

Chapitre 2. Concepts.

Il y a cinq concepts qui aident à comprendre les propriétés fonctionnelles des matériaux :

- La symétrie cristalline
- Les bandes électroniques
- Les bandes vibrationnelles
- La densité d'états
- Les états délocalisés et excitations collectives

Dans ce chapitre, nous donnons une explication générale de ces concepts qui pourront être appliqués à plusieurs types de matériaux et propriétés fonctionnelles.

4.1 Symétrie cristalline

La grande majorité de matériaux que nous allons étudier ont une forme cristalline. Le lien entre les propriétés macroscopiques mesurables et la symétrie d'un cristal est établie à partir du principe de von Neumann :

Toute propriété physique macroscopique d'un matériau doit avoir au moins la symétrie de sa structure cristalline.

4.2 Niveaux et bandes électroniques

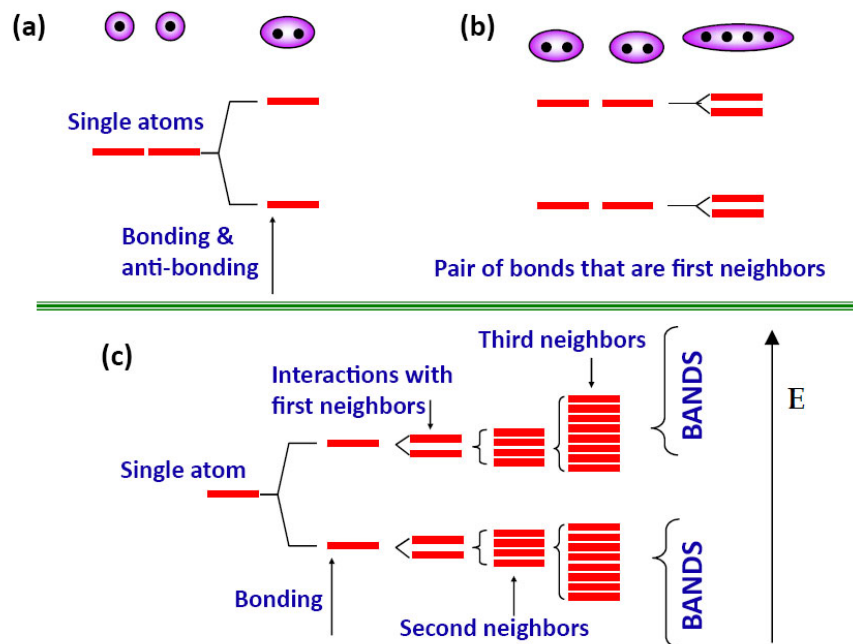


Figure 1. Diagramme schématique de la formation des bandes électroniques à partir de la condensation de plusieurs atomes dans un solide.

Dans un solide, les atomes sont très proches les uns des autres avec une distance interatomique qui est du même ordre de grandeur que leur taille. Ceci implique que leurs orbitales se superposent et interagissent les unes avec les autres.

Pour mieux comprendre ce concept on peut commencer par l'exemple des niveaux électroniques dans les molécules (par exemple la molécule d'hydrogène). Cet exemple est illustré dans la figure 1. Lorsque deux atomes forment une liaison, les niveaux électroniques des électrons de valence forment deux niveaux nouveaux (un à une énergie supérieure et l'autre à un niveau inférieur, respectivement orbitaux 'antiliant' et 'liant'). Lorsque les molécules n'interagissent pas avec d'autres molécules, les orbitaux ne se modifient pas. Dans les cas où les orbitaux interagissent avec ceux d'une autre molécule (quand les molécules s'approchent assez), le processus se répète et des niveaux se séparent à des énergies différentes. Le nombre de niveaux électroniques reste le même (4 dans les cas de l'interaction entre deux bi-molécules) mais tous les niveaux ont des énergies différentes.

On peut maintenant faire le même raisonnement pour un solide (Fig. 1c). Comme les atomes sont assez proches, les niveaux électroniques interagissent. À chaque interaction avec un atome voisin une séparation des niveaux a lieu. Si l'on considère alors toutes les interactions des atomes voisins dans le solide, le nombre de niveaux séparés est tellement grand que la différence en énergie devient tellement petite qu'il est difficile de la mesurer/distinguer. Les niveaux atomiques discrets deviennent une multitude de niveaux, très proches les uns des autres. Ces différents niveaux définissent ce qu'on appelle des bandes électroniques, qui nous donnent des bornes pour la valeur des niveaux électroniques qui existent dans le solide.

Dans un solide à structure périodique, la fonction d'onde des électrons prend la forme :

$$\psi(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) \underbrace{\exp(i\vec{k}\vec{r})}_{\text{onde plane}}$$

où u_k a la périodicité du réseau.

Cette affirmation est connue comme le théorème de Bloch.

4.3 Bandes vibrationnelles

Les états électroniques des atomes ou molécules qui forment un solide peuvent interagir fortement avec les modes vibrationnels qui existent dans un solide. Ces modes vibrationnels qui existent dans le solide se propagent comme des ondes. Ils peuvent aussi être décrits comme des particules (appelées phonons) qui se propagent dans le solide interagissant avec l'un l'autre et avec des facteurs externes, comme par exemple des photons.

Ces modes vibrationnels ont une énergie qui dépend du vecteur de propagation. Cela fait que l'énergie est déterminée ou restreinte dans une certaine bande.

Il est important de noter que l'origine de la formation des bandes vibrationnelles est différente de celle de la formation des bandes électroniques. Les bandes vibrationnelles viennent du couplage mécanique entre les atomes alors que les bandes électroniques proviennent du partage des électrons dû à la formation des liaisons chimiques. La distance entre bandes électroniques est de l'ordre des eV, tandis que celle entre bandes vibrationnelles est de l'ordre des meV.

4.4 Densité d'états

Le concept de densité d'états est très lié à la formation de bandes dans les solides. Dans des molécules isolées nous trouvons des niveaux discrets. Dans un solide, ces niveaux forment des bandes où il y a un continuum d'états possibles. Ce continuum d'états fait apparaître des bandes d'absorption et émission et non des pics uniques.

La densité d'états $g(E)$ correspond au nombre d'états trouvés dans une gamme d'énergies données. Elle est définie de la façon suivante :

$$N = g(E) dE$$

Avec N le nombre d'états dans la gamme E et $E+dE$

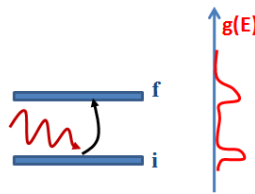


Figure 2. Schéma de deux états électroniques et la densité d'états qui leur correspond.

4.5 États délocalisés et excitations collectives

Grâce au fait que les atomes dans un solide sont très proches les uns des autres et aussi grâce à leur nature ondulatoire, les électrons peuvent s'étendre/étaler sur plusieurs atomes. Comme on l'a vu au début du chapitre, le principe de von Neuman dit que les fonctions d'onde ont la symétrie transrionnelle du solide.

Les électrons délocalisés 'bougent', ils se propagent dans le solide grâce à la formation des bandes électroniques. Ils peuvent interagir les uns avec les autres d'une façon qui n'est pas possible avec les atomes. C'est cette délocalisation qui permet l'existence d'oscillations collectives dans la totalité du cristal plutôt que dans chaque atome.

Un exemple est celui des plasmons générés par l'excitation qui permettent l'oscillation collective des électrons libres dans un métal (ceux qui permettent la conduction électrique).

4.6 Modèles microscopiques

Les modèles microscopiques nous aident à la compréhension des propriétés du matériau. Nous allons utiliser plusieurs modèles pour expliquer les différentes propriétés. Ils peuvent être classés en général comme :

- Classiques
- Semiclassiques
- 100% mécanique quantique

Dans le modèle classique, nous traitons les matériaux et la lumière selon la physique classique. C'est-à-dire que la lumière est traitée comme une onde électromagnétique. Nous allons voir le modèle du

dipôle oscillateur. Ce modèle sera le point de départ pour comprendre les propriétés optiques d'un matériau et, en particulier, les principaux effets dus aux électrons et vibrations atomiques.

Dans le modèle semiclassique, nous utilisons la mécanique quantique pour décrire les atomes. C'est-à-dire que le solide est caractérisé par les fonctions d'onde. Cependant la lumière est décrite de façon classique.

Dans le modèle 100% quantique, la lumière est traitée comme un flux de photons et le solide est caractérisé de manière quantique aussi. Ce genre de modèle est nécessaire dans le domaine de l'optique quantique et sert à expliquer des processus comme la génération de 2 photons à partir d'1. Nous n'allons pas utiliser ce type de modèle.

4.7 Permittivité diélectrique

La permittivité diélectrique est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu à un champ électrique. Dans le domaine des propriétés optiques elle décrit la réponse du milieu au champ électrique lié à la radiation électromagnétique. Le concept est néanmoins bien plus large, car on l'applique à d'autres types de champs électriques aussi.

Lorsqu'un champ électrique E est appliqué sur un matériau, celui-ci essaie de suivre en se polarisant¹. Le champ d'induction électrique D représente la façon dont le champ électrique influe sur l'organisation des charges électriques dans le matériau. La notation de D vient du déplacement et réorientation des dipôles électriques dans le matériau. La relation avec le champ électrique est:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$$

Où ε est la permittivité ou fonction diélectrique. Pour faciliter la comparaison entre matériaux, on décrit la permittivité par rapport à celle du vide :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$$

Où ε_0 est la permittivité du vide et ε_r la permittivité relative. La permittivité d'un matériau est liée à la façon dont il répond au champ électrique et donc à la facilité de ses constituants (molécules, atomes) de se polariser électriquement. Il s'agit d'une grandeur tensorielle et complexe qui montre comment le matériau peut absorber ou émettre le champ électromagnétique.

La densité de polarisation dans le matériau est proportionnelle au champ électrique appliqué :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}$$

Où χ est la susceptibilité.

Le déplacement électrique D vaut :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}$$

La permittivité est donc une grandeur qui permet d'illustrer la réponse d'un matériau à un champ

¹ séparation de charges positives et négatives en formant un dipôle électrique

électrique et aussi à la radiation électromagnétique.

La réponse d'un matériau à des champs électriques externes dépend de la fréquence de l'onde électrique. Nous avons d'une part la diminution de la vitesse de propagation (index de réfraction > 1) et la perte d'intensité. La perte d'intensité du faisceau lumineux est due à des phénomènes d'absorption dans le matériau. Nous aurons donc que l'amplitude d'oscillation diminue. Si E est le champ électrique de l'onde électromagnétique :

$$E(t) = E_0 \exp(-i\omega t)$$

La diminution s'écrit de la forme :

$$E(t) = E_0 \exp(-\alpha z) \exp(-i\omega t)$$

Comme nous le verrons plus tard, ceci est équivalent à considérer la permittivité comme grandeur complexe :

$$\check{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$$

ϵ' est la partie réelle de la permittivité

ϵ'' est la partie imaginaire de la permittivité, liée à la dissipation (ou perte) d'énergie dans le matériau.