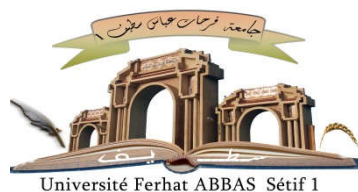


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSE

Présentée au Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Science de la matière

Filière: Physique

Option: Physique du solide

Par

HOUCHER Abdelhakim

THÈME

Etude des propriétés structurales et magnéto-optiques des films ultraminces déposés par épitaxie pseudomorphique

Devant le jury :

BOUHEMADOU Abdelmadjid	Prof	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
BOUKELKOUL Mebarek	MCA	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
BAADJI Nadjib	Prof	Université M'sila	Examineur
BOUSSANDAL Abdelmadjid	MCA	Université de M'sila	Examineur

2020-2021

Remerciements

Au terme de ce travail, il m'est très agréable de rendre hommage à tous ceux qui m'ont aidé, soutenu et supporté.

*Qu'il me soit permis tout d'abord, d'adresser mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur **Abdelmadjid BOUHEMADOU** pour avoir accepté de présider ce jury et avoir consacré son précieux temps à la valorisation de ce travail.*

*Je ne saurais jamais comment exprimer mon profond respect et toute ma gratitude envers Monsieur le **Dr. Mebarek BOUKELKOUL** (Université Ferhat Abbas, Sétif), qui ma fait l'honneur d'avoir veillé et dirigé ce travail. Ses conseils pertinents m'ont permis de mener à terme ce travail.*

*Je remercie très sincèrement **Nadjib BAADJI** et **Abdelmadjid BOUSSANDAL** pour avoir accepté d'être membres de jury de cette thèse. Je leur suis très reconnaissant pour le temps et l'énergie consacrés à l'évaluation de ce travail.*

*Enfin, je témoigne ma profonde reconnaissance envers **Professeur Mohamed Fahim HAROUN** et **M^{lle} Soumia BENCHIKH** pour leur aide.*

Sommaire

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Généralité sur les métaux de transition

I-1. Introduction	3
--------------------------------	----------

I-2. Les métaux de transition.....	3
---	----------

I-3. Structure électronique.....	4
---	----------

I-3.a. Première ligne (3d).....	5
---------------------------------	---

I-3.b. Deuxième ligne (4d).....	6
---------------------------------	---

I-3.c. Troisième ligne (5d).....	7
----------------------------------	---

I-4. Propriétés structurales	9
---	----------

I-5. Propriétés physiques	9
--	----------

I-6. Rayon atomique et ionique	10
---	-----------

I-7. Énergie de première ionisation.....	11
---	-----------

I-8. Température de fusion	12
---	-----------

I-9. Degré d'oxydation	13
-------------------------------------	-----------

I-9. a. Particularités	14
------------------------------	----

I-10. Liaison métallique	14
---------------------------------------	-----------

I- 11. Structure des complexes de métaux de transition	15
---	-----------

I- 11.a. Ligands de type X.....	16
---------------------------------	----

I- 11.b. Ligands de type L	17
----------------------------------	----

I- 11.c. Ligands de type Z	17
----------------------------------	----

Références	18
-------------------------	-----------

Chapitre II : Les Propriétés magnétiques des surfaces

II-1. Introduction	19
---------------------------------	-----------

II-2. Origine du magnétisme dans les matériaux.....	20
--	-----------

II-2.1. Atome mono-électronique isolé.....	20
--	----

II-2.2 . Moment magnétique total d'un atome poly-électronique	21
II-3. Magnétisme dans la matière	22
II-4. Classification des matériaux d'un point de vue magnétique	23
II-4.1. Diamagnétisme	25
II-4.2. Paramagnétisme	26
II-4.3. Ferromagnétisme	27
II-4.4. Ferrimagnétisme	28
II-4.5. Antiferromagnétisme.....	29
II-5.Cycle d'hystérésis.....	32
II-6. Classification des matériaux ferromagnétiques	34
II-7. La différence entre un matériau magnétique doux et dur	34
II-7.1. Matériau magnétique doux.....	34
II-7.2. Matériau magnétique dur.....	35
II-8. Domaines de Weiss et parois de Bloch	36
II-9. Surface et interface	37
II-9.1. Définition.....	37
II-9.2. Anisotropie de surface	37
II-9.3. Effets de surface.....	38
II-9.4. Effets d'interface	39
II-9.4. a. Modification du paramètre de maille.....	39
II-9.4. b.Stabilisation de phases cristallographiques exotiques.....	39
II-9.4. c. Hybridation à l'interface	39
Références	40

Chapitre III : les propriétés magnéto-optiques

III-1. Introduction	41
III-2. Définition	41
III-3. La polarisation de la lumière	42
III-3.a. Polarisation elliptique	43

III-3. b. Polarisation circulaire	44
III-3. c. Polarisation linéaire.....	45
III-4. Introduction théorique et principe de MOKE	45
III-4.1. Définition	45
III-4.2. Les géométries de l'effet Kerr	47
III-4.2. a. Configuration polaire	48
III-4-2-b. Configuration longitudinale	49
III-4.2.c. Configuration transverse.....	50
III-4.3. Effet faraday.....	51
Références	53

Chapitre IV : Cadre théorique des calculs ab-initio

IV-1. Introduction	54
IV-2. Approximations Fondamentales	54
VI-3. Approximation de Born Oppenheimer.....	56
IV-4. Approximation de Hartree	57
IV-5. Approximation de Hartree-Fock.....	59
IV-6. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	60
VI-6.1. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	61
VI-6.1.1. Le premier théorème	61
IV-6.1.2. Le deuxième théorème.....	62
IV-6. 2. Les équations de Kohn-Sham.....	62
IV-6.3. Approximation de la densité locale	64
IV-6.4. Approximation de la densité locale des spins (LSDA).....	65
IV.6.5. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	66
IV-7. Méthodes de calculs	66
IV-7.1. La méthode KKR-CPA	68
IV-7.2. Méthode SPR-LMTO- ASA.....	68
Références	70

Chapitre V : Résultats et discussion

V-1. Introduction	72
V-2. Relaxation des surfaces	72
V-3. Description du système étudié	73
V-3.1. Elaboration du substrat de cuivre	75
V-3.2. Elaboration des systèmes Fen/Cu (001)	76
V-4. Détails de calcul	76
V-5. Résultats et discussion	77
V-5.1. Les propriétés structurales.....	77
V-5. 2. Etude des propriétés magnétiques.....	80
V-5. 3. Les propriétés magnéto optiques.....	82
Conclusion	88
Références	89
Annexe	91
A-1. Définitions	91
A-1-1. Polarisation	91
B- Effet faraday	96

Introduction générale

Introduction générale :

L'élaboration des matériaux composites sous la forme de couches minces à base de fer présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications. Leurs propriétés particulières leur confèrent ainsi une utilisation comme composants optiques, amplificateurs optiques intégrés, matériaux de stockage d'information etc. Les besoins croissants de stockage de l'information et la nécessité d'un accès rapide aux données sont à l'origine d'une course qui a stimulé la recherche de nouveaux dispositifs et composants ayant des propriétés magnétiques particulières pour la spintronique.

Dans la chimie théorique, des implémentations utilisant des outils et méthodes informatiques, font que la modélisation des composés réels (à structures éventuellement complexes) devient parfaitement envisageable avec des moyens et dans des délais qui restent « raisonnables » et plus précis, permettant d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux solides. Ceci a permis de mieux comprendre l'organisation de la matière à l'échelle atomique, mais aussi la création d'un grand nombre de matériaux utilisés actuellement dans l'industrie et les nouvelles technologies.

Les méthodes de simulation ont joué un rôle très important pour la détermination des différentes propriétés ; elles ont, en effet, donné une nouvelle dimension à l'investigation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Parmi ces méthodes la méthode Hartree-Fock (HF) et la méthode de fonctionnelle de densité (DFT) qui sont dites ab-initio car elles ne nécessitent aucun ajustement de paramètres. Ces méthodes sont appliquées à température nulle et à pression fixée. Les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes, parfois elles ont pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire ou très dangereuses. Elles ont connu de nombreuses réussites dans le domaine de la prédiction des propriétés des matériaux tel que les propriétés structurales, magnétiques, électroniques, élastiques, thermodynamiques et optiques.

Dans ce présent travail, nous avons déposé un film ultramince ferromagnétique de fer sur un substrat de cuivre suivant la direction cristallographique (001) défini par la formule $Fe_n/Cu(001)$. Le calcul du spectre de l'effet Kerr dans ces trois géométries distinctes (polaire, longitudinale et transversale) nous apporte l'information sur les propriétés magnéto-optiques de notre système, Le choix de notre système consiste à trouver des propriétés physiques (structurales, magnétiques et magnéto-optiques) qui pourrait faire l'objet éventuel applications

Introduction générale

technologiques notamment dans le domaine de stockage magnétique des données. Pour ce faire, nous avons fait appel à la méthode SPR-LMTO-ASA (Spin Polarized Relativistic Linear Muffin-Tin Orbitals Atomic Sphere Approximation)) implémentés dans le code de calcul Imto 5.0.0.2. avec les corrections combinées et la paramétrisation de potentiel d'échange et de corrélation de U.Von. Barth-Hedin [1], où les effets relativistes sont pris en compte dans le cadre de l'approximation de la densité locale des spins (LSDA) qui nous permet le calcul des rotations Kerr. Elle est numériquement moins lourde que les autres méthodes ab-initio bien connues. Elle est aussi suffisamment précise dans le calcul des propriétés physiques étudiées dans ce travail.

Ce mémoire aura pour objectif principal d'étudier et de familiariser avec l'outil théorique et informatique les propriétés structurales et magnéto optiques du système cité ci-dessus.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres constructifs. Le premier chapitre est consacré à un rappel sur les métaux de transitions. Dans le deuxième, les propriétés magnétiques des surfaces, le troisième chapitre est réservé à l'étude théorique de comportement de l'effet Kerr. Le quatrième chapitre englobe l'étude de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), où nous allons illustrer les méthodes principales dont on aura besoin dans la pour suite de notre travail. Dans le dernier chapitre, nous développons la description du système étudié, le formalisme théorique et relativiste de la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées, cette méthode nous permet de calculer la structure de bande de système $\text{Fe}_n/\text{Cu}(001)$ et elle est adoptée dans le but de l'étude du spectre de l'effet Kerr dans sa géométrie polaire ainsi que la discussion des résultats de nos calculs.

Nous terminons par une conclusion générale qui résume l'essentiel des points abordés et les résultats les plus intéressants, et quelques perspectives.

[1] U. Von Barth and L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972).

Chapitre I : Généralité sur les métaux de transition

I-1. Introduction

Les métaux de transition occupent actuellement une place importante dans le domaine technologique. En effet, ils sont largement utilisés dans la fabrication des supraconducteurs, la constitution des alliages, etc. La haute conductivité de ces matériaux, permet de la destiner à des applications électrochimiques telles que la fabrication des piles à combustibles, ainsi des détecteurs.

Un métal de transition, ou élément de transition, est, selon la définition de l'IUPAC, « un élément chimique dont les atomes ont une sous-couche électronique d incomplète, ou qui peuvent former des cations dont la sous-couche électronique d est incomplète [1] ». Cette définition correspond à des éléments partageant un ensemble de propriétés communes. Comme tous les métaux, ce sont de bons conducteurs de l'électricité. Ils sont solides dans les conditions normales de température et de pression, avec une masse volumique et une température de fusion élevées. Ils ont le plus souvent des propriétés catalytiques remarquables, aussi bien sous leur forme atomique que sous leur forme ionique. Ils peuvent former une grande variété d'espèces ioniques dans une gamme d'états d'oxydation étendue, grâce à la faible différence d'énergie entre ces différents états d'oxydation, ce qui donne lieu à des complexes diversement colorés en raison des différentes transitions électroniques au sein de la sous-couche d incomplète. Ils sont également susceptibles de former de nombreux composés paramagnétiques sous l'effet d'électrons non appariés dans la sous-couche d.

I-2. Les métaux de transition

Les métaux de transition sont des éléments du bloc d qui remplissent progressivement une sous-couche électronique d à la suite d'une sous-couche s saturée, conformément à la règle de Klechkowski. Cette règle permet d'expliquer la configuration électronique d'un peu plus de 80 % des éléments chimiques ; les quelques 20 % restants se trouvent précisément parmi les métaux de transition.

Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn	Z = 21 à 30
Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd	Z = 39 à 48
La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg	Z = 57, 72 à 80

Chapitre I : Généralité sur les métaux de transition

Les éléments de transition représentent une large fraction de la classification périodique. Ils constituent essentiellement le bloc d. Leurs métaux et alliages possèdent des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques remarquables utilisés dans la vie de tous les jours (fer, cuivre, zinc ...). Ils ont une chimie extrêmement riche, de multiples degrés d'oxydation, de nombreux types de liaisons, des complexes moléculaires de structures très variables. Ils sont très utilisés pour leur réactivité en catalyse et comme centres actifs en chimie biologique (métalloprotéines). Le fer est, parmi eux, le plus abondant et le plus utilisé.

La plupart des blocs *d* sont considérés comme des métaux de transition. Les éléments de bloc *f* sont considérés comme des métaux de transition internes.

Les métaux de transition sont tous des métaux qui conduisent l'électricité. Ils ont en général une densité ainsi qu'une température de fusion et de vaporisations élevées, sauf ceux du groupe 12, qui ont au contraire un point de fusion assez bas, le mercure est ainsi liquide au-dessus de $-38,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ et le copernicium₁₁₂Cn serait peut-être même gazeux à la température ambiante [2].

On distingue deux familles parmi les métaux de transition :

- **Les métaux nobles**, dont l'énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène. Cela signifie qu'ils s'oxydent difficilement et se lient rarement à d'autres éléments. Ces éléments sont souvent rares, et donc chers (or, argent, platine ...).
- **Les métaux non-nobles**, leur énergie de première ionisation est supérieure à celle de l'hydrogène. Ils s'oxydent à l'air libre plus facilement que les métaux nobles.

I-3. Structure électronique

On peut définir les éléments de transition comme des éléments à couche d incomplète – dans l'un de leurs états d'oxydation. Il y a 5 orbitales d donc 10 éléments par ligne (3d, 4d, 5d). La configuration électronique de l'état fondamental est indiquée dans les trois tableaux ci-dessous pour chaque élément de transition. Les configurations électroniques sont le plus souvent $3d^n4s^2$, $4d^n5s^2$ et $5d^n6s^2$. Mais les configurations stabilisées par interaction d'échange (l'état fondamental est l'état de spin maximal) interviennent pour le chrome $3d^54s^1$, le cuivre $3d^{10}4s^1$, l'or $5d^{10}6s^1$. Ce que l'on traduit souvent par : un niveau d'énergie à moitié rempli ou totalement rempli a une très grande stabilité. Mais il existe des cas plus nombreux « d'exceptions » en $5s^1$ dans la deuxième ligne. D'une façon générale, les orbitales d sont

Chapitre I : Généralité sur les métaux de transition

accessibles et participent à l'établissement de « liaisons de coordination ». L'énergie du champ des ligands est extrêmement importante pour la réactivité et les propriétés des éléments de transition. Les bons nombres quantiques pour décrire l'état fondamental des éléments de transition sont L et S mais le couplage spin-orbite augmente avec Z [3].

I-3.a. Première ligne (3d)

Élément	Symbole/ Numéro atomique	Configuration électronique	Degrés d'oxydation Principaux	Abondance (croûte terrestre / ppm *)
Scandium	Sc 21	[Ar] 3d ¹ 4s ²	+3	25, 31 ^{ème}
Titane	Ti 22	[Ar] 3d ² 4s ²	+2 +3, +4	6320, 9 ^{ème}
Vanadium	V 23	[Ar] 3d ³ 4s ²	de +2 à +5	136, 19 ^{ème}
Chrome	Cr 24	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	de +2 à +6	122, 21 ^{ème}
Manganèse	Mn 25	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	de +2 à +7	900, 12 ^{ème}
Fer	Fe 26	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	de +2 à +6	50000, 4 ^{ème}
Cobalt	Co 27	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	de +2 à +5	29, 30 ^{ème}
Nickel	Ni 28	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	de +2 à +4	99, 22 ^{ème}
Cuivre	Cu 29	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	de +1 à +3	68, 25 ^{ème}
Zinc	Zn 30	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	+2	76, 24 ^{ème}

Chapitre I : Généralité sur les métaux de transition

I-3.b. Deuxième ligne (4d)

Élément	Symbole/ Numéro atomique	Configuration électronique	Degrés d'oxydation Principaux	Abondance (croûte terrestre / ppm *)
Yttrium	Y 39	[Kr] 4d ¹ 5s ²	+3	31, 29 ^{ème}
Zirconium	Zr 40	[Kr] 4d ² 5s ²	+2 +3, +4	162, 18 ^{ème}
Niobium	Nb 41	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹	de +2 à +5	20, 32 ^{ème}
Molybdène	Mo 42	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	de +2 à +6	1,2, 55 ^{ème}
Technecium	Tc 43	[Kr] 4d ⁵ 5s ²	de +2 à +7	-
Ruthénium	Ru 44	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹	de +2 à +8	10 ⁻⁴
Rhodium	Rh 45	[Kr] 4d ⁸ 5s ¹	de +2 à +6	10 ⁻⁴
Palladium	Pd 46	[Kr] 4d ¹⁰	0, +2, +4	1,5. 10 ⁻²
Argent	Ag 47	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	de +1 à +3	8. 10 ⁻²
Cadmium	Cd 48	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	+2	16. 10 ⁻²

Chapitre I : Généralité sur les métaux de transition

I-3.c. Troisième ligne (5d)

Élément	Symbole/ Numéro atomique	Configuration électronique	Degrés d'oxydation Principaux	Abondance (croûte terrestre / ppm *)
Lanthane	La 57	[Xe] 5d ¹ 6s ²	+3	35, 28 ^{ème}
Hafnium	Hf 72	[Xe] 5d ² 6s ²	+2 +3, +4	2,8, 44 ^{ème}
Tantale	Ta 73	[Xe] 5d ³ 6s ²	de +2 à +5	1,7, 52 ^{ème}
Tungstène	W 74	[Xe] 5d ⁴ 6s ²	de +2 à +6	1,2, 55 ^{ème}
Rhénium	Re 75	[Xe] 5d ⁵ 6s ²	de +2 à +7	10 ⁻³
Osmium	Os 76	[Xe] 5d ⁶ 6s ²	de +2 à +8	5. 10 ⁻³
Iridium	Ir 77	[Xe] 5d ⁷ 6s ²	de +2 à +6	10 ⁻³
Platine	Pt 78	[Xe] 5d ⁹ 6s ¹	0, +2, de +4 à +6	10 ⁻²
Or	Au 79	[Xe] 5d ¹⁰ 6s ¹	+1, +3, +5	4.10 ⁻³
Mercure	Hg 80	[Xe] 5d ¹⁰ 6s ²	+1, +2	8. 10 ⁻²

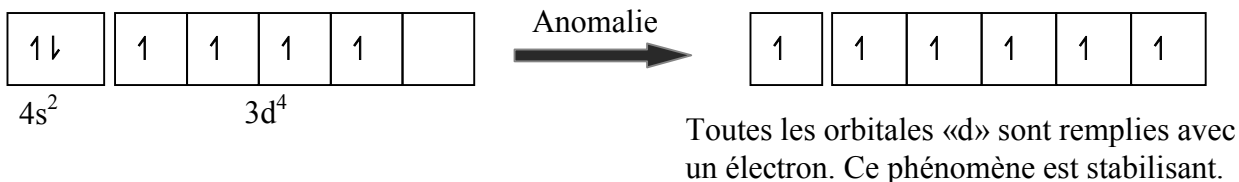
N.B Les chiffres – les estimations – varient d'une source à une autre. Ces données, en partie réactualisées proviennent de W.S. Fyfe, Geochemistry, Oxford University Press, 1974 [4].

Chapitre I : Généralité sur les métaux de transition

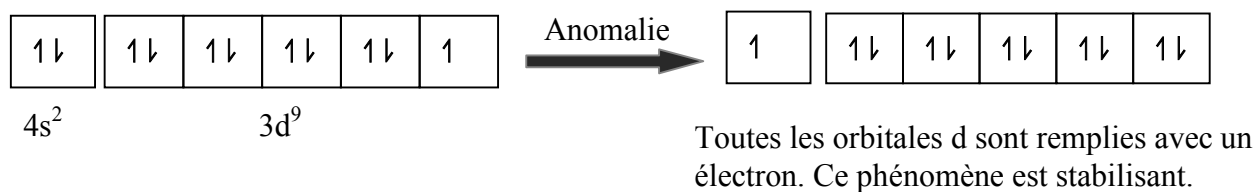
Les anomalies électroniques :

Les orbitales 3d et 4s (ou 4d et 5s) ont des énergies proches. On observe alors des anomalies dans l'ordre de remplissage. Des électrons de l'orbitales peuvent aller dans l'orbitale *d*, si cela est stabilisant. Les orbitales 3d agissent alors en quelque sorte comme des orbitales de cœur.

Cas du Chrome : Cr ($Z=24$) [Ar] $4s^1 3d^5$



Cas du Cuivre : Cu ($Z=29$) [Ar] $4s^1 3d^{10}$



I-4. Propriétés structurales:

La structure de tous les métaux de transition est la structure à coordinence élevée (hexagonal Compact (HC), cubique à faces centrées (CFC), cubique centre (CC)). Les atomes métalliques tendent à se comporter comme de minuscules billes qui s'empileraient de manière aussi dense que possible. Les C.F.C et H.C ont la compacité maximale de 74%, toutefois, dans certains cas, la liaison métallique présente une certaine directionnalité et des atomes s'empilent dans une structure plus ouverte : C.C avec une compacité de 68% [5].

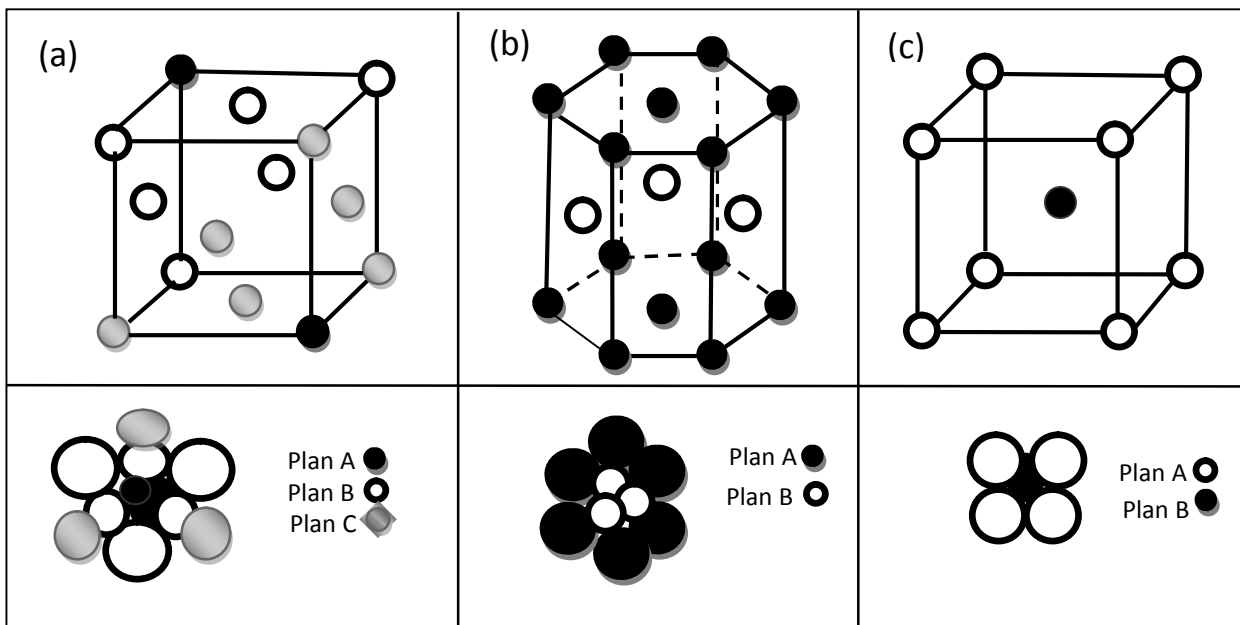


Figure I.1 : Structures:(a) cubique à faces centrées (CFC), (b) hexagonal compact (HC)
(c) cubique à Centré(CC).

I-5. Propriétés physiques:

Les éléments de transition et leurs composés présentent une température de fusion souvent très élevée ($T_F = 3\ 400\ ^\circ\text{C}$ pour W), propriété qui les fait utiliser comme résistors de fours électriques et comme réfractaires (aciers spéciaux en aéronautique, gaines de protection). Ce sont en outre des matériaux particulièrement denses ($d = 22,7$ pour Os). Ils ont une dureté considérable (+ 9 de l'échelle de Mohs pour le carbure de tungstène).

À l'état d'éléments simples, ils constituent de bons conducteurs électroniques dont quelques-uns sont ferromagnétiques (Fe, Co) et d'autres supraconducteurs (V, Nb) à très basse température (réalisation de hauts champs magnétiques).

Chapitre I : Généralité sur les métaux de transition

Si l'existence d'électrons f non appariés confère le plus souvent aux composés des lanthanides les propriétés des électrons localisés (paramagnétisme de Curie, isolant de bandes), la présence d'électrons d célibataires provoque chez les composés de transition des effets différents selon les cas : les électrons sont soit localisés, soit collectifs (paramagnétisme de Pauli, conduction métallique). Une transition isolant-métal peut même se produire lorsque la température élève ($T_i = 340$ K pour VO_2). Au sein d'une série isostructurale, tout déplacement vers la droite renforce le caractère localisé des électrons par suite de la contraction des orbitales d du cation.

La coexistence, dans divers sites cristallographiques d'une structure donnée, d'ions de transition de nature et (ou) de charges différentes provoque la création de couplages ferro et antiferromagnétiques entre les spins. Il en résulte parfois un moment non nul, ce qui offre un grand intérêt industriel (les ferrites servent de mémoires dans les ordinateurs). La conduction s'effectue souvent dans les oxydes par sauts d'électrons.

Dans leur degré d'oxydation maximal, les ions de transition favorisent la ferroélectricité douées d'une permittivité électrique élevée, de telles substances servent de base à l'industrie des condensateurs électriques et des céramiques.

I-6. Rayon atomique et ionique :

Généralement, dans une même période du tableau périodique, les rayons atomiques diminuent au fur et à mesure que le numéro atomique augmente. Cela s'explique par le fait que les orbitales sont de plus en plus remplies en électron, et donc plus proches du noyau. On observe aussi qu'en passant à la période suivante, les rayons atomiques sont plus importants. En effet, on passe aux orbitales d'énergie supérieure, subissant un écrantage plus important, donc plus éloignées du noyau.

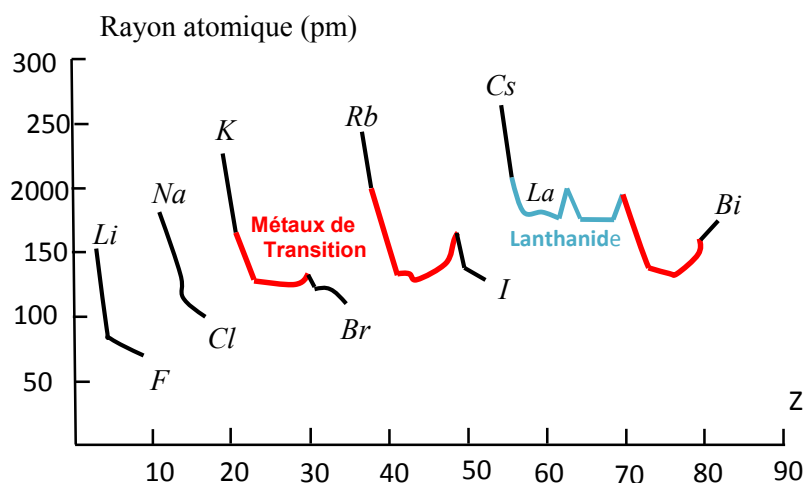


Figure I.2: Rayons atomiques

Chapitre I : Généralité sur les métaux de transition

Les métaux de transition ont la particularité de posséder des orbital « d » partiellement remplies. Les rayons ioniques varient beaucoup avec la coordination (plus courts quand le nombre de voisins diminue), le degré d'oxydation (plus courts quand le degré d'oxydation augmente), avec l'état de spin (plus longs dans les composés haut spin que dans les composés bas spin ; en effet pour une même configuration d^n .

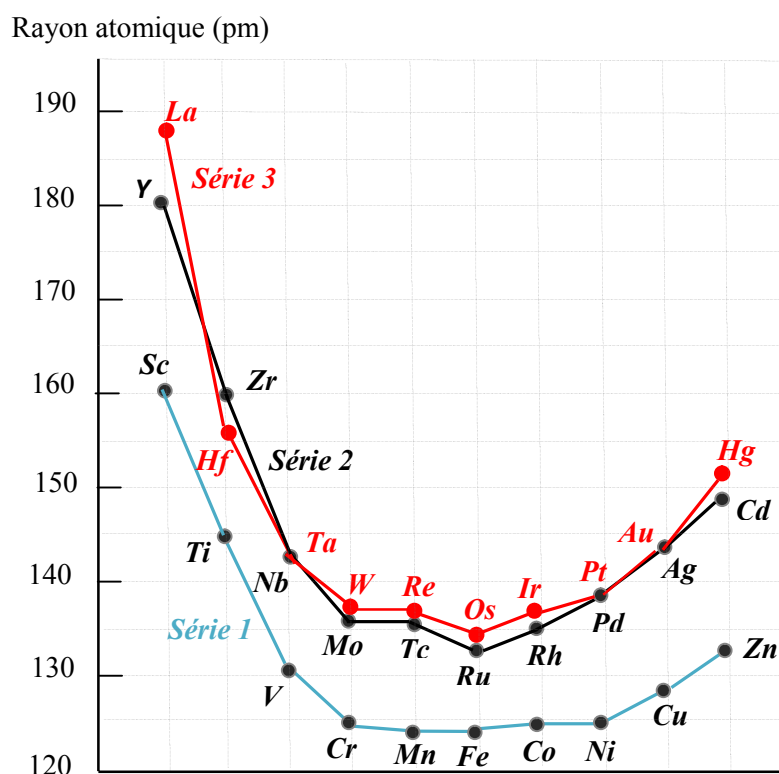


Figure I.3: Rayons atomiques de chaque série des métaux de transition

Remarque : Les lanthanides ont tous une taille voisine ; ils sont difficiles à séparer.

On observe aussi qu'un cation a un rayon atomique beaucoup plus faible que l'atome neutre. En effet le nombre d'électrons diminue, vidant les orbitales externes, tandis que la charge du noyau reste constante (Ti: 145 pm et Ti^{3+} : 81 pm).

I-7. Énergie de première ionisation :

Cette réaction est toujours endothermique. C'est l'énergie requise pour arracher un électron pour former un cation, à partir de la forme neutre. Dans une même période, l'énergie de première ionisation des atomes augmente au fur-et-à mesure que le numéro atomique augmente. En effet les orbitales sont de plus en plus remplies en électron, et donc plus liées au

Chapitre I : Généralité sur les métaux de transition

noyau. En passant à la période suivante, l'énergie d'ionisation tend à diminuer. Les atomes étant de plus en plus gros, l'écrantage est alors plus important, les électrons sont de moins en moins liés. Dans le cas des métaux de transition, on observe que l'énergie d'ionisation augmente effectivement avec le numéro atomique. Cependant en passant à la série suivante, l'énergie d'ionisation est supérieure, contrairement au reste de la classification.

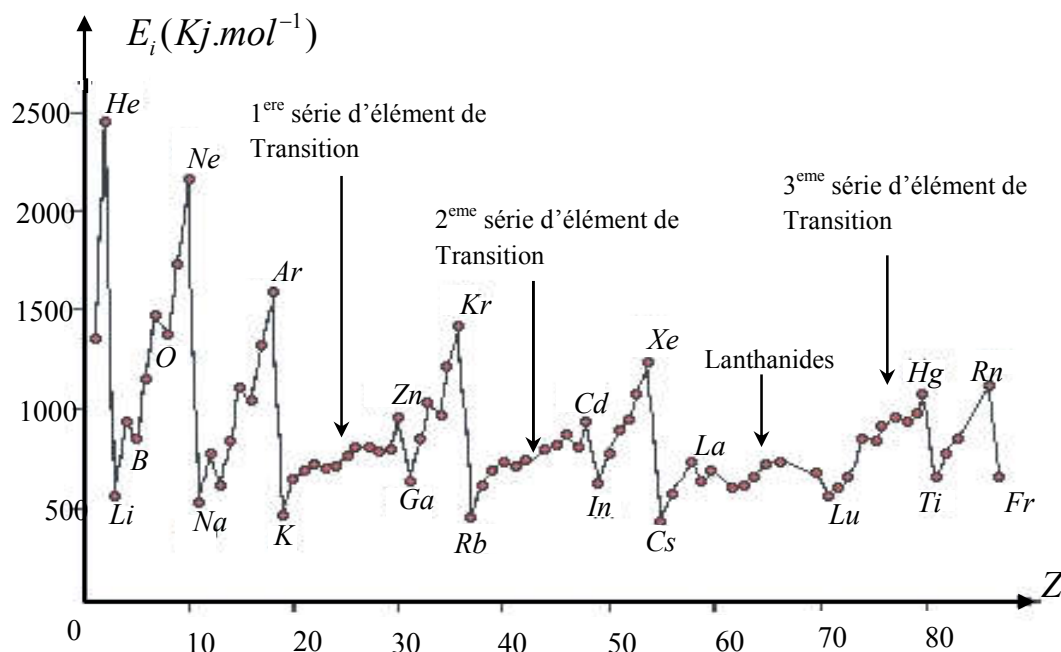


Figure I.4: Énergie de 1^{ère} ionisation des éléments en fonction du nombre atomique Z.

I-8. Température de fusion :

Les métaux de transition possèdent des températures de fusion très élevées par rapport aux autres éléments. Leur température de fusion est liée à la force de liaison entre les noyaux au sein du métal, plus ils sont liés, plus ils fondent difficilement. On observe au sein d'une même série que les températures de fusion évoluent "en cloche" et lorsque l'on passe à la série suivante, la température de fusion augmente.

On observe une irrégularité au niveau du Manganèse, qui possède un point de fusion plus faible car sa structure électronique étant plus stable (toutes ses orbitales de valence sont à moitié remplies), les noyaux se lient moins au sein du métal. Le Zinc, le Cadmium et le Mercure illustrent aussi ce phénomène, notamment le Mercure qui est liquide à température ambiante.

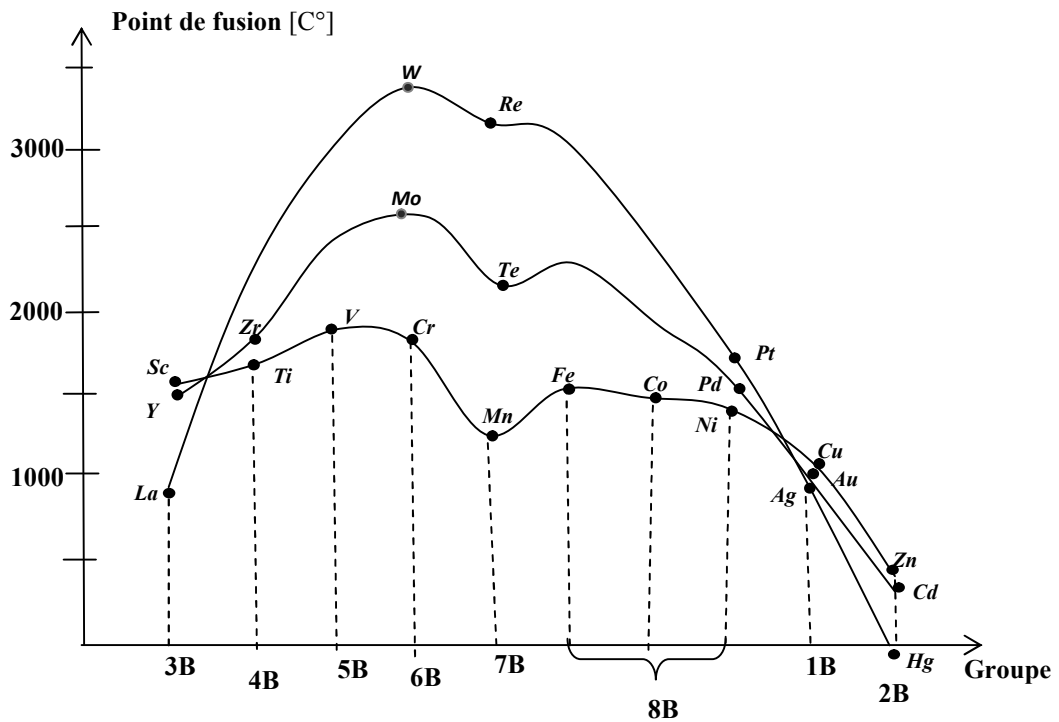


Figure I.5: Point de fusion des métaux de transition.

I-9. Degré d'oxydation

Dans les corps composés, les métaux de transition peuvent se trouver à des états d'oxydation divers (voir figure ci-dessous). Le nombre de degrés d'oxydation augmente avec le nombre d'électrons de valence. Lorsqu'ils commencent à former des doublets d'électrons, le nombre de degrés d'oxydation diminue. On observe que plus la série est élevée, plus le nombre de degrés d'oxydation et la valeur possible d'un degré d'oxydation sont élevés.

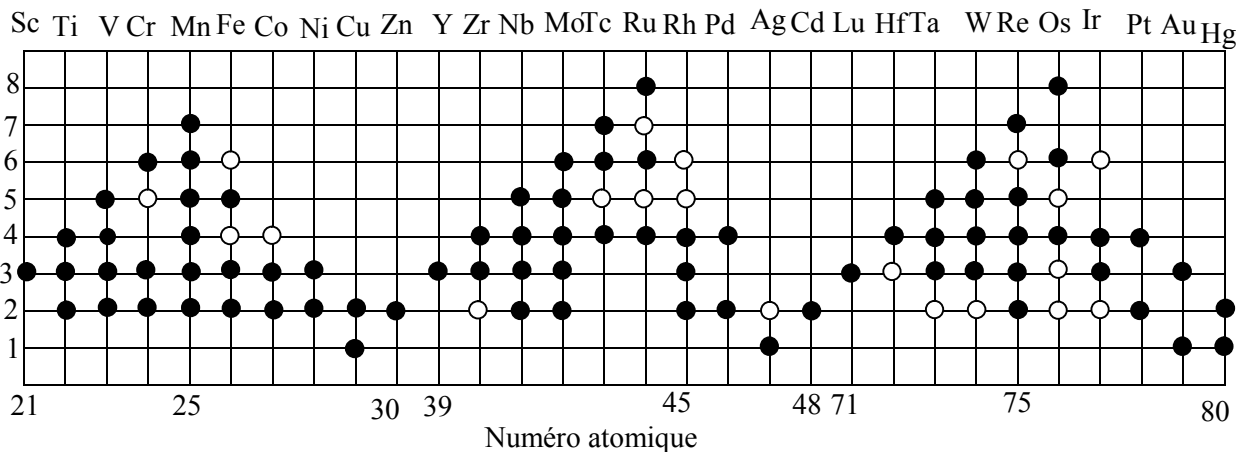


Figure I.6: Etats d'oxydation des métaux de transition : un disque plein représente un état d'oxydation courant, un cercle vide indique un état d'oxydation plus rare.

I-9. a. Particularités :

- Le nombre de degrés d'oxydation le plus fréquent est degrés +2, il correspond à la perte des 2 électrons 4s de la couche externe, pour tous les éléments de la première série sauf le Scandium (*Sc*). En passant du Scandium au manganèse (Mn) (1 série), Le nombre de degrés d'oxydation le plus élevé (3,4,5,6,7) correspond à la cession totale ou partielles des électrons s et d.
- L'Or (Au) Le nombre de degrés d'oxydation +3 est stable, tandis que le Cuivre (Cu) et le Palladium (Pd) Le nombre de degrés d'oxydation +3le sont peu.
- Le Ruthénium (Ru) et l'Osmium (Os) de degré d'oxydation +8 existent. Ce sont des Oxydants puissants.
- Les métaux nobles possèdent peu de degrés d'oxydation, ils sont difficiles à oxyder.

N.B : En solution, les ions complexes qui se forment sont très souvent colorés. La couleur d'un élément donné dépendant aussi de son état d'oxydation : ainsi le manganèse à l'état d'oxydation +7 est violet (permanganate de potassium) tandis que l'ion Mn^{2+} est rose pâle.

I-10. Liaison métallique :

La liaison métallique n'est pas localisée. En effet, les électrons de valence ne sont pas liés à des atomes particuliers, mais circulent plutôt autour des atomes ioniques, dans une "mer d'électrons". C'est le modèle de l'électron libre. Plusieurs théories permettent d'expliquer ce comportement des électrons. La plus importante est la théorie des bandes, car elle explique certains comportements au niveau de la conductivité des métaux.

On considère que les atomes forment des liaisons entre eux, créant ainsi des orbitales moléculaires. Ces liaisons sont toutes semblables, mais elles doivent quand même posséder une énergie différente de l'autre. On forme ainsi un nombre infini d'orbitales moléculaires d'énergie proche. Sur un diagramme d'énergie, on observe alors une succession de niveaux d'énergie très proches, sous forme de bande. On comprend alors que les électrons n'ont besoin que de très peu d'énergie pour passer d'une orbitale à une autre. Il est possible que deux bandes se recouvrent. Les niveaux d'énergie dans ces bandes ne sont pas séparés uniformément. Leur densité d'état, c'est-à-dire le nombre de niveaux d'énergie dans une région de la bande, est plus élevé au centre et décroît jusqu'aux extrémités de la bande et elle est nulle entre les bandes.

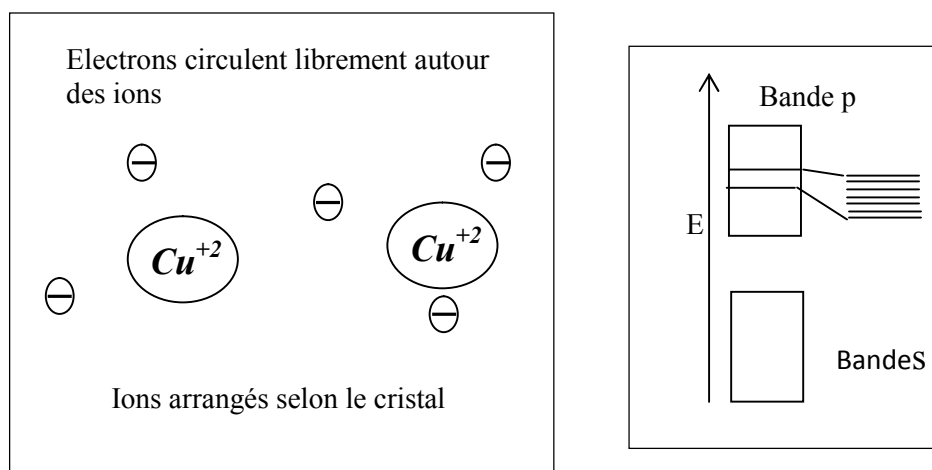


Figure I.7: Illustration de la liaison métallique

I- 11. Structure des complexes de métaux de transition:

Les complexes des métaux de transition sont des molécules constituées d'un ou plusieurs centre métallique (*Ti, Fe, Ni, etc.*) liés à un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés « ligands ».

Un ligand est un ion ou une molécule qui se lie à un atome de métal central pour former un complexe de coordination. La liaison entre le métal et le ligand implique généralement le don d'une ou plusieurs paires d'électrons du ligand. L'ion hexacyanoferrate (II) $[Fe(CN^-)_6]^{-4}$ est un exemple dans lequel le fer Fe^{+2} partage les paires d'électrons fournis par CN^- , appelés ligands. On dit que les ligands forment des liaisons de coordination avec le métal. Les ligands directement attachés à l'ion central constituent une sphère de coordination.

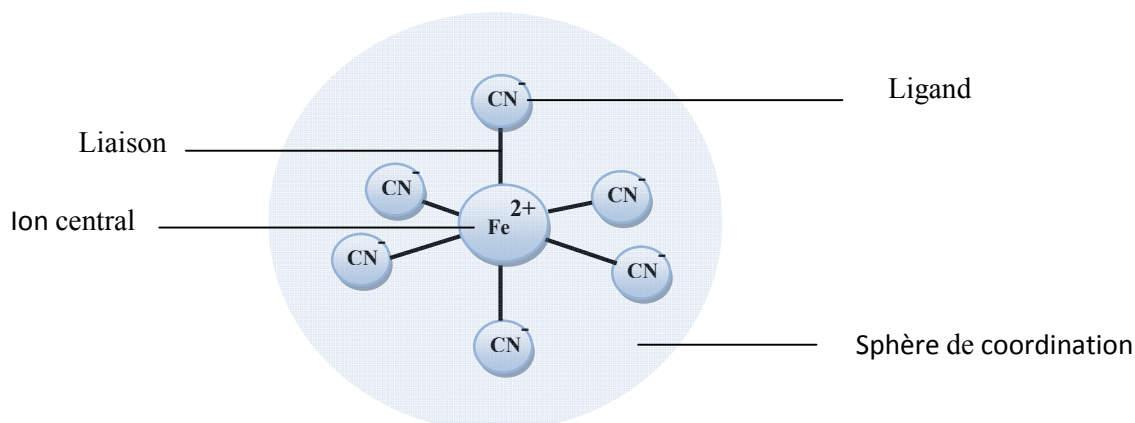


Figure I.8: Structure de l'hexacyanoferrate (II).

Chapitre I : Généralité sur les métaux de transition

Les ligands peuvent être:

- Des ions constitués d'un seul atome (comme les ions halogénures Cl^- , Br^- , I^-)
- Des molécules neutres (comme l'eau H_2O ou l'ammoniac NH_3).
- Des ions moléculaires (organique comme l'acétate CH_3COO^- ou minéraux comme l'ion phosphate PO_4^-).

Selon le caractère des liaisons formées entre les atomes donneurs des ligands et centre métallique, il est possible de classer les ligands en trois types [6].

I- 11.a. Ligands de type X :

Ils apportent un électron au métal et exigent un autre pour former une liaison covalente (figure I.9). C'est pour cela qu'ils modifient le nombre de valence du métal d'une unité. Ils existent des ligands X monofonctionnel tel que l'hydrogène et les halogènes.

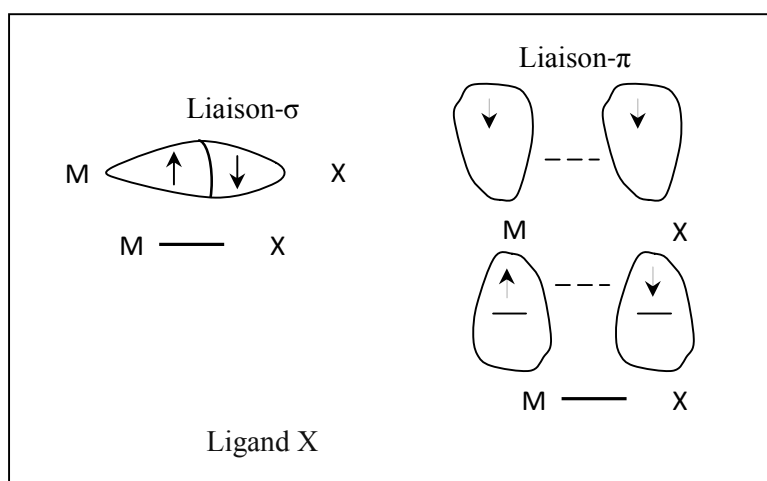


Figure.I.9. Relation entre le ligand X et le métal.

N.B : si les ligands établissent deux liaisons M-X, ils sont des ligands X_2 , exemple les Carbones (figure. I.10).

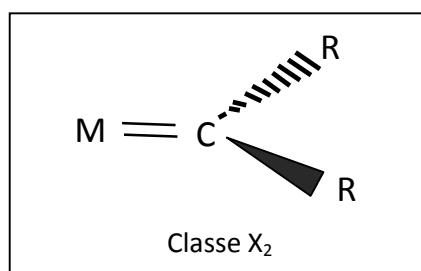


Figure. I.10. Ligand de type X

I- 11.b. Ligands de type L :

Ce sont des ligands à nombre pair d'électrons qui apportent deux électrons à la fois à l'orbital de métal (figure. I.11)

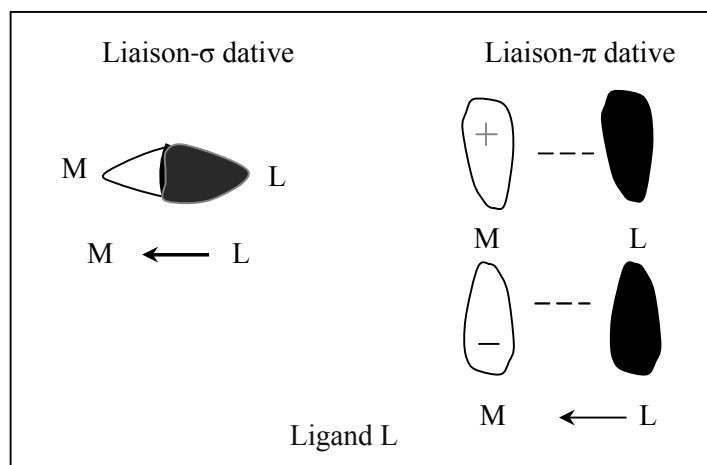


Figure. I.11. Relation entre le ligand L et le métal.

I- 11.c. Ligands de type Z :

Ce sont des acides qui acceptent la donation d'une paire d'électrons du métal (Figure. I.12). Ils modifient le nombre de valence de deux unités. Par exemples BH_3 , BF_3 , BCl_3 , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, SiF_4 .

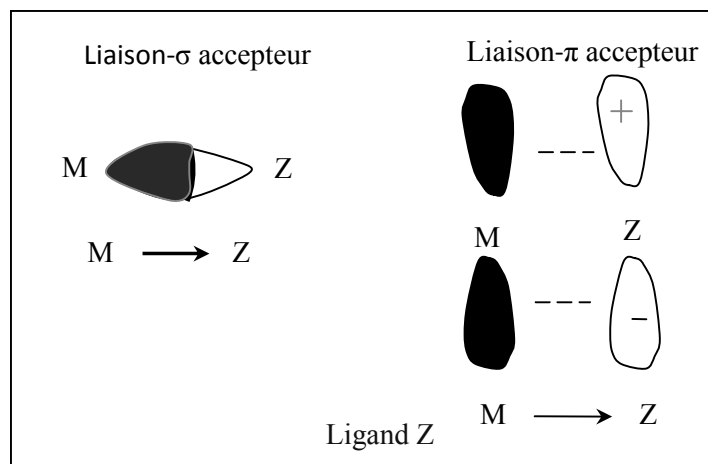


Figure. I.12. Relation entre le ligand Z et le métal.

Références

- [1] (en) « transition element [archive] », Compendium of Chemical Terminology [« Gold Book »], IUPAC, 1997, version corrigée en ligne : (2006-), 2e éd. : « Transition element: an element whose atom has an incomplete d sub-shell, or which can give rise to cations with an incomplete d sub-shell. »
- [2] Quantum Theory of Molecules and Solids, vol. I, McGraw-Hill, New York, 1963.
- [3] P. Weiss. J. Phys. Rad, 4: 469, (1907) Cond. Mat (2008)
- [4] Boukelkoul Mebarek Propriétés magnéto-optiques des couches ultraminces et des slabs à base de métaux de transition thèses Doctorat 2013 Université Sétif
- [5] Kennard et Cie : Molecular structures and dimensions, interatomic distances, organic and organometallic, cristal structures, Editions N.V.A.O. Sthock's, Utrecht, 1972.
- [6] J. Harting. Organotransition Metal Chemistry. University Science Books. 2010, 3-4p

Chapitre II : Les Propriétés magnétiques des surfaces

II-1. Introduction:

Il y'a bien longtemps, l'histoire du magnétisme a commencé avec un minéral nommé magnetite Fe_2O_3 « pierre d'aimant ». A cette époque le seul moyen d'observer les phénomènes magnétiques est de réaliser des aimants en magnétite jusqu'à l'invention du premier électroaimant en 1825, Hans Christian Oersted observa qu'une aiguille magnétique est déviée par un courant électrique traversant un fil conducteur.

Cette découverte, qui relie électricité et magnétisme, est à la base de la théorie de l'électromagnétisme. Avec la naissance de la mécanique quantique dans les années 1920, les physiciens ont pu montrer théoriquement et expérimentalement que l'électron se comporte comme un minuscule aimant : il possède ce que l'on appelle un « moment magnétique » ou « spin » que l'on représente traditionnellement à l'aide d'une flèche indiquant l'orientation de ce champ magnétique.

Au cours des années 1970 Albert Fert avait étudié la manière dont les électrons se déplacent, diffusent, dans une couche aimantée en fonction de l'orientation de leur propre « aimantation » ou spin. Il avait montré que la résistance que rencontre un électron qui traverse une couche aimantée dépend de l'orientation de son spin par rapport à celle de l'aimantation de la couche. On peut ranger en deux moitiés les électrons d'un courant électronique traversant une couche aimantée : ceux dont le spin est dans le même sens que l'aimantation de la couche ou « spin parallèle », et ceux dont l'aimantation est en sens opposé ou « spin antiparallèle ». On observe ainsi deux courants électriques indépendants qui traversent la couche magnétique.

Les matériaux magnétiques ont une grande importance technologique. Leur application apparait en général dans les dispositifs de production d'énergie, l'information et les télécommunications, de lecture et de stockage de l'information ainsi que leurs applications comme supports de l'information, c'est-à-dire de l'enregistrement audio, vidéo, et du stockage sur ordinateur (disquettes et disque durs).

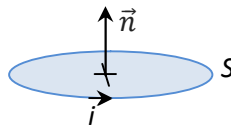
II-2. Origine du magnétisme dans les matériaux :

En général, lorsqu'un solide est immergé dans un champ magnétique, celui-ci ne produit pas d'effet sensible sur la structure ou les propriétés du solide à l'exception de quelques substances, dites magnétiques, pour lesquelles le champ magnétique au voisinage de l'échantillon peut être multiplié par un facteur cent voire mille. Chacun des atomes de ce solide, au contact d'un champ magnétique, se comporte comme un petit aimant caractérisé par un moment magnétique. Ce moment est d'origine électronique [1].

II-2.1. Atome mono-électronique isolé:

En électromagnétisme classique, un dipôle magnétique est associé à une boucle de surface S parcourue par un courant d'intensité i . Son moment magnétique est alors :

$$\vec{\mu} = i\vec{S} \quad (\text{II.1})$$



avec $\vec{S} = S\vec{n}$ et \vec{S} le vecteur surface.

L'intérêt de cette description est qu'elle reste correcte en théorie quantique du magnétisme. En effet, un dipôle magnétique peut être associé à un courant de type orbital, dû à la rotation d'un électron autour du noyau de l'atome auquel il appartient (figure II-1).

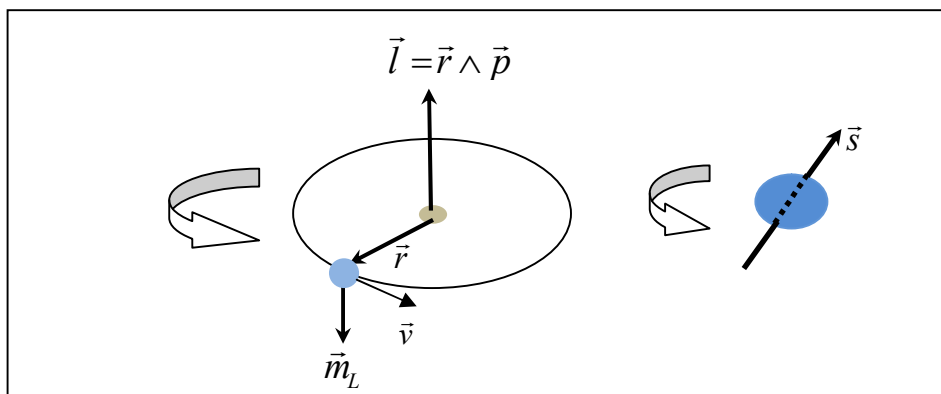


Figure II-1 : Moment cinétique orbital \vec{l} , moment magnétique orbital \vec{m}_L et moment cinétique de spin \vec{s} pour un atome mono-électronique.

Chapitre II : Les Propriétés magnétiques des surfaces

Considérons un électron, de masse m_e , décrivant un mouvement circulaire de rayon r .

Le moment magnétique orbital \vec{m}_L de l'électron est proportionnel à son moment cinétique \vec{l}

Auquel il est opposé:

$$\vec{m}_L = -\frac{g_L \mu_B}{\hbar} \vec{l} \quad (\text{II.2})$$

g_L est le facteur de Landé ($g_L = 1$), μ_B le magnéton de Bohr:

$$\mu_B = \frac{|e| \hbar}{2m_e} = 9.27 \times 10^{-24} \text{Am}^2 \quad (\text{II.3})$$

\hbar la constante de Planck.

Mais il existe aussi un moment magnétique de spin pour certaines particules (électrons, neutrons, protons, ...) qui est une propriété quantique intrinsèque de ces particules. Une particule de ce type se comporte donc comme un minuscule moment magnétique, qui ne peut pas être associé à un courant. On peut néanmoins imaginer que ce moment magnétique est lié à la rotation de la particule sur elle-même bien que cette image soit incorrecte.

Le moment magnétique de spin \vec{m}_s de l'électron est proportionnel au moment cinétique de spin \vec{s} :

$$\vec{m}_s = -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{s} \quad (\text{II.4})$$

(avec $g_s = 2$)

La contribution totale d'un électron au moment magnétique de l'atome (\vec{m}_j) est la somme des deux effets : celui de son moment orbital et celui de son spin.

$$\vec{m}_j = \vec{m}_l + \vec{m}_s = -(\vec{l} + 2\vec{s})\mu_B \quad (\text{II.5})$$

L'aimantation d'un milieu résulte donc de la contribution des moments magnétiques orbitaux et de spin des électrons.

II-2.2 . Moment magnétique total d'un atome poly-électronique:

Le moment cinétique résultant d'un atome poly-électronique s'obtient en combinant les moments cinétiques orbitaux et de spin des électrons individuels. On applique la méthode du couplage LS , dit couplage de Russel-Saunders, en supposant que le couplage du mouvement orbital avec son spin est faible, et que par contre, les différents moments orbitaux des électrons $\vec{l}_1, \vec{l}_2, \vec{l}_3, \dots$ interagissent fortement conduisant au moment orbital total:

Chapitre II : Les Propriétés magnétiques des surfaces

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (\text{II.6})$$

D'autre part, les moments cinétiques de spins $\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{s}_3 \dots$ interagissent fortement pour se coupler et donner un moment résultant \vec{S} :

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (\text{II.7})$$

Le moment cinétique total de l'atome est alors donné par : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

Quant au moment magnétique résultant de l'atome libre, c'est-à-dire non soumis à des potentiels extérieurs ou internes à la substance (cas des matériaux), il est égal à la résultante du moment magnétique orbital $-\vec{L} \mu_B$ et du moment magnétique de spin $-\vec{S} \mu_B$.

On l'exprime en fonction du moment cinétique résultant \vec{J} sous la forme :

$$\vec{M}_J = -g_L \vec{J} \mu_B = -(\vec{L} + 2\vec{S}) \mu_B \quad (\text{II.8})$$

Le facteur de Landé g_L associé à l'atome est donné par :

$$g_L = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{II.9})$$

Le rapport gyromagnétique γ permet d'estimer l'importance relative des contributions orbitales et de spin au moment magnétique des atomes de la substance considérée.

$$\gamma = \frac{\vec{M}_J}{\vec{L}} = -g_L \frac{e \hbar}{2m_e} \quad (\text{II.10})$$

II-3. Magnétisme dans la matière:

Faraday a montré que toute substance est aimantable mais le plus souvent l'effet n'est appréciable que dans un champ magnétique intense ; en plaçant dans un champ magnétique non uniforme des barreaux de substances différentes :

- Certains sont attirés vers les régions de champ intense en s'orientant parallèlement aux lignes de champ comme le ferait un barreau de fer doux ;
- D'autres sont repoussés vers les régions où le champ magnétique est faible et s'orientent perpendiculairement aux lignes de champ ; de telles substances sont dites diamagnétiques (argent, or, cuivre, mercure, plomb, presque tous les composés organiques...).

Les substances qui sont comparables au fer sont dites ferromagnétiques (fer, cobalt, nickel et un grand nombre de leurs alliages en particulier les aciers) et certain de leurs composés ainsi que certaines combinaisons d'éléments non ferromagnétiques. Les substances qui subissent des actions de même nature que le fer mais beaucoup moins intenses sont dites

Chapitre II : Les Propriétés magnétiques des surfaces

paramagnétiques (aluminium, chrome, platine... et certains composés d'éléments ferromagnétiques par exemple l'alliage 68% fer 32% de nickel).

II-4. Classification des matériaux d'un point de vue magnétique:

Les matériaux sont classés en quatre types suivant leur comportement en présence d'un champ magnétique d'excitation. Cette réaction est mesurée par l'induction qui est la quantité de flux magnétique par unité de surface. L'équation permettant de relier l'induction au champ magnétique. Dans le vide les vecteurs champs d'induction magnétique \vec{B} et champ d'excitation magnétique \vec{H} sont colinéaires et sont liés par la relation :

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (\text{II.11})$$

Où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide (T.m/A). (Vaut $4\pi \cdot 10^{-7}$ en SI et 1 en CGS)

Remarque: dans le vide, le comportement est similaire.

Dans un milieu magnétique quelconque mais isotrope, ces vecteurs restent colinéaires. Cependant, le coefficient de proportionnalité dépend du matériau. On définit le vecteur aimantation \vec{M} qui indique l'influence du milieu car le champ d'excitation et de l'aimantation se superposent pour exprimer le champ d'induction :

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \vec{M} \quad (\text{II.12})$$

Or l'aimantation est proportionnelle au champ d'excitation, si bien que :

$$\vec{M} = \chi_m \cdot \vec{H} \quad (\text{II.13})$$

Où χ_m est la susceptibilité magnétique du matériau. Il en résulte une nouvelle expression liant \vec{B} et \vec{H}

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \chi_m \cdot \vec{H} = \mu_0 (1 + \chi_m) \vec{H} \quad (\text{II.14})$$

$$\text{On pose } \mu_r = (1 + \chi_m) = \frac{\mu}{\mu_0} \vec{B} = \mu_r \mu_0 \cdot \vec{H} = \mu \cdot \vec{H} \quad (\text{II.15})$$

avec : μ_r perméabilité relative du matériau. et μ perméabilité magnétique du matériau

$$\mu = \mu_r \mu_0 \quad (\text{II.16})$$

Chapitre II : Les Propriétés magnétiques des surfaces

L'application d'un champ magnétique extérieur \vec{H} se traduit par l'introduction d'un nouveau terme d'énergie qui modifie l'état primitif d'équilibre énergétique du matériau pour créer une nouvelle configuration. Il se produit d'abord une augmentation de certains domaines au détriment de leurs voisins par déplacements des parois (figure II.2). La réponse d'un matériau à l'application d'un champ magnétique extérieur \vec{H} conduit à la relation (II.13) et peut être linéaire ou non linéaire (figure II.3).

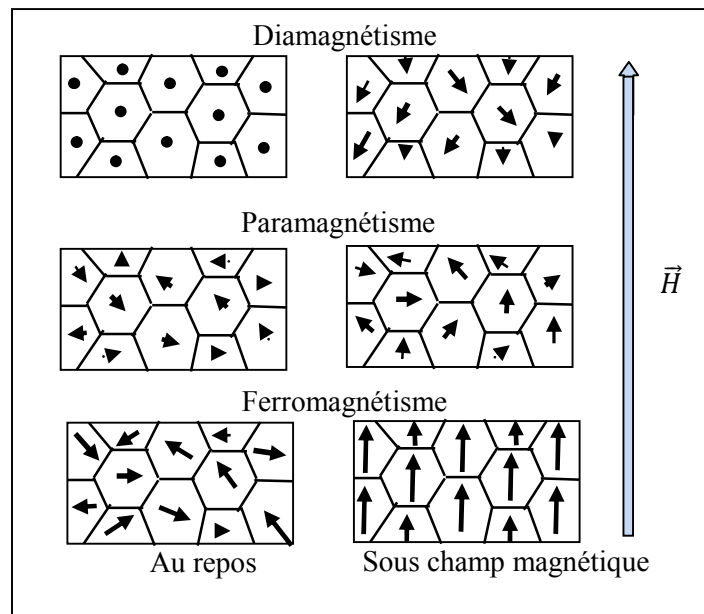


Figure II.2 Orientation de l'aimantation au repos et sous champ

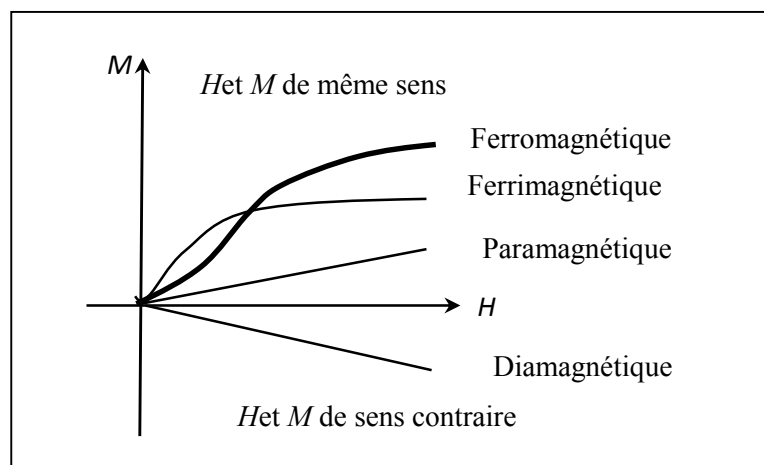


Figure II.3 Evolution de l'aimantation des principaux matériaux magnétiques en réponse à l'application d'un champ extérieur

Chapitre II : Les Propriétés magnétiques des surfaces

Les matériaux peuvent être classés suivant leur comportement magnétique, c'est à dire suivant la susceptibilité magnétique χ_m , en quatre types principaux.

- Les matériaux diamagnétiques ;
- Les matériaux paramagnétiques ;
- Les matériaux ferromagnétiques.
- Les matériaux ferrimagnétiques ;

Les valeurs typiques de susceptibilité rencontrées pour ces types de matériaux ainsi que quelques exemples de matériaux représentatifs sont présentés au (tableau II.1).

Type de matériau	Susceptibilité magnétique (sans unité)	Exemples
Diamagnétiques	-1×10^{-5}	Cu, Au
Paramagnétiques	10^{-5} à 10^{-3}	Al, Pt
Ferromagnétiques	50 à 10000	Fe, Ni, Co
Ferrimagnétiques	3000	FeO, MnO, ZnO

Tableau II.1. Valeurs de susceptibilité pour quelques types de matériaux

II-4.1. Diamagnétisme:

Le diamagnétisme est une propriété fondamentale (intrinsèque) de la matière, (conséquence de la loi de Lenz) mais elle est généralement très faible. L'origine du diamagnétisme est le comportement non coopératif des électrons lorsqu'ils sont exposés à un champ magnétique appliqué. Les substances diamagnétiques sont composées d'atomes qui n'ont pas de moments magnétiques permanents (toutes les couches électroniques sont remplies et tous les électrons sont appariés). Toutefois, lorsque le matériau est exposé à un champ magnétique, une aimantation induite s'oppose à la direction du champ magnétique et donc la susceptibilité est négative. Si nous traçons $M=f(H)$ et l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température les matériaux diamagnétiques sont caractérisés par une susceptibilité négative, indépendante de la température (figure II.4). Notons que lorsque le champ est zéro, l'aimantation est nulle.

Chapitre II : Les Propriétés magnétiques des surfaces

Ces matériaux sont caractérisés en général par une perméabilité magnétique relative $\mu_r < 1$ et des valeurs de la susceptibilité comprises entre 10^{-5} et 10^{-6} .

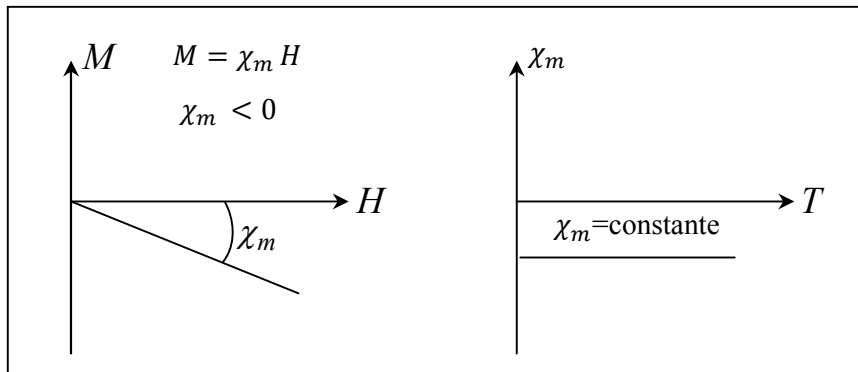


Figure II.4: l'aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué H pour un matériau diamagnétique et évolution de la susceptibilité χ_m en fonction de la température T

II-4.2. Paramagnétisme :

Le matériau possède des moments magnétiques libres n'interagissant pas entre eux et pouvant s'orienter aléatoirement, sous l'action de l'énergie thermique, dans n'importe quelle direction (Figure II-5 (a)), de manière à avoir une aimantation résultante nulle. En appliquant un champ magnétique, tous les moments magnétiques vont s'aligner avec la direction du champ, créant ainsi une aimantation moyenne inversement proportionnelle à la température (Figure II-5(b))[2,3]. À la température zéro absolue, la susceptibilité des matériaux magnétiques est très grande (positive) et elle décroît linéairement avec la température (Figure II-5 (c)) suivant la relation (II-17), où loi de Curie :

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (\text{II-17})$$

Où (C) est la constante de Curie donnée par la relation : $C = \frac{N\mu^2}{k_b}$

N est le nombre de moments magnétique, μ est un moment magnétique individuel et k_b est la constante de Boltzmann égale à $1.3807 \times 10^{-23} \text{ J/K}$. Le paramagnétisme est expliqué par Langevin en utilisant la loi de Curie : $M = C \frac{B}{T}$

M est l'aimantation, B l'induction (en *Tesla*) et T la température absolue (en *Kelvins*).

Parmi les matériaux paramagnétiques on trouve le Tungstène, le Magnésium et le Sodium.

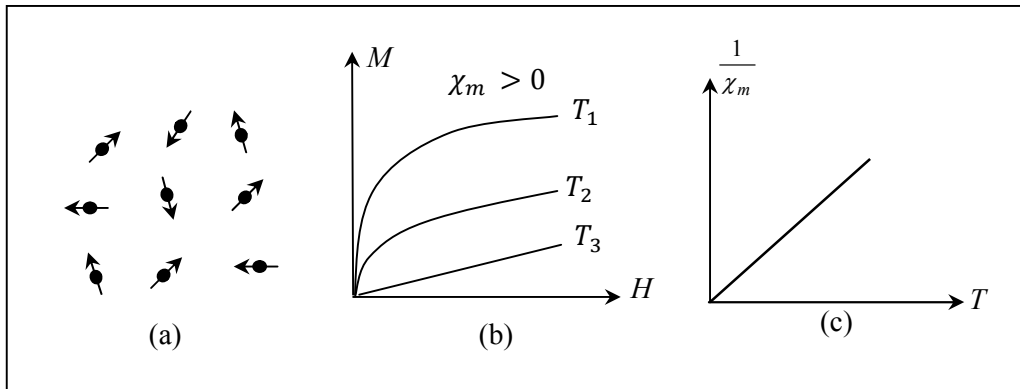


Figure II.5: (a) Orientation aléatoire des moments magnétiques en absence de champ magnétique H (b) Courbe d'aimantation d'un paramagnétique ayant comme paramètre la température T ($T_1 < T_2 < T_3$). (c) Variation linéaire de l'inverse de la susceptibilité d'un corps paramagnétique en fonction de la température.

II-4.3. Ferromagnétisme :

Dans une substance ferromagnétique, les interactions entre atomes voisins sont appelées interactions d'échanges positives favorisant l'alignement des moments magnétiques dans des régions localisées appelées Domaines de Weiss. Sans champ magnétique extérieur, il apparaît une aimantation spontanée M_s dans chacun des domaines qui sont orientés aléatoirement de sorte que l'aimantation globale de l'échantillon reste nulle. En appliquant un champ externe, on modifie la répartition des domaines et il en résulte une variation d'aimantation qui se traduit par une courbe de première aimantation lorsque le matériau est aimanté une première fois. Au niveau macroscopique, un matériau ferromagnétique est une substance qui acquiert généralement une forte aimantation sous l'action d'un champ. Parmi les matériaux ferromagnétiques on a le Fer, le Cobalt et le Nickel. Les matériaux ferromagnétiques présentent une susceptibilité très grande lorsque la température est inférieure à la température de Curie. Cependant, à haute température, au-dessus de la température de Curie, la susceptibilité sera similaire à celle d'un matériau paramagnétique à cause de l'agitation thermique ; c'est la loi de Curie-Weiss (Figure II-6 (c)).

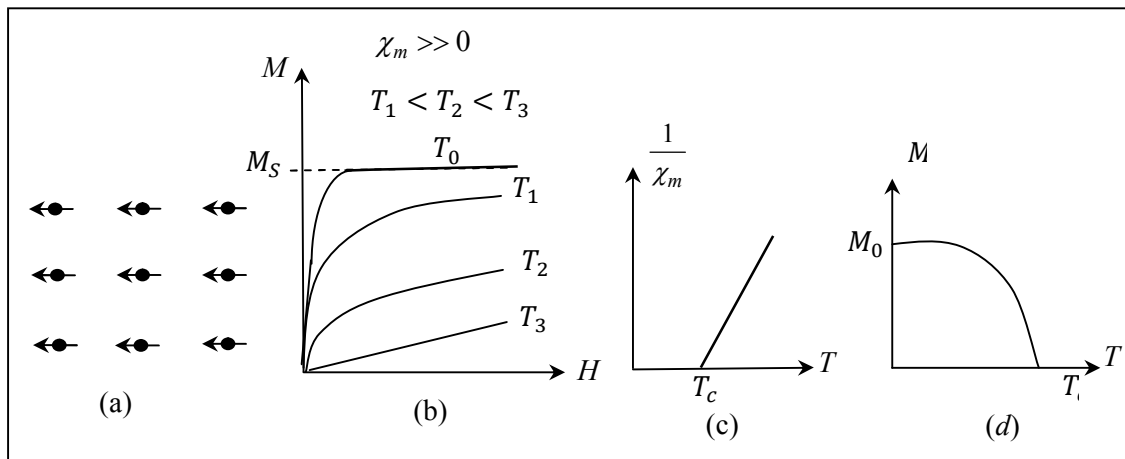


Figure II-6: Ferromagnétisme : (a) Réseau de spin, (b) Variation sous champ d'aimantation en variant la température, (c) variation thermique de l'inverse de la susceptibilité, (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée

II-4.4. Ferrimagnétisme:

Un matériau ferrimagnétique est un matériau qui possède deux sous-réseaux qui n'ont pas la même aimantation. Les moments de spins des atomes peuvent être opposés; le moment résultant étant positif, ou négatif (Figure II.7(a)) Pour les substances ferrimagnétiques les moments sont parallèles de sens inverse et d'intensité différente [4].

Si les moments magnétiques d'une substance sont antiparallèles dans un domaine particulier du matériau et de grandeurs différentes, le moment magnétique total est différent de zéro.

La substance est alors appelée ferrimagnétique. Il peut y avoir:

- Un nombre égal de sous réseaux cristallins de directions opposées mais l'alignement magnétique d'un sous-ensemble peut être plus fort que l'autre. C'est le cas de la magnétite, la titan magnétite et les oxydes de fer ou fer et titane.
- Le nombre de sous réseaux cristallins d'une direction est plus important que le nombre dans l'autre direction.

Les propriétés macroscopiques d'un matériau ferrimagnétique, au-dessous de la température de Curie, sont semblables à celles d'un matériau ferromagnétique. En effet, à des températures au-dessus de la température de Curie ils se comportent comme un matériau paramagnétique (Figure II-7 (b), (c)). Parmi ces matériaux ferrimagnétiques, les ferrites, ils ont une résistivité très grande de l'ordre de 10^5 et $10^6 \Omega.m$, et sont utilisés pour des applications microondes.

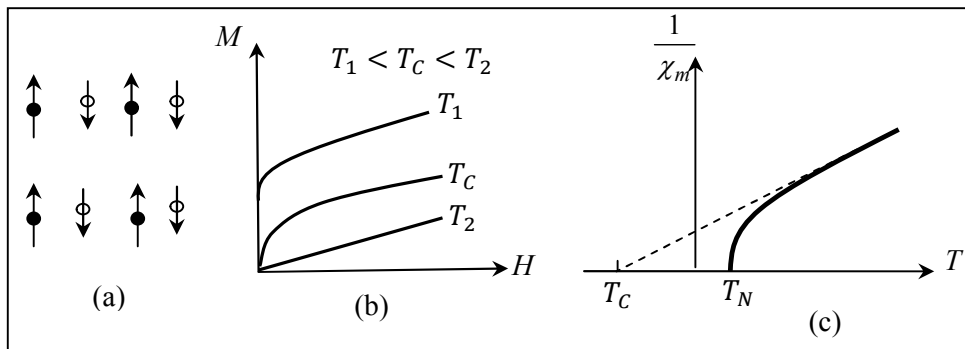


Figure II-7 Ferrimagnétisme : (a) Réseau de spins, (b) variation sous champ d'aimantation, (c) variation thermique de la susceptibilité,

II-4.5. Antiferromagnétisme :

L'antiferromagnétisme fut découvert par le physicien Louis Néel en 1932. Dans le cas des matériaux antiferromagnétiques, les moments magnétiques interagissent entre eux, mais ces substances sont constituées en général de deux réseaux magnétiques dont les moments magnétiques sont couplés antiparallèlement [5]. Les aimantations des deux réseaux se compensent et les matériaux antiferromagnétiques ne présentent pas d'aimantation macroscopique. Les matériaux antiferromagnétiques ont également une rémanence nulle, pas d'hystérésis, mais une susceptibilité faible et positive qui varie d'une manière particulière avec la température comme s'est illustré dans la (figure II.8). L'antiferromagnétisme est le comportement de la susceptibilité au-dessous d'une température critique, la température de Néel (T_N) [6]. En dessus de la température de Néel, la susceptibilité suit la loi de Curie – Weiss :

$$\chi_m = \frac{C}{T_N + T_C} \quad (\text{II-18})$$

où C est la constante de Curie, T_N la température de Néel et T_C est la température de Curie.

Un exemple de solide ionique antiferromagnétique est l'oxyde de manganèse MnO . Dans ce matériau, chaque ion Mn^{2+} a un moment magnétique linéaire et O^{2-} n'a pas de moment. L'antiferromagnétisme se produit à des températures inférieures à la température de Néel (T_N). Au-dessus de cette température, ils deviennent paramagnétiques (Figure. II.9).

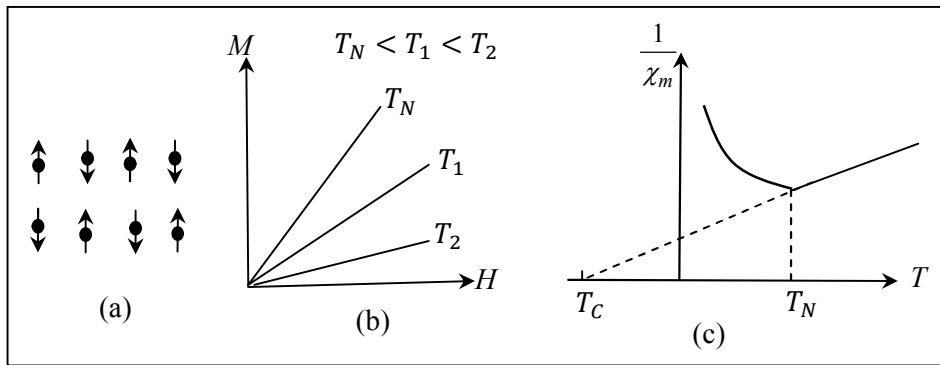


Figure II.8. Illustration schématique des deux sous-réseaux d'un matériau antiferromagnétique couplé antiparallèlement (a), évolution de l'aimantation en fonction de la température (b) et évolution de $\frac{1}{\chi_m}$ en fonction de la température (c) [6].

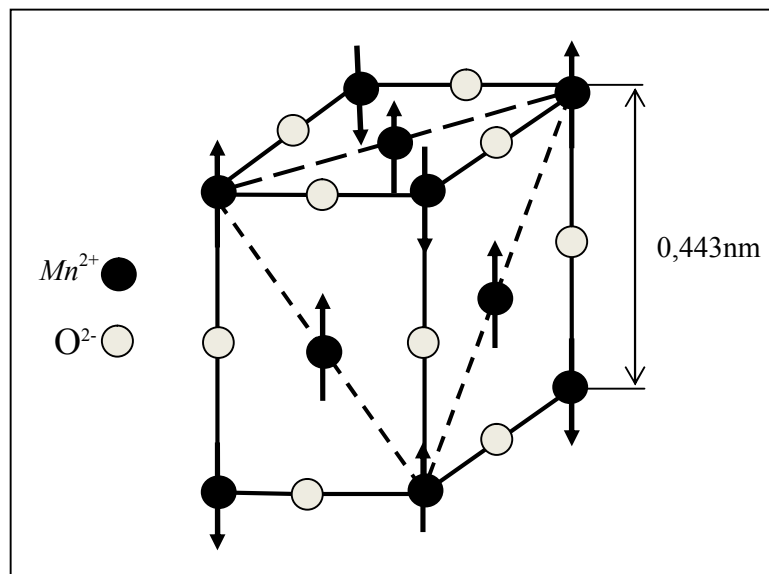


Figure II-9 : Structure antiferromagnétique.

Chapitre II : Les Propriétés magnétiques des surfaces

En résumé, on donne la classification des éléments du tableau périodique suivant leurs Propriétés magnétiques des corps simples dans l'état fondamental à température ambiante.

Ia		Ferro Anti ferro Para Dia														0					
		T = 0 K																			
1 H	IIa															IIIa	IVa	Va	VIIa	VIIa	2 He
3 Li	4 Be															5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	IIIb	IVb	Vb	VIIb	VIIb	VIIIb	IXb	Xb	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar						
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr				
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe				
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn				
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns															

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Les éléments 65 à 69 passent par une phase antiferromagnétique à température intermédiaire

Ia		Ferro Anti ferro Para Dia														0					
		T = 293 K																			
1 H	IIa															IIIa	IVa	Va	VIIa	VIIa	2 He
3 Li	4 Be															5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	IIIb	IVb	Vb	VIIb	VIIb	VIIIb	IXb	Xb	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar						
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr				
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe				
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn				
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns															

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Figure. II.10: Propriétés magnétiques des corps simples dans l'état fondamental et à température ambiante

Chapitre II : Les Propriétés magnétiques des surfaces

II-5.Cycle d'hystérésis:

La courbe d'aimantation $M = f(H)$ ou $B = f(H)$, appelée aussi cycle d'hystérésis magnétique représentant la réponse d'un matériau ferromagnétique à un champ magnétique appliqué H [7]. A partir du cycle d'hystérésis on peut définir certaines propriétés magnétiques du matériel telles que l'aimantation rémanente M_r , l'aimantation à saturation M_s et le champ coercitif H_c (Figure II.11).

Le champ coercitif H_c est le champ nécessaire pour amener l'aimantation de la rémanence à zéro, autrement dit c'est le champ qui doit être appliqué pour inverser l'aimantation [8]. Quand H_c est très faible, les matériaux sont dits doux, si H_c est suffisamment grand, ils sont dits durs [9]. L'aimantation rémanente M_r est l'aimantation restante une fois le champ magnétique appliqué étant retiré. C'est la quantité naturelle exprimant le fait qu'un corps ferromagnétique peut être spontanément aimanté même en l'absence de champ extérieur [8]. L'aimantation à saturation M_s correspond à l'aimantation où tous les moments magnétiques sont alignés. L'aire d'un cycle d'hystérésis nous donne une moyenne sur la mesure de la quantité d'énergie dissipée par chaleur pour renverser l'aimantation d'un matériau ferromagnétique.

L'aimantation à saturation M_s : est la valeur maximale de l'aimantation qu'on peut atteindre. On atteint cette valeur quand tous les moments magnétiques compris dans notre matériau sont orientés parallèlement au champ d'excitation [10].

L'aimantation rémanente M_r : est la valeur de l'aimantation qui subsiste lorsque la valeur du champ d'excitation a été remise à zéro (le matériau a été préalablement saturé) [10].

Champ coercitif H_c : correspond au point du cycle pour lequel l'aimantation s'annule et quantifie la « facilité » avec laquelle le matériau s'aimante ou se désaimante. Les matériaux qui s'aimantent facilement et qui ont un champ coercitif inférieur à 1000 A/m se rangent généralement dans la catégorie des matériaux doux et on peut considérer le fer comme référence avec un champ H_c inférieur à 100 A/m.

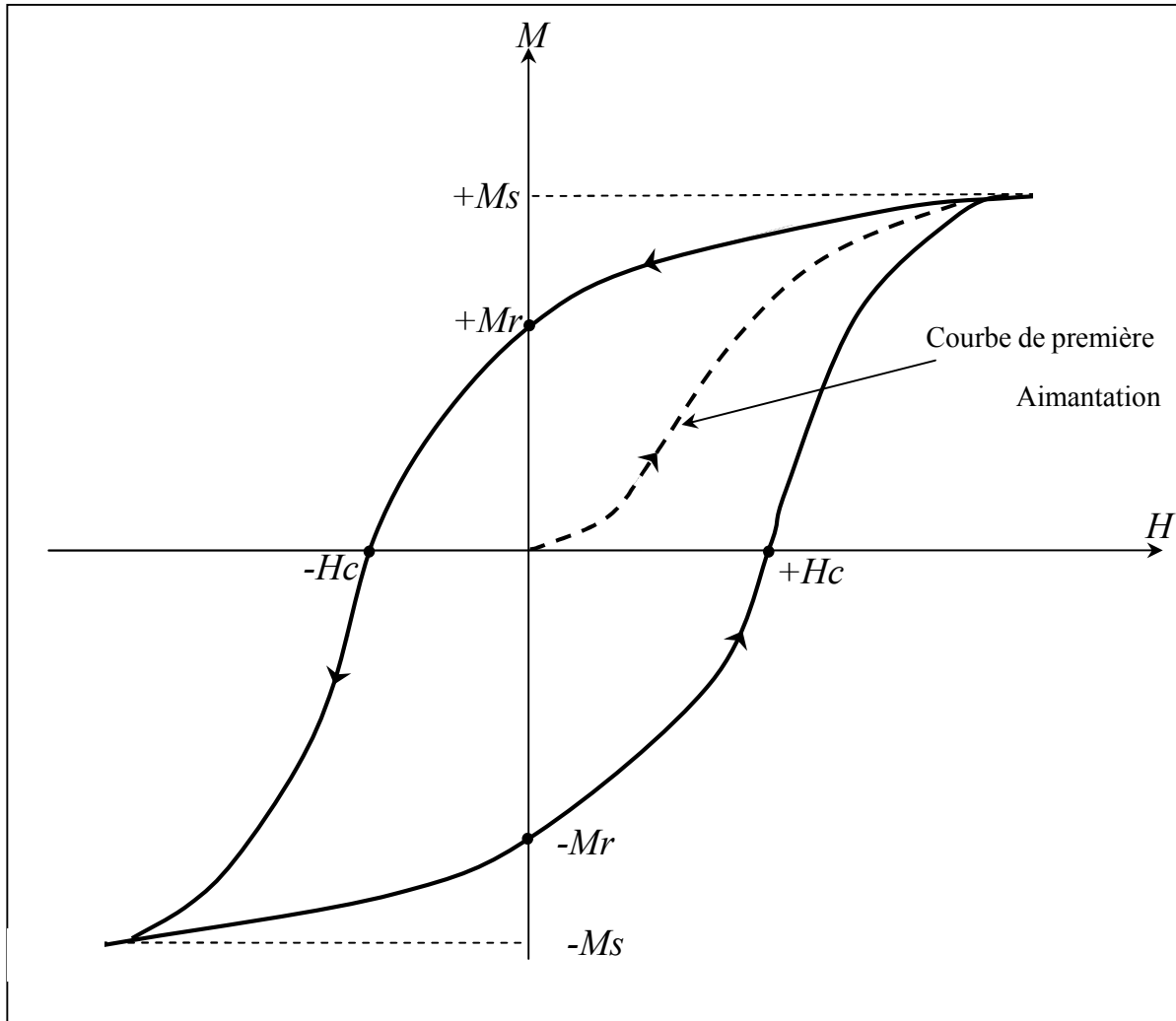


Figure II.11: Cycle d'hystérésis. Variation de l'aimantation M en fonction du champ H appliqué dans un matériau ferromagnétique [11]

II-6. Classification des matériaux ferromagnétiques:

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés de manière générale au comportement hystérique des matériaux ferromagnétiques. Cependant, il faut noter qu'il existe de grandes disparités dans la loi de comportement d'un matériau à un autre. Ces différences se situent au niveau de plusieurs paramètres comme les plus notables : l'aimantation à saturation, l'aimantation rémanente, le champ coercitif, l'inclinaison et la surface du cycle d'hystérésis. Toutefois, on peut distinguer deux familles de matériaux magnétiques utilisées en génie électrique : les matériaux durs et les matériaux doux figure I I.12.

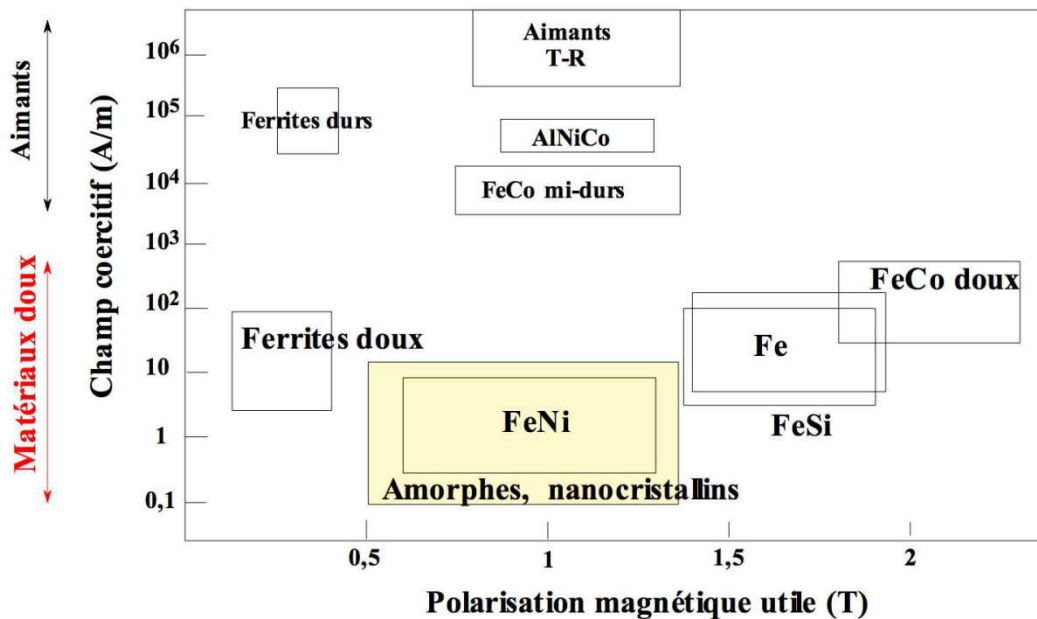


Figure. II.12. Les grandes classes de matériaux magnétiques industriels [12].

II-7. La différence entre un matériau magnétique doux et dur:

II-7.1. Matériau magnétique doux:

Selon les critères de l'ingénieur électrotechnicien, un bon matériau métallique doux, soumis à l'action des champs magnétiques relativement faibles, doit présenter une aimantation élevée, proche de l'aimantation à saturation. Cette facilité d'aimantation signifie une perméabilité magnétique très élevée. Le cycle d'hystérésis associé à ce type de matériaux est très étroit, donc un champ coercitif très réduit à l'ordre $H_c < 10^3$ A.m⁻¹ [13].

Ces matériaux sont généralement très utilisés, dans les applications où il est nécessaire de guider le flux magnétique (transformateurs et moteurs). On peut citer :

- Les aciers électriques.
- Les alliages FeNi et FeCo.

Chapitre II : Les Propriétés magnétiques des surfaces

- Les ferrites.
- Les matériaux amorphes.

II-7.2. Matériau magnétique dur:

Les matériaux ferromagnétiques durs sont caractérisés par un champ coercitif élevé $H_C > 10^3 \text{ A.m}^{-1}$. En outre ils ont une faible perméabilité magnétique avec une aimantation qui varie assez difficilement sous l'action d'un champ magnétique extérieur. La surface de la courbe d'hystérésis est beaucoup plus grande pour un matériau magnétique dur que pour un matériau magnétique doux (Figure II-12). On ne peut donc pas les utiliser en régime dynamique car ils présentent de fortes pertes magnétiques

Parmi les matériaux magnétiques durs on a :

- Matériaux céramiques : ferrites durs.
- Alliages à base d'éléments des terres rares.
- Alliages à base de Fer- Nickel- Aluminium (Alnico).

a. Distinction doux-dur:

La distinction entre doux et dur se fait par le champ coercitif.

- $-0.1 < H_C^J < 100 \text{ A/m}$, le matériau est doux : il est aimantable et se désaimante spontanément
- $-100 < H_C^J < 10^4 \text{ A/m}$, le matériau est dit semi-rémanent ou mi-dur
- $-10^4 < H_C^J < 10^6 \text{ A/m}$, le matériau est dur : s'il est aimanté il le reste en permanence

b. Pour un matériau doux: le champ d'anisotropie est de l'ordre de 10 à 100 H_C^J

et J_S de l'ordre du tesla. Pour $H = H_K$

$$B = J_S + \mu_0 H_K \approx 1 + 4\pi \cdot 10^{-7} \times 10^4 \approx 1.01 \text{ T}$$

Soit un écart de l'ordre de 1% entre la polarisation et l'induction, ce qui justifie l'utilisation abusive du terme d'induction à saturation pour les matériaux doux.

c. Pour un aimant: sous un champ $H = H_C^J$

$$B = J_S + \mu_0 H_C^J \approx 1 + 4\pi \cdot 10^{-7} \times 10^5 \approx 1.1 \text{ T}$$

Dans ce cas il est indispensable de bien différencier les notions de polarisation et d'induction comme on peut le constater (Figure II.13) où l'on voit également que $H_C^B < H_C^J$.

On considère qu'un aimant est de bonne qualité si $\mu_0 H_C^J \geq J_R$ ce qui entraîne que $\mu_0 H_C^B \leq J_R$

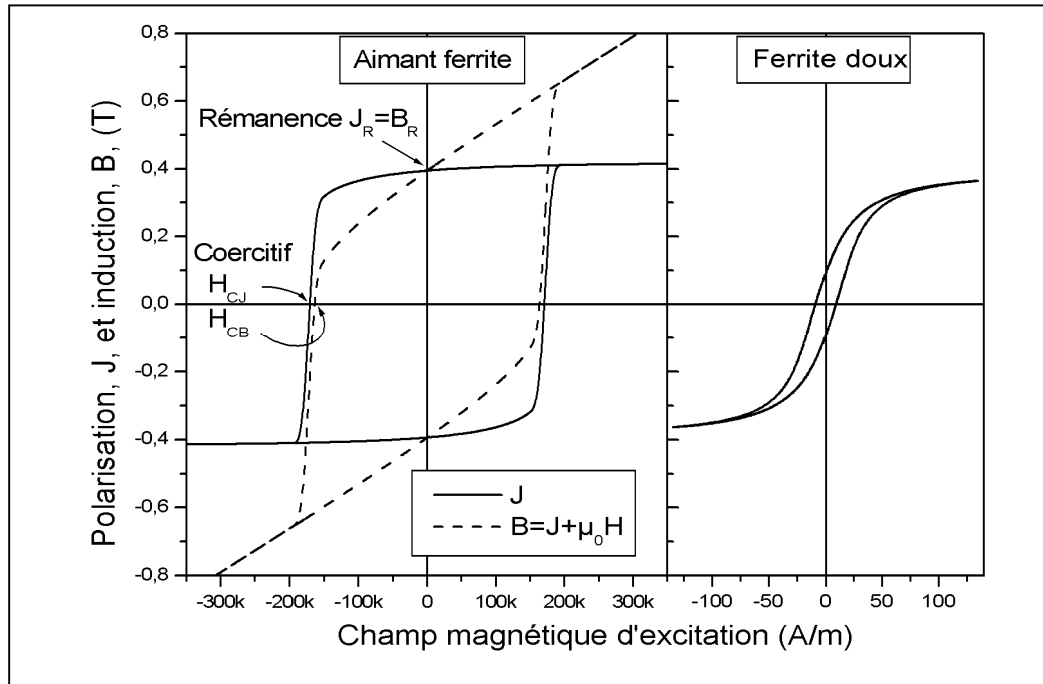


Figure. II.13: Comparaison des cycles d'hystérésis d'une ferrite dur, $Fe_{12}BaO_{19}$ à gauche et d'un ferrite doux $Fe_2(MnZn)O_3$ à droite.

II-8. Domaines de Weiss et parois de Bloch:

Un matériau ferromagnétique se subdivise spontanément en petits volumes élémentaires, appelés Domaines de Weiss (volume de 10^{-3} à 10^{-6} cm³) (Figure II-14.(a))[14].

Les domaines magnétiques ont une aimantation homogène dans une direction de facile aimantation qui diffère de celle des domaines voisins [15]. Ces domaines sont séparés par des parois, appelés parois de Bloch, contenant un certain nombre de plans atomiques dans lesquelles l'orientation des moments passe plus ou moins progressivement de la direction de facile aimantation d'un domaine à celle de l'autre (Figure II-14. (b)). Sous l'effet d'un champ magnétique, le processus d'aimantation se fait par déplacements de parois, ce qui entraîne un grossissement des domaines orientés dans la direction du champ appliqué et la disparition des autres. L'épaisseur de la paroi dépend d'une compétition entre l'énergie magnéto-cristalline, (constante d'anisotropie K_1), qui tend à la diminuer, et l'énergie d'échange (constante d'échange A), qui tend à l'augmenter eq.II.19 [14].

$$\delta \approx \pi \sqrt{\frac{A}{K_1}} \text{ et } E_\delta \approx 2\pi\sqrt{A \cdot K_1} \quad (\text{II-19})$$

Avec δ l'épaisseur et E_δ l'énergie par unité de surface.

Chapitre II : Les Propriétés magnétiques des surfaces

Pour les matériaux ferromagnétiques doux, les parois se déplacent pratiquement librement, sous un champ interne très faible, de sorte que l'aimantation macroscopique atteint l'aimantation spontanée très rapidement. Alors que pour les matériaux ferromagnétiques durs, l'aimantation croît très lentement en fonction du champ magnétique appliqué [15].

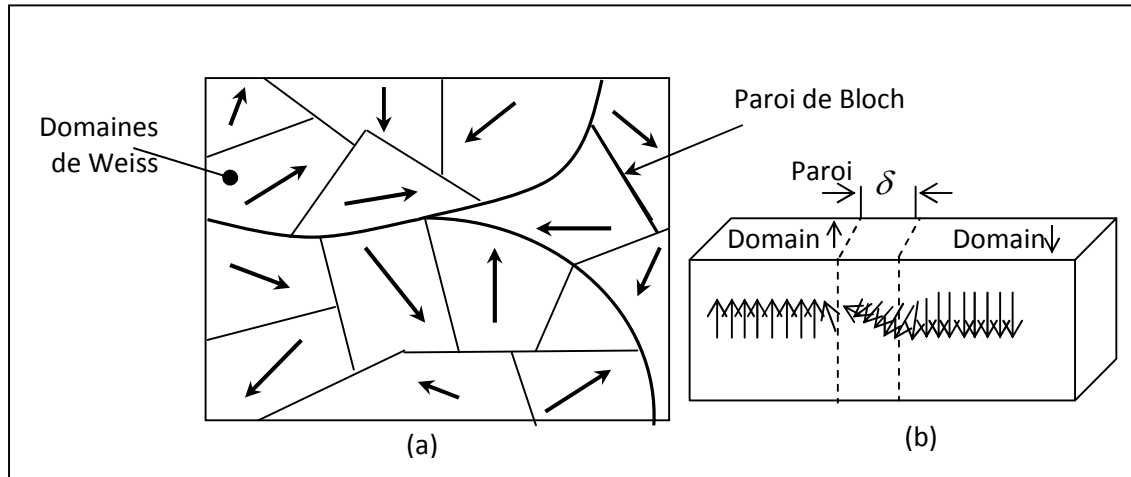


Figure II-14. (a). Domaines de Weiss dans un Crystal, (b). Rotation de l'aimantation à l'intérieur d'une paroi de Bloch d'épaisseur δ

II-9. Surface et interface :

II-9.1. Définition :

Habituellement, on appelle surface une zone séparant deux phases, pouvant être constituées d'un même corps, ou de deux corps différents. Cependant, il arrive que l'on différencie les surfaces séparant une phase condensée (liquide ou solide) de sa propre vapeur, et les interfaces, pouvant se situer entre deux phases condensées, ou entre une phase condensée et une vapeur.

II-9.2. Anisotropie de surface:

Les atomes de surface ont une symétrie inférieure comparée à celle des atomes au sein du matériau. Leur influence sur l'énergie de la particule peut dépendre de l'orientation de l'aimantation. Cela donne lieu à l'anisotropie de surface qui peut aussi être dépendante des impuretés adsorbées à la surface. L'ampleur de la contribution de la surface à l'énergie de l'anisotropie magnétique augmente avec la diminution de la taille des matériaux, en particulier, elle devient importante seulement pour des matériaux inférieurs à $10nm$ [16].

Chapitre II : Les Propriétés magnétiques des surfaces

II-9.3. Effets de surface :

Le nombre de premiers voisins pour un atome situé à la surface, est plus faible que celui dans le cas du matériau massif. Ceci a pour conséquence une réorganisation locale de la densité électronique qui s'accompagne d'une diminution de la largeur des bandes d au voisinage de la surface [17]. Ce rétrécissement des bandes d peut être accompagné de l'apparition d'états de surface. Ces effets ont pour conséquence de modifier fortement la densité d'états au niveau de Fermi, ainsi que le moment magnétique des atomes de surface.

Le tableau II.2 compare les moments magnétiques en volume et en surface de certains métaux de transition magnétiques $3d$. Le moment est toujours augmenté en surface. Sur ce tableau, on constate que la valeur du moment magnétique est moins importante pour les surfaces denses ((110) pour le fer, (111) pour le cobalt et le nickel), que pour les surfaces « moins compactes » (100). Les couches libres ont des moments magnétiques plus élevés que les métaux massifs. Le moment magnétique s'approche de la valeur obtenue pour l'atome libre au fur et à mesure que la dimensionnalité et la coordination sont réduites. Ainsi, lorsqu'on passe du matériau massif à la surface (001) puis à la chaîne linéaire puis à l'atome isolé, le moment magnétique prend les valeurs:

- 2,15 \Rightarrow 2,98 \Rightarrow 3,3 \Rightarrow 4,0 μ_B /atome pour le fer,
- 0,56 \Rightarrow 0,68 \Rightarrow 1,1 \Rightarrow 2,0 μ_B /atome pour le nickel.

Elément	Cr (cc)	Fe (cc)	Co (cfc)	Ni (cfc)
Surface (100)	2,49	2,98	1,95	0,68
Surface (110)		2,65		
Surface (111)			1,82	0,63
Volume	0,59	2,15	1,76	0,56

Tableau II.2 : Moments magnétiques (μ_B /atome) de volume et de surface de métaux de transition $3d$ [17].

Chapitre II : Les Propriétés magnétiques des surfaces

II-9.4. Effets d'interface:

Les interfaces ont aussi un effet sur les propriétés magnétiques. Ces effets induits par les interfaces sur le magnétisme des films ultra-minces peuvent avoir trois origines différentes :

II-9.4. a. Modification du paramètre de maille:

Une variation des paramètres de maille du matériau peut être provoquée par les déformations des matériaux. En général, une contraction de la maille conduit à un élargissement des bandes d et donc à une diminution du moment. Au contraire, une dilatation de la maille tend à accroître les moments magnétiques dans la couche déposée. [17].

II-9.4. b. Stabilisation de phases cristallographiques exotiques:

Cas du fer (normalement cc) qui, épitaxié sur Cu (100) sa structure devient cfc celle du substrat, et les propriétés magnétiques changent de celles du Fe cc . La modification de quelques pourcents du paramètre de maille du Fe cfc suffit alors à transformer l'état ferromagnétique en un état antiferromagnétique. Ces modifications importantes de la structure électronique sont dues à de petites distorsions de l'arrangement cristallin.

II-9.4. c. Hybridation à l'interface :

Les calculs montrent qu'un plan atomique de fer « libre » est ferromagnétique avec un moment proche de $3\mu_B$ /atome. Déposé sur un substrat de tungstène (001), la forte hybridation avec le W conduit ce plan à devenir antiferromagnétique, avec un moment de $0,93\mu_B$ /atome. Si l'on dépose un deuxième plan atomique, la couche de fer redevient ferromagnétique [17].

Chapitre II : Les Propriétés magnétiques des surfaces

Références

- [1] J. Degauque, "Matériaux magnétiques", Tome 1 - cours INSA Toulouse (Département de Physique), (2001-2002).
- [2] DIENY, M.C.-M.D.-B., et al., Magnétisme, I. Fondements, Collection Grenoble Sciences, 2000.
- [3] O'handley, R.C., Modern magnetic materials: principles and applications. Vol. 830622677. 2000: Wiley New York.
- [4] P. Georges « Introduction à l'étude du magnétisme », Université de Paris. École Supérieure d'Électricité, (1966).
- [5] B. D. Cullity, C. D. Graham, Introduction to magnetic materials, Editeur Wiley-IEEE Press, 2008, ISBN 978-0-471-47741-9
- [6] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling* Progres in Materials Science, 46 (2001) 1-184
- [7] D. Jiles, Introduction to magnetism and magnetic materials, CRC press, 1998.
- [8] G. Bertotti, Hysteresis in magnetism, academic press, USA, 1998.
- [9] R.K. Verma, text book of magnetism, Discovery Publishing House, Delhi, 2006.
- [10] G. Bertotti, Hysteresis in magnetism – For physicist, Materials scientists, and Engineers, Editeur, Academic Press, 1998, ISBN: 978-0-12-093270-2
- [11] P. Brissonneau, "Magnétisme et matériaux magnétiques pour l'Électrotechnique", Edition Hermès, Paris, France, 1997.
- [12] A. Benoudjit, "Introduction aux machines électriques - machines à courant continu ", Presses de l'Université de Batna, Octobre 1995.
- [13] H. GAVRILA, "Matériaux magnétiques doux", Revue Internationale de Génie Electrique, vol.1, pp.141-188, Université Polytechnica de Bucarest, Roumanie.
- [14] Degauque, J., Magnétisme et matériaux magnétiques: introduction. Le Journal de Physique IV, 1992. 2(C3): p. C3-1-C3-13.
- [15] DIENY, M.C.-M.D.-B., et al., Magnétisme, I. Fondements, Collection Grenoble Sciences, 2000.
- [16] W. Nolting et A. Ramakanth, Quantum Theory of Magnetism, Springer, 2009
- [17] thèse doctorat Raphaël SERRA 2009 Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier Discipline ou spécialité : Physique, Nanophysique (Moments magnétiques et structure électronique au voisinage des interfaces).

Chapitre III : Les propriétés magnéto-optiques

III-1. Introduction:

L'interaction entre une onde lumineuse et un champ magnétique dans les milieux matériels est étudiée depuis le XIX^{ème} siècle. En 1846, M. Faraday observa que lorsqu'un faisceau linéairement polarisé traverse un milieu soumis à un champ magnétique B_{\parallel} parallèle à la direction de propagation de la lumière (appelé par la suite champ longitudinal), sa polarisation tourne d'un angle θ_F [1]. Depuis, cet effet est connu sous le nom d'*effet Faraday*.

L'influence d'un champ magnétique perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière (que nous appellerons champ transverse) a été découvert plus tard, en 1901 par J. Kerr [2] et 1902 par Q. Majorana [3, 4]. Une onde polarisée linéairement qui traverse un milieu matériel soumis à un champ magnétique transverse B_{\perp} , voit sa polarisation devenir elliptique.

Ce phénomène a été étudié en détails par A. Cotton et H. Mouton [5,6]

III-2. Définition :

L'effet magnéto-optique correspond à une modification de la propagation d'une onde électromagnétique dans un matériau. Une onde électromagnétique est composée d'une onde magnétique et d'une onde électrique en phase et de vecteur polarisation perpendiculaire.

L'onde électromagnétique a une distribution en fréquence très large qui contient la totalité des fréquences lumineuses. L'effet magnéto-optique correspond à la modification de la polarisation de cette onde électromagnétique lorsque celle-ci rentre en contact avec un matériau plongé dans un champ magnétique quasi statique.

Il existe en fait différents effets magnéto-optiques qui dépendent de l'orientation du champ magnétique par rapport au vecteur de propagation de la lumière, de la polarisation de la lumière ainsi que de la méthode de mesure employée, à savoir, par transmission ou par réflexion. On distingue les effets magnéto-optiques du premier ordre, proportionnels à des termes impairs du champ magnétique, et ceux du second ordre, proportionnels à des termes pairs du champ magnétique.

III-3. La polarisation de la lumière :

Les phénomènes de polarisation sont les phénomènes liés au caractère vectoriel des deux caractéristiques de l'onde lumineuse à savoir le champ électrique \vec{E} et le champ magnétique \vec{B} . Les évolutions de \vec{E} et de \vec{B} étant liées au cours du temps, donc il suffit de décrire le comportement du champ électrique \vec{E} . On appelle le plan de polarisation le plan formé par le vecteur d'onde \vec{k} et le champ électrique \vec{E} . D'autre part, la direction de polarisation est la direction prise par \vec{E} .

On peut observer l'état de polarisation de l'onde en se plaçant sur l'axe de propagation (Oz dans cet exemple).

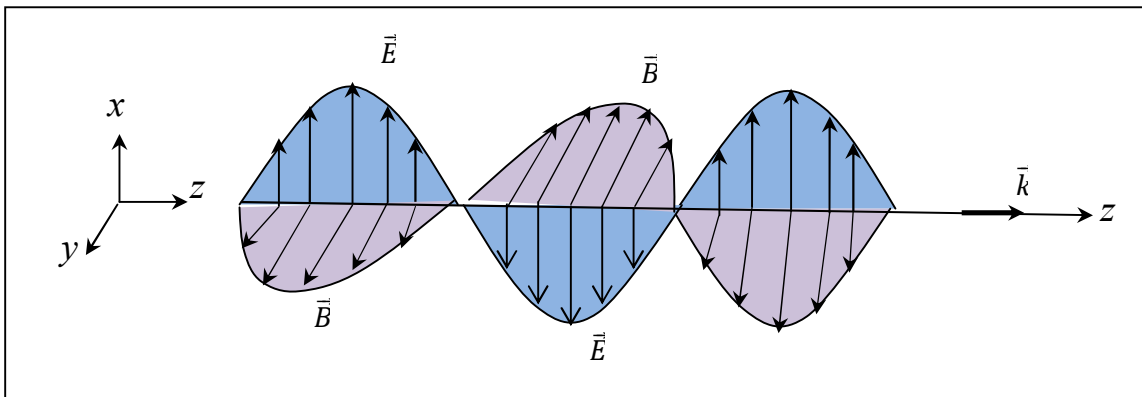


Figure.III.1. Onde lumineuse avec les champs \vec{E} et \vec{B} orthogonaux. Le vecteur \vec{k} indique la direction de propagation.

On appelle direction de polarisation de l'onde lumineuse, la direction prise par le champ électrique \vec{E} dans le plan perpendiculaire à l'axe Oz , c'est-à-dire le plan Oxy . Plus précisément, on étudie le mouvement de l'extrémité du vecteur \vec{E} au point arbitraire P, elle évoluera sinusoidalement avec le temps. On note $(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$ les vecteurs unitaires dans les directions Ox , Oy et Oz . On distingue alors trois types de polarisations: elliptique (cas le plus général), circulaire et rectiligne.

III-3.a. Polarisation elliptique :

Lorsque les quantités E_{Px} , E_{Py} et φ n'ont pas de valeurs singulières, l'extrémité P du vecteur \vec{E} décrit, dans le plan d'onde (Oxy) , une ellipse inscrite dans un rectangle de côtés $2E_{Px}$ et $2E_{Py}$.

- lorsque $\varphi \neq k\pi$ et $k \in \mathbb{Z}$.

D'après l'équation (A.17) Annexe .A

$$\left(\frac{E_x(z,t)}{E_{Px}}\right)^2 - 2\frac{E_x(z,t)}{E_{Px}}\frac{E_y(z,t)}{E_{Py}}\cos\varphi + \left(\frac{E_y(z,t)}{E_{Py}}\right)^2 = \sin^2\varphi \quad (\text{III.1})$$

Équation d'une ellipse d'axes inclinés non confondus avec Ox et Oy figure III.2

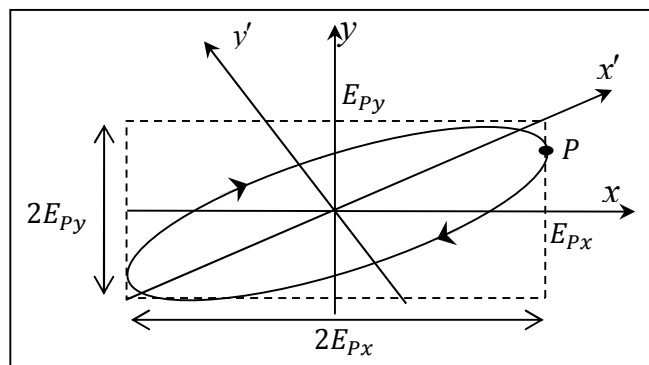


Figure.III.2. Champ électrique d'une onde polarisée elliptiquement.

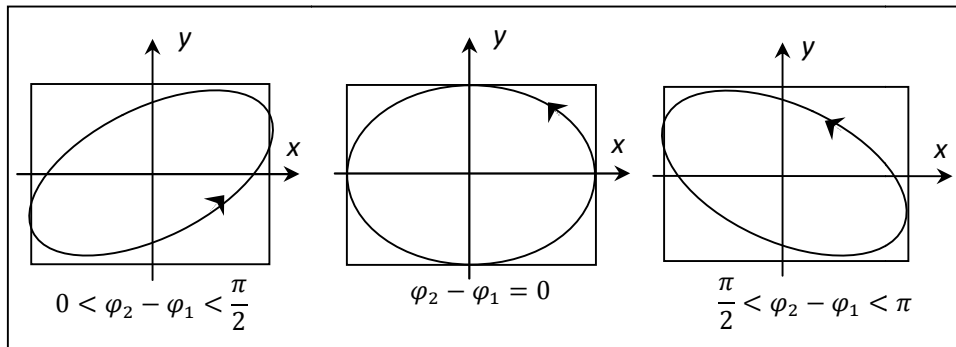
- Lorsque $\varphi = \pm\frac{\pi}{2}$ ou $\varphi = \pm\frac{3\pi}{2}$ l'équation (III.1) devient:

$$\left(\frac{E_x(z,t)}{E_{Px}}\right)^2 + \left(\frac{E_y(z,t)}{E_{Py}}\right)^2 = 1$$

Équation d'une ellipse d'axes confondus avec Ox et Oy , de longueurs $2E_{Px}$ et $2E_{Py}$.

Elle représente le cas le plus général. Elle est obtenue pour les valeurs suivantes de φ :

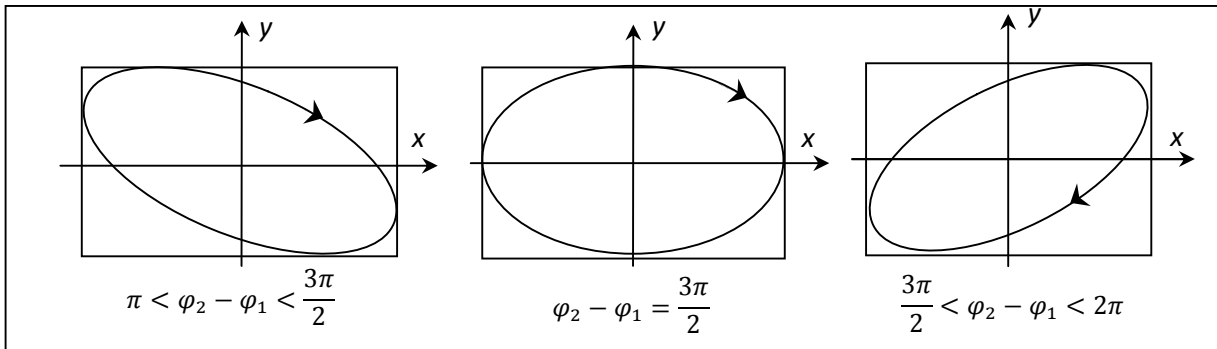
$\varphi \in]0, \pi[$ [l'onde est polarisée à gauche et l'hélicité est dite positive.



Elliptique gauche

Chapitre III : Les propriétés magnéto-optiques

$\varphi \in]\pi, 2\pi[$, l'onde est polarisée à droite et l'hélicité est négative



Elliptique droite

III-3. b. Polarisation circulaire :

- Lorsque $\varphi = \pm \frac{\pi}{2}$ ou $\varphi = \pm \frac{3\pi}{2}$ et $E_{Px} = E_{Py} = E_P$ l'équation (III.1) devient:

$$(E_x(z, t))^2 + (E_y(z, t))^2 = E_P^2, \text{ équation d'un cercle de rayon } E_P$$

Ainsi le point P décrit un cercle de rayon E_P dans le plan d'onde. La polarisation est dite circulaire : elle est circulaire gauche si $\varphi = +\frac{\pi}{2}$ (hélicité positive) et circulaire droite

si $\varphi = -\frac{\pi}{2}$ (hélicité négative). Ces ondes sont représentées sur la figure III.3.

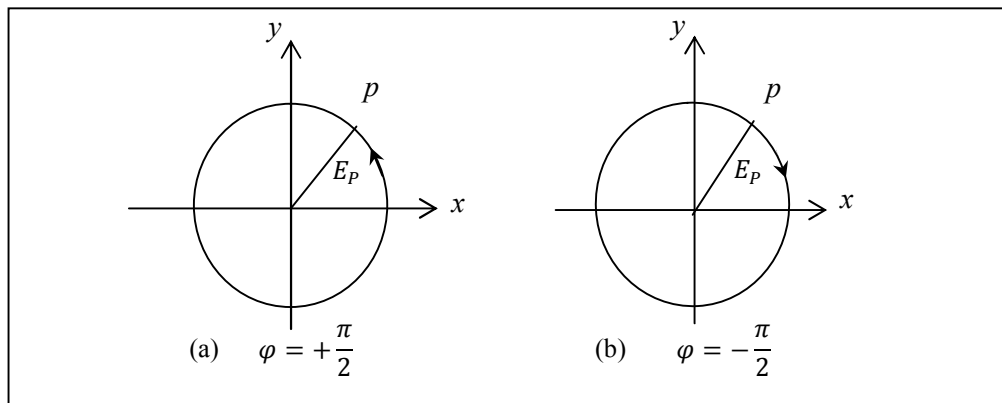


Figure III.3: Onde polarisée circulairement: (a) à gauche, (b) à droite

III-3. c. Polarisation linéaire:

- Lorsque $\varphi = 0$ l'équation (III.1) devient: $\frac{E_y(z,t)}{E_x(z,t)} = \frac{E_{py}}{E_{px}} = cst$
- Lorsque $\varphi = \pi$ l'équation (III.1) devient: $\frac{E_y(z,t)}{E_x(z,t)} = -\frac{E_{py}}{E_{px}} = cst$

Les deux composantes sont soit en phase $\varphi = 0$ soit en opposition de phase $\varphi = \pi$ et le champ électrique garde une direction fixe dans l'espace (Figure III.4). On dit que la polarisation est linéaire.

La structure d'une onde plane progressive sinusoïdale polarisée linéairement est alors très simple, car les champs E et B gardent une direction fixe dans l'espace au cours de la propagation.

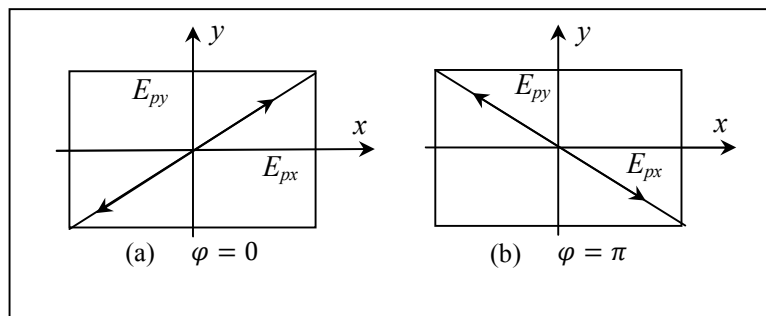


Figure III.4 : Onde polarisée linéairement résultante d'une somme de deux ondes circulairement polarisées : (a) en phase, (b) en opposition de phase.

III-4. Introduction théorique et principe de MOKE :

III-4.1. Définition:

L'effet Kerr magnéto-optique, ou MOKE pour *magnéto-optical Kerr effect*, est une technique expérimentale permettant d'accéder aux propriétés magnétiques d'un milieu par voie optique. L'effet Kerr consiste à mesurer les effets induits par la réflexion sur un matériau magnétique d'un faisceau polarisé. Il s'agit d'un changement soit de polarisation du faisceau (en rotation ou en ellipticité) soit de l'intensité lumineuse.

En matériaux ferromagnétiques, des effets magnéto-optiques sont dominés par les effets Spin-Orbite qui couplent le moment de spin de l'électron aux composants spatiaux de la fonction d'onde [7]. Les transitions dipôles optiques sont effectuées par la direction de spin qui produit une contribution magnétique linéaire (effets Faraday ou Kerr, dichroïsme circulaire magnétique), au composant diagonal du tenseur optique de conductivité.

Chapitre III : Les propriétés magnéto-optiques

Cette propriété, connue sous le nom d'effet magnéto-optique de Kerr, est manifestée dans la réflexion de la lumière polarisée d'un matériel magnétique comme petite rotation ($10^{-5}rad$) d'aimantation dépendante de l'axe de polarisation et de déphasage optique d'accompagnement (Ellipticité).

Les expériences précédentes ont établi l'utilité de l'effet de Kerr comme sonde des propriétés magnétiques des couches minces [8-10].

Dans le cas d'un film mince ferromagnétique (dont l'épaisseur est inférieure à l'épaisseur de peau) déposé sur un substrat réfléchissant, il est possible d'analyser l'état de polarisation de la lumière réfléchie par le dispositif.

Dans cette configuration la lumière pénètre le matériau "actif" sur un aller-retour. Considérons une onde plane incidente polarisée de manière rectiligne. Ici, le vecteur "champ magnétique" sera utilisé pour caractériser son état de polarisation. Cette dernière peut être vue comme la décomposition de deux ondes polarisées circulairement droite et gauche

Figure III.4.

La composante dont le vecteur "vitesse angulaire" est dans la même direction que les courants électriques fictifs (ou moments magnétiques) responsables de l'aimantation M du matériau va "tourner" plus vite que l'autre. On remarque alors que la polarisation rectiligne subit une rotation lorsqu'une aimantation magnétique se développe parallèlement à la direction de propagation de la lumière.

Soient :

\vec{E}_i L'onde lumineuse incident

\vec{E}_g Composante circulaire (gauche)

\vec{E}_d Composante circulaire (droite)

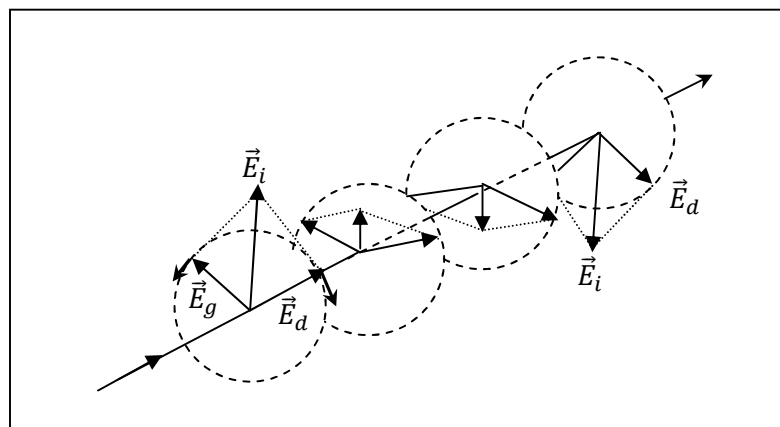


Figure III.5. Schéma représentatif de l'effet Kerr.

III.4.2. Les géométries de l'effet Kerr:

L'interaction magnéto-optique qui résulte de la réflexion d'une onde électromagnétique polarisée linéairement sur un matériau aimanté, constitue l'effet Kerr magnéto-optique. Cet effet a été découvert par J. Kerr en 1876 [11, 12] où la lumière polarisée linéairement est envoyée sur un échantillon magnétique et réfléchi par ce dernier.

Il existe plusieurs configurations géométriques de l'effet Kerr dépendantes de l'orientation du champ électrique \vec{E} et de l'aimantation du matériau \vec{M} . Généralement, elles sont représentées au nombre de trois : polaire, longitudinale et transverse.

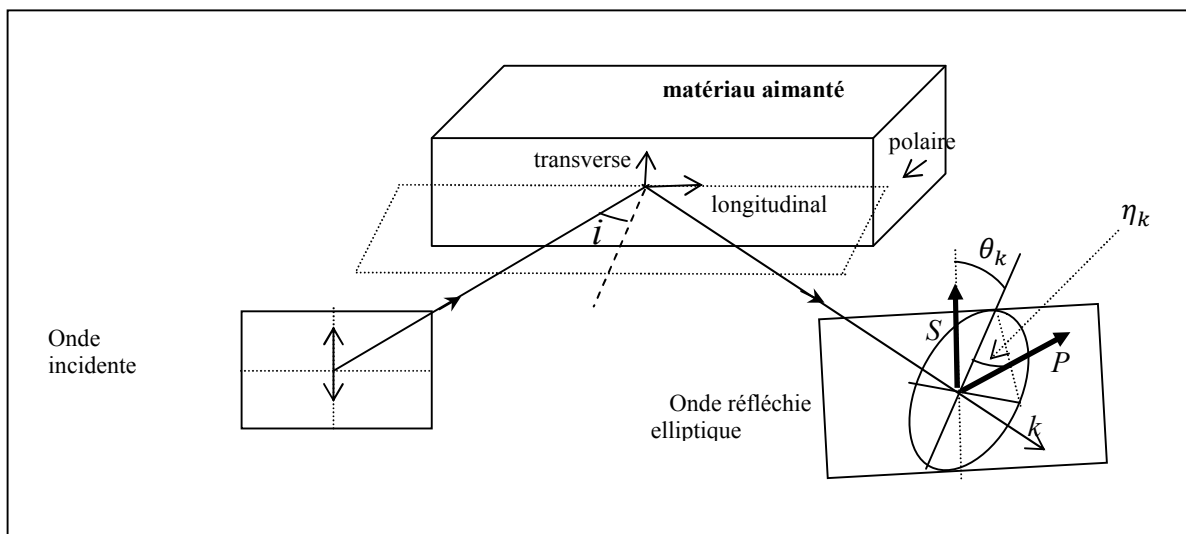


Figure III.5. Illustration schématique de l'effet Kerr magnéto-optique : Transformation d'une onde linéaire en une onde elliptique après réflexion sur un milieu aimanté.

θ_k : L'angle de rotation de l'axe principal de l'ellipse de polarisation par rapport à la direction de polarisation.

η_k : Ellipticité qui est définie comme le rapport du petit axe sur le grand axe de l'ellipse. Pour de faibles valeurs, elle se confond avec l'angle sous lequel est vu le petit axe à partir du sommet de l'ellipse.

III-4.2.a. Configuration polaire :

L'aimantation est perpendiculaire à l'échantillon et dans le plan d'incidence. L'effet Kerr dans sa géométrie polaire est le plus utilisé dans les études théoriques et expérimentales grâce à ces applications technologiques (enregistrements et lecture magnétiques).

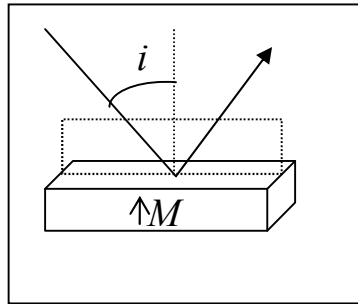


Figure III-6. Configuration polaire.

Puisque toutes les propriétés magnéto optiques sont liées directement à la conductivité optique, dans un système tetragonal dans lequel l'aimantation est orientée suivant l'axe z, le tenseur de la conductivité est donné par l'expression [13] :

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ -\sigma_{xy} & \sigma_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{III.2})$$

La lumière plane réfléchi sur une surface métallique d'une couche mince, devient polarisée elliptiquement (Figure III-7) et son grand axe subit une légère rotation.

Dans ces conditions, l'angle complexe de Kerr est donné par la relation [14] :

$$\frac{1 + \tan \eta_k e^{-2i\theta_k}}{1 - \tan \eta_k} = \frac{(1 + n_+)(1 - n_-)}{(1 - n_+)(1 + n_-)} \quad (\text{III.3})$$

Où θ_k est la rotation Kerr et η_k l'ellipticité de Kerr

Les valeurs propres du tenseur donné par l'équation (III.2) sont données par :

$$n_{\pm}^2 = 1 + \frac{4\pi}{\omega} (\sigma_{xx} \pm \sigma_{xy}) \quad (\text{III.4})$$

Chapitre III : Les propriétés magnéto-optiques

comme θ_k et η_k , pour la plupart des matériaux, sont inférieurs à un degré, la relation (III.3) prend la forme :

$$\theta_k + \eta_k = \frac{-\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}\sqrt{1 + \left(\frac{4\pi l}{\omega}\right)\sigma_{xx}}} \quad (\text{III.5})$$

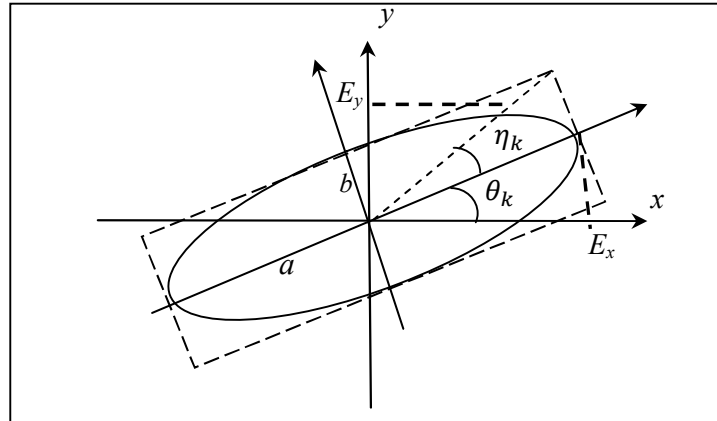


Figure III.7. L'ellipse de polarisation, avec son angle d'orientation, θ_k et son ellipticité, η_k , lesquels sont des fonctions du demi-grand axe a , et du demi-grand axe b .

III-4-2-b. Configuration longitudinale :

L'aimantation est dans le plan de l'échantillon et dans le plan d'incidence.

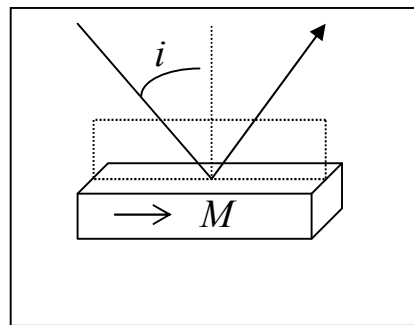


Figure III.7. Configuration longitudinale

En utilisant la géométrie Longitudinale -MOKE, le tenseur diélectrique s'écrit sous la forme

$$\tilde{\xi}(\omega) = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & \epsilon_{xz} \\ 0 & \epsilon_{xx} & 0 \\ -\epsilon_{xz} & 0 & \epsilon_{xx} \end{pmatrix} \quad (\text{III.6})$$

Chapitre III : Les propriétés magnéto-optiques

L'angle complexe de Kerr est donné par la relation[15]

$$\theta_{s,p}^L + i\eta_{s,p}^L = \frac{2\varepsilon_{xz} \sin\varphi \cos\varphi \sqrt{\varepsilon_{xx}}}{\sigma_{xx} \sqrt{1 + \left(\frac{4\pi i}{\omega}\right) \sigma_{xx}}} \quad (\text{III.7})$$

Avec

$$D = \left\{ \sqrt{\varepsilon_{xx}(\varepsilon_{zz} - \sin^2\varphi)} + \sqrt{\varepsilon_{zz}(\varepsilon_{xx} - \sin^2\varphi)} \right\} \left\{ \sqrt{(\varepsilon_{xx} - \sin^2\varphi \pm \cos\varphi)} \right\} \left\{ \sqrt{\varepsilon_{xx}\varepsilon_{zz}\cos\varphi} \mp \sqrt{\varepsilon_{zz} - \sin^2\varphi} \right\}$$

φ : est l'angle d'incidence

Les signes (+) et (-) correspondent respectivement aux polarisations p et s de la lumière incidente. Dans le cas où $\varepsilon_{xx} \approx \varepsilon_{zz}$, la formule (III.7) devient

$$\theta_{s,p}^L + i\eta_{s,p}^L = \frac{\varepsilon_{xx} \sin\varphi \sqrt{\varepsilon_{xx} - \sin^2\varphi} \pm \sin\varphi \tan\varphi}{(\varepsilon_{xx} - 1)(\varepsilon_{xx} - \tan^2\varphi) \sqrt{\varepsilon_{xx} - \sin^2\varphi}} \quad (\text{III.8})$$

III-4.2.c. Configuration transverse:

L'aimantation est dans le plan de l'échantillon et perpendiculaire au plan d'incidence. Cet effet est moins utilisé parce qu'il n'indique seulement qu'un changement dans l'intensité de la lumière réfléchie. En général, il a le même ordre de magnitude comme l'effet longitudinal. Dans ce cas, on n'observe aucun effet à l'incidence normale [16]. Le T-MOKE ne mesure pas la rotation ou l'ellipticité, mais il mesure la différence dans l'intensité de la lumière réfléchie. Il existe uniquement lorsque le mode de la lumière incidente est de type p . La différence de la réflectivité est donnée par :

$$\delta_k = Re \left\{ \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_{xz} \sin 2\varphi}{\varepsilon_{xx}^2 \cos^2\varphi - \varepsilon_0 \varepsilon_{xx} + \varepsilon_0^2 \sin^2\varphi} \right\} \quad (\text{III.9})$$

Le T-MOKE est utilisé essentiellement dans l'étude des propriétés magnétiques notamment l'observation des domaines magnétiques sur les surfaces des matériaux magnétiques. Dans le cas des configurations polaire et longitudinale, l'onde électromagnétique polarisée linéairement se transforme en une onde elliptique après réflexion sur le milieu aimanté.

Chapitre III : Les propriétés magnéto-optiques

L'effet Kerr transverse entraîne non pas une modification de la polarisation de l'onde incidente, mais un changement de sa réflectivité.

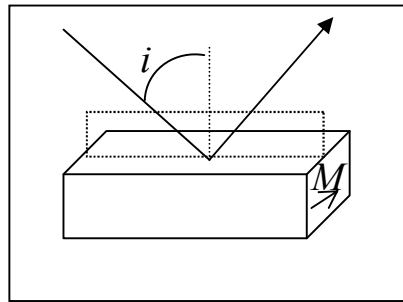


Figure III.8. Configuration transversale

III-4.3.Effet faraday:

En 1846, M. Faraday observa que lorsqu'un faisceau linéairement polarisé traverse un milieu soumis à un champ magnétique parallèle à la direction de propagation de la lumière, sa polarisation tourne d'un angle θ_F .

Ce phénomène est une biréfringence induite par l'application d'un champ magnétique dans un milieu matériel. L'effet Faraday est représenté sur la Figure III.9. Toute onde polarisée linéairement peut se décomposer en la somme de deux ondes : une onde polarisée circulairement droite (notée +) et une onde polarisée circulairement gauche (notée -). En présence d'un champ magnétique longitudinal, l'onde polarisée circulairement droite ne se propage pas à la même vitesse que l'onde polarisée circulairement gauche $\frac{c}{n_+}, \frac{c}{n_-}$. En d'autres termes, l'indice optique vu par l'onde polarisée circulairement droite n_+ diffère de celui vu par l'onde polarisée circulairement gauche n_- ($n_+ \neq n_-$). Il s'agit donc d'une biréfringence circulaire.

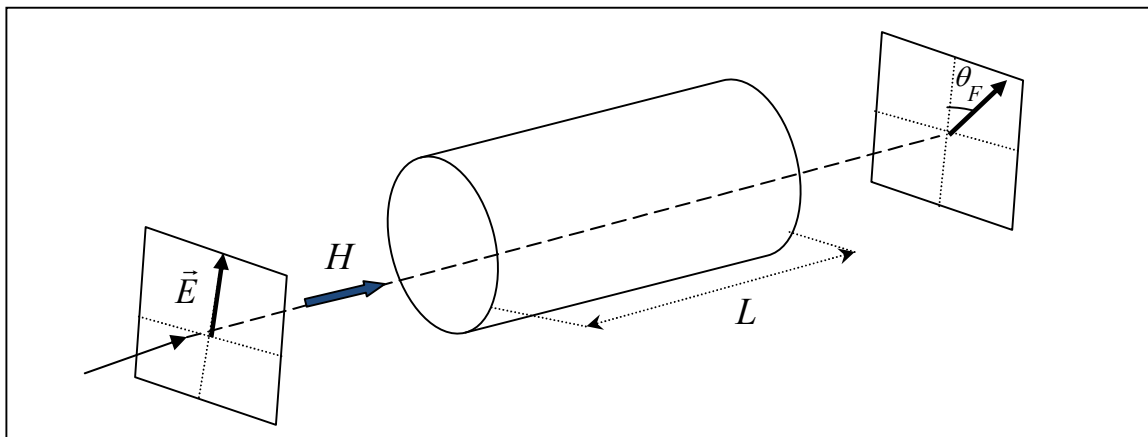


Figure III.9. Effet Faraday : biréfringence circulaire induite par le champ magnétique longitudinal H.

Chapitre III : Les propriétés magnéto-optiques

D'après l'équation (B.7) Annexe .B

Alors le plan de polarisation va subir une rotation d'un angle θ_F donné par

$$\text{L'expression: } \theta_F = \frac{\omega}{2c} (n_+ - n_-) L \quad (\text{III.10})$$

Où ω et c sont respectivement la fréquence et la vitesse de la lumière.

L : est le chemin optique du faisceau lumineux dans le milieu considéré.

La rotation Faraday θ_F et η_k l'ellipticité sont définie en utilisant les mêmes conventions adoptes pour l'effet Kerr polaire

Pour les petits angles, l'expression de l'effet Faraday est donnée par [14]

$$\phi_F = \theta_F + i\eta_F \approx \frac{i\varepsilon_{xy}}{\varepsilon_{xx}} \frac{\omega L}{2c} = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx} \sqrt{1 + \frac{4\pi i}{\omega}}} \left(\frac{2\pi L}{c} \right) \quad (\text{III.11})$$

Dans la géométrie longitudinale, l'effet Faraday est donné par l'expression

$$\phi_F = \theta_F + i\eta_F \approx \frac{i\varepsilon_{xy}}{\sqrt{\varepsilon_{xx}}} \frac{\omega L}{2c} \tan\varphi_l$$

Où φ_l est l'angle de réfraction.

Chapitre III : Les propriétés magnéto-optiques

Références

- [1] M. Faraday, "Experimental Researches in Electricity. Nineteenth Series", Phil. Trans. R. Soc. 136, 1 (1846).
- [2] J. Kerr, Br. Assoc. Rep. 568, (1901).
- [3] Q. Majorana, Rend. Accad. Lincei 11, 374 (1902).
- [4] Q. Majorana, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Paris 135, 159 (1902).
- [5] A. Cotton et H. Mouton, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Paris 141, 317(1905).
- [6] A. Cotton et H. Mouton, Ann. Chem. Phys. 11, 289 (1907).
- [7] P. N. Argyle ; Theory of the Faraday and Kerr Effects in Ferromagnetics, Phys. Rev. 97 (2) (1955) 334-345.
- [8] J. L. Erskine, E.A. Stern ; Magneto-optic Kerr Effect in Ni, Co, and Fe, Phy. Rev. Lett.30(26) (1973) 1329-1332.
- [9] S. D. Bader, E. R. Moog ; Magnetic properties of novel epitaxial films (invited), J. Appl Phy. 61(8) (1987) 3729-3734.
- [10] E. R. Moog, S. D. Bader ; Smoke signals from ferromagnetic monolayers: p(1*1) Fe/Au(100) Superlattices . Microstruct1. (1985) 543-552
- [11] J. Kerr ; On rotation of the plane of polarization by reflection from the pole of a magnet Philosophical Magazine Series 5. Vol 3 (9) (1877) 321-343
- [12] J. Kerr ; Réflexion of polarized light from the equatorial surface of a magnet, Philosophical Magazine Series 5. Vol 5 (1878) 157-161
- [13] W.H.Kleiner, Phys.Rev. 142 (1966) 318
- [14] W.Reim and J.Schoenes, in Ferromagnetic Materials ,edited by E.P Wohlfarth And K.H.J.Buschow (North-Holland, Amsterdam, vol.4, (1988), 588.
- [15] S. Visnovsky, Czech.J.Phys.B34,969 (1984).
- [16] Boukelkoul Mebarek Propriétés magnéto-optiques des couches ultraminces et des slabs à base de métaux de transition thèses Doctorat 2013 Université Sétif

Chapitre IV : Cadre théorique des calculs ab-initio

IV-1. Introduction :

Les méthodes ab-initio sont des techniques théoriques qui permettent de déterminer la structure électronique d'une association de particules élémentaires, les ions et les électrons en interaction. De nombreux chercheurs ont contribué au perfectionnement de ces méthodes de calcul, l'évolution de l'informatique a permis de faire de la simulation numérique avec comme point de départ l'équation de Schrödinger. Pour un système à N corps. La résolution de l'équation Schrödinger a besoin de certaines approximations. Parmi eux les méthodes

ab-initio dites de première principe qui présentent le plus d'intérêt, et comprennent:

- Les méthodes de Hartree-Fock souvent utilisée par les chimistes.
- Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) que les physiciens utilisent.

Ces méthodes ont pour objectif de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètres ajustés à l'expérience, c'est à dire elles déterminent la fonction d'onde et l'énergie d'un système quantique.

IV-2. Approximations Fondamentales :

La mécanique classique est insuffisante pour expliquer les propriétés électroniques des particules constituant les différents solides. Il faut donc faire appel à la mécanique quantique qui fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante ψ . Ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger [1] indépendante du temps qui décrit le mouvement des électrons et des noyaux au sein du formalisme de la mécanique quantique. Les états propres et les énergies propres d'un système à N corps en interaction sont déterminés par la résolution de l'équation de Schrödinger [2]

$$H\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \tag{IV.1}$$

Où r et R sont, respectivement les positions dans l'espace des électrons et des noyaux,

Où $\Psi(r, R)$ est la fonction d'onde, H est l'opérateur hamiltonien du cristal et E l'énergie totale du cristal.

Chapitre IV : Cadre théorique des calculs ab-initio

Un solide est une collection de particules lourdes chargées positivement (noyaux) et de particules légères chargées négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de $(N+ZN)$ particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit:

$$H = T_e(r) + T_n(R) + V_{e-e}(r) + V_{n-n}(R) + V_{e-n}(r, R) \quad (IV.2)$$

Où

$T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$ représente l'énergie des électrons.

$T_n = -\sum_k \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_k^2$ représente l'énergie des noyaux

$V_{e-n} = -\sum_{j,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_k - r_j|}$ représente l'interaction coulombienne noyau – électron.

$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$ représente l'interaction coulombienne électron – électron.

$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{k \neq J} \frac{Z_k Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_k - R_J|} = \sum_{k < J} \frac{Z_k Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_k - R_J|}$ représente l'interaction coulombienne noyau – noyau.

La première approximation consiste à limiter les interactions entre particules au terme le plus important que constitue l'interaction coulombienne.

En utilisant les unités électrostatiques, le terme $4\pi\epsilon_0$ vaut 1 l'Hamiltonien du système s'écrit alors:

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_k^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{j,k} \frac{Z_k e^2}{|R_k - r_j|} + \sum_{k < J} \frac{Z_k Z_J e^2}{|R_k - R_J|} \quad (VI.3)$$

M est la masse du noyau k , Z_k et Z_J sont les nombres atomiques des noyaux k, J respectivement.

R_k et R_J définissent la position des noyaux k et J respectivement.

r_i et r_j définissent la position des électrons i et j respectivement.

Les valeurs propres de l'équation (IV.1) ne peuvent être calculées de façon exacte que dans le cas des systèmes hydrogéoïdes. Dans le cas d'un système poly-électronique, à cause des interactions électroniques, il n'existe pas de solutions analytiques exactes de l'équation de Schrödinger.

Chapitre IV : Cadre théorique des calculs ab-initio

Afin de trouver des états propres approximatés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [3].

VI-3. Approximation de Born Oppenheimer :

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) supposent qu'il y a une grande différence de masse entre les noyaux et les électrons et une différence d'échelle de temps entre les mouvements électroniques et nucléaires. De ce fait, il est possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons et d'écrire la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire et l'autre électronique:

$$\psi(R, r) = \psi_n(R) \psi_e(R, r) \quad (\text{IV.4})$$

Où $\psi_n(R)$ est la fonction d'onde associée aux noyaux et $\psi_e(R, r)$ est la fonction d'onde associée aux électrons avec noyaux fixés dans la position \vec{R} .

Dans l'approximation de Born Oppenheimer, l'hamiltonien du système donné par l'équation (IV.3), peut s'écrire comme la somme de deux termes:

$$H = H_e + H_n$$

Où H_e et H_n désignent les Hamiltonien électronique et nucléaire, respectivement ils sont donnés par les expressions suivantes:

$$H_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} - \sum_{j,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_k - r_j|} \quad (\text{IV.5})$$

$$H_n = -\sum_k \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_k^2 + \sum_{k < j} \frac{Z_k Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_k - R_j|} \quad (\text{IV.6})$$

L'énergie totale s'écrit alors comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique:

$$E = E_n(\vec{R}) + E_e(\vec{R}) \quad (\text{IV.7})$$

Cette approximation est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer. La position des noyaux devient alors un paramètre et le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique dans le champ des noyaux supposés fixes.

$$\hat{H} \psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = E_e(\vec{R}) \psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{IV.8})$$

Chapitre IV : Cadre théorique des calculs ab-initio

$$[T_e + V_{e-e}(\vec{r}) + V_{n-n}(\vec{R}) + V_{e-n}(\vec{r}, \vec{R})]\psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = E_e(\vec{R})\psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{IV.9})$$

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (IV.9). Les premières sont celles de Hartree-Fock [4] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont très utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. La DFT s'avère être une méthode plus moderne et probablement plus puissante. Son histoire revient à la première trentaine du 20^{ème} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [5]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(\vec{r})$ au lieu de sa fonction d'onde.

IV-4. Approximation de Hartree:

L'approximation induite par Hartree[4] en 1928, consiste à substituer le système à N électrons en interaction par un système à N électrons indépendants, ou chaque électron évolue dans le potentiel effectif V_{eff} (potentiel de Hartree) qui tient compte de l'interaction de ce dernier avec les autres électrons. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer [3] en découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, on écrit:

$$\psi(R, r) = \prod_{n=1}^N \phi_n(R, r) \quad (\text{IV.10})$$

avec $\phi_n(R, r)$ la fonction d'onde propre de l'Hamiltonien de l'électron n vérifiant l'équation :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{eff}\right) \phi_i(R, r) = E_i \phi_i(R, r) \quad (\text{IV.11})$$

Pour chercher l'expression du potentiel effectif de Hartree V_{eff} , on utilise la méthode des variations qui nous permet d'écrire :

$$\langle H_e \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \langle \Psi | H_e | \Psi \rangle \quad (\text{IV.12})$$

Car les fonctions d'ondes $\psi(R, r)$ sont normalisées. l'hamiltonien électronique H_e donné par l'équation (IV.5), s'écrit comme la somme des hamiltoniens à un électron.

$$H_e = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{j,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_k - r_j|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \right) \quad (\text{IV.13})$$

$$H_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_k \frac{z e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_k - r_i|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (\text{IV.14})$$

Chapitre IV : Cadre théorique des calculs ab-initio

$$H_e = T_e - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_k \frac{ze^2}{|r_k - r_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{IV.15})$$

$$H_e = T_e - K \sum_i \sum_k \frac{ze^2}{|r_k - r_i|} + \frac{K}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{IV.16})$$

$K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ est la constante de Coulomb

L'équation (IV.16) se simplifie sous la forme :

$$H_e = T_e - \sum_i V_i^N + \frac{K}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{IV.17})$$

Cela conduit à ::

$$\langle \Psi | H_e | \Psi \rangle = \langle \Psi | \left[T_e - \sum_i V_i^N + \frac{K}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right] | \Psi \rangle \quad (\text{IV.18})$$

$$\langle H_e \rangle = \langle \prod_i \phi_i | T_e | \prod_i \phi_i \rangle - \langle \prod_i \phi_i | \sum_i V_i^N | \prod_i \phi_i \rangle + \frac{K}{2} \langle \prod_i \phi_i | \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} | \prod_i \phi_i \rangle \quad (\text{IV.19})$$

$$\langle H_e \rangle = \langle \phi_i | T_e | \phi_i \rangle - \langle \phi_i | \sum_i V_i^N | \phi_i \rangle + \frac{K}{2} \sum_i \langle \phi_i | \left(\sum_{i \neq j} \langle \phi_j | \frac{e^2}{|r_i - r_j|} | \phi_j \rangle \right) | \phi_i \rangle \quad (\text{IV.20})$$

$$\langle H_e \rangle = \sum_i \langle \phi_i | \left[T_{ei} - V_i^N + \frac{K}{2} \sum_{i \neq j} \langle \phi_j | \frac{e^2}{|r_i - r_j|} | \phi_j \rangle \right] | \phi_i \rangle \quad (\text{IV.21})$$

$$\langle H_e \rangle = \sum_i \langle \phi_i | \left[T_{ei} - V_i^N + \frac{K}{2} \sum_{i \neq j} \langle \phi_j | \frac{e^2}{|r_i - r_j|} | \phi_j \rangle \right] | \phi_i \rangle \quad (\text{IV.22})$$

Pour l'électron i seul, on peut écrire :

$$E_i = \langle \phi_i | \left[T_{ei} - V_i^N + \frac{K}{2} \sum_{i \neq j} \langle \phi_j | \frac{e^2}{|r_i - r_j|} | \phi_j \rangle \right] | \phi_i \rangle \quad (\text{IV.23})$$

$$E_i | \phi_i \rangle = | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \left[T_{ei} - V_i^N + \frac{K}{2} \sum_{i \neq j} \langle \phi_j | \frac{e^2}{|r_i - r_j|} | \phi_j \rangle \right] | \phi_i \rangle \quad (\text{IV.24})$$

$$\left[T_{ei} - K \sum_k \frac{ze^2}{|r_k - r_i|} + \frac{K}{2} \sum_{i \neq j} \langle \phi_j | \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) | \phi_j \rangle \right] | \phi_i \rangle = E_i | \phi_i \rangle \quad (\text{IV.25})$$

Le potentiel de Hartree est donné par l'expression :

$$V_{eff} = -K \left[\sum_k \frac{ze^2}{|R_k - r_i|} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \phi_j | \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) | \phi_j \rangle \right] \quad (\text{IV.26})$$

La fonction d'onde donnée par l'équation (IV.10) est incomplète, car elle ne prend en compte ni le principe d'exclusion de Pauli [6]. Celui-ci a montré que pour les fermions, une spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à une permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [7]. Cette dernière conséquence tient compte de l'approximation de « Hartree-Fock » [8] qui prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Chapitre IV : Cadre théorique des calculs ab-initio

IV-5. Approximation de Hartree-Fock:

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. Ainsi on peut présenter la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions manquantes est l'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1)\psi(r_2) \dots \dots \dots \psi(r_N) \quad (IV.27)$$

En 1930 Fock [8] a montré que la description de Hartree ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli, qui impose à la fonction d'onde d'être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées de la particule mise en jeu. Hartree et Fock ont montré qu'on peut exprimer la relation de Hartree (IV.27) à l'aide d'un déterminant de Slater

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \dots & \phi_1(r_N) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_2(r_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(r_1) & \phi_N(r_2) & \dots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (IV.28)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation de la fonction d'onde.

Le calcul de l'énergie dans le cadre de la nouvelle expression de la fonction d'onde conduit à :

$$H_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_k \frac{ze^2}{|r_i - R_k|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (IV.29)$$

On pose :

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} : \text{Interaction entre deux électrons.}$$

En tenant compte des permutations suivantes :

$\{\phi_i(r_i), \phi_j(r_j)\}$ et $\{\phi_i(r_j), \phi_j(r_i)\}$ Dans l'expression de $|\Psi\rangle$ et $\langle\Psi|$, on aura :

$$\begin{aligned} \langle\Psi|H_e|\Psi\rangle = & \sum_i \left[\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - V_i^N + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle\phi_j(r_j)|V_{ij}|\phi_j(r_j)\rangle \right) |\phi_j\rangle - \right. \\ & \left. \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle\phi_i(r_j)\phi_j(r_i)|V_{ij}|\phi_i(r_j)\phi_j(r_j)\rangle \right] \quad (IV.30) \end{aligned}$$

Pour l'électron i , on peut écrire :

$$E_i = \left\langle \phi_i \left| \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - V_i^N + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle \phi_j(r_j) | V_{ij} | \phi_j(r_j) \rangle \right) \right| \phi_i \right\rangle - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle \phi_i(r_j) \phi_j(r_i) | V_{ij} | \phi_i(r_j) \phi_j(r_j) \rangle \quad (\text{IV.31})$$

L'approximation de Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien monoélectronique d'une façon auto cohérente: à partir d'un ensemble d'états initiaux. Cette méthode qui assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui simplifie étonnamment les calculs, est souvent utilisée.

IV-6. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT:

Au cours de ces dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT « Density Functional Theory » est devenue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) [9-10]. Contrairement aux méthodes Hartree-Fock, les méthodes DFT permettent de traiter des systèmes de taille importante (plusieurs dizaines d'atomes). La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas [11] et Fermi [12]. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant que la densité électronique est homogène. Néanmoins, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac [10] a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

La DFT a véritablement été développée en deux temps, en 1964 et en 1965 avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn [13, 14]. Elle consiste en la réduction du problème à

Chapitre IV : Cadre théorique des calculs ab-initio

plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions.

VI-6.1. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn:

La DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [15] suivants:

VI-6.1.1. Le premier théorème

La densité électronique $\rho_0(\vec{r})$, associée au niveau fondamental d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} , détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel. De ce fait, toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de $\rho_0(\vec{r})$.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (IV.32)$$

Où $\int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$ représente l'interaction noyaux-électrons, $F[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$; elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (IV.33)$$

Où $T[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree $E_{Hartree}[\rho(r)]$ (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$.

Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ ne sont pas connues exactement.

IV-6.1.2. Le deuxième théorème:

Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$\left[\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{IV.34})$$

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$.

IV-6. 2. Les équations de Kohn-Sham:

La théorie de Kohn-Sham [16] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{IV.35})$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{IV.36})$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec

Chapitre IV : Cadre théorique des calculs ab-initio

les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres.

Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{IV.37})$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{IV.38})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto cohérente, l'ensemble des équations (IV.37), appelés équations de Kohn-Sham. La somme des trois termes constitue un potentiel effectif $V_{eff} = V_H + V_{xc} + V_{ext}$ qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

IV-6.3. Approximation de la densité locale:

L'approximation de la densité locale LDA (de l'anglais Local Density Approximation) proposée par Kohn et Sham en 1965 [14] est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons. En fait, en tout point r de l'espace, l'énergie d'échange-corrélation réelle est remplacée par celle du gaz d'électrons homogène à la même densité constante. L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (IV.39)$$

Avec :

ϵ_{xc}^{LDA} : est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante ρ . Le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(\rho(r))$ est obtenu à partir de l'équation (IV.38).

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (IV.40)$$

Von Barth et Hedin ont développé une expression de $V_{xc}[\rho(r)]$ pour les matériaux magnétiques dans laquelle ils définissent un potentiel $V_{xc\sigma}[\rho(r)]$ pour chaque direction de spin de l'électron. Dans ce travail, nous avons adopté l'expression de Von Barth- Hedin ou $V_{xc}[\rho(r)]$ est donné sous la forme paramétrées suivante [17] :

$$V_{xc}[\rho(r)] = A(\rho) \left(2 \frac{\rho^\sigma(r)}{\rho(r)} \right)^{1/3} + B[\rho] \quad (IV.41)$$

Avec:

$$A(\rho) = -2 \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} + c_Z \left(-c_F F \left(\frac{r_S}{r_F} \right) + c_F F \left(\frac{r_S}{r_P} \right) \right) \quad (IV.42)$$

$$B[\rho] = -c_P \log \left(1 + \frac{r_P}{r_S} \right) - c_Z \left(-c_F F \left(\frac{r_S}{r_F} \right) + c_F F \left(\frac{r_S}{r_P} \right) \right) \quad (IV.43)$$

$$\frac{4}{3} \pi r_S^3 = \frac{1}{\rho(r)}, \quad F(z) = (1 + z^3) \log \left(1 + \frac{1}{z} \right) + \frac{z}{2} - z^2 - \frac{1}{3} \quad (IV.44)$$

$$c_Z = \frac{4}{3} \frac{2^{-1/3}}{1-2^{-1/3}}, \quad r_P = 30, \quad c_P = 0.0504, \quad r_F = 75, \quad c_F = 0.0254 \quad (IV.45)$$

Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-

Chapitre IV : Cadre théorique des calculs ab-initio

conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

IV-6.4. Approximation de la densité locale des spins (LSDA) :

Beaucoup de calculs dans la décennie passée ont démontré que l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) [18] donne une bonne description des propriétés d'état fondamental des solides. La (LSDA) est devenue l'outil de premiers principes des calculs dans la physique d'état solide, et a contribué considérablement à la compréhension des propriétés des matériaux au niveau microscopique. Cependant, il y a quelques erreurs systématiques qui ont été observées quand la (LSDA) est utilisée, tel que la sous-estimation des paramètres de réseau dans certains cas, la (LSDA) manque aussi de décrire correctement les propriétés des systèmes très corrélés.

Pour les systèmes à spin polarisé, l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) est

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int [\rho \uparrow (r) + \rho \downarrow (r)] \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow (r) + \rho \downarrow (r)] dr \quad (\text{IV.46})$$

Avec :

$\varepsilon_{xc}[\rho \uparrow (r) + \rho \downarrow (r)]$: l'énergie d'échange-corrélation d'un électron du système homogène

$\rho(r) = \rho \uparrow (r) + \rho \downarrow (r)$: densité pour les deux directions de spin haut et bas respectivement

Dans cette approximation l'énergie du système est une fonctionnelle de deux densités de spins :

$$E[\rho(r)] = E[\rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r)] \quad (\text{IV.47})$$

La LSDA est performante pour les systèmes à distribution électronique homogène, elle est aussi une bonne approximation pour ceux où la variation de la densité électronique est assez lente (systèmes électroniques itinérants). Cependant, elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. De plus, le fait que les densités électroniques ne sont généralement pas localement uniformes certaines erreurs sont systématiques : par exemple la LSDA surestime les énergies de liaison et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants [19].

IV.6.5. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA) Generalized Gradient Approximations [20] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité $\rho(\vec{r})$. Dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\vec{\nabla}\rho(r)$. L'énergie d'échange-corrélation (GGA) peut être écrite sous la forme:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int d^3r \varepsilon[\rho(r), \vec{\nabla}\rho(r)] \quad (\text{IV.48})$$

$\varepsilon[\rho(r), \vec{\nabla}\rho(r)]$: étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

L'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales et les énergies de cohésion. Les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles.

IV-7. Méthodes de calculs:

Il existe plusieurs méthodes de calculs de la structure électronique des solides. Celles-ci possèdent des avantages et des inconvénients, de différentes précisions et détails numériques (vitesse de calcul et mémoire de stockage d'informations) et sont basées sur différentes approximations. Leur point commun est la résolution des équations de Kohn et Sham de façon auto cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon à représenter le potentiel et la densité électronique. La Figure IV.1 donne un aperçu des différents traitements

- Les effets relativistes au niveau des électrons peuvent être pris en compte au niveau du terme énergie cinétique des électrons indépendants.
- La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération de Pseudo potentiels, à des potentiels de type Muffin-tin.

On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger

- La méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR-CPA) [21-22] applicable à une plus grande variété de matériaux.
- La méthode FPLO [Full potential local orbital approximation] basée sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [23-24], utilisable pour les bandes d des métaux de transition.

Chapitre IV : Cadre théorique des calculs ab-initio

- La méthode linéarisée des ondes planes augmentées [the linearized augmented planewave(LAPW)] [25].
- La méthode de l'onde sphérique augmentée ASW (*Augmented spherical wave*) proposée par Williams et al. [26].

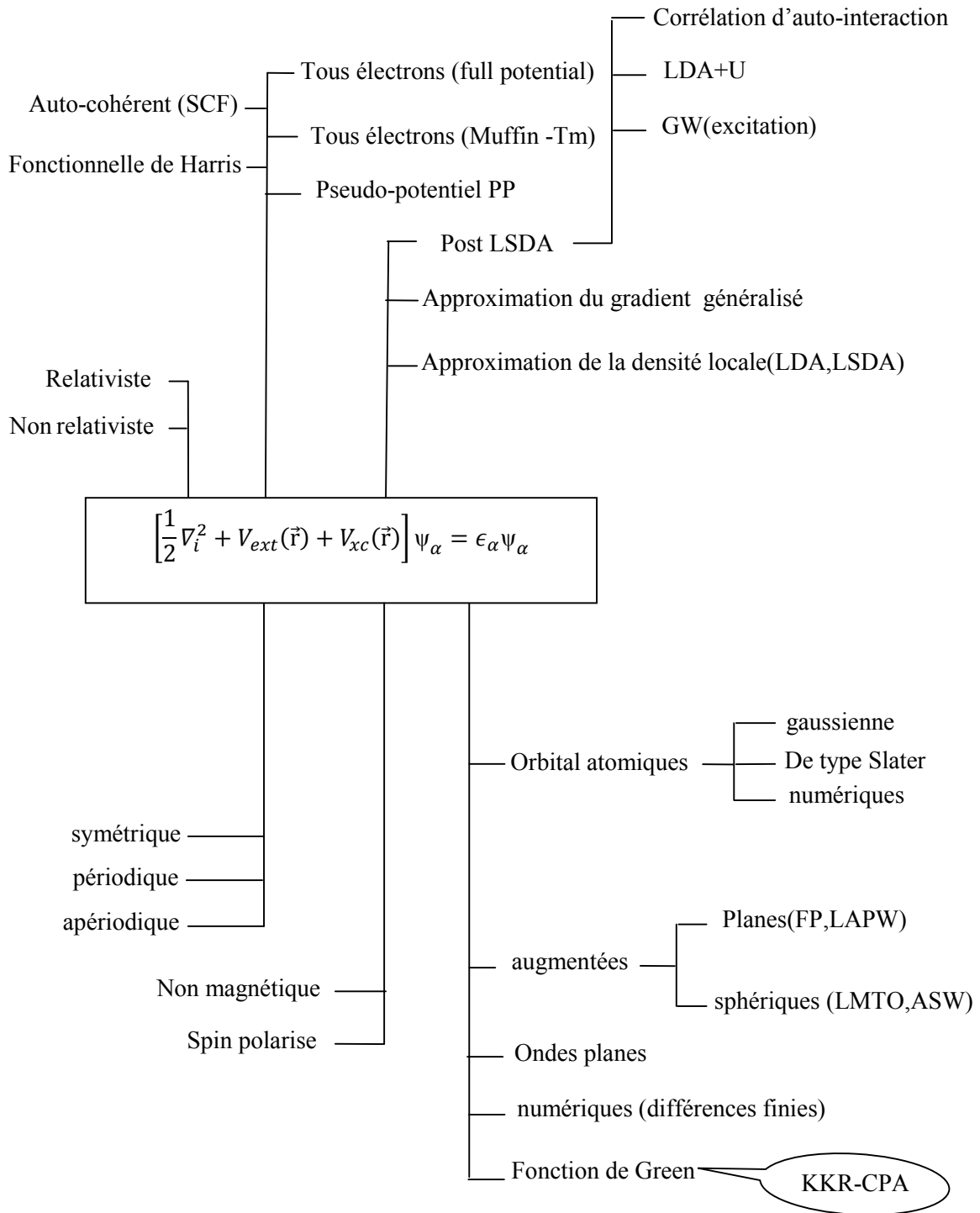


Figure IV.1 :Representation schematique des differentes methodes de calcul.

IV-7.1. La méthode KKR-CPA:

La méthode de diffusion multiple de Kohn-Korringa-Rostoker (KKR) pour le calcul de la structure électronique des matériaux a été introduite en 1947 par Korringa [27] et en 1954 par Kohn et Rostoker [28]. La caractéristique de cette méthode est l'utilisation de la théorie de diffusion multiple pour la solution de l'équation de Schrödinger et la détermination de la structure de bandes électroniques. Dans cette approche, les propriétés de diffusion de chaque centre de diffusion (atome) sont déterminées dans une première étape et décrite par une matrice de diffusion, alors que la diffusion multiple par tous les atomes dans le réseau est déterminée dans une deuxième étape telle que l'onde incidente à chaque centre est la somme de l'onde sortante de tous les autres centres. Un autre développement significatif du régime KKR est obtenu quand il a été reformulé comme une méthode de fonction de Green [29]. Une fois le problème de diffusion sur un site unique, à partir des effets multiples a été séparé, alors la méthode est capable de produire la fonction de Green du cristal en la reliant à la fonction de Green de l'espace libre par l'intermédiaire de l'équation de Dyson. Cette méthode permet de résoudre, d'une manière très efficace, l'équation pour un problème à impuretés, sans passer par la construction des super-cellules (*super-cell*),

IV-7.2. Méthode SPR-LMTO- ASA:

La méthode SPR-LMTO-ASA (Spin-Polarized Relativistic LMTO) est utilisée pour calculer la structure de bandes des systèmes à spins polarisés. Les systèmes ferromagnétiques possèdent de telle structure d'où la nécessité d'utiliser cette méthode pour décrire le système étudié dans ce travail[14]. Une solution plus ou moins précise pour le problème de la structure de bandes dans le cadre relativiste et qui tient compte de la polarisation des spins qui a été obtenue hormis la méthode des perturbations. Pour tenir compte de la polarisation des spins, le problème de la structure de bandes a été traité par la mise au point des orbitales *muffin-tin* relativistes en utilisant les solutions propres de l'équation de Dirac à une particule avec un potentiel dépendant du spin. Il a été montré par Feder et *al.*[30], Strange et *al.*[31] et Cortona et *al.*[32] que le potentiel dépendant du spin dans l'équation de Dirac conduit à un nombre infini d'équations couplées de la fonction radiale. Pour remédier à cette situation, on a démontré que l'on peut négliger le couplage entre les fonctions radiales sauf celles qui ont $\Delta l = 0$ et $\Delta \mu = 0$ [32].

Dans ces conditions, la solution de l'équation de Dirac a la forme :

Chapitre IV : Cadre théorique des calculs ab-initio

$$\mathcal{O}_i(E, r) = \mathcal{O}_{\Lambda_i}(E, r) + \mathcal{O}_{-\Lambda_i}(E, r) \quad (\text{IV-49})$$

En normalisant la fonction $\mathcal{O}_i(E, r)$ à l'intérieur de la sphère de rayon s , $\mathcal{O}_i(E, r)$ et sa dérivée par rapport à l'énergie $\dot{\mathcal{O}}_i(E, r)$ satisfont par analogie aux équations les relations suivantes :

$$(H - E)\mathcal{O}_i(E, r) = 0 \quad (\text{IV.50})$$

$$(H - E)\dot{\mathcal{O}}_i(E, r) = \mathcal{O}_i(E, r) \quad (\text{IV.51})$$

$$\langle \mathcal{O}_i(E, r) | \mathcal{O}_i(E, r) \rangle = 1 \quad (\text{IV.52})$$

La construction des orbitales SPR-LMTO relativistes par analogie à la méthode LMTO conduit à un hamiltonien et à une matrice de recouvrement très compliquée. L'alternative est d'augmenter les solutions dans la région interstitielle $n_{\Lambda}(r)$ à l'intérieur de la sphère centrale par la fonction $\mathcal{O}_{\Lambda}(-l-1, r)$ et dans les autres sphères par une combinaison linéaire des fonctions $\mathcal{O}_{\Lambda}(+l', r)$.

À partir de cette étape, les équations de la méthode SPR-LMTO sont complètement analogues aux équations au cas à spin non polarisé.

Dans le cadre de la méthode SPR-LMTO, l'évaluation des éléments matriciels qui correspondent aux valeurs propres d'opérateurs physiques doit être exprimée par les solutions de l'équation de Dirac à une seule particule \mathcal{O}_i (IV.50) et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{\mathcal{O}}_i$ au lieu d'utiliser la somme de Bloch des orbitales $\chi_{\Lambda}^k(r)$.

Ainsi, la fonction d'onde de Bloch s'écrit :

$$\Psi^{jk}(r) = \sum_i [A_i^{jk} \mathcal{O}_i(r) + B_i^{jk} \dot{\mathcal{O}}_i(r)] \quad (\text{IV.53})$$

Les coefficients A_i et B_i doivent être exprimés en fonction des vecteurs propres α_{Λ}^{jk} qui apparaissent dans le développement de la fonction d'onde en fonction de $\chi_{\Lambda}^k(r)$. C'est-à-dire

$$\Psi^{jk}(r) = \sum_{\Lambda} \alpha_{\Lambda}^{jk} \chi_{\Lambda}^k(r) \quad (\text{IV.54})$$

Finalement, il faut mentionner que l'on peut tenir compte de l'approximation ASA si l'on utilise les termes de corrections combinés dans le cadre de la méthode RLMTO.

Chapitre IV : Cadre théorique des calculs ab-initio

Références:

- [1] E. Schrödinger, « An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules », *Phys. Rev.*, vol. 28, **1926**, p. 1049-1070.
- [2] P. Kireev, « la physique des semi-conducteurs », 2ième édition, (1975).
- [3] M. Born, R. J. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, **84**, (1927), 457.
- [4] D.R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts I, II,III”, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24** (1928), 89, 111, 426.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev.* **136** (1964), B864-B871.
- [6] W. Pauli, *Phys. Rev.* **58**, 719 (1940).
- [7] M. MA, 1984. G. Silk: Ultrasonic transducers for nondestructive testing. Adam Hilger Ltd., Accord,
- [8] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930); **62**, 795 (1930).
- [9] C. K. Skylaris, “The Computing Modelling of Heavy Atom Chemistry”, thèse de doctorat, Université de Cambridge, 1999.
- [10] C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, *Journal of Molecular Structure: Theochem.* **762**, 1 (2006)
- [11] L. H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [12] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B.* **136**, 864 (1964).
- [14] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A.* **140**, 1133 (1965).
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev.* **136** (1964), B864 B871.
- [16] W. Kohn, L.J. Sham “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.* **140** (1965), A1133-A1138.
- [17] Boukelkoul Mebarek Propriétés magnéto-optiques des couches ultraminces et des slabs à base de métaux de transition thèses Doctorat 2013 Université Sétif.
- [18] N. Elysashar, D.D. Koelling, *Phys. Rev. B* **18** (1976) 605

Chapitre IV : Cadre théorique des calculs ab-initio

- [19] M. Adel F. Al Alam, « Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structuresélectronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques », thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2009.
- [20] J.P. Perdew, “Generalized gradient approximations for exchange and correlation-A look backward and forward”, *Physica B* 172 (991), 1-6.
- [21] Phivos Mavropoulos and Nikos Papanikolaou, The Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Green Function Method, I. Electronic Structure of Periodic Systems, published in *Computational Nanoscience*, Vol. 31, ISBN 3-00-017350-1, 2006.
- [22] W. Kohn and N. Rostoker, Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Mettalic Lithium, *PHYSICAL REVIEW*, Vol. 94, N°5, 1954.
- [23] F. Bloch, *Z. Phys.*, Vol. 52, p.555, 1928.
- [24] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8, 1965.
- [25] J.C. Slater, *Physical Review*, Vol. 51, p. 846, 1937.
- [26] A. R. Williams, J. Kubler et C. D. Gelatt, *Phys. Rev. B* **19** (1979) 6094.
- [27] J. Korringa, *Physica* 13, 392 (1947).
- [28] W. Kohn and N. Rostoker, *Phys. Rev.* 94, 1111 (1954)
- [29] T. H. Dupree, *Ann. Phys. (N. Y.)*, 15, 63 (1961)
- [30] R.Feder, F.Rosiky, and B.Ackermann, *Z.Phys.B* 52, 31 (1983).
- [31] P.Strange, J.B.Staunton, and B.L.Gyorffy, *J.Phys.C* 17, 3355 (1984).
- [32] P.Cortona, S.Doniach, and C.Sommers, *Phys.Rev.A* 31, 2842 (1985).

Chapitre V : Résultats et discussion

V-1. Introduction

Les films ultramincés ont fait l'objet d'un énorme intérêt ces dernières années [1]. Aussi bien le magnétisme des surfaces et interfaces attire considérablement beaucoup de travaux théoriques et expérimentaux [2] en raison de diverses applications récentes dans le domaine de stockage magnétique des données informatiques à haute capacité. La rupture de symétrie, le nombre de coordination réduit et le rôle des états fortement localisées de surface et d'interface offrent la possibilité d'induire de nouveaux et exotiques phénomènes. Le but de ce travail porte sur l'étude des propriétés structurales magnétiques et magnéto-optiques du film de fer épitaxié sur un substrat de cuivre suivant la direction (001). En raison de la différence du paramètre de maille entre le substrat et le film qui cristallisent respectivement dans les structures FCC et BCC tel que i.e, $\frac{a_{Cu FCC}}{\sqrt{2}} \sim a_{Fe BCC}$ [34].

Nous allons étudier ces propriétés en commençant par les propriétés structurales qui constituent la base de n'importe quelle étude physique. Les propriétés magnétiques et magnéto optique en raison de leur large domaine d'application et principalement l'axe de facile aimantation qui est, dans notre système, orienté selon la direction (001) ce qui oriente l'aimantation dans cette direction. L'étude des systèmes Fe_n/Cu (001) a été effectuée par la méthode SPR-LMTO-ASA. Le choix de cette méthode est largement justifié parce qu'elle est d'autant plus efficace lorsque la structure est compacte [3, 4, 5, 6, 7]. Les calculs sont effectués d'une façon auto-cohérente dans le cadre de la LSDA avec les corrections combinées et le potentiel d'échange et de corrélation est paramétré par la loi de Von Barth-Hedin [8]. Le nombre de point k introduit dans le code de calcul a été choisi parfaitement (22x22x1) pour avoir la meilleure convergence en un temps minimal, et la déviation maximale de la densité de charge est prise dans nos calculs est de l'ordre de 10^{-6} .

V-2. Relaxation des surfaces :

La surface représente un environnement très asymétrique où les atomes ont une coordination et une structure électronique modifiés par rapport aux atomes du volume. Il en résulte que la structure géométrique de la surface peut être radicalement différente d'une simple terminaison du cristal. Cette modification de structure peut se manifester sous la forme d'une relaxation,

C'est-à-dire une dilatation ou une compression de la distance entre les premières couches atomiques. On peut assister aussi à un changement de structure plus radical où les atomes se déplacent parallèlement à la surface. La maille bidimensionnelle de la couche superficielle est

alors différente de celle qu'on obtiendrait pour une terminaison simple du cristal : on parle alors d'une reconstruction.

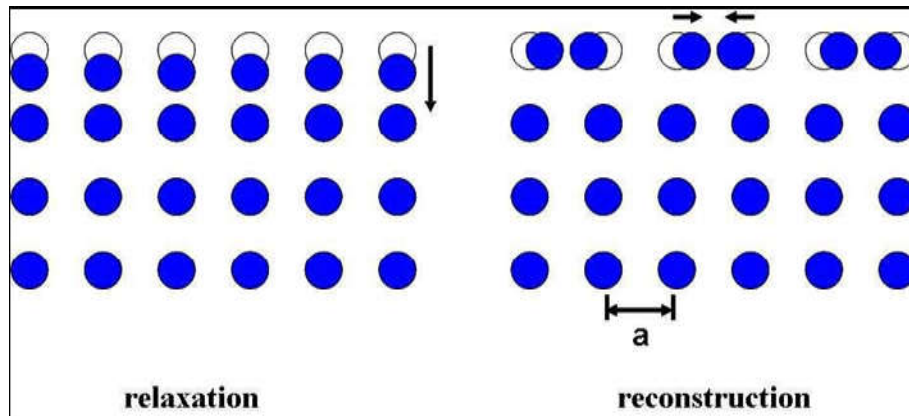


Figure V.2 : vue schématique d'une reconstruction (à droite) et d'une relaxation (à gauche) de la couche superficielle

Des études en physique des surfaces ont montré que plus la surface est ouverte, plus la relaxation augmente en amplitude relative en profondeur [9].

De nombreuses études ab-initio [10-18] ont montré que la majorité des surfaces des métaux de transition montrent une contraction de la première distance inter plan. i.e., relativement, la distance séparant les deux premiers plans atomiques inférieurs à la distance inter plans sans relaxation.

V-3. Description du système étudié :

Les propriétés magnétiques des surfaces des films minces dépendent fortement de la composante chimique de l'élément en surface, de sa structure cristalline, de l'orientation cristallographique de la surface, de l'épaisseur des films et de la distance inter-atomique [19]. L'étude des surfaces a connu un grand intérêt ces dernières années [20] en raison de l'augmentation du magnétisme des spins à la surface pour les systèmes à spins polarisés [21,22]. La relation directe de cette prédiction est que certains systèmes de couches en surface ont une aimantation spontanée des spins due à la rupture de symétrie [23, 24]. La méthode utilisée dans ce travail est basée sur le théorème de Bloch qui est un outil puissant pour étudier des systèmes possédant une symétrie de translation dans les trois directions cristallographiques (x , y , z). Mais la question qui se pose à présent comment introduire le magnétisme des surfaces 2D qui est le prépondérant dans une manière contrôlée ? [2].

Chapitre V : Résultats et discussion

Pour remédier à ce problème de la symétrie, on présente le cristal semi infini par un empilement fini de plans atomiques appelé Slab (les plans du substrat Cu et les plans de film Fe) orienté de sorte que le plan de surface soit perpendiculaire à l'axe z , la rupture de symétrie est compensée par l'introduction des sphères vides de charge nulle que l'on note ES(EmptySphere). L'association d'un slab et une couche des sphères vides constitue une super-cellule et la succession suivant la direction z d'un nombre infini de super-cellules devient symétrique. Pour que la surface conçue soit bien adaptée à l'étude théorique, on doit prendre un nombre de plan atomique du slab et une épaisseur de l'espace vide séparant deux slabs consécutifs d'une manière à respecter les deux conditions suivantes [25, 26] :

1. La charge électronique du plan central de l'espace vide doit être nulle pour assurer la périodicité suivant l'axe perpendiculaire à la surface sans affecter le calcul de la structure de bande.
2. Le slab (volume + surface) représentant le cristal semi-infini doit garder les propriétés de l'état massif, et il doit être suffisant pour retrouver les propriétés du cristal infini au centre du slab.

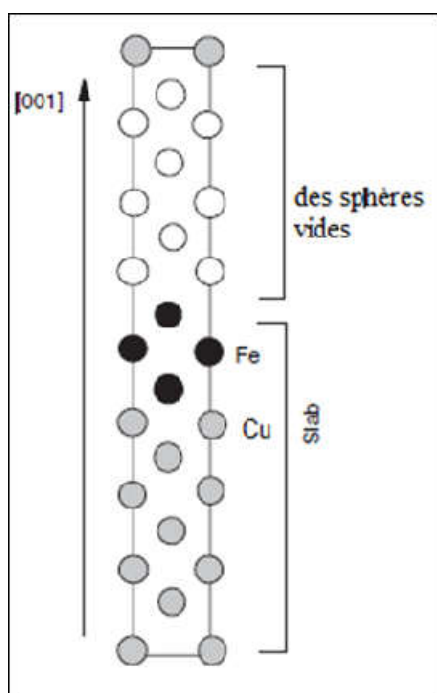


Figure V.3 : Représentation de la super-cellule des trois couches de Fe épitaxiées sur un substrat de sept plans de Cu suivant la direction cristallographique (001).

Chapitre V : Résultats et discussion

V-3.1. Elaboration du substrat de cuivre :

Dans notre étude le substrat est le cuivre. Qui est le premier métal utilisé par l'homme et qui est, relativement ductile et très malléable, nous l'avons choisi en raison de :

- Bon accord (matching) à 2D entre le substrat et le film ultramince
- La croissance de cuivre en 3D dans la direction (001) est une structure centrée.

Le cuivre cristallise dans le système Cubique à Faces Centrées avec un paramètre de maille $3,61\text{\AA}$. Son rayon est de $1,27\text{\AA}$. Sa configuration électronique est $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3p^6 4S^1 3d^{10}$. C'est le meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur après l'argent. La solidité du fil cuivre et la fiabilité des contacts qu'il permet d'obtenir sont les raisons essentielles de l'emploi généralisé du cuivre dans toute l'industrie de la construction électrique, dans la distribution de l'énergie électrique, dans la fabrication du matériel électrique et des composants électroniques. Les pompes et canalisations d'eau de mer, dont les débits atteignent parfois plusieurs m^3 par seconde, utilisées sur les plates-formes pétrolières off-shore, à bord des navires, dans les centrales électriques du bord de mer, sont exclusivement en alliages cupro-aluminium ou en cupro-nickel.

Propriétés biologiques : Le cuivre a autrefois été considéré comme un poison dangereux, en particulier sous forme de vert-de-gris, qui est un des nombreux oxydes de cuivre. On sait maintenant que le cuivre est nécessaire à la vie : l'homme et les animaux ont besoin d'absorber quotidiennement quelques milligrammes de cuivre pour assurer la formation de l'hémoglobine du sang. Il n'existe pas de maladie professionnelle dans l'industrie du cuivre. Le cuivre a des propriétés bactéricides reconnues [27].

Le choix du nombre de plans atomiques dans le substrat n'est pas arbitraire, il doit satisfaire deux conditions :

1. Le substrat doit regrouper toutes les propriétés physiques du cuivre massif.
2. Le nombre de couches de cuivre doit être le plus petit possible pour minimiser le temps de calcul mais plus qu'on augmente le nombre de plans atomiques dans le substrat plus que on a une meilleure précision.

Pour étudier le phénomène de relaxation des surfaces de notre film, nous avons fait des tests sur le nombre de plans nécessaire pour évaluer la relaxation de ses deux premiers plans avec une raisonnable précision. On s'est limité à un substrat de cuivre constitué de sept plans atomiques pour avoir un plan médiateur et pour gagner le temps dans les calculs et sans autant perdre sur la qualité des résultats. Après avoir fait ce choix, nous avons bénéficié d'un plan de symétrie qui facilite le calcul des propriétés physiques du substrat.

V-3.2. Elaboration des systèmes Fen/Cu (001) :

Après avoir construit notre substrat selon les conditions exposées ci-dessus, il nous reste maintenant qu'à déposer notre couche mince de fer. Ce dernier présente deux phases qui varient en fonction de la température :

1. $\text{Fe}\alpha$ cristallise dans la structure cubique centrée (bcc) avec un paramètre de maille $a_{\text{Fe}}=2.86\text{\AA}$ qui est stable à la température ambiante.
2. Fe cristallise dans la structure cubique à face centrées (cfc) avec un paramètre de maille $a_{\text{Fe}} = 3.58\text{\AA}$. Cette structure apparaît à des températures dépassant 912°C .

Dans notre travail nous focalisons sur la structure bcc de fer. La super-cellule est composée de sept plans de cuivre empilés suivant la direction (001) et n plans de fer tel que $n = 1, 2, 3$ épitaxiés sur le substrat obtenu. Le nombre des plans des sphères vides est pris de manière à obtenir la charge de plan central nulle. La figure (V.3) illustre notre super-cellule.

V-4. Détails de calcul :

La méthode utilisée pour le calcul de la structure de bandes est la méthode SPR-LMTO-ASA implémentée dans le code `lmt05.0.0.2`

La géométrie de base dans cette méthode de calcul est divisée en deux parties : une partie interstitielle et une partie *muffin-tin*.

À l'intérieur des sphères *muffin-tin* des fonctions de base sont développées en termes d'harmoniques sphériques et des fonctions radiales solutions de l'équation de Dirac.

Dans la partie interstitielle les fonctions de base sont proportionnelles à la solution régulière de l'équation de Laplace.

Les queues (tails) provenant des autres sphères sont données sous forme d'une combinaison linéaire des fonctions de Hankel ou de Newman. Le terme de l'interaction spin-orbite est inclus directement dans les éléments matriciels de l'Hamiltonien pour la partie qui se trouve dans les sphères *muffin-tin* et l'équation de Dirac est résolue d'une manière auto cohérente [28-30].

Pour le calcul des propriétés magnéto-optiques, les composantes du tenseur de la conductivité optique sont données par la somme des transitions interbandes et Intra-bandes. Dans le calcul des transitions interbandes, on a adopté l'approximation du dipôle électrique et les éléments du tenseur de la conductivité optique sont donnés par la formule de la réponse linéaire de Kubo-greenwood [31-33].

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{-ie^2}{m^2\hbar V_{uc}} \sum_k \sum_{n\hat{n}} \frac{f(\varepsilon_{nk}) - f(\varepsilon_{\hat{n}k})}{\omega_{n\hat{n}}(k)} \frac{\Pi_{n\hat{n}}^\alpha(k) \Pi_{n\hat{n}}^\beta(k)}{\omega - \omega_{n\hat{n}}(k) + i\gamma}$$

Où $f(\varepsilon_{nk})$ est la fonction de Fermi, $\hbar\omega_{m\hat{m}'} = \varepsilon_{nk} - \varepsilon_{\hat{m}'k}$ est la différence d'énergie entre les niveaux de Kohn-Sham et γ l'inverse de temps de relaxation.

Et $\Pi_{n\hat{n}}^\alpha$ Sont les éléments matriciels des transitions optiques.

V-5. Résultats et discussion :

V-5.1. Les propriétés structurales :

Notre objectif à partir de l'étude des propriétés structurales des systèmes Fe_n/Cu (001) avec $n=1, 2$ et 3 est de déterminer la structure cristalline du film ultramince de fer (les paramètres de la super cellule a, b et c) parce que le dépôt des plans atomiques de Fe_{bcc} sur un substrat de Cu_{fcc} établit une nouvelle structure cristalline pour ce système.

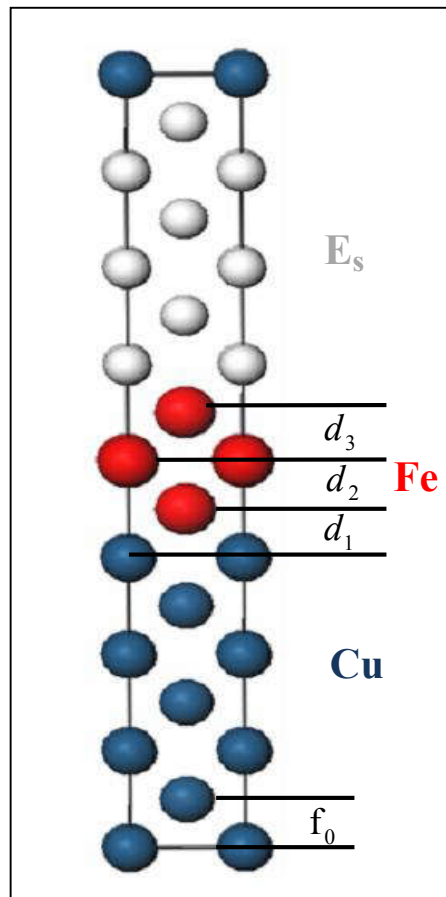


Figure V.4 : Représentation des distances entre les plans dans la super cellule du système Fe_n/Cu (001) ou d_1 : distance entre le dernier plan de Cu et le premier plan de Fe, d_2 : distance entre le premier et le deuxième plan de Fe, d_3 : distance entre le deuxième et le troisième plan de Fe et f_0 : distance entre deux plans de Cu

Chapitre V : Résultats et discussion

La distance de référence f_0 est celle qui sépare deux plans atomiques de cuivre. Elle est prise pour tous les systèmes égale à $a_{\text{Cu}} / 2 = 3.61/2 = 1.805 \text{ \AA}$.

Pour avoir la distance optimale d_1 , d_2 et d_3 (sont représentés dans la **figure V.4**) nous avons effectué une optimisation de l'énergie totale des systèmes étudiés en fonction du rapport de distance entre la distance recherchée d et la distance de référence f_0 ($E=f(d/f_0)$) à l'aide d'une fonction en série aux puissances dans notre code de calcul lmt0 0.0.5 et nous avons obtenu les trois courbes de la **figureV.5** :

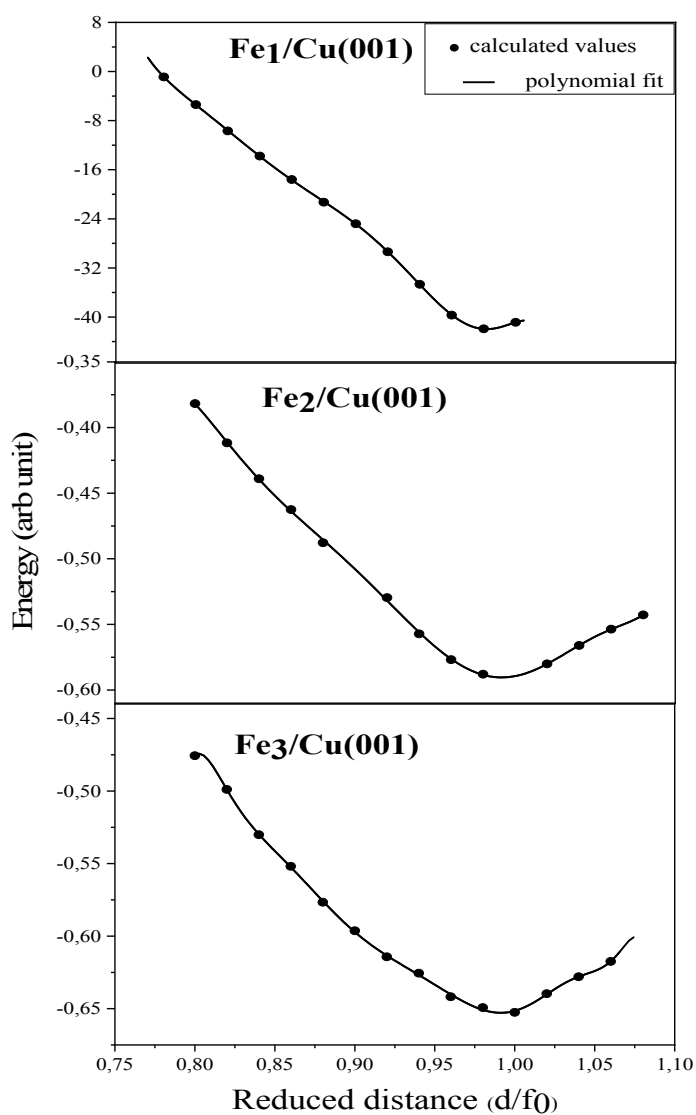


Figure V.5 : Processus de relaxation des systèmes $\text{Fe}_n/\text{Cu}(001)$. Les cercles pleins sont les valeurs calculées et les lignes continues sont les fits (d et f_0 représentent respectivement la distance inter-plan dans le film et le substrat).

Chapitre V : Résultats et discussion

Le système Fe₁/Cu (001) a un grand intérêt car il constitue la première étape du dépôt de fer sur le substrat de Cu, selon la courbe de la **figure V.5(a)** Le dépôt de premier plan de fer sur le Cu (001) se fait à une distance de 1.767Å.

Nous avons déposé le deuxième plan de fer Fe₂/Cu (001), d'après la courbe (b) de la **figure V.5** l'énergie minimale est atteinte pour $d_{(Fe1-Fe2)} = 1.769 \text{ \AA}$.

Après avoir déposé le troisième plan atomique du fer Fe₃/Cu (001) l'équilibre est trouvé pour une distance interatomique $d_{(Fe2-Fe3)} = 1.786 \text{ \AA}$.

À partir de ces résultats, les paramètres de maille dans la direction de croissance sont :

$$\begin{cases} a = a_{Cu}(001) = \frac{1}{2} [110] = \frac{1}{\sqrt{2}} a_{Cu} = \frac{1}{\sqrt{2}} \times 3.61 = 2.552 \text{ \AA} \\ c = d_2 + d_3 = 3.555 \text{ \AA} \end{cases}$$

La nouvelle structure cristalline de fer a les caractéristiques $a=b=2.552 \text{ \AA}$ avec un taux de tétragonalité $\frac{c}{a}$ égale à 1.393. Cette structure correspond à celle de bct (body centered tetragonal).

Cette structure cristalline exotique du film du fer influence les propriétés magnétiques et magnéto-optiques. En effet la présence de l'interaction Spin-Orbite conduit à un état fondamental qui dépend de l'orientation relative de l'aimantation et les axes cristallographiques i.e. il y a une corrélation entre les propriétés cristallographiques et les propriétés magnétiques et magnéto-optiques.

V-5. 2. Etude des propriétés magnétiques :

Pour l'analyse qualitative des résultats, nous avons calculé les différents moments magnétiques par atome pour chaque plan atomique du système. Nous avons résumé les résultats dans les **Figures V-6** :

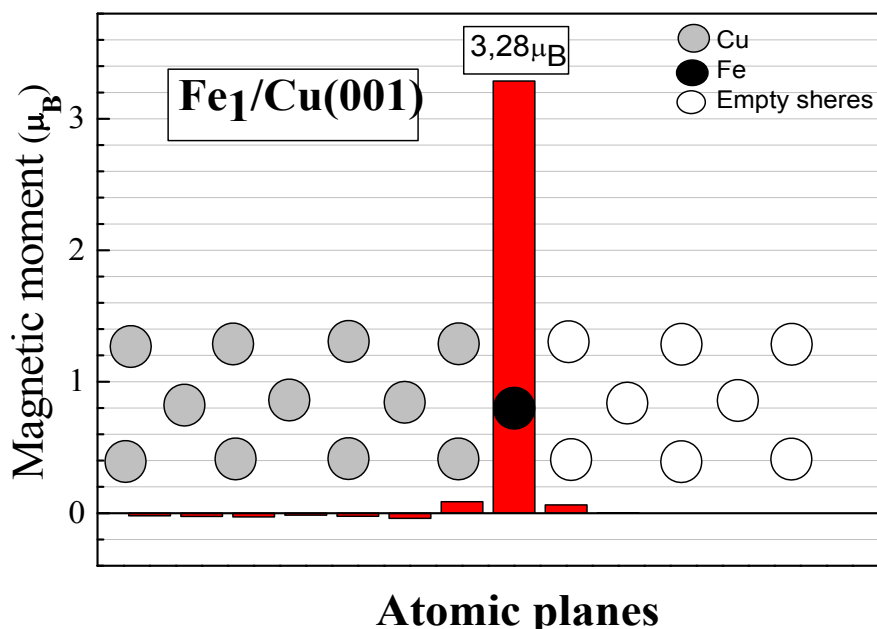


Figure V-6 (a) : Variation du moment magnétique en fonction du nombre de plans atomiques dans le système Fe₁/Cu (001).

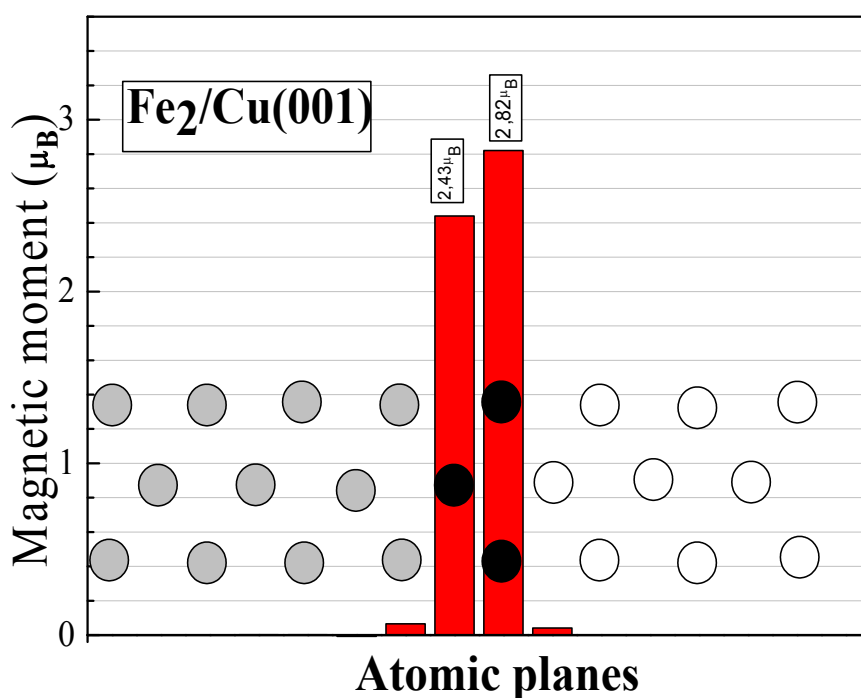


Figure V-6 (b) : Variation du moment magnétique en fonction du nombre de plans atomiques dans le système Fe₂/Cu (001).

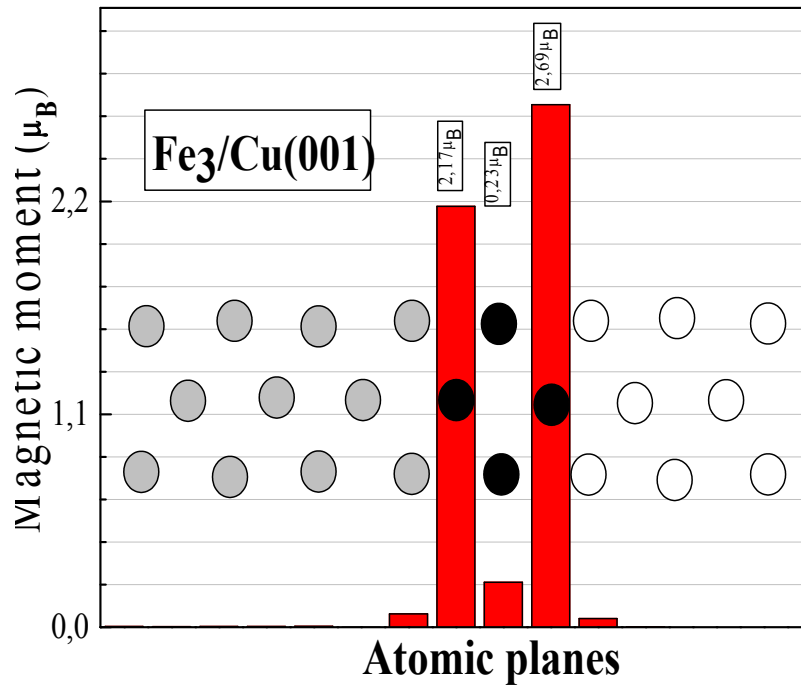


Figure V-6 (c) : Variation du moment magnétique en fonction du nombre de plans atomiques dans le système Fe_3/Cu (001).

D'après la **Figure V-6 (a)**, on constate que le cuivre à l'interface a subi une légère polarisation suite au dépôt de la première couche de Fer. Les autres plans du cuivre ont gardé leur état paramagnétique et le fer agit comme un plan atomique isolé avec un moment égal à $3.28 \mu_B$.

D'après la **Figure V-6 (b)** et en tenant compte de la structure cristalline obtenue après avoir déposé le deuxième plan de fer, le moment magnétique du plan atomique de fer à l'interface Fe_1 est de $2,43 \mu_B$. Le deuxième plan atomique Fe_2 est caractérisé par un moment magnétique très proche de celui de la surface $2,82 \mu_B$. Nous concluons partiellement que dans le système $\text{Fe}_2/\text{Cu}(001)$, le grand espacement atomique et l'effet de surface sont dominants, ce qui améliore d'avantage le moment magnétique.

D'après cette **Figure V-6 (c)**, on constate que dans le plan atomique Fe_1 , le moment magnétique atteint la valeur fer massif. Ceci est dû à l'environnement atomique qui ne favorise aucun transfert de charges entre différents États. Au plan atomique Fe_3 et en raison des effets de surface, le moment magnétique est augmenté. Ce pendant, le plan atomique Fe_2 présente une diminution anormale du moment magnétique $0,23 \mu_B$.

Après cette étude magnétique, il est clair que le moment magnétique est amélioré par rapport au fer massif et le couplage interplan est ferromagnétique.

V-5. 3. Les propriétés magnéto optiques :

Avant de faire l'étude de ces propriétés nous avons d'abord vérifié que notre système est ferromagnétique. Pour ce là nous avons calculé les densités d'états (DOS) qui sont illustrés dans les **figures (V.7)** :

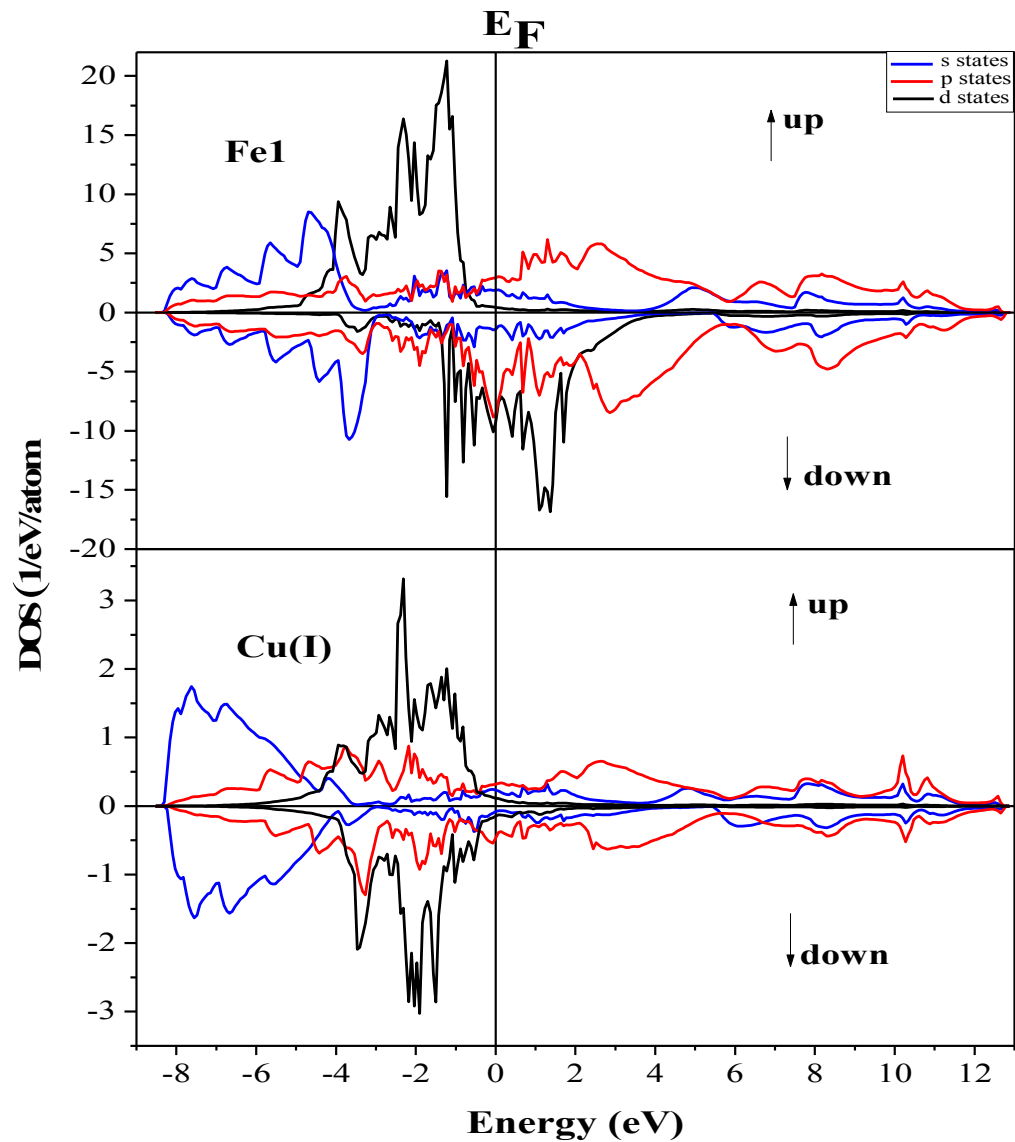


Figure V.7 (a) : Densités partielles d'états dans le système Fe₁/Cu (001).

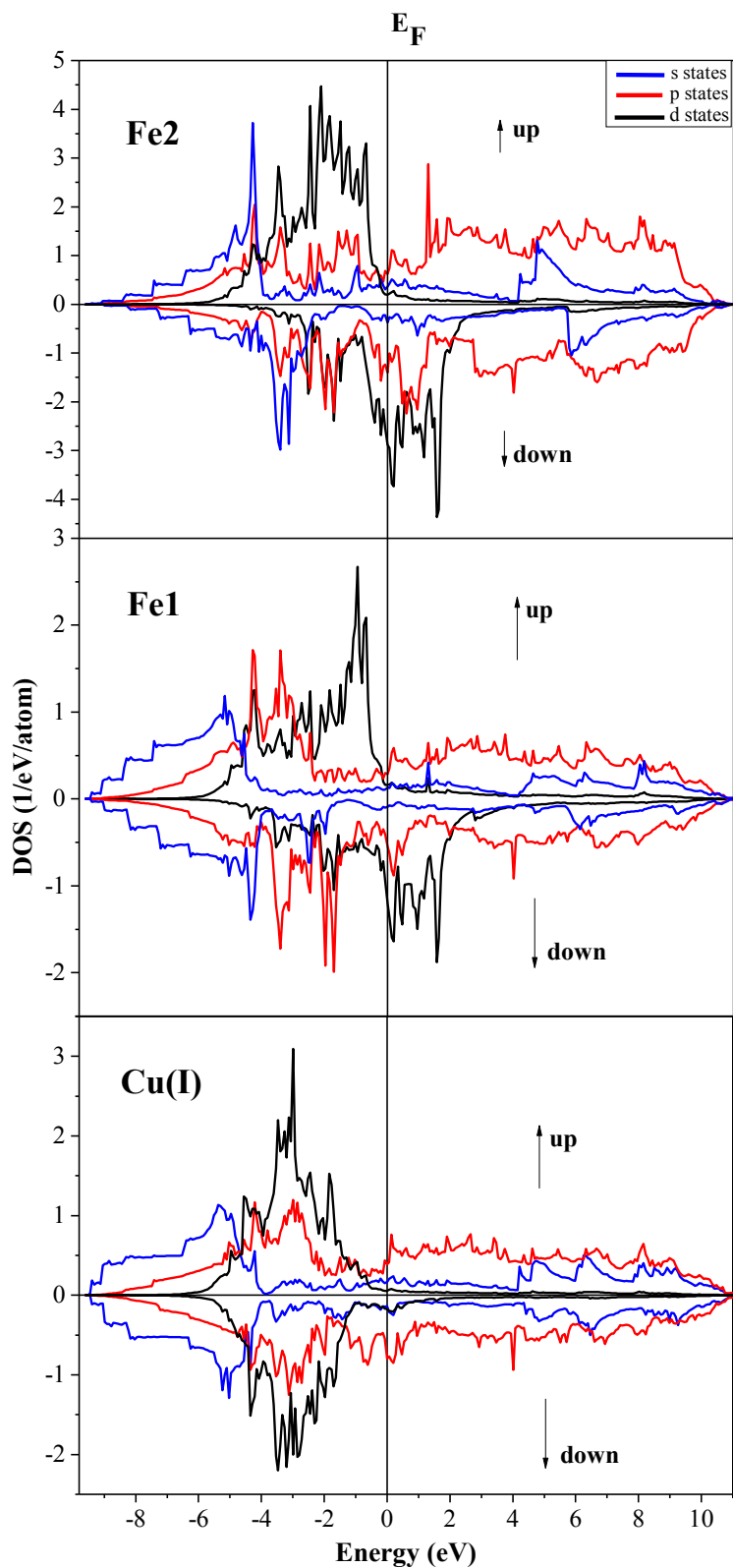


Figure V.7 (b) : Densités partielles d'états dans le système Fe₂/Cu(001)

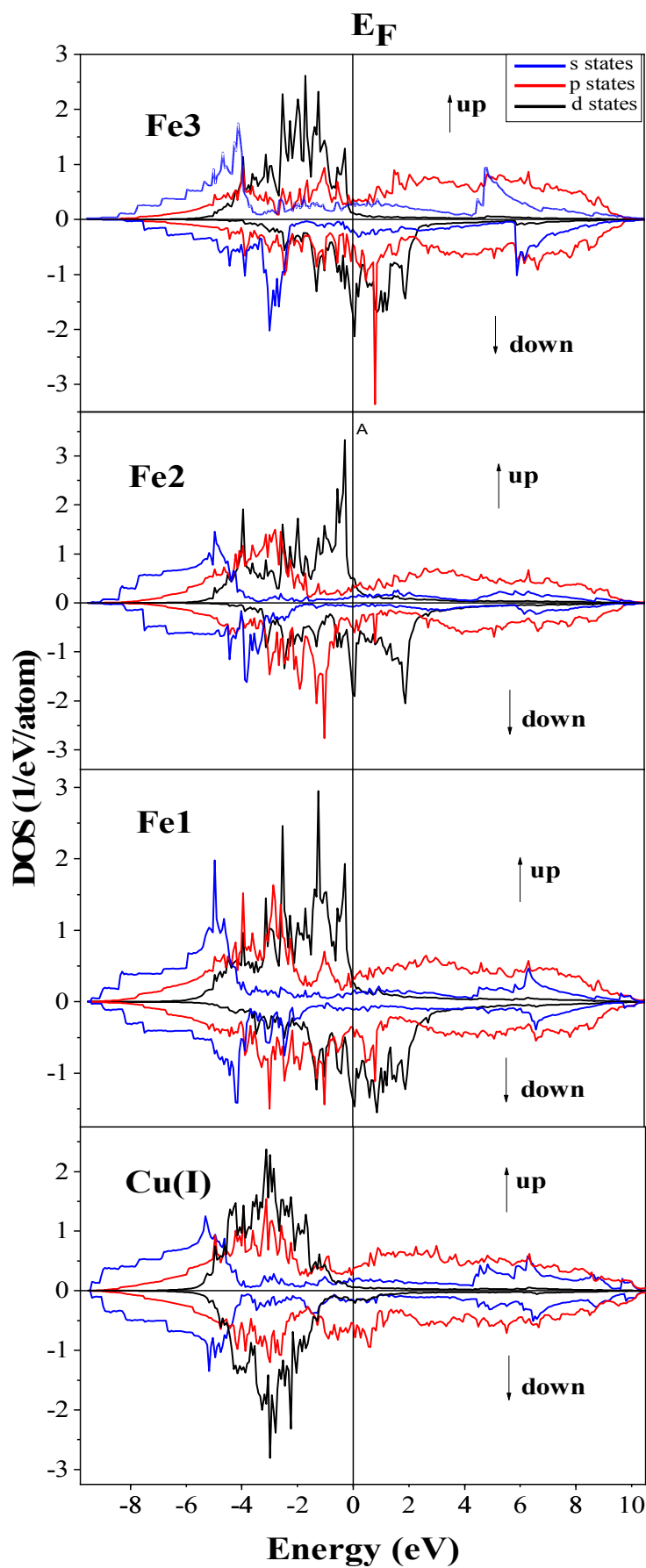


Figure V.7 (c) : Densités partielles d'états dans le système Fe₃/Cu (001)

Chapitre V : Résultats et discussion

D'après les **figures V.7**, il est clair que le système est ferromagnétique.

Pour l'étude des propriétés magnéto-optiques, nous avons introduit le terme de la partie spin polarisé de potentiel d'échange-corrélation. Dans notre système, nous avons adopté le calcul de spectre de l'effet Kerr dans sa géométrie polaire (P-MOKE), et pour ce faire, nous avons calculé les rotations Kerr θ_k en fonction des énergies des photons incidents

La gamme des énergies des radiations incidentes que nous avons utilisée a été élargie jusqu'à 10 eV. Les rotations correspondantes sont illustrées dans la **figure V.8** :

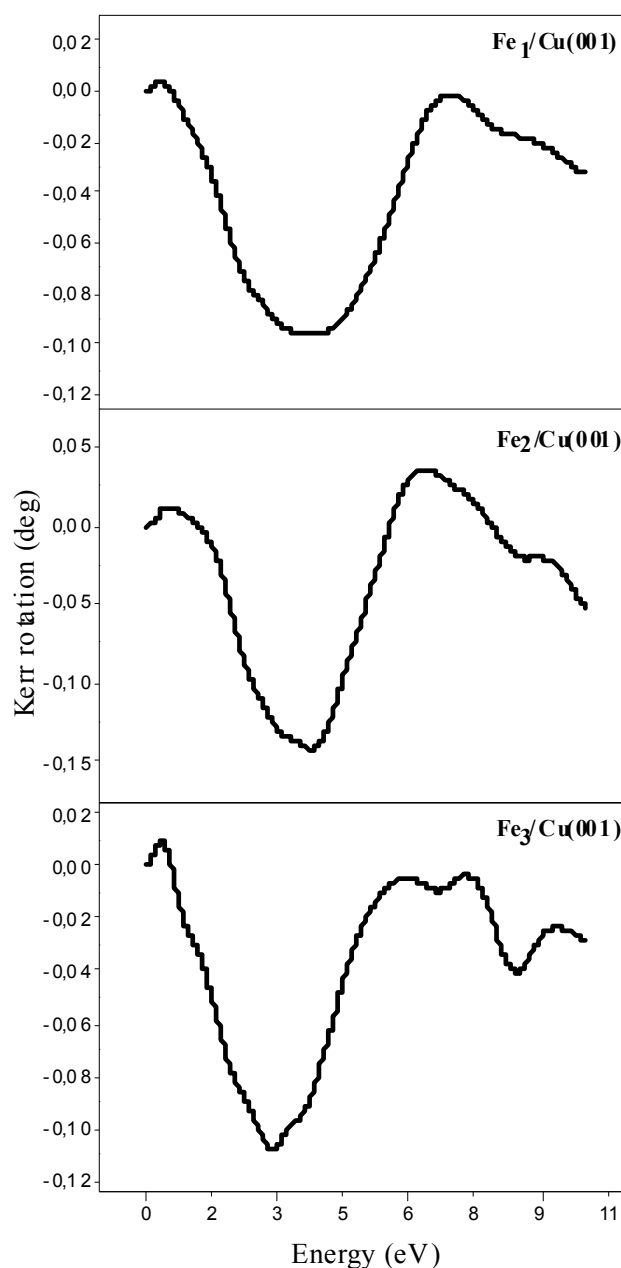


Figure V.8 : Spectre des rotations Kerr dans les systèmes Fe_n/Cu (001)

Chapitre V : Résultats et discussion

Pour le système Fe₁/Cu (001), le spectre de la rotation Kerr possède un seul pic négatif dans le domaine du visible à E=2.93 eV avec $\theta_k = -0.11$.

A une énergie E= 3.76 eV, La rotation de Kerr θ correspondante à ce pic est négative pour les deux systèmes Fe₂/Cu (001) et Fe₃/Cu (001) avec une faible valeur de -0.14 *deg* et -0.09 respectivement.

Pour expliquer l'origine microscopique de ces différents pics dans le spectre de l'effet Kerr caractérisant le système étudié, nous avons basé notre discussion sur une analyse des densités d'états et des contributions interbandes en utilisant l'interaction électron-photon qui conduit aux règles de sélection suivantes :

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta j = 0, \pm 1$$

$$\Delta m_j = \begin{cases} +1 & \text{pour } \lambda > 0 \\ -1 & \text{pour } \lambda < 0 \\ 0 & \text{pour } \lambda = z \\ \pm 1 & \text{pour } \lambda = x, y \end{cases}$$

Avec Δl : le nombre quantique orbital.

Δj : le moment cinétique total.

Δm_j : le nombre quantique azimutal

λ : la polarisation du potentiel vecteur.

Nous nous sommes satisfaits d'une explication qualitative des transitions interbandes entre les états localisés seulement. Pour cela, nous avons calculé les densités d'états qui sont illustrés dans les **figures V.7** et les propriétés magnétiques des différents systèmes étudiés, proviennent des états d. En tenant compte de toutes ces considérations, les transitions interbandes prépondérantes qui participent aux rotations Kerr (**figure V.8**) sont données dans le tableau ci-dessous :

Système	Rotations θ_k (deg)	Transitions interbandes
Fe ₁ /Cu (001)	-0.11 (2.93 eV)	d↓ → p↓ s↑ → p↓ d↑ → p↓ d↓ ⇌ p↓ p↑ → s↓ s↑ → p↑ p↑ → d↓
Fe ₂ /Cu (001)	-0.14 (3.76 eV)	p↑ ⇌ d↓ d↑ → p↑ d↓ → p↑ s↑ → p↑
Fe ₃ /Cu (001)	-0.09 (3.76 eV)	d↑ → p↑ d↑ → p↓ d↓ → p↓ p↓ → s↑ p↓ → d↓

Tableaux V.1 : Transitions interbandes dans le système Fe_n/Cu(001)

La caractéristique principale des propriétés magnéto-optiques dans le film ultramince Fe_n/Cu(001) (n=1, 2, 3), est un pic négatif dans le domaine visible avec des angles de rotation appréciables. Les transitions inter bandes qui sous-tendent ces rotations se font entre des états localisés.

La qualité et la capacité de stockage magnétique sont influencées par le nombre d'électrons, le libre parcours moyen des électrons et la durée de vie de la polarisation des électrons. Vu la nature métallique des films étudiés, les électrons possèdent un libre parcours moyen relativement grand et par conséquent l'information stockée peut être influencée uniquement par le spin-flip qui est présent dans les systèmes Fe_n/Cu(001). Ce système peut être considéré comme un milieu potentiel pour le stockage magnétique.

Conclusion

Dans ce travail nous avons étudié théoriquement par la méthode SPR-LMTO-ASA les propriétés structurales et magnéto-optiques du film ultra-mince de fer épitaxié sur un substrat de cuivre, susceptible d'être utilisé dans des applications technologiques notamment dans le domaine de stockage et d'enregistrement magnétique.

Les propriétés structurales sont déterminées à partir de sa relaxation par un processus d'optimisation de l'énergie totale en fonction de la distance entre les différents plans atomiques qui constituent ce film. La structure cristalline trouvée est tétragonale centré (body centered tetragonal bct) avec un taux de tétragonalité $c/a= 1.393$ (structure dilatée) et le régime pseudomorphique dépasse trois plans atomiques.

Les propriétés magnéto-optiques sont étudiées à travers le calcul de l'effet Kerr magnéto-optique dans sa géométrie polaire P-MOKE dans une gamme d'énergie élargie jusqu'à 10 eV. Par une combinaison des spectres de la densité d'états, et de la structure de bandes, nous avons déterminé les transitions entre états localisés responsables de la réponse magnéto-optique ainsi que les points de haute symétrie qui leur correspondent sur le spectre de la structure électronique et nous avons trouvé que dans le système $Fe_n/Cu(001)$, $n=1, 2, 3$ le spectre de la réponse magnéto-optique a été caractérisée par un pic négatif dans le domaine du visibles au voisinage de $E = 3.76$ eV.

Nos calculs montrent que les transitions interbandes responsables des rotations Kerr ont lieu dans les plans de surface et les plans adjacents à la surface de ce film. Les symétries impliquées dans les transitions sont, dans leur majorité, de type spin-flip.

En conclusion, dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas seulement calculé la structure cristalline et la rotation Kerr, mais nous avons également déterminé l'origine microscopique des pics qui apparaissent sur les spectres de l'effet Kerr. Alors que nous espérons que ces résultats seraient très intéressants d'ouvrir d'autres pistes de recherches pour le même système.

Références

- [1] D. M. Schaller, D. E. Bürgler, C. M. Schmidt, F. Meisinger and H-J Güntherodt, Arxiv. Cond. Mat (2008).
- [2] C. L. Fu, A. J. Freeman and T. Oguchi, Phys. Rev. Lett. 54, 2700 (1985).
- [3] A. Messiah, Mécanique Quantique, tome II (Dunod, Paris 1965).
- [4] O. K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. 53, 2571 (1984).
- [5] O. K. Andersen, Z. Pawłowska and O. Jepsen, Phys. Rev. B 34, 5253 (1986).
- [6] O. K. Andersen, T. S-Dasgupta, R. W. Tank, C. Arcangeli, O. Jepsen and G. Krier, Electronic Structure and Physical Properties of Solid, edited by H. Dreysse (Springer, Berlin, 1998).
- [7] H. Skriver, the LMTO Method (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [8] U. Von Barth and L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972).
- [9] K. Heinz, Prog. Surf. Sci. 27, 239 (1988).
- [10] M.Methfessel,D.Hennig,M.Scheffler,Phys.Rev.B46,4816(1992).
- [11] P.J.Feibelman,D.R.Hamann,Surf.Sci.234,377(1990).
- [12] P.J. Feibelman, Phys. Rev. B 53, 13740 (1996).
- [13] P.J. Feibelman, Surf. Sci. 360, 297 (1996).
- [14] W.Dong, G.Kress,J.Fruthmüller, J.Hafner, Phys.Rev.B54, 2157(1996).
- [15] J.C. Zheng, H.Q. Wang, A.T.S. Wee, H.A. Huan, Surf. Rev. Lett. 8, 541 (2001).
- [16] J.L.F.Dasilva,K.Schroeder,S.Blügel,Phys.Rev.B69,245411(2004).
- [17] J.L.F.Dasilva,K.Schroeder,S.Blügel,Phys.Rev.B70,245432(2004).
- [18] J.L.F.Dasilva,K.Schroeder,S.Blügel,Phys.Rev.B72,033405(2005).
- [19] M. Ondráček, J. Kudrnovský, I. Turek and F. Máca, Arxiv. Cond. Mat (2006).

Références

- [20] V. Popescu, H. Ebert, B. Nonas and P. H. Dederichs, Phys. Rev. B 64, 184407 (2001).
- [21] D. Wang, A. J. Freeman and H. Krakauer, Phys. Rev. B 26, 1340 (1982).
- [22] O. Hjortstam et al, Phys. Rev. B 53, 9204 (1996).
- [23] O. Eriksson, G. W. Fernando, A. M. Boring and R. C. Albers, Solid State Commun. 78, 801 (1991).
- [24] O. Eriksson, R. C. Albers and A. M. Boring, Phys. Rev. Lett. 66, 1350 (1991).
- [25] R. Wu and A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett. 69, 2867 (1992).
- [26] M. Boukelkoul, M. Kharoubi and H. Haroun, Can. J. Phys. 86 1421-1426 (2008).
- [27]<http://copperalliance.fr/le-cuivre/les-proprietes-du-cuivre/les-proprietés-chimiques-du-cuivre>.
- [28] R.Feder, F.Rosiky, and B.Ackermann, Z.Phys.B 52, 31 (1983).
- [29] P.Strange, J.B.Staunton, and B.L.Gyorffy, J.Phys.C 17, 3355 (1984).
- [30] P.Cortona, S.Doniach, and C.Sommers, Phys.Rev.A 31, 2842 (1985).
- [31] Z.Szotek, W.W.Temmerman, and H.Winter, Phys.Rev.B.47, 4029 (1993).
- [32] C.S.Wang and J.Callaway, Phys.Rev.B 9, 4897 (1974).
- [33] m.Singh, C.S.Wang and J.Callaway, Phys.Rev.B 11, 287 (1975).
- [34] Chun. Li, A. J. Freeman, H. J. F. Jansen and C. L. Fu, Phys. Rev. B 42, 5433 (1990).

Annexe

A-1. Définitions

Les phénomènes de polarisation sont les phénomènes liés au caractère vectoriel des deux composantes de l'onde lumineuse à savoir le champ électrique \vec{E} et le champ magnétique \vec{B} . Les évolutions de \vec{E} et de \vec{B} étant liées au cours du temps, il suffit de décrire le comportement du champ électrique \vec{E} . C'est pourquoi, par la suite, toute l'attention est portée sur le champ électrique.

On appelle **plan de polarisation** de l'onde lumineuse, le plan formé par le vecteur d'onde \vec{k} et le champ électrique \vec{E} .

On appelle **direction de polarisation** de l'onde lumineuse, la direction prise par le champ électrique \vec{E} dans le plan perpendiculaire à l'axe Oz , c'est-à-dire le plan Oxy .

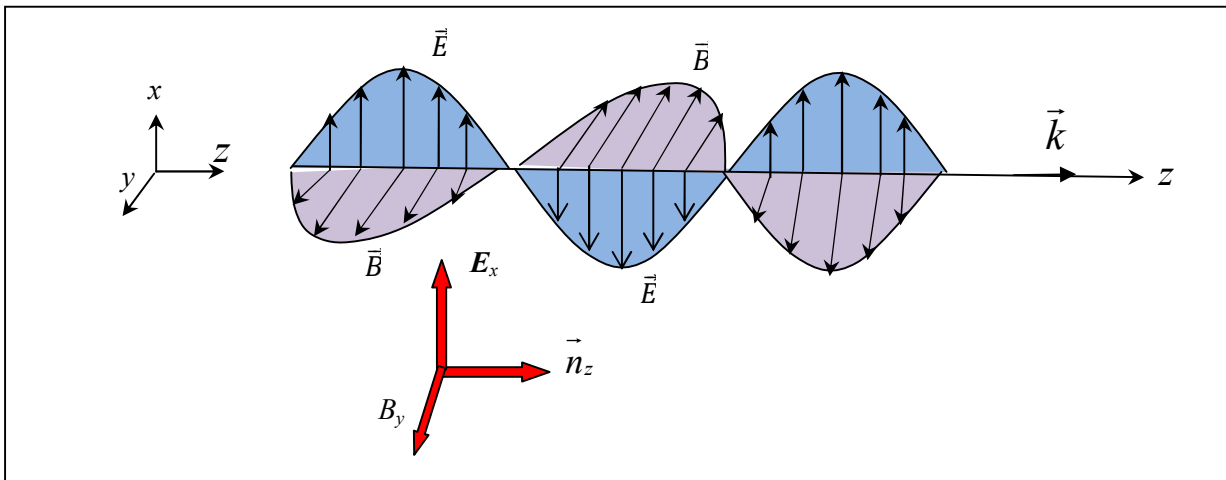


Figure.1. Onde lumineuse avec les champs \vec{E} et \vec{B} orthogonaux. Le vecteur \vec{k} indique la direction de propagation

A-1-1. Polarisation

Lorsque les quantités E_{Px} , E_{Py} et φ n'ont pas de valeurs singulières, l'extrémité P du vecteur \vec{E} décrit, dans le plan d'onde (Oxy), une ellipse inscrite dans un rectangle de côtés $2E_{Px}$ et $2E_{Py}$. Figure.2.a. le vecteur d'onde s'écrit : $\vec{k} = k\vec{u}_z$ avec $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}$

Le champ électrique \vec{E} est alors contenu dans les plans d'onde $z = cst$ et \vec{E} s'exprime dans la base $(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$ selon:

$$\vec{E}(x, y, z, t) = E_x(z, t)\vec{u}_x + E_y(z, t)\vec{u}_y$$

$$\vec{E} \begin{cases} E_{Px} \cos(\omega t - kz + \varphi_x) \\ E_{Py} \cos(\omega t - kz + \varphi_y) \\ 0 \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

φ_x, φ_y sont les phases des vibrations

E_{Px}, E_{Py} représentent les amplitudes des vibrations

et on notera (x, y) , les coordonnées du point P situé à l'extrémité du vecteur \vec{E} dans un plan d'onde x à la date t (Figure 2.b)

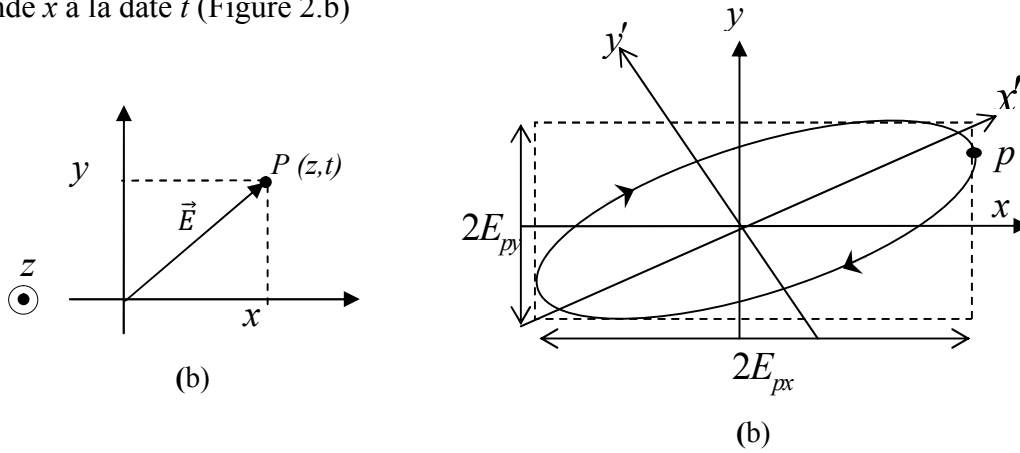


Figure.2. Représentation de la polarisation d'une onde électromagnétique.

$$\begin{cases} x(z, t) = E_x = E_{Px} \cos(\omega t - kz + \varphi_x) \\ y(z, t) = E_y = E_{Py} \cos(\omega t - kz + \varphi_y) \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

A partir de ces définitions, cherchons à déterminer l'évolution décrite par le vecteur \vec{E} en évaluant la trajectoire du point de coordonnées (x, y) au cours du temps. Pour simplifier l'étude, nous nous plaçons dans un plan d'onde situé en $z = 0$:

$$\begin{cases} x(z = 0, t) = E_x(z = 0, t) = E_{Px} \cos(\omega t - kz + \varphi_x) \\ y(z = 0, t) = E_y(z = 0, t) = E_{Py} \cos(\omega t - kz + \varphi_y) \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

$$\begin{cases} x(z = 0, t) = E_x(z = 0, t) = E_{Px} (\cos\omega t \cos\varphi_x - \sin\omega t \sin\varphi_x) \\ y(z = 0, t) = E_y(z = 0, t) = E_{Py} (\cos\omega t \cos\varphi_y - \sin\omega t \sin\varphi_y) \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

Puisqu'il s'agit d'une étude de la trajectoire, on cherche à éliminer le terme oscillant $(\cos\omega t, \sin\omega t)$ Sous forme matricielle, l'équation (A.5) devient:

$$\begin{pmatrix} \frac{x(z=0,t)}{E_{Px}} \\ \frac{y(z=0,t)}{E_{Py}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{E_x(z=0,t)}{E_{Px}} \\ \frac{E_y(z=0,t)}{E_{Py}} \end{pmatrix} = \overbrace{\begin{pmatrix} \cos\varphi_x & -\sin\varphi_x \\ \cos\varphi_y & -\sin\varphi_y \end{pmatrix}}^M \begin{pmatrix} \cos\omega t \\ \sin\omega t \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

$$M = \begin{pmatrix} \cos\varphi_x & -\sin\varphi_x \\ \cos\varphi_y & -\sin\varphi_y \end{pmatrix} \text{Matrice}$$

Donc l'équation (A.6) devient:

$$\begin{pmatrix} \frac{E_x(z=0,t)}{E_{Px}} \\ \frac{E_y(z=0,t)}{E_{Py}} \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \cos\omega t \\ \sin\omega t \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} \cos\omega t \\ \sin\omega t \end{pmatrix} = M^{-1} \begin{pmatrix} \frac{E_x(0,t)}{E_{Px}} \\ \frac{E_y(0,t)}{E_{Py}} \end{pmatrix} \quad (\text{A.7})$$

et M^{-1} matrice inverse

La matrice inverse M^{-1} est obtenue de la façon suivante $M^{-1} = \frac{M_{com}^t}{detM}$

$$M = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \Rightarrow M^{-1} = \frac{\begin{pmatrix} d & -b \\ -c & a \end{pmatrix}}{detM}$$

$$M^{-1} = \begin{pmatrix} \cos\varphi_x & -\sin\varphi_x \\ \cos\varphi_y & -\sin\varphi_y \end{pmatrix}^{-1} = \frac{\begin{pmatrix} -\sin\varphi_y & \sin\varphi_x \\ -\cos\varphi_y & \cos\varphi_x \end{pmatrix}}{\begin{vmatrix} \cos\varphi_x & -\sin\varphi_x \\ \cos\varphi_y & -\sin\varphi_y \end{vmatrix}}$$

On remplace la valeur de M^{-1} de l'équation (A.8) dans l'équation (A.7), on obtient alors:

$$\begin{pmatrix} \cos\omega t \\ \sin\omega t \end{pmatrix} = \frac{\begin{pmatrix} -\sin\varphi_y & \sin\varphi_x \\ -\cos\varphi_y & \cos\varphi_x \end{pmatrix}}{\begin{vmatrix} \cos\varphi_x & -\sin\varphi_x \\ \cos\varphi_y & -\sin\varphi_y \end{vmatrix}} \begin{pmatrix} \frac{E_x(0,t)}{E_{Px}} \\ \frac{E_y(0,t)}{E_{Py}} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} \cos\omega t \\ \sin\omega t \end{pmatrix} = \frac{\begin{pmatrix} -\sin\varphi_y & \sin\varphi_x \\ -\cos\varphi_y & \cos\varphi_x \end{pmatrix}}{\begin{vmatrix} \cos\varphi_x & -\sin\varphi_x \\ \cos\varphi_y & -\sin\varphi_y \end{vmatrix}} \begin{pmatrix} \frac{E_x(0,t)}{E_{Px}} \\ \frac{E_y(0,t)}{E_{Py}} \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \cos\omega t \\ \sin\omega t \end{pmatrix} &= \frac{\begin{pmatrix} -\sin\varphi_y & \sin\varphi_x \\ -\cos\varphi_y & \cos\varphi_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{E_x(0,t)}{E_{Px}} \\ \frac{E_y(0,t)}{E_{Py}} \end{pmatrix}}{-\sin\varphi_y \cos\varphi_x + \cos\varphi_y \sin\varphi_x} \Rightarrow \begin{pmatrix} \cos\omega t \\ \sin\omega t \end{pmatrix} \\ &= \frac{\begin{pmatrix} -\sin\varphi_y & \sin\varphi_x \\ -\cos\varphi_y & \cos\varphi_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{E_x(0,t)}{E_{Px}} \\ \frac{E_y(0,t)}{E_{Py}} \end{pmatrix}}{\sin(\varphi_x - \varphi_y)} \end{aligned}$$

$$\begin{pmatrix} \cos\omega t \\ \sin\omega t \end{pmatrix} \sin(\varphi_x - \varphi_y) = \begin{pmatrix} -\sin\varphi_y & \sin\varphi_x \\ -\cos\varphi_y & \cos\varphi_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{E_x(0,t)}{E_{Px}} \\ \frac{E_y(0,t)}{E_{Py}} \end{pmatrix}$$

$$\cos\omega t \sin(\varphi_x - \varphi_y) = -\sin\varphi_y \frac{E_x(0,t)}{E_{Px}} + \sin\varphi_x \frac{E_y(0,t)}{E_{Py}} \quad (\text{A.9})$$

$$\sin\omega t \sin(\varphi_x - \varphi_y) = -\cos\varphi_y \frac{E_x(0,t)}{E_{Px}} + \cos\varphi_x \frac{E_y(0,t)}{E_{Py}} \quad (\text{A.10})$$

En effectuant l'opération (A-9)² et (A-10)², on obtient alors :

$$\cos^2\omega t \sin^2(\varphi_x - \varphi_y) = \left(-\sin\varphi_y \frac{E_x(0,t)}{E_{Px}} + \sin\varphi_x \frac{E_y(0,t)}{E_{Py}} \right)^2 \quad (\text{A.11})$$

$$\sin^2\omega t \sin^2(\varphi_x - \varphi_y) = \left(-\cos\varphi_y \frac{E_x(0,t)}{E_{Px}} + \cos\varphi_x \frac{E_y(0,t)}{E_{Py}} \right)^2 \quad (\text{A.12})$$

$$\begin{aligned} \sin^2\varphi_y \left(\frac{E_x(0,t)}{E_{Px}} \right)^2 - 2 \sin\varphi_y \sin\varphi_x \frac{E_x(0,t)}{E_{Px}} \frac{E_y(0,t)}{E_{Py}} + \sin^2\varphi_x \left(\frac{E_y(0,t)}{E_{Py}} \right)^2 \\ = \cos^2\omega t \sin^2(\varphi_x - \varphi_y) \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

$$\begin{aligned} \cos^2\varphi_y \left(\frac{E_x(0,t)}{E_{Px}} \right)^2 - 2 \cos\varphi_y \cos\varphi_x \frac{E_x(0,t)}{E_{Px}} \frac{E_y(0,t)}{E_{Py}} + \cos^2\varphi_x \left(\frac{E_y(0,t)}{E_{Py}} \right)^2 \\ = \sin^2\omega t \sin^2(\varphi_x - \varphi_y) \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

En combinant les équations (A-13) et (A-14), on trouve:

$$\left(\frac{E_x(0,t)}{E_{Px}} \right)^2 + \left(\frac{E_y(0,t)}{E_{Py}} \right)^2 - 2 \underbrace{[\cos\varphi_y \cos\varphi_x + \sin\varphi_y \sin\varphi_x]}_{\cos(\varphi_x - \varphi_y)} \frac{E_x(0,t)}{E_{Px}} \frac{E_y(0,t)}{E_{Py}} = \sin^2(\varphi_x - \varphi_y)$$

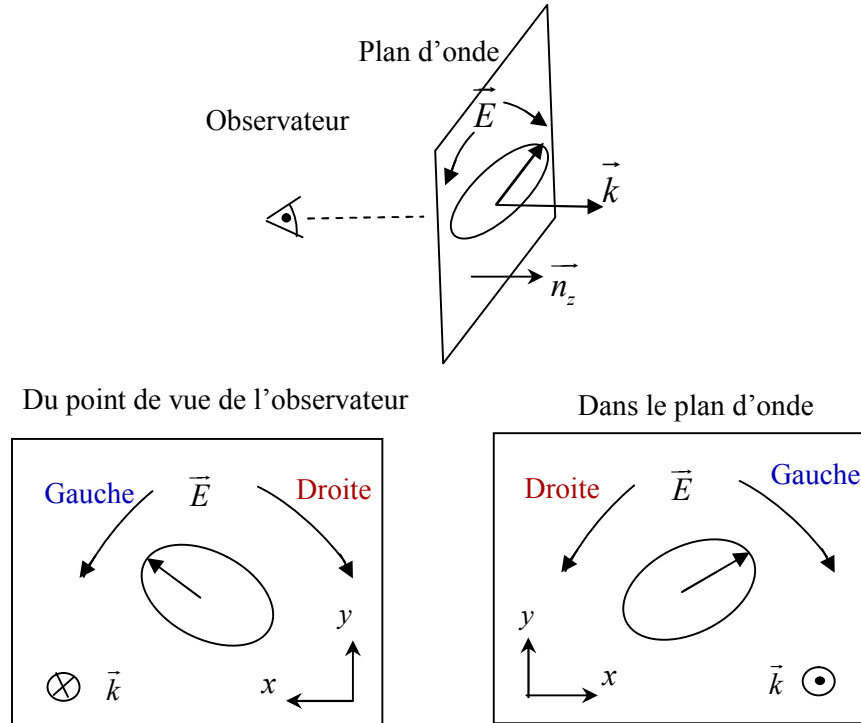
$$\left(\frac{E_x(0,t)}{E_{Px}}\right)^2 + \left(\frac{E_y(0,t)}{E_{Py}}\right)^2 - 2\cos(\varphi_x - \varphi_y)\frac{E_x(0,t)}{E_{Px}}\frac{E_y(0,t)}{E_{Py}} = \sin^2(\varphi_x - \varphi_y) \quad (\text{A.15})$$

On pose $\varphi = \varphi_x - \varphi_y$ l'équation (A.15) devient :

$$\left(\frac{E_x(0,t)}{E_{Px}}\right)^2 + \left(\frac{E_y(0,t)}{E_{Py}}\right)^2 - 2\frac{E_x(0,t)}{E_{Px}}\frac{E_y(0,t)}{E_{Py}}\cos\varphi = \sin^2\varphi \quad (\text{A.16})$$

$$\left(\frac{E_x(z,t)}{E_{Px}}\right)^2 + \left(\frac{E_y(z,t)}{E_{Py}}\right)^2 - 2\frac{E_x(z,t)}{E_{Px}}\frac{E_y(z,t)}{E_{Py}}\cos\varphi = \sin^2\varphi \quad (\text{A.17})$$

Le sens de parcours de l'ellipse par \vec{E} définit le sens de polarisation de l'onde électromagnétique. On dit que la polarisation est droite (respectivement gauche) si un observateur regardant dans la direction de propagation de l'onde (i.e. dans la direction \vec{n}_z) depuis la source voyait le champ électrique "tourner" dans le sens horaire (respectivement dans le sens anti-horaire) (Figure 4).



B- Effet faraday:

En 1846, M. Faraday observa que lorsqu'un faisceau linéairement polarisé traverse un milieu soumis à un champ magnétique parallèle à la direction de propagation de la lumière, sa polarisation tourne d'un angle θ_F .

Ce phénomène est une biréfringence induite par l'application d'un champ magnétique dans un milieu matériel. L'effet Faraday est représenté sur la Figure 3. Toute onde polarisée linéairement peut se décomposer en la somme de deux ondes : une onde polarisée circulairement droite (notée \vec{E}_+) et une onde polarisée Circulairement gauche (notée \vec{E}_-). En présence d'un champ magnétique longitudinal, l'onde polarisée circulairement droite ne se propage pas à la même vitesse que l'onde polarisée circulairement gauche $\frac{c}{n_+}, \frac{c}{n_-}$. En d'autres termes, l'indice optique vu par l'onde polarisée circulairement droite n_+ diffère de celui vu par l'onde polarisée circulairement gauche n_- ($n_+ \neq n_-$). Il s'agit donc d'une biréfringence circulaire.

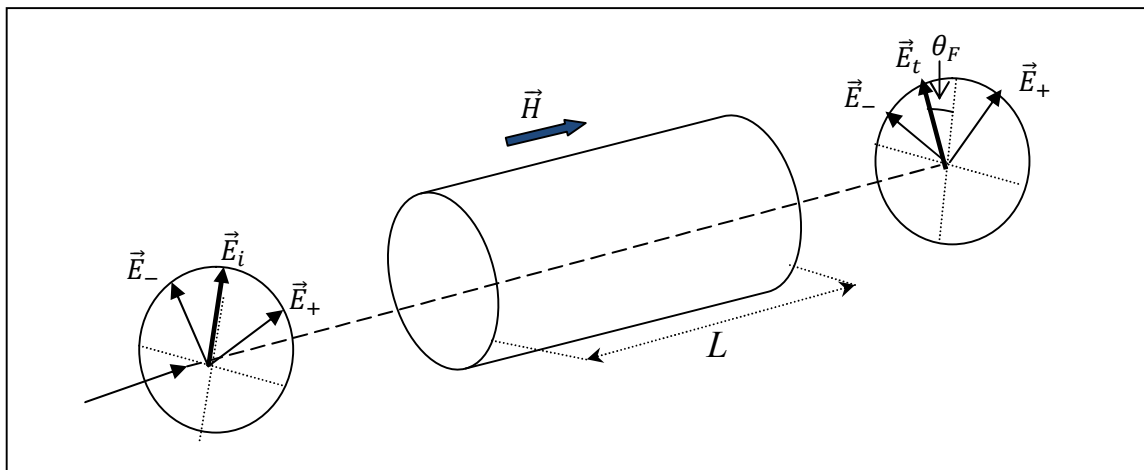


Figure 3: Evolution de l'état de polarisation d'une onde rectiligne au cours de la traversée d'un matériau soumis à un champ magnétique.

Effet Faraday : biréfringence circulaire induite par le champ magnétique longitudinal $H_{||}$. L'onde polarisée circulairement gauche ne se propage pas à la même vitesse que l'onde polarisée circulairement droite ce qui entraîne la rotation d'un angle θ_F de la polarisation linéaire incidente. Circulairement droite ce qui entraîne la rotation d'un angle θ_F de la polarisation

La lumière polarisée circulairement est décrite par un ensemble de deux ondes électromagnétiques polarisées linéairement. Ainsi pour les polarisations circulaires gauche et droite:

$$\begin{cases} E_x^- = A \cos(kz - \omega t) & E_x^+ = A \cos(kz - \omega t) \\ E_y^- = -A \sin(kz - \omega t) & E_y^+ = A \sin(kz - \omega t) \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

$$n = \frac{c}{v_F} \quad n = \frac{ck}{\omega} \quad k = \frac{n\omega}{c}$$

$$\begin{cases} E_x^- = A \cos \left[\frac{\omega}{c} (n^- z - ct) \right] \\ E_y^- = -A \sin \left[\frac{\omega}{c} (n^- z - ct) \right] \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

$$\begin{cases} E_x^+ = A \cos \left[\frac{\omega}{c} (n^+ z - ct) \right] \\ E_y^+ = A \sin \left[\frac{\omega}{c} (n^+ z - ct) \right] \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

$$\begin{cases} E_x^+ = A \cos \left[\frac{\omega}{c} \left(\frac{n^+ + n^-}{2} z + \frac{n^+ - n^-}{2} z - ct \right) \right] \\ E_y^+ = A \sin \left[\frac{\omega}{c} \left(\frac{n^+ + n^-}{2} z + \frac{n^+ - n^-}{2} z - ct \right) \right] \end{cases} \quad \begin{cases} E_x^- = A \cos \left[\frac{\omega}{c} \left(\frac{n^+ + n^-}{2} z - \frac{n^+ - n^-}{2} z - ct \right) \right] \\ E_y^- = -A \sin \left[\frac{\omega}{c} \left(\frac{n^+ + n^-}{2} z - \frac{n^+ - n^-}{2} z - ct \right) \right] \end{cases}$$

$$n = \frac{n^+ + n^-}{2}$$

$$\begin{cases} E_x^+ = A \cos \left[\frac{\omega}{c} \left(nz + \frac{n^+ - n^-}{2} z - ct \right) \right] \\ E_y^+ = A \sin \left[\frac{\omega}{c} \left(nz + \frac{n^+ - n^-}{2} z - ct \right) \right] \end{cases} \quad \begin{cases} E_x^- = A \cos \left[\frac{\omega}{c} \left(nz - \frac{n^+ - n^-}{2} z - ct \right) \right] \\ E_y^- = -A \sin \left[\frac{\omega}{c} \left(nz - \frac{n^+ - n^-}{2} z - ct \right) \right] \end{cases} \quad (\text{B.4})$$

$$\begin{cases} E_x^+ = A \cos \left[\frac{\omega}{c} (nz - ct) + \frac{\omega}{2c} (n^+ - n^-) z \right] \\ E_y^+ = A \sin \left[\frac{\omega}{c} (nz - ct) + \frac{\omega}{2c} (n^+ - n^-) z \right] \end{cases}$$

$$\begin{cases} E_x^- = A \cos \left[\frac{\omega}{c} (nz - ct) - \frac{\omega}{2c} (n^+ - n^-) z \right] \\ E_y^- = -A \sin \left[\frac{\omega}{c} (nz - ct) - \frac{\omega}{2c} (n^+ - n^-) z \right] \end{cases}$$

$$\begin{cases} E_x^+ = A \left\{ \cos \left[\frac{\omega}{c} (nz - ct) \right] \cos \left[\frac{\omega}{2c} (n^+ - n^-) z \right] - \sin \left[\frac{\omega}{c} (nz - ct) \right] \sin \left[\frac{\omega}{2c} (n^+ - n^-) z \right] \right\} \\ E_y^+ = A \left\{ \sin \left[\frac{\omega}{c} (nz - ct) \right] \cos \left[\frac{\omega}{2c} (n^+ - n^-) z \right] + \cos \left[\frac{\omega}{c} (nz - ct) \right] \sin \left[\frac{\omega}{2c} (n^+ - n^-) z \right] \right\} \end{cases}$$

$$\begin{cases} E_x^- = A \left\{ \cos \left[\frac{\omega}{c} (nz - ct) \right] \cos \left[\frac{\omega}{2c} (n^+ - n^-)z \right] + \sin \left[\frac{\omega}{c} (nz - ct) \right] \sin \left[\frac{\omega}{2c} (n^+ - n^-)z \right] \right\} \\ E_y^- = -A \left\{ \sin \left[\frac{\omega}{c} (nz - ct) \right] \cos \left[\frac{\omega}{2c} (n^+ - n^-)z \right] - \cos \left[\frac{\omega}{c} (nz - ct) \right] \sin \left[\frac{\omega}{2c} (n^+ - n^-)z \right] \right\} \end{cases}$$

Nous pouvons maintenant combiner les composantes x et les composantes y de ces polarisations circulaires afin d'évaluer la polarisation linéaire résultante:

$$\begin{cases} E_x = E_x^+ + E_x^- = 2A \cos \left[\frac{\omega}{c} (nz - ct) \right] \cos \left[\frac{\omega}{2c} (n^+ - n^-)z \right] \\ E_y = E_y^+ + E_y^- = 2A \cos \left[\frac{\omega}{c} (nz - ct) \right] \sin \left[\frac{\omega}{2c} (n^+ - n^-)z \right] \end{cases} \quad (\text{B.5})$$

Les équations (B.5) représentent une onde polarisée linéairement ayant un angle de polarisation par rapport à l'axe x tel que:

$$\begin{aligned} \tan \theta_F &= \frac{E_y}{E_x} = \frac{2A \cos \left[\frac{\omega}{c} (nz - ct) \right] \sin \left[\frac{\omega}{2c} (n^+ - n^-)z \right]}{2A \cos \left[\frac{\omega}{c} (nz - ct) \right] \cos \left[\frac{\omega}{2c} (n^+ - n^-)z \right]} = \tan \left[\frac{\omega}{2c} (n^+ - n^-)z \right] \\ \tan \theta_F &= \tan \left[\frac{\omega}{2c} (n^+ - n^-)z \right] \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Donc:

$$\theta_F = \frac{\omega}{2c} (n^+ - n^-)z = \frac{\pi}{\lambda} (n^+ - n^-)l \quad (\text{B.7})$$

Où ω et c sont respectivement la fréquence et la vitesse de la lumière.

L : est le chemin optique du faisceau lumineux dans le milieu considéré.

ملخص:

في هذه المذكرة قمنا بدراسة الخصائص البنيوي المغناطيسي والمغناطيسية الضوئية للفيلم الجد رقيق المكون من طبقات من ذرات الحديد (Fe) الموضوعة فوق مساند من ذرات النحاس الموجهة وفق الاتجاه $Cu(001)$ والمعطاة بالعلاقة $Fe_n / Cu(001)$ حيث $n = 1,2,3$ المستخدمة في التطبيقات التكنولوجية ، لاسيما في مجال التخزين والتسجيل المغناطيسي وذلك باستعمال طريقة سبين مستقطب خطيا (SPR) و (LMTO) التي تعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) مع تقريب (LSDA) وتقريب الذري الكروي (ASA). لحساب الخصائص الهيكلية التي يتم تحديدها من خلال طريقة عملية الطاقة الكلية للاسترخاء بدلالة المسافة بين الطبقات الذرية المختلفة التي تشكل هذا الفيلم. البنية البلورية التي وجدت هي مجسم رباعي الزوايا مركزي (bct). مع نسبة رباعي الزوايا $\frac{c}{a}$ اكبر من الوحدة (هيكل متوسع). تم دراسة الخصائص المغناطيسية الضوئية من تأثير كبير للأطياف القطبية المغناطيسية الضوئية في المجال المرئي. وتميز النهاية العظمى السالبة للمنحنى الطيف بقيمة حوالي $E = 3,76 \text{ eV}$. تم تفسير الأصل المجهرى لأهم خصائص دوران كير من خلال تحولات بين الطبقات الداخلية والمتناظرات المشاركة في هذه التحولات وهي في الغالب، من النوع سبين-مغزلي.

Abstract

In this work, we have investigated the structural and magneto-optical properties of the ultrathin films of Fe growth by pseudomorphic epitaxy on semi-infinite crystal of Cu(001) and given by the formula $Fe_n/Cu(001)$ with ($n=1, 2, 3\dots$) which are used in technological applications, in particular in the field of Storage and magnetic recording, We have adopted a relativistic approach using DFT theorem with local spin density approximation (LSDA). The Spin-Polarized Relativistic (SPR) Linear Muffin-Tin Orbitals (LMTO) with the Atomic Sphere Approximation (ASA) method are used to calculate the structural properties which are determined from the relaxation by a process of optimization of the total energy as a function of the distance between the different atomic planes that constitute these films. The pseudomorphic crystalline structure found is body centered tetragonal (bct) with tetragonality ratio c/a larger than unity (dilated structure). The magneto-optical properties are studied from the polar magneto-optical Kerr effect spectra in the visible range. Its spectrum was characterized by a negative peak in the range of the visible near $E = 3.76 \text{ eV}$. The microscopic origin of the most interesting features of Kerr rotations are interpreted by interband transitions and the symmetries involved in this transitions are, in their majority, of the spin-flip type.