

## CALCUL DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE DU MANGANESE Mn ET DE L'ALLIAGE Al<sub>88</sub>Mn<sub>12</sub> A PARTIR DES MESURES PHOTOMETRIQUES DE LA REFLECTANCE ET DE LA TRANSMITTANCE

Soumis le 03/04/1999 – Accepté le 08/04/2000

### Résumé

La constante diélectrique du manganèse pur (Mn) et de l'alliage amorphe Al<sub>88</sub>Mn<sub>12</sub> en couches minces est calculée à partir d'un programme élaboré s'appuyant sur leurs mesures photométriques de réflexion et de transmission, effectuées à l'air libre entre 0,5 et 6,2 eV.

Le programme calcule l'indice de réfraction complexe du matériau et permet de remonter à sa constante diélectrique. Les solutions fournies par le programme sont obtenues sur toute la gamme d'énergie pour le cas de Mn tandis que pour l'alliage elles sont limitées entre 0,5 et 2 eV.

La courbe correspondant à la partie imaginaire de la constante diélectrique du manganèse a un profil similaire à celui des métaux simples; celle de l'alliage est par contre différente au-delà de 2 eV à cause des transitions électroniques mettant en jeu les états 4d du manganèse dans l'alliage.

**Mots clés:** couches minces, manganèse, aluminium, spectrophotométrie, calcul numérique, constante diélectrique.

### Abstract

The dielectric constant of pure manganese (Mn) and Al<sub>88</sub>Mn<sub>12</sub> amorphous alloy shaped as thin layers is calculated by an elaborated program using their photometric reflection and transmission measurements, carried out at ambient atmosphere between 0.5 and 6.2 eV.

The computer program calculates the complex refraction index of the material and allows to trace back to its dielectric constant. The results are obtained over all the studied energy range for the manganese case, but are limited to the range of 0.5 and 2 eV for the alloy case.

The curve profile corresponding to the imaginary part of the dielectric constant for manganese is similar to that of simple metals, however, that of the alloy is different beyond 2eV because of the electronic transitions which brings the 4d states of the manganese in the alloy.

**Key words:** Thin films, manganese, aluminium, spectrophotometry, numerical computation, dielectric constant.

A. MEDDOUR

A.R. NADJI

Institut de Chimie Industrielle  
Centre Universitaire de Guelma  
BP 401, Guelma 24000 (Algérie)

### ملخص

لقد أنجزنا برنامج حساب عددي لثابت العزل لمادتين في شكل طبقتين رقيقتين الأولى من المنغنيز الصافي Mn والثانية سبيكة Al<sub>88</sub>Mn<sub>12</sub> غير مبلورة بالاعتماد على قياسات الانعكاسية والارسالية للعينات التي اجريت في الهواء الطلق في مجال الطاقة الممتد من 0,5 إلى 6,2 eV. يحسب البرنامج معامل الانكسار والامتصاص ويسمح من خلالهما بحساب ثابت العزل ( $\epsilon$ ) للمادتين.

تعد النتائج المتحصل عليها بالنسبة للمنغنيز شاملة في كل مجال الطاقة المدروس لكنها تنحصر بين 0,5 و 2 eV في حالة السبيكة.

إن منحني الطرف الخيالي لثابت عزل المنغنيز ( $\epsilon_2$ ) يشبه منحني المعادن البسيطة. بالنسبة للسبيكة وابتداء من الطاقة 2 eV لوحظ اختلاف في منحني ( $\epsilon_2$ ) والذي يرجع إلى الانتقالات الالكترونية المنتتية من الحالات 4d للمنغنيز في السبيكة.

**الكلمات الجوهرية:** طبقات رقيقة، منغنيز، ألومنيوم، المضوئية، حساب عددي، ثابت العزل.

Les méthodes numériques de calcul de la constante diélectrique d'un matériau en couche mince sont nombreuses [1-5]. Chaque matériau en couche mince sont nombreuses [1-5]. Chaque méthode est choisie en fonction des caractéristiques du matériau et des milieux entre lesquels il est placé. Ces méthodes font recours aux mesures photométriques de la réflexion seulement quand la couche est opaque [6]; elles font intervenir la réflexion, la transmission et l'épaisseur de la couche quand elle est mince.

Les couches minces de Mn et de Al<sub>88</sub>Mn<sub>12</sub> sont déposées sous vide ( $10^{-6}$  Torr) par pulvérisation cathodique sur des substrats en silice portés à l'ambiante. Les épaisseurs des couches sont contrôlées à l'aide d'une balance à quartz et sont de l'ordre de quelques centaines d'Angströms.

Les mesures photométriques des facteurs de réflexion (R) et de transmission (T) sont effectuées à l'air libre sur un spectrophotomètre Cary 17 travaillant dans un domaine d'énergie allant de 0,47 à 6,2 eV. La mesure de la réflexion est faite en incidence quasi-normale ( $8^\circ$ ) à l'aide d'un accessoire V-W qui permet de mesurer le carré de cette grandeur; la mesure de (T) est effectuée en comparant la transmission de l'échantillon sur la couche avec celle du support nu qui doit être identique à celui qui porte la couche.

Les alliages d'aluminium présentent, en général, un intérêt industriel important. En ce qui concerne les alliages AlMn, ils se caractérisent par des propriétés optiques, mécaniques, magnétiques et électroniques [7,8] d'un grand intérêt. Notre contribution à l'étude de ces alliages porte sur leurs propriétés optiques. Nous avons, dans ce

but, élaboré un programme de calcul qui permet d'accéder à l'indice de réfraction complexe du matériau. Le principe est de comparer les grandeurs (R) et (T) mesurées et calculées en tenant compte des corrections dues aux réflexions multiples ayant lieu dans le substrat.

Dans cet article, nous présentons l'essentiel de la théorie des couches minces, nous développons la méthode de Newton-Raphson suivie [9-11] dans l'élaboration du programme et nous présentons également les résultats de calculs des structures optiques du manganèse pur et de l'alliage amorphe AL<sub>88</sub>Mn<sub>12</sub>.

### REFLECTANCE ET TRANSMITTANCE D'UNE COUCHE MINCE DEPOSE SUR UN SUBSTRAT TRANSPARENT

La figure 1 représente un système constitué d'une couche mince d'épaisseur  $d$  (surface hachurée) déposée sur un substrat transparent, constituant un milieu semi-infini. Ce système présente trois interfaces: air-couche ( $\Sigma_1$ ), couche - substrat ( $\Sigma_2$ ) et substrat-air ( $\Sigma_3$ ).

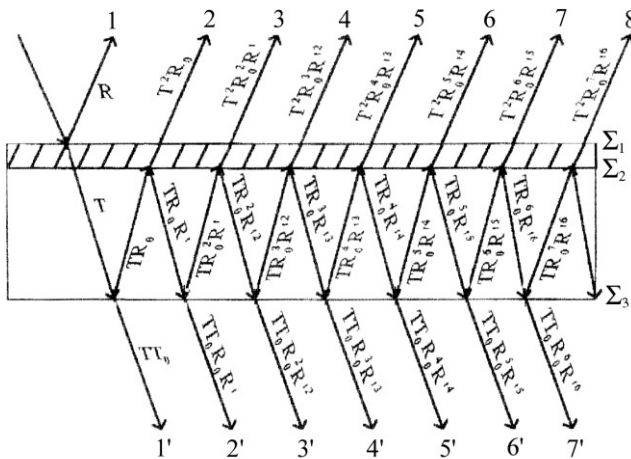


Figure 1: Réflectance et transmittance d'un système "couche mince + substrat".

Les pouvoirs de réflectance et de transmittance de l'interface air-couche sont désignés respectivement par R et T, tandis que R' représente le pouvoir de réflectance de la même interface lorsqu'elle est traversée par l'onde électromagnétique dans le sens inverse. Il est utile de rappeler que, compte tenu des réflexions multiples dans le substrat, les expressions de R et de T doivent impérativement être corrigées [12].

Les expressions de R, R' et T, sont définies ci-dessous [13]:

$$R = \frac{ab e^{2k\eta} + cd e^{-2k\eta} + 2r \cos 2m\eta + 2s \sin 2m\eta}{bd e^{2k\eta} + ac e^{-2k\eta} + 2t \cos 2m\eta + 2u \sin 2m\eta} \quad (1)$$

$$R' = \frac{cd e^{2k\eta} + ab e^{-2k\eta} + 2r \cos 2m\eta - 2s \sin 2m\eta}{bd e^{2k\eta} + ac e^{-2k\eta} + 2t \cos 2m\eta + 2u \sin 2m\eta} \quad (2)$$

$$T = \frac{16n_0 n_s (n^2 + k^2)}{bd e^{2\eta} + ac e^{-2k\eta} + 2t \cos 2m\eta + 2u \sin 2m\eta} \quad (3)$$

Avec:

$$a = (n - n_0)^2 + k^2 \quad d = (n + n_0)^2 + k^2$$

$$b = (n + n_s)^2 + k^2 \quad c = (n - n_s)^2 + k^2$$

$$r = (n_0^2 + n_s^2)(n^2 + k^2) - (n^2 + k^2)^2 - n_0^2 n_s^2 - 4n_0 n_s k^2$$

$$t = (n_0^2 + n_s^2)(n^2 + k^2) - (n^2 + k^2)^2 - n_0^2 n_s^2 + 4n_0 n_s k^2$$

$$s = 2k(n_s - n_0)(n^2 + k^2 + n_0 n_s)$$

$$u = 2k(n_s - n_0)(n^2 + k^2 - n_0 n_s)$$

$$\eta = \frac{2\pi d}{\lambda}$$

$n_0$ : indice de réfraction de l'air.

$n_s$ : indice de réfraction du substrat.

$\lambda$ : longueur d'onde.

$n$  et  $k$  sont respectivement les indices de réfraction et d'extinction de la couche.

$d$ : épaisseur de la couche.

Si la couche est mince, le faisceau incident sera divisé en deux parties, l'une réfléchi par l'interface air-couche dans le milieu d'entrée (air), et l'autre transmise par la même interface dans le substrat. L'énergie transmise dans ce dernier subira des réflexions multiples et sera, à son tour, divisée en deux faisceaux, dont l'un est réfléchi par l'interface substrat-air et l'autre transmis dans le milieu de sortie (air). L'épaisseur du substrat étant trop grande devant la longueur d'onde, les faisceaux réfléchis et transmis étant incohérents, on peut sommer leurs intensités dans les milieux d'entrée et de sortie.

L'énergie ( $r_{mes}$ ), réfléchi dans le milieu d'entrée, est la somme des énergies réfléchies par ( $\Sigma_1$ ) représentées par les rayons 1,2,3,4,...; celle transmise dans le milieu de sortie ( $t_{mes}$ ) est la somme des énergies transmises par ( $\Sigma_3$ ) dans l'air, représentées par les rayons 1', 2', 3',... Leurs expressions sont les suivantes:

$$r_{mes} = R_{mesc} + \frac{T_{cc}^2 R_0}{1 - R' R_0} \quad (4)$$

$$t_{mes} = \frac{T_{mesc} T_0}{1 - R' R_0} \quad (5)$$

$R_0$  et  $T_0$  sont respectivement la réflectance et la transmittance du substrat nu (ayant pour milieux d'entrée et de sortie l'air), tandis que  $r_{mes}$  et  $t_{mes}$  sont respectivement la réflectance et la transmittance mesurées du système "couche mince + substrat" (fig.1). Quant à  $R_{mesc}$  et  $T_{mesc}$ , elles représentent respectivement la réflectance et la transmittance mesurées de la couche mince.

Les expressions de  $T_0$  et  $R_0$  sont données respectivement par (6) et (7).

$$T_0 = \frac{4n_s}{(1+n_s)^2} \quad (6)$$

$$R_0 = \frac{(1-n_s)^2}{(1+n_s)^2} \quad (7)$$

Les expressions de  $R_{mesc}$  et  $T_{mesc}$  corrigées, en tenant compte des réflexions multiples dans le substrat et en négligeant les réflexions multiples dans la couche, à cause de sa faible épaisseur, s'écrivent:

$$R_{mesc} = r_{mes} - \frac{T_{cc}^2 R_0}{1 - R' R_0} \quad (8)$$

$$T_{mesc} = \frac{t_{mes}(1 - R' R_0)}{T_0} \quad (9)$$

### CALCUL DES CONSTANTES OPTIQUES

Le programme élaboré traite le calcul des indices optiques  $n$  et  $k$  d'un matériau métallique en couche mince déposé sur un substrat transparent. Les paramètres nécessaires pour l'exécution du programme, sont l'épaisseur de la couche mince que nous mesurons par la méthode de Kiessig (précision de l'ordre de 1%) ainsi que sa réflectance et sa transmittance mesurées entre 0.5 et 6.2 eV.

Le problème mathématique consiste à résoudre numériquement le système d'équations (A) ci-dessous:

$$\begin{cases} |R_{mesc} - R_{cc}(n, k)| = 0 \\ |T_{mesc} - T_{cc}(n, k)| = 0 \end{cases} \quad (A)$$

Pour des valeurs de  $n$  et de  $k$  données à une longueur d'onde, les quantités  $R_{cc}(n, k)$  et  $T_{cc}(n, k)$  sont calculées à partir des équations (1) et (3) pour être ensuite comparées aux valeurs  $R_{mesc}$  et  $T_{mesc}$  estimées à partir des équations (8) et (9). Le système (A) se met alors sous la forme (B) suivante:

$$\begin{cases} \left| \Delta R = r_{mes} - \frac{T^2 R_0}{1 - R_0 R'} - R_{cc}(n, k) \right| \leq \text{préci} \\ \left| \Delta T = t_{mes} \frac{(1 - R_0 R')}{T_0} - T_{cc}(n, k) \right| \leq \text{préci} \end{cases} \quad (B)$$

En plus de l'épaisseur de la couche, de sa transmission et de sa réflexion l'exécution du programme nécessite l'introduction d'un couple de départ  $(n_0, k_0)$  à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée. Après avoir rassemblé ces éléments, on calcul:

$$R_{cc}(n_0, k_0) = R_0 \text{ à partir de l'équation (1).}$$

$$R'_{cc}(n_0, k_0) = R'_0 \text{ à partir de l'équation (2).}$$

$$T_{cc}(n_0, k_0) = T_0 \text{ à partir de l'équation (3).}$$

Si les inégalités du système (B) sont satisfaites, le couple  $(n_0, k_0)$  est retenu; sinon  $n_0$  et  $k_0$  seront incrémentés par des quantités  $(\Delta n)_0$  et  $(\Delta k)_0$ , obtenues en linéarisant le système (C) ci-dessous:

$$\begin{cases} \Delta R = \Delta R(n + \Delta n, k + \Delta k) = 0 \\ \Delta T = \Delta T(n + \Delta n, k + \Delta k) = 0 \end{cases} \quad (C)$$

Au point  $(n_0, k_0)$ , on peut écrire:

$$\begin{cases} \Delta R_0 = \left( \frac{\partial \Delta R}{\partial n} \right)_0 (\Delta n)_0 + \left( \frac{\partial \Delta R}{\partial k} \right)_0 (\Delta k)_0 \\ \Delta T_0 = \left( \frac{\partial \Delta T}{\partial n} \right)_0 (\Delta n)_0 + \left( \frac{\partial \Delta T}{\partial k} \right)_0 (\Delta k)_0 \end{cases}$$

Les variations  $(\Delta n)_0$  et  $(\Delta k)_0$  ont pour expressions:

$$(\Delta n)_0 = - \frac{\Delta R_0 \left( \frac{\partial \Delta T}{\partial k} \right)_0 - \Delta T_0 \left( \frac{\partial \Delta R}{\partial k} \right)_0}{\left( \frac{\partial \Delta R}{\partial n} \right)_0 \left( \frac{\partial \Delta T}{\partial k} \right)_0 - \left( \frac{\partial \Delta T}{\partial n} \right)_0 \left( \frac{\partial \Delta R}{\partial k} \right)_0} \quad (10)$$

$$(\Delta k)_0 = - \frac{\Delta T_0 \left( \frac{\partial \Delta R}{\partial n} \right)_0 - \Delta R_0 \left( \frac{\partial \Delta T}{\partial n} \right)_0}{\left( \frac{\partial \Delta R}{\partial n} \right)_0 \left( \frac{\partial \Delta T}{\partial k} \right)_0 - \left( \frac{\partial \Delta T}{\partial n} \right)_0 \left( \frac{\partial \Delta R}{\partial k} \right)_0} \quad (11)$$

Les mêmes calculs effectués pour le couple  $(n_0, k_0)$  seront repris avec un nouveau couple  $(n_1, k_1)$  tel que:

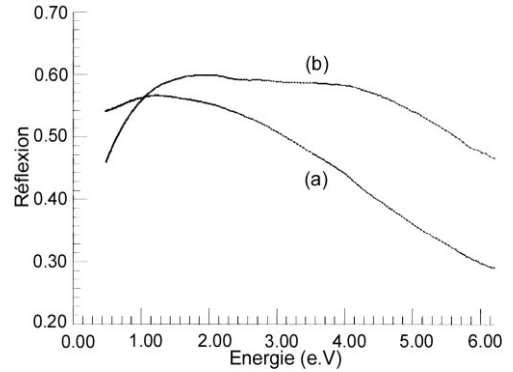
$$n_1 = n_0 + (\Delta n)_0, \quad k_1 = k_0 + (\Delta k)_0.$$

Si les inégalités du système (B) sont satisfaites,  $n_1$  et  $k_1$  seront retenus, sinon on calcul d'autres accroissements et ainsi de suite.

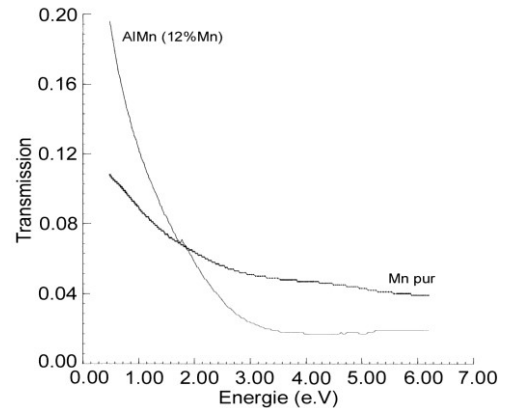
Les étapes de calcul des indices  $n$  et  $k$  sont résumées dans l'organigramme présenté sur la **figure 2**.

### DISCUSSION DES RESULTATS ET VALIDATION DU PROGRAMME

Les courbes de réflectance et de transmittance de Mn (395Å) et Al<sub>88</sub>Mn<sub>12</sub> (364Å) sont représentées respectivement sur les **figures 3 et 4**.



**Figure 3:** Spectres de réflectance. (a) du manganèse pur, (b) de l'alliage Al<sub>88</sub>Mn<sub>12</sub>.



**Figure 4:** Spectres de transmittance de Mn pur et de Al<sub>88</sub>Mn<sub>12</sub>.

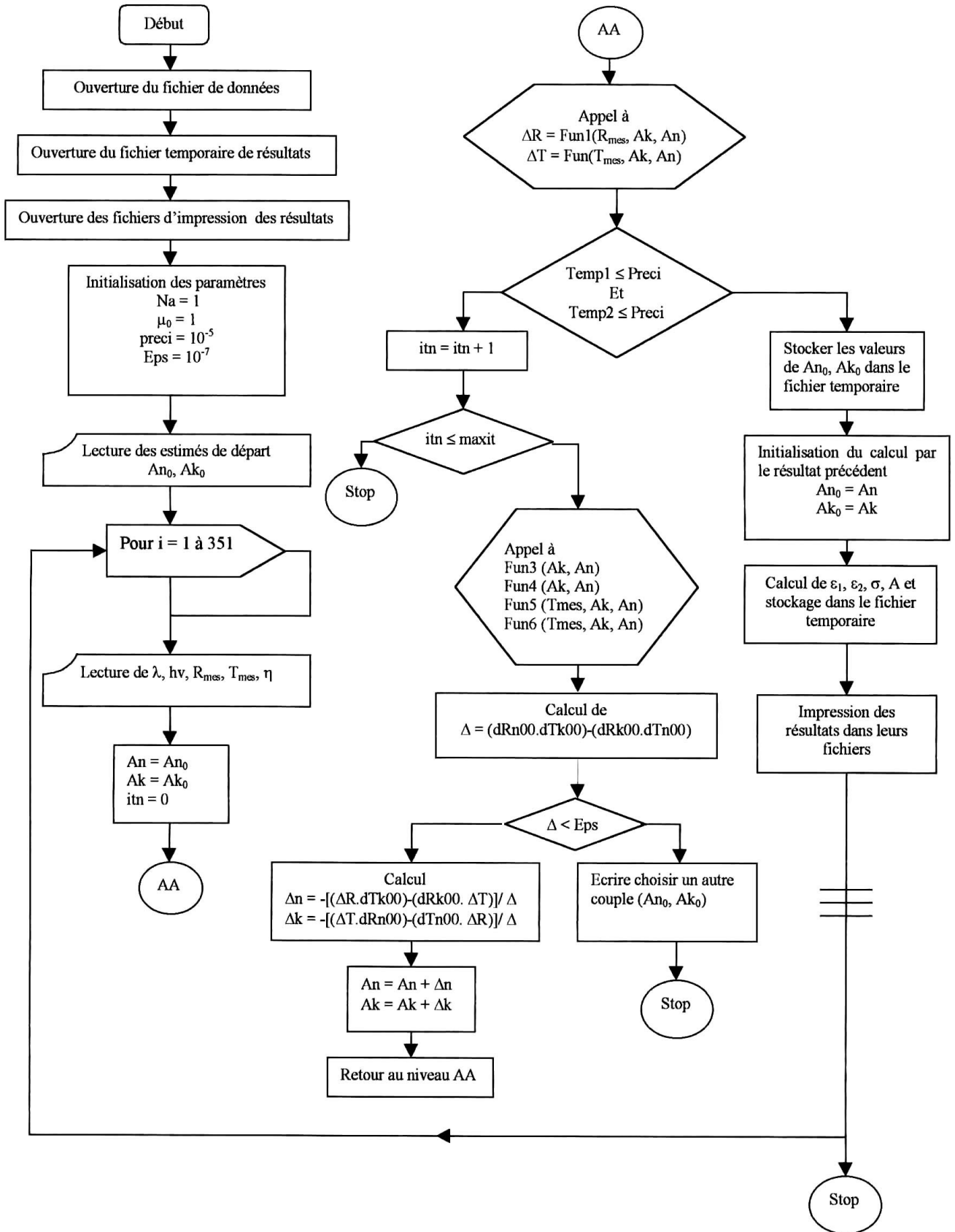
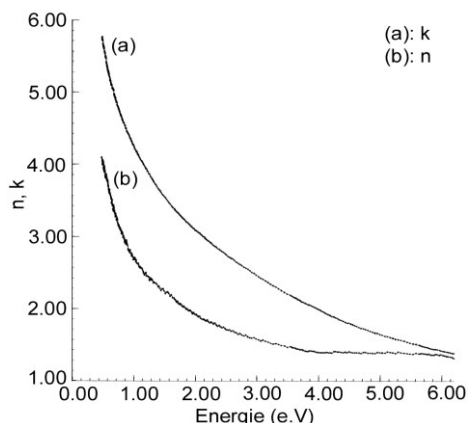


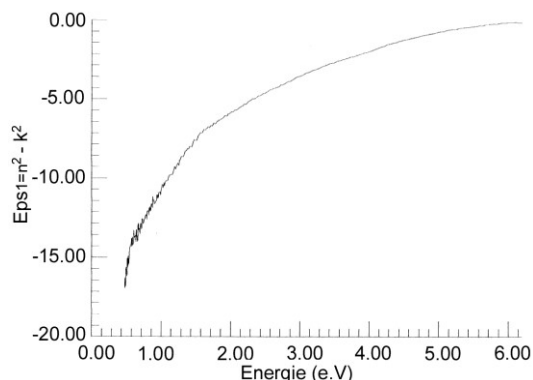
Figure 2: Organigramme de calcul des indices optiques n et k.

Sur la **figure 5** sont représentées les indices de réfraction (5b) et d'extinction (5a) qui constituent les solutions du système (B) pour le couple de départ  $(n_0, k_0) = (2.00, 2.50)$ .

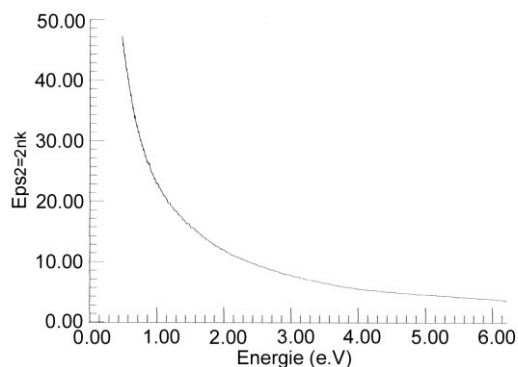


**Figure 5:** Courbes de n et k de Mn calculées pour le couple  $(n_0, k_0)$ .

Nous avons calculé les parties réelle ( $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ ) et imaginaire ( $\epsilon_2 = 2nk$ ) de la constante diélectrique du manganèse pur et nous les avons représentés sur les **figures 6 et 7** respectivement. La fonction  $\epsilon_2$  est décroissante et ne présente aucune structure; elle ressemble à celle des métaux simples dits de "Drude".



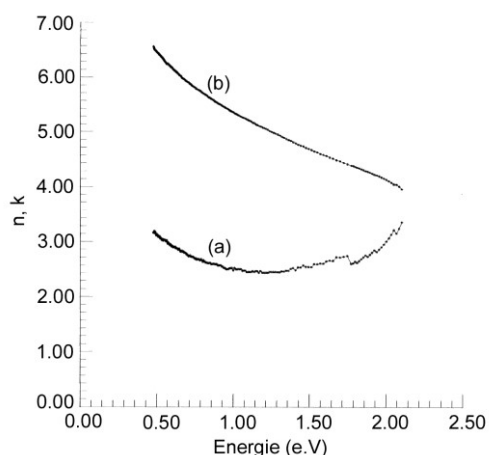
**Figure 6:** Partie réelle de la constante diélectrique de Mn pur, calculée à partir des valeurs de n et k de la figure 5.



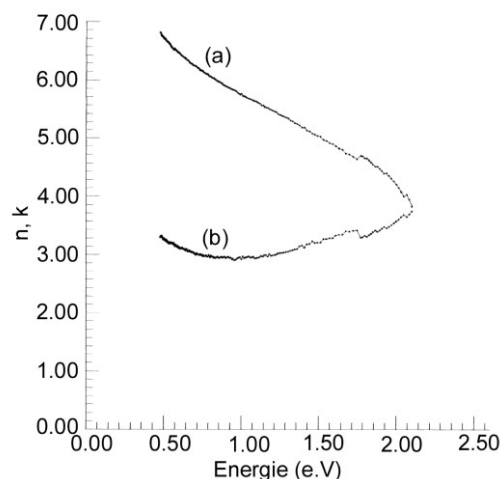
**Figure 7:** Partie imaginaire de la constante diélectrique de Mn pur, calculée à partir des valeurs de n et de k de la figure 5.

Pour l'alliage Al<sub>88</sub>Mn<sub>12</sub>, on a noté une différence remarquable lorsqu'on compare les solutions rencontrées avec celles du manganèse pur. Cette différence réside dans la multiplicité des solutions rencontrées lorsqu'on varie les valeurs de départ  $(n_0, k_0)$ , ce qui constitue un sérieux problème quant au choix des solutions physiques que nous devons arrêter pour les attribuer à la fin à l'alliage. Nous avons noté pour l'alliage, qu'outre le problème de multiplicité de solutions rencontrées, s'ajoute le manque de solutions au-delà de l'énergie 2.1 eV ( $\lambda = 5900\text{\AA}$ ); quant au manganèse, les solutions rencontrées sont uniques et s'étalent sur tout le domaine d'énergie étudié.

Pour le cas  $n < k$ , nous avons choisi le couple  $(n_0, k_0) = (3.00, 5.00)$ ; les solutions sont représentées sur la **figure 8**. Pour  $n > k$ , nous avons essayé le couple  $(5.00, 3.00)$ ; les solutions correspondantes sont représentées sur la **figure 9**.



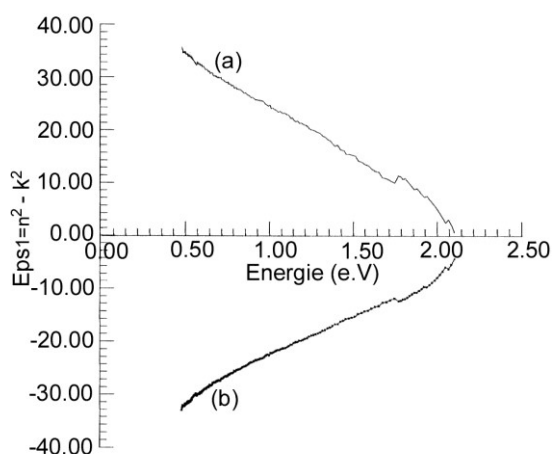
**Figure 8:** Indice de réfraction (courbe a) et indice d'extinction (courbe b) calculés pour le couple  $(n_0, k_0) = (3.00, 5.00)$ .



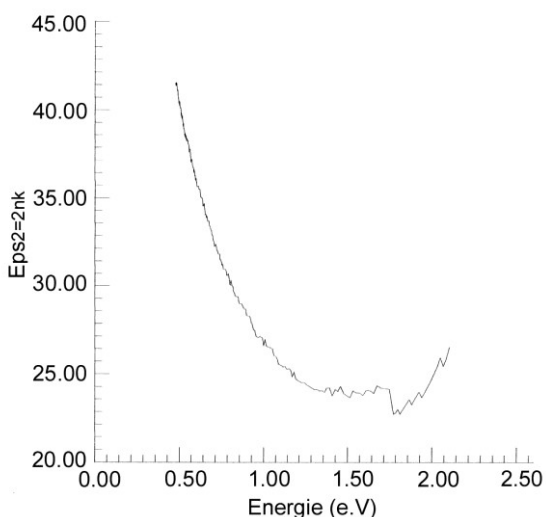
**Figure 9:** Indice de réfraction (courbe a) et indice d'extinction (courbe b) calculés pour le couple  $(n_0, k_0) = (5.00, 3.00)$ .

Pour trancher sur la bonne solution, nous avons calculé la partie réelle de la constante diélectrique, pour les deux cas, à partir des données des figures 8 et 9; les résultats sont représentés sur la **figure 10**. Nous avons évidemment, choisi

la courbe (10b) pour laquelle les valeurs de  $\epsilon_1$  sont toutes négatives. Ce choix n'est pas arbitraire, mais s'appuie sur l'une des caractéristiques des métaux pour laquelle les valeurs de  $\epsilon_1$  sont négatives dans cette région [14]. Sur la figure 11, nous avons représenté la partie imaginaire de la constante diélectrique de l'alliage amorphe  $Al_{88}Mn_{12}$  à partir des bonnes valeurs de  $n$  et de  $k$  (solutions physiques) de la figure 8. Au delà de 2 eV, la courbe  $\epsilon_2$  de l'alliage ne ressemble pas à celles des métaux simples; elle remonte, contrairement à ce qui a été observé pour le cas de Mn. C'est à partir de cette énergie (2 eV) que les transitions électroniques impliquant les états 4d de Mn prennent part dans le processus de transport.



**Figure 10:** Partie réelle de la constante diélectrique de l'alliage  $Al_{88}Mn_{12}$  calculée pour le couple (5.00, 3.00) (courbe a) et pour le couple (3.00, 5.00) (courbe b).



**Figure 11:** Partie imaginaire de la constante diélectrique de l'alliage  $Al_{88}Mn_{12}$  calculée pour le couple  $(n_0, k_0) = (3.00, 5.00)$ .

## CONCLUSION

Les résultats de calcul obtenus sur le Manganèse pur et sur l'alliage amorphe de composition  $Al_{88}Mn_{12}$  montrent que ces deux matériaux constituent des milieux dispersifs, à cause de la variation observée de leurs indices  $n$  et  $k$ , en fonction de l'énergie de l'onde. Sachant que la constante diélectrique constitue la réponse du matériau, suite à son excitation par une radiation électromagnétique, la courbe  $\epsilon_2 = 2nk$  est alors l'image de la structure électronique de sa bande de valence. La courbe  $\epsilon_2$  du manganèse pur rassemble beaucoup plus à celle des métaux simples (ayant des électrons de type s et p seulement) malgré que ce métal possède, outre les électrons 's' et 'p' des électrons 'd'.

La courbe  $\epsilon_2$  de l'alliage est relativement différente comparée à celle de Mn pur. Pour les faibles énergies, elle a le même comportement que celui du manganèse pur; par contre, aux grandes énergies (au-delà de 1.5 eV), elle présente une allure différente traduite par l'augmentation de l'amplitude de  $\epsilon_2$ , témoignant de l'existence d'une structure optique qui aurait pu être nettement observée si l'on avait obtenu des solutions au-delà de 2.1 eV. Cette structure, due aux transitions électroniques impliquant les états 'd' du manganèse, est observée sur les spectres de ce type d'alliages.

## Remerciements

Nous remercions Mme J. Rivory et Mr J.M. Frigerio, du Laboratoire d'Optique des Solides de l'Université Pierre et Marie-Curie, Paris VI, pour l'élaboration des échantillons et les mesures de réflectance, de transmittance et d'épaisseur.

## REFERENCES

- [1]- Abelès F. and Thèye, M.L., *Surface Sci.*, 5 (1966), p. 325.
- [2]- Bennett, J.M., Booty, M.J., *Appl. Opt.* 5 (1966), p. 41.
- [3]- Arndt D.P., Azzam R.M.A., Bennett J.M., *Appl. Opt.*, 23 (1984), p. 3571.
- [4]- Stenzel O., Petrich R. and Scharff W., *Thin solid films*, 207 (1992), p. 324.
- [5]- Elisalde E. and Rueda F., *Thin solid films*, 122 (1984), p. 45.
- [6]- Rivory J., Thèse d'état Paris VI (1975).
- [7]- Meddour A. et Rivory J., *Phys. Stat. Sol. (b)*, 208 (1998), p. 517.
- [8]- Takeo Fujiware, *Phys. Rev B*, 40 (1989), p. 2.
- [9]- Sibony M. et Mardon J.Cl., *Systèmes linéaires et non linéaires*, Hermann, Paris, 2 (1988), p. 54.
- [10]- Boumahrat M. et Gourdin A., *Méthodes numériques appliquées*, O.P.U., Alger (1993), p. 46.
- [11]- William H. Press, Saul A. Tenkolsky, William T. Vetterling, and Brian P. Flannery, in *Numerical recipes in fortran*, Cambridge University, (1992) p. 372.
- [12]- Frigerio J.M., Doctorat 3ème cycle, Paris VI (1982).
- [13]- Abelès F., *Advanced optical techniques in optics of thin films*, Ed. A.C.S. van Heel, North-Holland, Amsterdam (1967), p. 168.
- [14]- Wooten F., *Optical properties of solids*, Academic Press, New York and London (1972), p.46. □