

	P&I	Faculté
--	----------------	---------

de physique et ingénierie		
---	--	--

Université de Strasbourg		
--------------------------	--	--

Caractérisation d'une phase super-paramagnétique à haute température dans EuO sur graphène

Sacha Rejai

Sous la direction de : David Halley

Faculté de Physique et Ingénierie
Université de Strasbourg

STRASBOURG 2021-2022

Table des matières

1	Définition du système	3
1.1	Quelques définitions :	3
1.2	Présentation de l'étude :	3
2	Croissance et technique de caractérisation	4
2.1	Description des échantillons	4
2.2	Description de la fabrication	4
3	Observation d'un effet super-paramagnétique	6
3.1	Croix de Hall	6
3.2	Mesure de R_{xy} et de B	6
4	Les fits en fonction de T et le tracé de m(T)	7
5	Calcul de la loi de Langevin	9
5.1	cas classique	9
5.2	cas avec anisotropie	10
6	Les polarons dans EuO comme origine du super-paramagnétisme ?	10
7	Conclusion	11

1 Définition du système

1.1 Quelques définitions :

paramagnétisme : Le paramagnétisme désigne le comportement d'un milieu matériel qui ne possède pas d'aimantation spontanée mais qui, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquiert une aimantation dirigée dans le même sens que ce champ d'excitation. Un matériau paramagnétique possède donc une susceptibilité magnétique de valeur positive (contrairement aux matériaux diamagnétiques), en général assez faible. Cette aimantation disparaît lorsque le champ d'excitation est coupé, il n'y a donc pas de phénomène d'hysteresis comme pour le ferromagnétisme.

Le paramagnétisme ne désigne pas une propriété intrinsèque d'un matériau mais un comportement en réponse à un champ magnétique, comportement qui peut changer selon les conditions considérées. Ainsi, un matériau ferromagnétique devient paramagnétique quand sa température dépasse sa température de Curie.

Super-paramagnétisme : Le super-paramagnétisme est un comportement des matériaux ferromagnétiques ou ferrimagnétiques de grains de dimensions nanométriques. L'aimantation de ces grains peut se renverser spontanément sous l'influence de la température. Le temps moyen entre deux renversements est appelé temps de relaxation de Néel. En l'absence de champ magnétique appliqué, si le temps de mesure de l'aimantation des grains est beaucoup plus grand que le temps de relaxation de Néel, l'aimantation mesurée est nulle. On dit qu'ils sont dans un état super-paramagnétique. Dans cet état, un champ magnétique extérieur peut aimanter les grains, comme dans un matériau paramagnétique. Néanmoins, la susceptibilité magnétique de grains super-paramagnétiques est beaucoup plus grande que celle des matériaux paramagnétiques.

1.2 Présentation de l'étude :

La spintronique est un domaine de recherche qui veut mettre le spin comme le vecteur de l'information (contre la charge de l'électron pour l'électronique). Ce domaine est déjà exploité comme par exemple pour les têtes de lecture des disques durs, mais ces applications se limitent au stockage d'information. Afin d'aller vers le traitement de l'information, on va avoir besoin d'une plateforme dans laquelle on sera capable d'injecter, propager, détecter et éventuellement manipuler une information de spin sur des distances macroscopiques. Le graphène a un comportement particulier en ce qui concerne le libre parcours moyen, c'est à dire la distance entre deux collisions (sur des défauts, des particules ou d'autres électrons). Pour le graphène, le libre parcours, qui permet de conserver la quantité de mouvement initiale ainsi que le spin, peut en théorie être très grand (des dizaines de micromètres contre quelques nanomètres au mieux dans la majorité des matériaux).

Malgré tout, la théorie n'est pas bien confirmée par les mesures, et l'on n'a jamais observé un électron dans le graphène qui conserverait son spin sur de telles longueurs. Néanmoins, le graphène serait une possibilité pour permettre à un électron de conserver son spin d'un transistor à l'autre ou d'une mémoire à l'autre. Il

faudrait alors s'assurer que le spin ne soit pas perturbé et une aimantation favoriserait la conservation du spin. Le graphène n'étant pas magnétique, nous voulons lui donner cette propriété en déposant une couche d'oxyde d'euporium, qui dispose de propriétés super-paramagnétiques intéressantes.

Nous avons donc fabriqué des échantillons afin d'étudier leurs propriétés magnétiques. Ainsi, nous pouvons montrer que ces échantillons présentent des caractéristiques super-paramagnétiques. On décrira d'abord la fabrication de ces échantillons puis la manière de mettre en avant son effet super-paramagnétique.

2 Croissance et technique de caractérisation

2.1 Description des échantillons

Les échantillons réalisés sont composés de trois couches, chacune nécessaire pour permettre l'étude des propriétés super-paramagnétiques :

- Couche de graphène
- Couche d'EuO
- Couche de titane

Comme expliqué dans la présentation de l'étude, la couche de graphène a pour but de transporter l'information en propageant un électron en conservant sa direction de spin (up ou down).

La couche d'oxyde d'euporium permet, à partir d'effets super-paramagnétiques, permettra de conserver l'aimantation dans le graphène, et cela même avec l'agitation thermique à la température ambiante. De plus, l'oxyde d'euporium est très isolant, ce qui assure que les électrons se propageront dans le graphène.

La couche de titane permet de s'assurer que l'échantillon ne sera pas pollué par d'autres éléments, et assure une répartition homogène de l'oxyde d'euporium.

Dans la partie suivante, nous allons décrire les différentes étapes de fabrication des échantillons.

2.2 Description de la fabrication

Nous commençons avec des échantillons de graphène déjà préparés. La fabrication est alors réalisée en quatre étapes :

- Dégazage du graphène pendant plusieurs heures à 350°C
- Dépôt à température ambiante de Eu_2O_3
- Dépôt à 450°C de titane
- Chauffage pendant moins d'une heure à 450°C

La totalité de la fabrication se passe dans une chambre à vide afin d'éviter la pollution des échantillons (environ 10^{-9} torr). Les manipulations nécessitent une grande précision pour assurer l'homogénéité de l'EuO sur le graphène ainsi que la fine épaisseur de la couche déposée.

La première phase permet d'enlever une grande partie des impuretés présentes sur l'échantillon de base.

La deuxième phase consiste à envoyer l' Eu_2O_3 dans la cuve pour permettre le dépôt. Celui-ci sera réalisé par technique du canon à électron. On envoie l' Eu_2O_3 sous forme gazeuse dans la chambre à vide. On emploie alors de l'azote liquide pour refroidir les parois, piéger les gaz et abaisser la pression.

La troisième phase permet de déposer le titane qui se liera aux atomes d'oxygène de Eu_2O_3 pour en faire une couche d' EuO et retirer les dernières impuretés présentes sur l'échantillon.

Enfin, on maintient le chauffage jusqu'à une heure pour stabiliser l'échantillon.

Ce dépôt doit être réalisé avec une grande précision pour s'assurer de la bonne épaisseur des couches : elles doivent être très fines tout en recouvrant bien la surface de manière homogène pour assurer des propriétés magnétiques au graphène.

Pour s'assurer de la validité des épaisseurs des couches, on utilise la spectrométrie à rayon X. On place l'échantillon dans une machine qui lui envoie des rayons X avec un angle d'incidence qui varie, le rayon est réfléchi et on mesure l'intensité sur un capteur. Les variations de cette intensité en fonction de l'angle permettent de déterminer l'épaisseur de la couche. La figure 1 ci-dessous représente le principe de cette méthode :

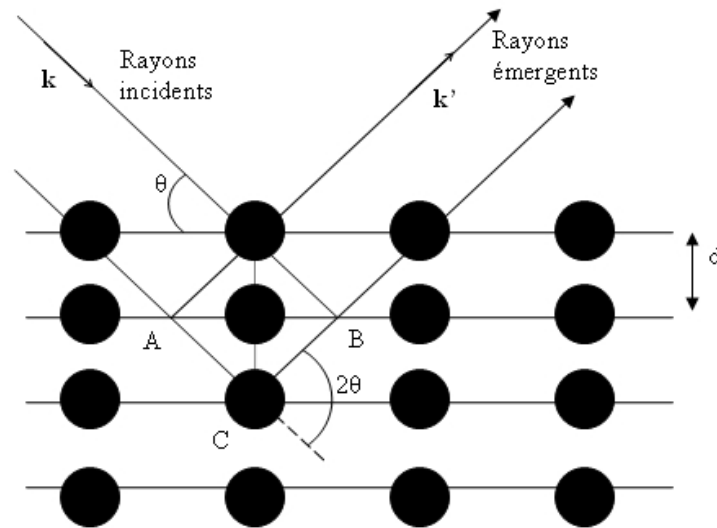


FIGURE 1 – Schéma du principe de la spectrométrie à rayon X

Sur notre échantillon, on a une couche d'environ 1nm d'oxyde d'euporium et de 3nm de titane.

3 Observation d'un effet super-paramagnétique

3.1 Croix de Hall

Nous voulons étudier l'aimantation de ce dépôt. Nous cherchons donc à évaluer le moment magnétique de l'échantillon en fonction de la température, puisque l'on souhaite conserver l'aimantation à température ambiante.

Pour cela on dépose une croix de Hall (voir figure 2) sur l'échantillon. Celle-ci va permettre de mesurer la résistance transverse R_{xy} (entre 1 et 3 sur figure 2), rapport de la tension transverse sur le courant longitudinal.

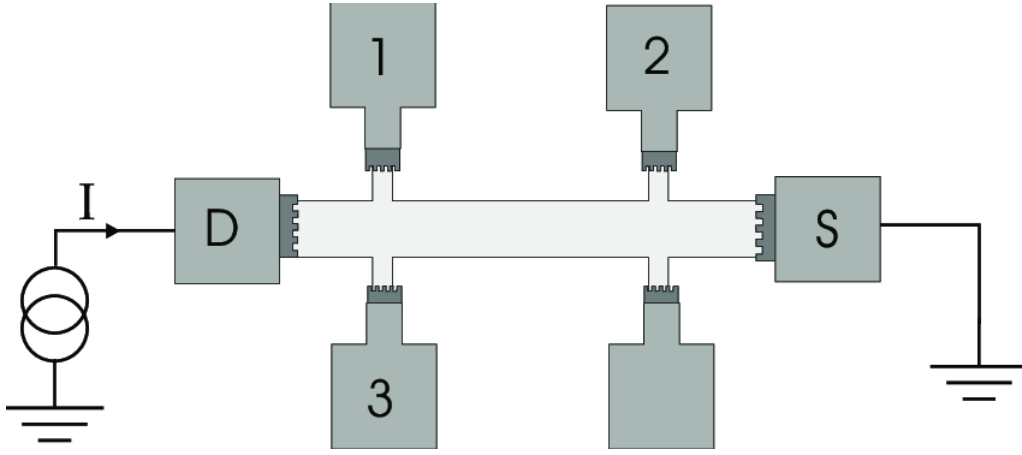


FIGURE 2 – Schéma d'une croix de Hall

R_{xy} vérifie la relation :

$$R_{xy} = p.M + q.B \quad (3.1.1)$$

où M est l'aimantation et B le champ magnétique, et p et q des constantes.

Si $p=0$, il s'agit de l'effet Hall normal. En revanche lorsque $p \neq 0$, c'est l'effet Hall anormal. Dans notre cas, $p \gg q$ donc une mesure de R_{xy} correspond à une mesure de M (au coefficient p près).

3.2 Mesure de R_{xy} et de B

On réalise alors une série de mesure de R_{xy} dans un cryostat en fonction de B pour 10 températures allant de 2K à 300K. On peut ainsi déterminer en ajustant les courbes selon un modèle de Langevin (voir parties 4 et 5), et on obtient dans chaque cas une valeur du moment magnétique m et de l'amplitude A :

Température (K)	moment magnétique (μ_B)	Amplitude A (Ω)
2	0,76	340
10	3,472	333
25	8,993	307
50	18,22	286
75	27,39	272
100	37,96	254
150	55,21	239
200	75,48	217
250	106,8	174
300	107,8	119

Ces valeurs de m et A ont été obtenu à partir des fit des tracer de R_{xy} avec une fonction de Langevin (voir partie suivante).

4 Les fits en fonction de T et le tracé de m(T)

Nous travaillons indépendamment pour chaque température. On a fait varier avec le cryostat les valeur de B et on a relevé les valeurs de R_{xy} . À partir du logiciel Regressi, on peut tracer R_{xy} en fonction de $a = \frac{m \cdot B}{k_B \cdot T}$, puis on ajuste avec la fonction de Langevin. Ne connaissant ni m ni A, on fait varier ces deux paramètres jusqu'à superposition des courbes, comme représentée pour la figure 3 pour le cas à 200K :

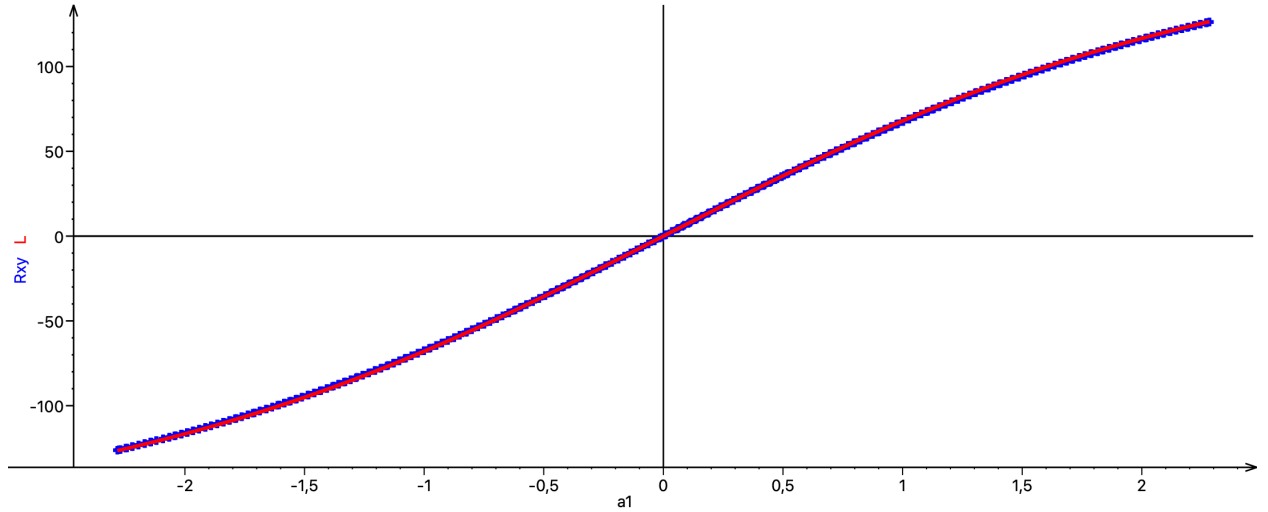


FIGURE 3 – fit de $R_{xy}(\Omega)$ à 200K en fonction de a

La courbe bleu représente R_{xy} (en Ω) et la courbe rouge représente la fonction de Langevin.

De la même manière, on peut faire cela pour les autres températures. On obtient les valeurs de m et A présentes dans le tableau ci-dessus (voir partie 3.2). On peut alors superposer ces courbes sur un même graphique (figure 4 ci-dessous) :

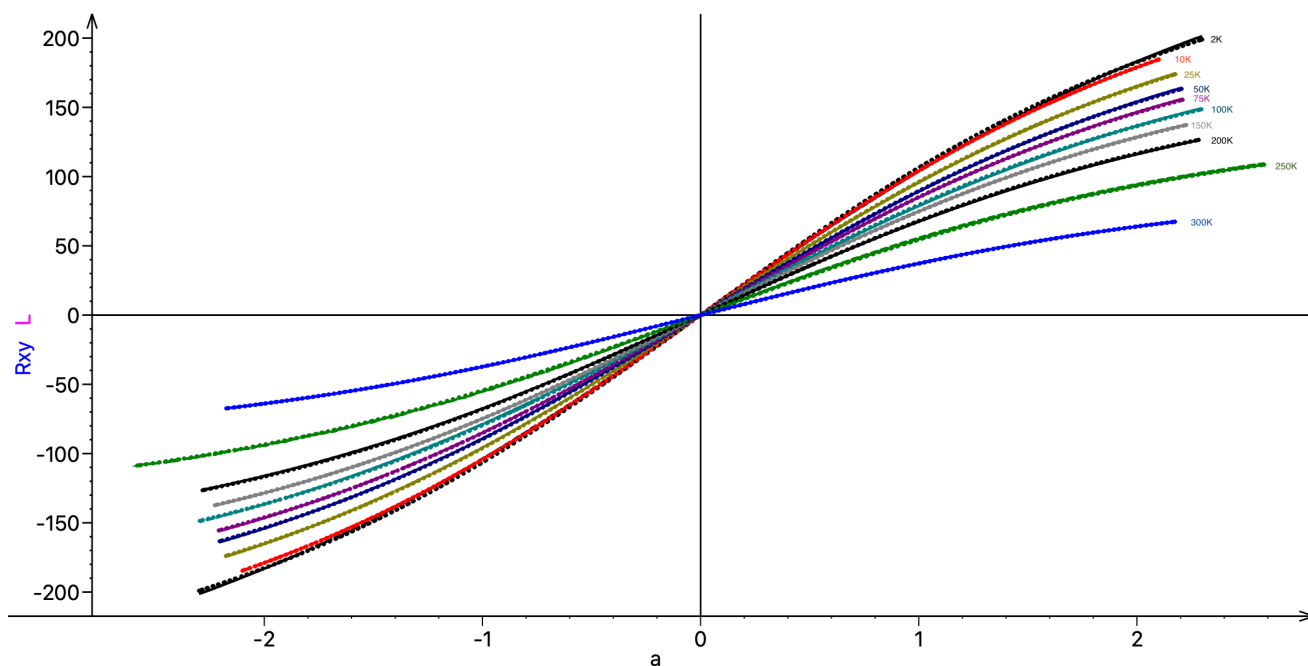


FIGURE 4 – fits pour chaque température

Nous pouvons alors tracer les valeurs de m en fonction de T (figure 5 ci-dessous). On observe que m semble croître linéairement en fonction de la température. Les points bleus sont les valeurs de m et la courbe rouge correspond à un ajustement linéaire.

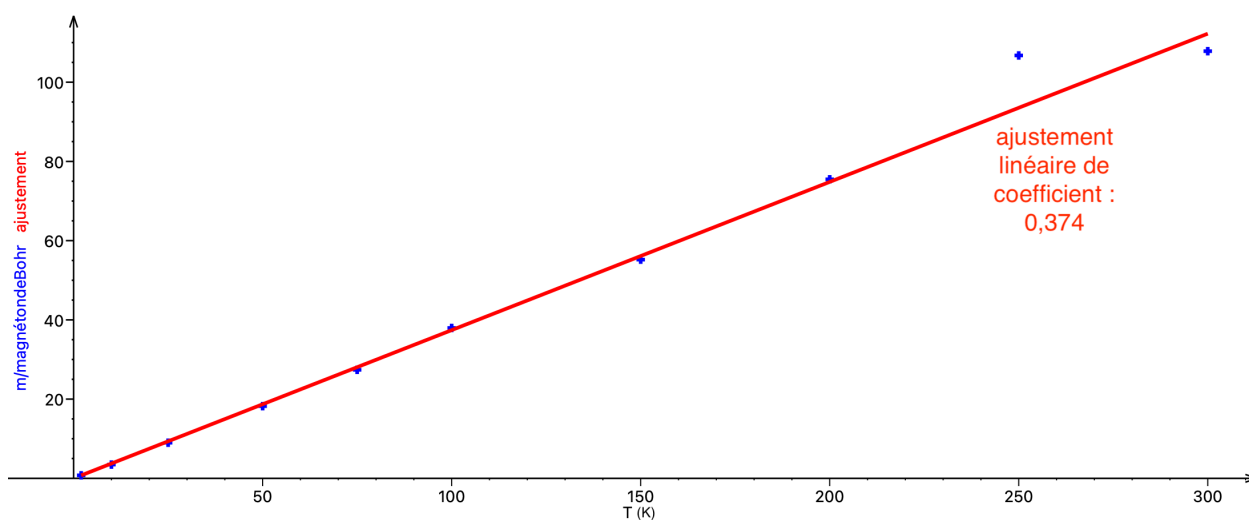


FIGURE 5 – valeurs de $m(\mu_B)$ en fonction de $T(K)$

Enfin, nous pouvons tracer l'amplitude en fonction de la température. On obtient la figure 6 ci-dessous :

Dans la partie suivante, nous allons montrer la théorie de Langevin du paramagnétisme, qui explique notamment que l'aimantation est proportionnelle à la fonction de Langevin.

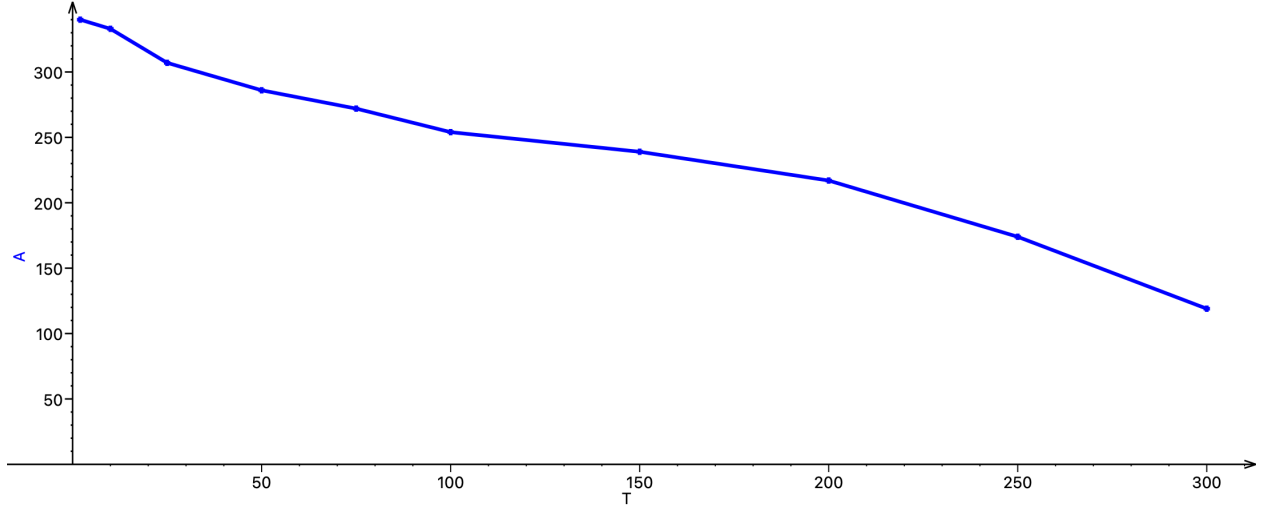


FIGURE 6 – valeurs de A (Ω) en fonction de T(K)

5 Calcul de la loi de Langevin

5.1 cas classique

On considère N atomes par unité de volume, chacun ayant un moment magnétique \vec{m} . L'énergie avec le champ magnétique appliqué \vec{B} est :

$$E = -\vec{m} \cdot \vec{B} = -mB \cos \theta \quad (5.1.1)$$

La probabilité de trouver un atome dans un élément d'angle solide $d\Omega$ est :

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int e^{-\beta E} \cos \theta d\Omega}{\int e^{-\beta E} d\Omega} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (5.1.2)$$

Pour tous les angles angles solides, on a :

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta \cos \theta e^{\beta m B \cos \theta} d\theta}{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta e^{\beta m B \cos \theta} d\theta} \quad (5.1.3)$$

On pose

$$x = \cos \theta \quad \text{et} \quad a = \frac{mB}{k_B T} \quad (5.1.4)$$

Ce qui donne :

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_{-1}^1 x e^{ax} dx}{\int_{-1}^1 e^{ax} dx} \quad (5.1.5)$$

On en déduit alors :

$$\langle \cos\theta \rangle = \coth(a) - \frac{1}{a} = L(a) \quad \text{avec} \quad L : \text{fonction de Langevin} \quad (5.1.6)$$

L'aimantation est alors donnée par :

$$M = N.m.L(a) \quad (5.1.7)$$

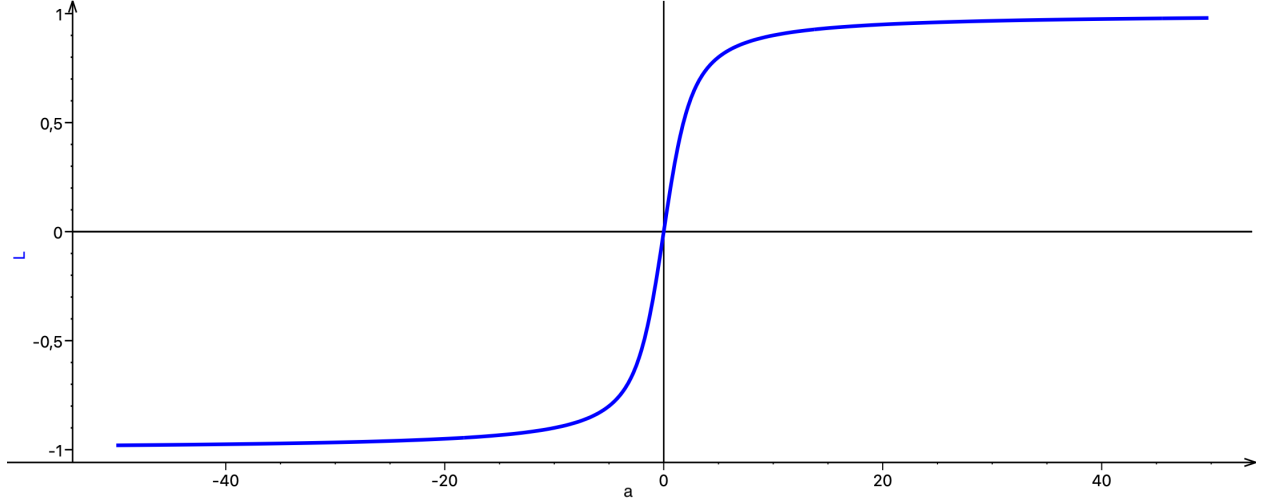


FIGURE 7 – fonction de Langevin sur $[-50, 50]$

5.2 cas avec anisotropie

En ajoutant un terme d'anisotropie, l'énergie devient :

$$E = -mB\cos\theta + K_u\cos^2\theta \quad (5.2.1)$$

où K_u est appelée constante d'anisotropie uniaxiale induite. Ce qui a été vu précédemment devient :

$$\langle \cos\theta \rangle = \frac{\int_{-1}^1 x e^{ax+K_u x^2} dx}{\int_{-1}^1 e^{ax+K_u x^2} dx} \quad (5.2.2)$$

Il n'y a pas de solutions analytiques à ces intégrales, nous avons donc décidé de ne pas traiter ce cas dans le cadre de cette étude.

6 Les polarons dans EuO comme origine du superparamagnétisme ?

Le comportement super-paramagnétique de nos échantillons est difficilement explicable en ne se basant que sur le comportement des atomes présents. En revanche,

nous pouvons essayer de comprendre ce comportement en s'intéressant à une quasi-particule présente dans l' EuO , le polaron.

Cette quasi-particule est en fait un couplage entre un phonon, qui est un quantum d'énergie de vibration dans un solide cristallin, avec un exciton, qui est le couplage d'un électron avec un trou (créé par le déplacement des électrons).

Dans notre étude, la figure 6 qui représente l'amplitude en fonction de la température serait en fait le nombre de polarons présents en fonction de la température. Cela montrerait que ce nombre diminue sans toutefois devenir nul.

Cette solution est récente, et présente encore beaucoup d'inconnues mais semble être une bonne solution pour expliquer le comportement observé.

7 Conclusion

L'observation de cette phase super-paramagnétique jusqu'à température ambiante pour l' EuO sur graphène est très encourageant pour des futures applications en spintronique. Malgré tout, le super-paramagnétisme reste assez mal expliqué et de meilleures connaissances des causes de cet effet sont à découvrir pour une réelle exploitation du phénomène.

Références

- [1] Marie-Blandine Martin, Spintronique avec Graphène, Thèse de doctorat, 2015
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01343389/document>
- [2] Charles Kittel, Introduction à la physique de l'état solide, Dunod, 1958
- [3] Controlling the magnetic anisotropy in epitaxial Cr_2O_3 clusters by an electric field ;
David Halley, Nabil Najjari, Florian Godel, Mohamad Hamieh, Bernard Doudin, and Yves Henry, PHYSICAL REVIEW B 91, 214408 (2015)
<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.91.214408>