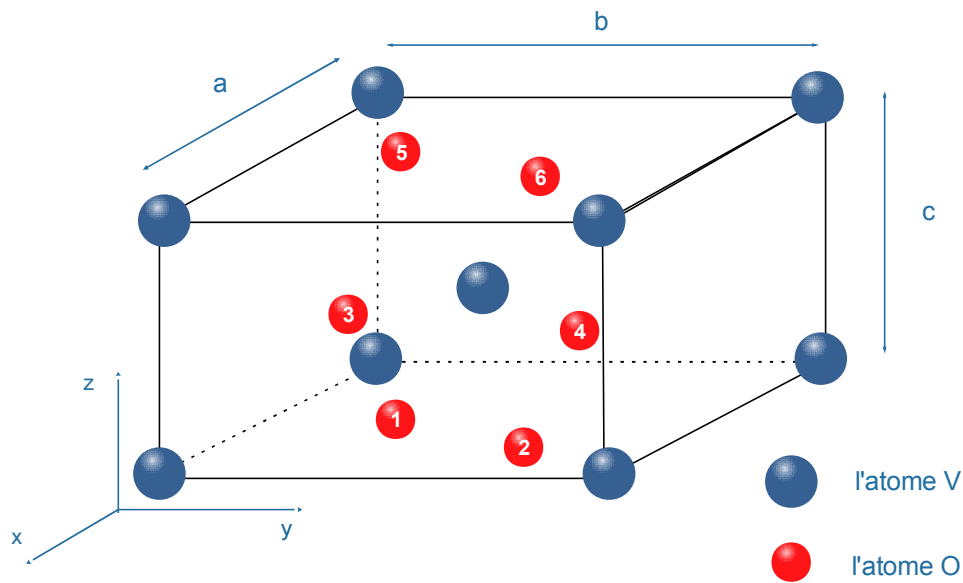


Figure 2 : Structure cristallographique tétragonale rutile de VO_2

Positions d'atomes d'oxygène sont données par les coordonnées réduites ($x/a, y/b, z/C$) :

Atome :O	x/a	y/b	z/C
(1)	0,3	0,3	0
(2)	0,7	0,7	0
(3)	0,8	0,2	0,5
(4)	0,2	0,8	0,5
(5)	0,3	0,3	1
(6)	0,7	0,7	1

La détermination de a et c : paramètres de maille par diffraction des rayons X :

$$\lambda = 154,06 \text{ pm}$$

Loi de Bragg à l'ordre $n=1$: $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$ (1)

Dans le cas de la symétrie quadratique :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (2)$$

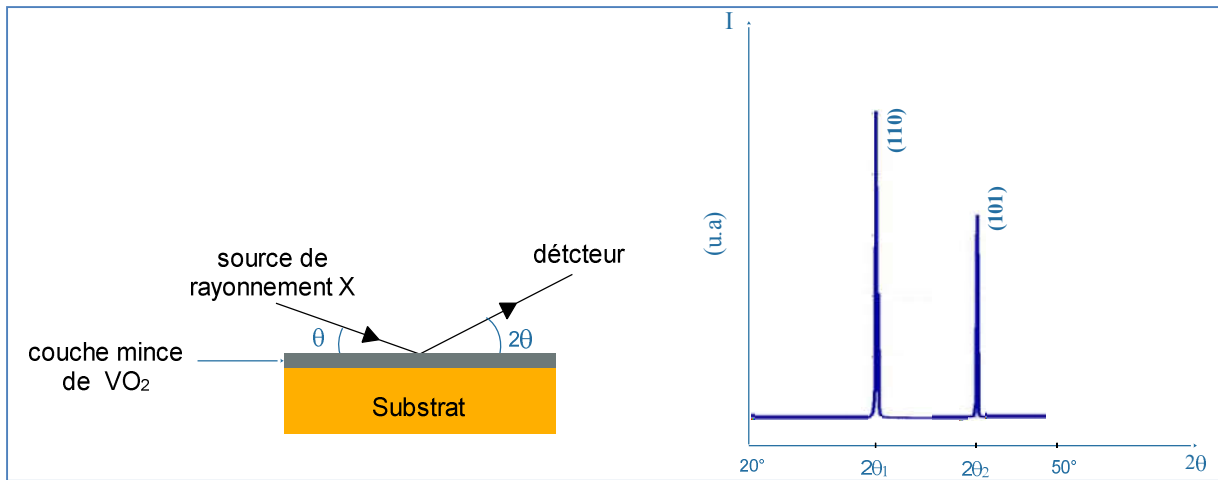


Figure 3 : Diffractomètre + spectre de diffraction [43 : ref chap I]

Calculons les paramètres de maille :

$$2\theta_1 = 27,67^\circ \quad ; \quad 2\theta_2 = 37,09^\circ$$

$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}} \quad ; \quad a = \sqrt{2} d_{110}$$

$$d_{110} = \frac{1}{\left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\begin{cases} d_{110} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_2} & ; \quad a \cong 455,56 \text{ pm} \\ d_{110} = 322,13 \text{ pm} \end{cases}$$

$$\frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} = \frac{1}{d_{110}^2} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{c^2} = \frac{1}{d_{110}^2} - \frac{1}{a^2} \quad \rightarrow \quad c = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{d_{110}^2} - \frac{1}{a^2}}}$$

$$d_{110} \cong \frac{154,06}{2 \sin 18,545} = 242,1951 \text{ pm} \quad ; \quad c \cong 285,95 \text{ pm}$$

On retrouve bien les valeurs théoriques des paramètres de maille a, b et c de la structure rutile de VO₂ à l'état métallique à partir de ce spectre de diffraction aux rayons X pour une couche mince du dioxyde de vanadium.

1.2 Microscopie à force atomique (AFM)

Elle permet d'observer la surface de matériaux (même non-conducteurs) en déplaçant un cantilever muni d'une pointe à son extrémité dans les trois directions de l'espace sur la surface à étudier et aussi de pouvoir faire une cartographie du relief de l'échantillon. Ce déplacement est mesuré par la déviation d'un faisceau laser réfléchi à la surface du cantilever et collecté par une diode photoélectrique segmentée.

L'observation par (AFM) nous offre des indications sur la taille des grains du matériau [21] et sur la rugosité. (ref [21], chap. I)

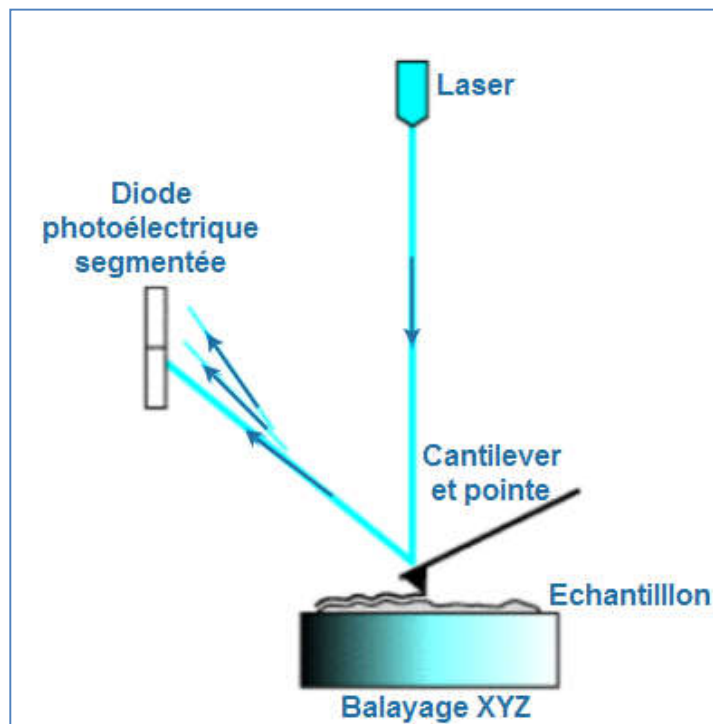


Figure 4 : Principe de fonctionnement du microscope à force atomique. [23 :ref chap I]

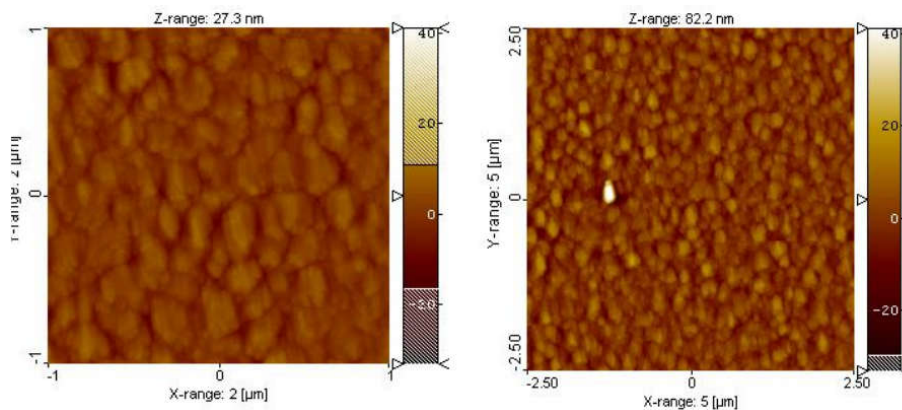


Figure 5 : Images (AFM) d'un film mince de VO₂ (obtenu après 30 minutes de dépôt) visualisées sur des surfaces de 2 µm² et 5 µm². [21 : ref chap I]

Annexe du chapitre II

1. L'ablation laser

Parmi les procédés PVD, on retrouve la méthode de dépôt par ablation laser réactive. Son principe consiste à focaliser un faisceau laser impulsionnel sur une cible du matériau que l'on souhaite déposer, et de placer en vis à vis un substrat chauffé ou non, pour recueillir les particules éjectées de la cible sous forme de films minces (**Figure 5**). Cette technique permet d'obtenir des films de grande qualité présentant des propriétés électriques très intéressantes, avec de fortes amplitudes entre les valeurs de résistivité entre l'état semi-conducteur et l'état métallique [27,28] (ref, chap II). Il n'est pas nécessaire de recuire après dépôt les films qui sont directement composés de VO_2 stœchiométrique. Cette technique permet également de fabriquer des films multicouches, et permet aussi de réaliser des dépôts sur de grandes surfaces (environ 10 cm de diamètre). L'impact du faisceau laser sur la cible provoque sa vaporisation et la création d'un panache plasma. L'énergie transférée à ces particules sous forme d'énergie cinétique, conduit à son expansion et au transfert des espèces jusqu'au substrat. Ce transfert ainsi que la croissance de la couche dépendent de nombreux paramètres comme : l'énergie du faisceau laser, la surface irradiée, la nature du matériau composant la cible, la nature et la pression du gaz environnant, la température du substrat, conduisant à différents mécanismes de croissances complexes.

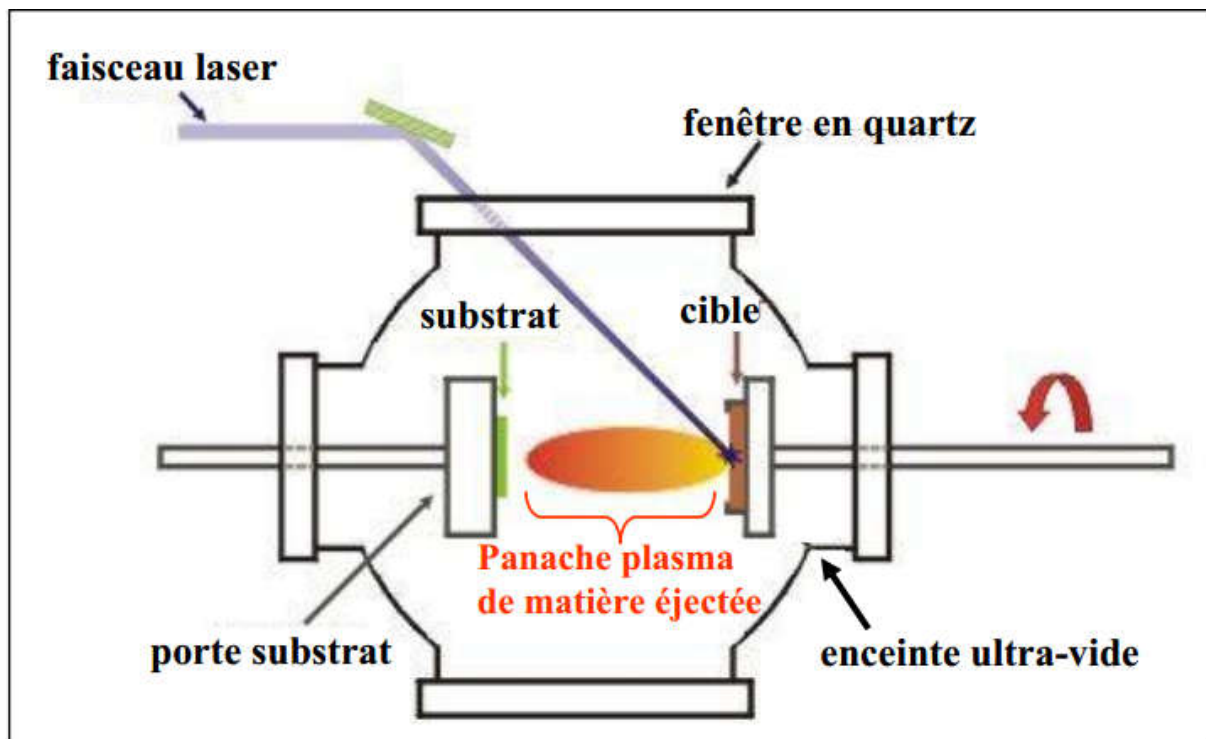


Figure 5 : Schéma de principe d'un réacteur PLD. [23 : ref chap I]

Le dispositif expérimental du laboratoire SPCTS est constitué d'un laser à excimères LAMBDA PHYSIK LPX 210i et d'une enceinte ultra-vide. Le laser fonctionne avec le mélange gazeux krypton-fluor (KrF) et émet dans le domaine UV à une longueur d'onde $\lambda = 248$ nm avec une durée d'impulsion de 25 ns. Le faisceau laser est dirigé jusqu'à la cible par l'intermédiaire d'un jeu de miroirs à multicouches diélectriques de diamètre 50 mm qui introduisent 5 à 10% de perte chacun. La fluence du faisceau laser (énergie/ unité de surface) est déterminée à partir de la mesure des impacts par microscopie optique.

L'enceinte, réalisée en technologie ultra-vide (vide maximum atteint 10^{-6} Pa) est équipée d'un porte-cible tournant, d'un porte-échantillon chauffant pouvant atteindre des températures de 800°C et de hublots en silice fondue adaptés à la longueur d'onde du laser. Le sas d'introduction-extraction, isolé de l'enceinte par une vanne tiroir, permet d'introduire substrat et cible dans l'enceinte sans la remettre à pression atmosphérique, ce qui évite sa « pollution » et permet un gain de temps important entre deux dépôts. Le vide dans l'enceinte est effectué grâce à une pompe primaire à palette et à une pompe secondaire turbo moléculaire.

2. Choix du substrat et de la cible

Le substrat utilisé doit présenter une orientation cristalline et un bon accord de maille avec le matériau à déposer pour favoriser le plus possible une forte croissance cristalline, et limiter l'apparition de contraintes résiduelles à l'interface substrat-film. Dans le cas du VO₂, ces dépôts seront utilisés pour caractériser les propriétés optiques et électriques pour réaliser des circuits micro-ondes nécessitant diverses opérations en salle blanche. Ceci impose que le substrat soit transparent et de taille suffisante pour pouvoir être manipulé. Dans la littérature, de nombreux substrats ont été utilisés ; alumine dans la phase corindon (Al₂O₃), silicium (Si), silice (SiO₂), silicium/ silice (Si/ SiO₂), verre, quartz, saphir Al₂O₃ R (0012) et C (0001) etc... Le choix du saphir C est préféré, car il est transparent, et présente un bon accord de maille avec le VO₂. Par ailleurs, les films obtenus sur ce substrat ont une transition semi-conducteur/ métal de grande amplitude (trois à quatre ordres de grandeurs en fonction des conditions de dépôt) [29]. Les dimensions typiques des substrats utilisés sont de l'ordre 10x10x0.5 mm³ ou 15x15x0.5 mm³. La cible est une cible de vanadium de pureté 99.95 % de forme cylindrique de 25 mm de diamètre, et de 2 mm d'épaisseur.

3. Mode opératoire du dépôt des couches minces de VO₂ par ablation laser

Le procédé de dépôt peut être décliné en plusieurs étapes.

La première est consacrée à la préparation et mise en place du substrat et de la cible en position de dépôt :

- Nettoyer le substrat dans des bains successifs de 3 minutes, dans une cuve à ultrasons, de trichloréthylène, acétone et éthanol, le sécher sous azote.
- Polir la cible et le porte substrat et les nettoyer selon le même mode opératoire que le substrat. La cible est polie entre chaque dépôt avec des disques abrasifs de carbure de silicium (SiC) jusqu'à atteindre l'état de poli miroir.
- Fixer le substrat sur le porte-substrat grâce à un cache métallique ouvrant une fenêtre sur la zone à recouvrir. Ce cache permet de maintenir le substrat, mais également de délimiter une marche nette entre deux régions avec et sans dépôt pour pouvoir ensuite mesurer son «épaisseur ». Fixer de même la cible sur son porte-cible.
- Introduire le porte-cible et le porte-substrat dans le sas sur la canne de transfert. Faire le vide primaire et secondaire pour atteindre une pression proche de celle de l'enceinte. On peut alors ouvrir la vanne tiroir entre le sas et l'enceinte et placer la cible et le substrat en position de dépôt.

La deuxième concerne le décapage de la cible et la réalisation du dépôt :

- On décape la cible sous vide avec le laser pendant quelques minutes, afin d'éliminer les résidus de SiC et d'uniformiser sa surface.
- Faire chauffer le substrat grâce à une lampe halogène. Pour une puissance de 100 W, on atteint une température de substrat de 500°C au bout de 30 minutes.
- Introduire du dioxygène par la vanne micro-fuite. Limiter le débit de pompage en fermant la vanne-tiroir entre l'enceinte et la pompe turbomoléculaire et en assurant un pompage dynamique à travers un by-pass jusqu'à obtenir une pression de O₂ de 2.10⁻² mbar dans l'enceinte.

- Effectuer le dépôt ; laser à 10 Hz pendant le temps désiré. Enfin la dernière étape concerne, le refroidissement statique : Isoler complètement l'enceinte de son système de pompage. La pression de O₂ est maintenue à 2.2×10^{-2} mbar.

- Laisser refroidir le substrat jusqu'à température ambiante. L'alimentation de la lampe est diminuée de 5 V toutes les 10 minutes.

Refaire le vide dans l'enceinte, puis ressortir le porte substrat par le sas. Une fois le substrat à température ambiante, le pompage de l'enceinte est remis en route puis l'échantillon ressorti.

Productions scientifiques

1. Propriétés optiques du dioxyde de Vanadium.

Benchaib, A., Mdaa, A., Zorkani, I., & Jorio, A. (2015). Optical properties of the Vanadium dioxide. Journal of advances in physics, 8(2), 2148-2155.

2. Propriétés optiques du dioxyde de Vanadium massif.

Benchaib, A., Mdaa, A., Zorkani, I., & Jorio, A. (2015). Optical properties of the massive Vanadium dioxide. Journal of advances in physics, 8(3), 2222-2230.

3. Propriétés optiques d'une couche mince du dioxyde de Vanadium à l'état métal.

Benchaib, A., Mdaa, A., Zorkani, I., & Jorio, A. (2015). Optical properties of a thin layer of the Vanadium dioxide at the metal state. Journal of advances in physics, 9(1), 2303-2310.

4. Influence d'un champ magnétique sur le seuil d'absorption de VO₂.

Benchaib, A., zouini, M., Mdaa, A., Zorkani, I., & Jorio, A. (2016). The magnetic field Influence on the absorption threshold of VO₂. Journal of advances in physics, 11(5), 3322-3332.

5. Étude de l'absorbance d'une couche mince du dioxyde de vanadium

Benchaib A, Zouini M, Zorkani I, Mdaa A, Jorio A. Study of the absorptance of a thin layer of the vanadium dioxide. Indian Journal of Science and Technology. 2016 Dec; 9(48):1-9.

6. Second Moroccan Days on Nanoscience & Nanotechnology, MDNN2, 16-17 juin 2011, FST-FSDM, Fès Morocco.

Thématique : « Propriétés optiques du dioxyde de vanadium et ses applications » Benchaib, A., Zorkani, I., Mdaa, A.,

7. Les XIIème journées Maghrébines des sciences des matériaux, JMSM 2015 Fès, 19-21 Novembre 2015.

Thématique : « Propriétés optiques du dioxyde de vanadium » Benchaib, A., Zorkani, I., Mdaa, A.,

Résumé (Abstract)

Le travail présenté dans ce mémoire concerne les contributions à l'étude théorique et simulation des propriétés optiques du dioxyde de vanadium VO_2 . Ce matériaux subit une transition réversible semi-conducteur / métal à une température de transition $\theta_t = 68^\circ\text{C}$, ceci est accompagné par un changement énorme de ses propriétés optiques soit dans le massif ou couche mince. Pour l'état massif on a développé un calcul par méthode variationnelle pour obtenir l'énergie E d'un exciton $1S$, à partir duquel on a extrait l'expression de la constante diélectrique relative ϵ_r de ce matériau et par simulation Maple on a tiré les différentes constantes optiques de VO_2 . L'application d'un champ magnétique \vec{B} sur le dioxyde de vanadium massif a abouti à l'élargissement du gap de ce matériau, ce qui permet une expansion de sa bande spectrale dans l'infrarouge. Dans le cas d'une couche mince de VO_2 dans l'état semi-conducteur, on a utilisé le modèle de Lorentz à sept oscillateurs pour la simulation des constantes optiques comme l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, la réflectivité, la transmittivité et le coefficient d'absorption. Quand la température devient supérieure strictement à 68°C , la même couche mince se comporte comme un métal, ses constantes optiques ont été simulées en utilisant le modèle de Drude. Par comparaison de l'évolution de ces constantes optiques en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ du photon incident, on a pu déduire des informations importantes sur la réponse de ce matériau dans l'infrarouge, le spectre visible et l'ultraviolet, ce qui qualifie le VO_2 de matériau intelligent. Il peut être utilisé dans diverses applications technologiques comme les vitres intelligentes, les détecteurs infrarouge ou ultraviolet, la photovoltaïque, ...

Mots clés

Dioxyde de vanadium, transition réversible, température de transition, semi-conducteur, métal, couche mince, massif, indice de réfraction, coefficient d'extinction, réflectivité, transmittivité, coefficient d'absorption, exciton, infrarouge, visible, ultraviolet, modèle de Drude, modèle de Lorentz, méthode variationnelle, élargissement du gap, champ magnétique.

Abstract

The work presented in this memory is concerned with the contributions to the theoretical study and the simulation of the optical properties of the VO_2 dioxide vanadium. This material undergoes a reversible transition of semiconductor/metal with a transition's temperature $\theta_t = 68^\circ\text{C}$; this is accompanied by an enormous change of its optical properties whether in the massive or the thin layer. For the massive state, we have developed a calculation by a variational method to obtain the energy E of an exciton $1S$, from which we have extracted the expression of the relative permittivity ϵ_r of this material, and by Maple simulation we have obtained the various optical constants of VO_2 . The application of a magnetic field \vec{B} on the massive vanadium dioxide has led to the widening of the gap of this material, which allows an expansion of its spectral band in the infra-red. In the case of a thin layer of VO_2 in the semiconductor state, we have used the Lorentz's model of seven oscillators for the simulation of constant optics like the index of refraction, the coefficient of extinction, the reflectivity, the transmittivity and the coefficient of absorption. When the temperature strictly becomes higher than 68°C , the same thin layer behaves like a metal; its constant optics have been simulated using the Drude's model. By comparison of the evolution of this constant optics, according to the energy $\hbar\omega$ of the incidental photon, we can deduce some important information about the response of this material in the infra-red, the visible spectrum and the ultra-violet; the fact which qualifies the intelligent material VO_2 . It can be used in various technological applications like the intelligent panes, the infra-red or ultra-violet detectors, the photovoltaic...

Key words

Vanadium dioxide, reversible transition, temperature of transition, semiconductor, metal, thin layer, massive, index of refraction, coefficient of extinction, reflectivity, transmittivity, coefficient's absorption, exciton, infra-red, visible, ultraviolet, Drude's model, Lorentz's model, variational method, widening of the gap, magnetic field.