

Programul IDEI, Proiecte de cercetare exploratorie

privind implementarea proiectului **Cod PN-II-ID-PCE-2012-4-0028**
cu titlul:

Joncțiuni magnetice pe bază de halogenuri alcaline și de argint
în perioada decembrie 2014 – decembrie 2015

Faza unică 2015

Obiective prevăzute în planul de realizare pentru anul 2015:

- I. Joncțiuni tunel de tip Fe/LiBr(001) și Fe/LiF (001)**
- II. Interfețe de tip Fe/NaBr/Fe(001)**
- III. Perovskite duble pe bază de calciu**

Finalizare: publicarea a două sau trei lucrări în reviste cotate ISI. Prezentarea unei lucrări la conferințe internaționale.

I. Joncțiuni magnetice tunel de tip Fe/LiF/Fe(001) și Fe/LiBr/Fe(001) (001)

Stările fundamentale electronice precum și proprietățile magnetice ale joncțiunilor semi-infinit Fe(001)/nFe/mLiF(LiBr)/nFe(001) semi-infinit Fe(001) au fost studiate folosind tehnica funcțiilor Green spin polarizate și scalar-relativistic, implementate în metoda TB-LMTO, în aproximația sferelor atomice (ASA) și potențialului coerent (CPA), în scopul de a descrie efectele de dezordine precum și intermixarea (prin difuzie) la interfețe. Conductanțele rezolvate în spin, în geometria curent-perpendicular-pe plan (CPP), la temperatură și câmp de comandă zero, au fost evaluate în formalismul Kubo-Landauer, TB-LMTO-CPA, incluzând corecții „vertex”. Rata magnetorezistenței prin tunelare, a fost exprimată prin asimetria conductanțelor corespunzătoare configurațiilor FM și AFM ale electrozilor de fier, normalizate la cea AFM, $TMR = (\sigma_{FM} - \sigma_{AFM}) / \sigma_{AFM}$.

Pentru electrozi de fier s-a considerat o structură de tip cvc și respectiv de tip „rocksalt” pentru LiF și LiBr. Calculele au fost efectuate pentru parametrii de rețea, fixați epitaxial la parametrul de rețea al fierului masiv, $a_{LiBr} = 2a_{Fe}$, $a_{LiF} = \sqrt{2}a_{Fe}$. S-au considerat două modele pentru interfețe, în care atomii de fier sunt dispuși deasupra celor de Li și respectiv atomii de Fe sunt situați deasupra atomilor de F(Br) – Fig.I.1. Monostraturile atomice sunt numerotate de la interfața (I). Ca urmare a structurii deschise a LiF, cerința de umplere a spațiului, a impus situarea a două sfere goale (ES) în pozițiile interstițiale la interfețele Fe/LiF(LiBr)Fe(100).

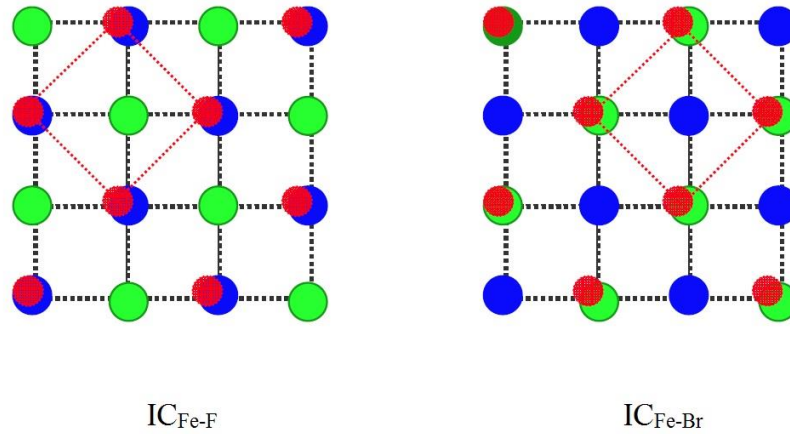


Fig.I.1

S-a analizat pentru început, stabilitatea interfețelor. Spre exemplu în Fig.I.2 se redau datele obținute în cazul interfeței Fe/LiF/Fe(001). Interfața cea mai stabilă este IC_{Fe-F} , cu atomi de Fe dispuși deasupra celor de F. Interfețe stabile au fost obținute și atunci când atomii de Fe sunt poziționați deasupra celor de Li și Br, în cazul heterostructurii Fe/LiBr/Fe(001).

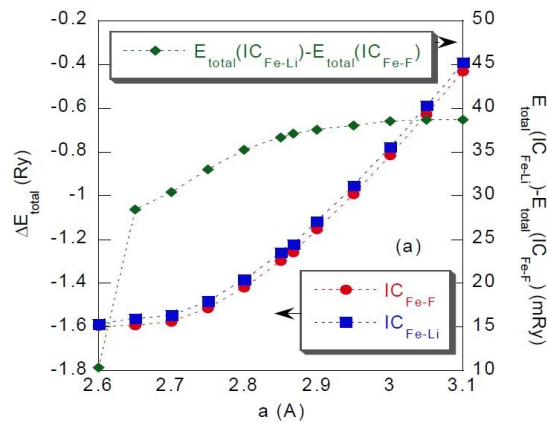


Fig.I.2

Stabilitatea interfețelor a fost studiată în cazul celei de tip IC_{Fe-F} , ca urmare a efectelor de amestec (difuzie) la suprafață. Inter-amestecul de ioni a fost descris prin următoarele modele: $Fe_2(Fe_1)_{1-x}F_x/F_{1-x}Fe_xLi$ și $Fe_2(Fe_1)_{1-x}Li_x/Li_{1-x}Fe_xF$. În cazul interdifuziei F-Fe, energia totală, $E_{tot}(AFM,FM)$, crește până la $x = 0,6$ iar apoi scade. Pentru inter-difuzia Li-F, energia totală $E_{tot}(AFM,FM)$ crește în întregul domeniu de compoziții. Pentru inter-difuzii implicând poziții interstițiale, $E_{tot}(FM,AFM)$ scade pentru $x < 0,5$, iar apoi crește, în timp ce pentru inter-difuzia în poziții interstițiale a Li, $E_{tot}(FM, AFM)$ crește până la $x = 0,6$, acesta scăzând la creșterea gradului de amestec. La interfața IC_{Fe-Li} , interdifuzia a fost descrisă prin relațiile: $Fe_2(Fe_1)_{1-x}F_x/F_{1-x}Fe_xLi$ și $Fe_2(Fe_1)_{1-x}Li_x/Li_{1-x}Fe_xF$. Energia totală scade atât pentru configurația AFM și FM, pentru $x < 0,5$ în cazul difuziei interstițiale a Fe, în timp ce aceasta crește în cazul interdifuziei fluorului (Li-F amestec), interdifuziei Fe (F-Fe amestec) pentru $x \leq 0,6$ și la difuzia interstițială a Li pentru $x < 0,5$.

Densitățile de stări (DOS) spin polarizate și rezolvate pe strat și atom, în cazul heterostructurilor 6Fe/5LiF/6Fe având interfețe de tip IC_{Fe-F} și IC_{Fe-Li} , sunt prezentate în Fig.I.3. Ca urmare a interacțiunilor dintre straturile interfaciale de Fe și LiF (LiBr), în domeniul de energii unde este localizată banda interzisă, în structurile de benzi ale LiF(LiBr), apar stări induse ale Fe, (MIGs), în barierele de LiF(LiBr), lângă interfețe, ca spre exemplu în cazul barierei de LiF. Stările induse apar atât în cazul ionilor de Li și F, făcând interfețele Fe/LiF(001) practic metalice. Pe măsură ce ne îndepărtăm de interfețe, se recuperează caracterul semiconductor al barierei. La interfețele IC_{Fe-F} , banda cu spini majoritari la MIGs, în jurul E_F , provine în principal de la electroni s a pozițiilor cationice și a electronilor p în pozițiile anionice. La MIGs banda cu spin minoritari este mai bine localizată și prezintă un maxim în jurul E_F , în principal datorită electronilor p - și d -. La interfața IC_{Fe-Li} , cea mai mare contribuție la banda cu spini minoritari a MIGs, o are banda de conducție a ionilor de Li și banda de valență a celor de F. Banda cu spini majoritari a stărilor MIGs pentru ambii ioni, este de valență.

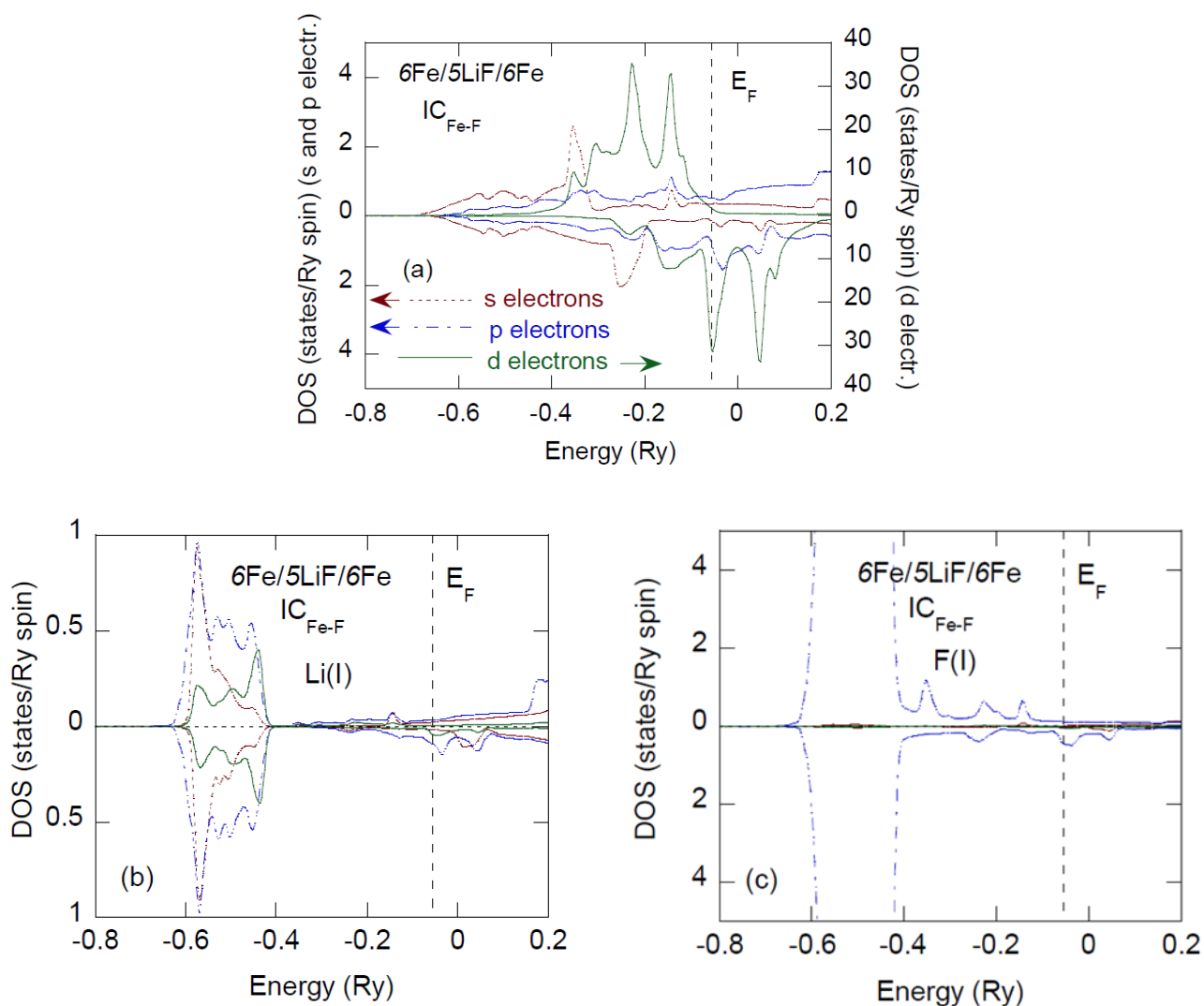


Fig.I.3a

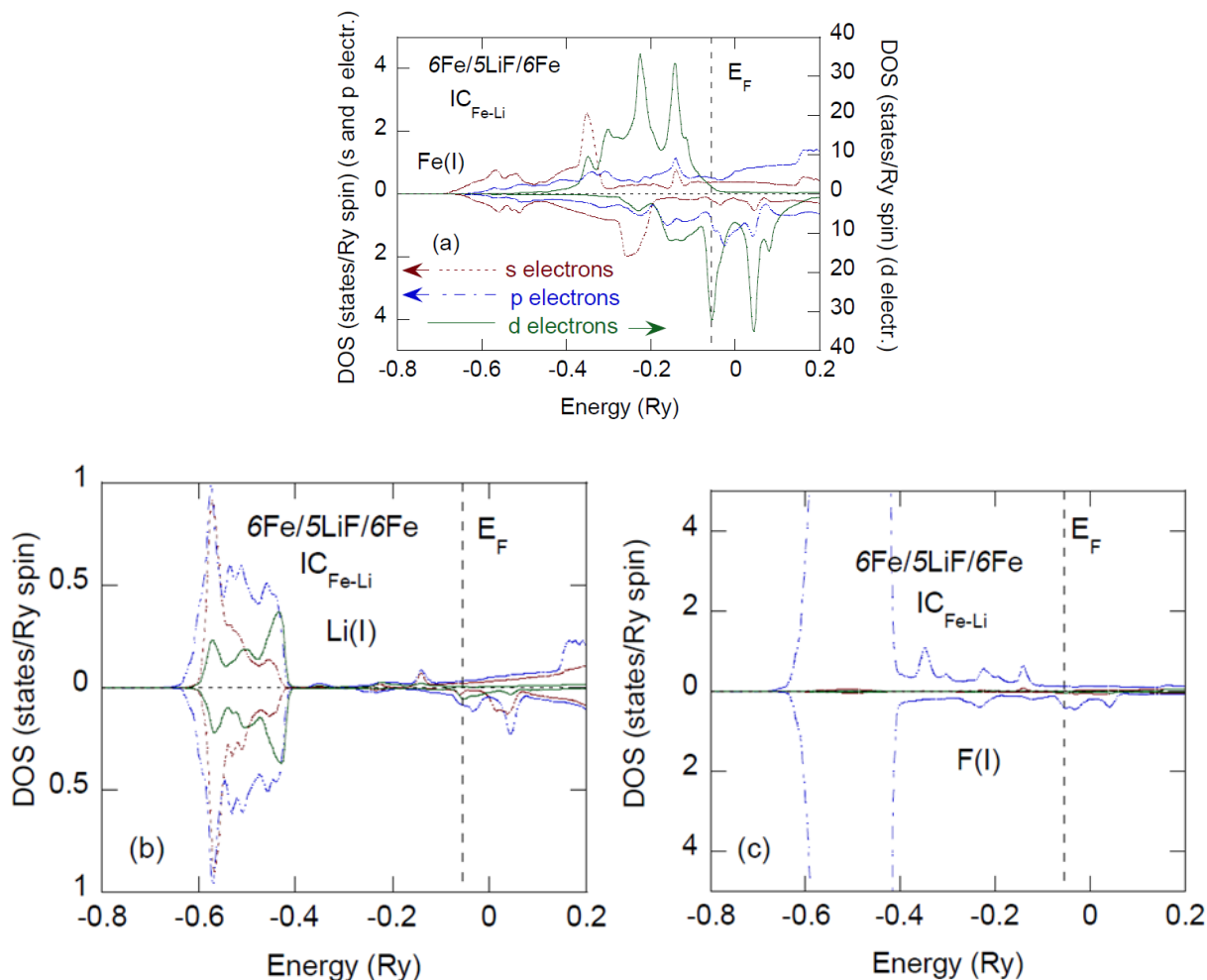


Fig.I.3b

Transferul de sarcină și profilele magnetizărilor în heterostructurile de tip 6Fe/5LiF/6Fe sunt redată în Fig.I.4. Ca urmare a poziției nivelului Fermi lângă ”fundul” benzii de conducție a LiF, apare un transfer de sarcină între straturile de Fe și bariera de LiF. Drept rezultat, la interfețe, se formează stări de tip MIGs în banda interzisă barierei de LiF. La interfața IC_{Fe-F} transferul de sarcină de la Fe(I) este $-0,46e^-$ iar la cea de tip IC_{Fe-Li} de $-0,41 e^-$. Apare de asemenea o modulare a sarcini; în straturile de Fe la interfață. La bariera de LiF se evidențiază o diminuare a sarcinii F și respectiv o creștere a sarcinii Li, pentru ambele tipuri de interfețe. Momentele magnetice ale ionilor de fier la interfețe sunt amplificate, comparativ cu valoarea caracteristică fierului masiv, fiind de $M_{Fe}=2,85 \mu_B$ (IC_{Fe-F}) și $M_{Fe}=2,81 \mu_B$ (IC_{Fe-Li}). Sunt induse de asemenea polarizări relativ mici pe ionii de F și Li- Fig.I.4.

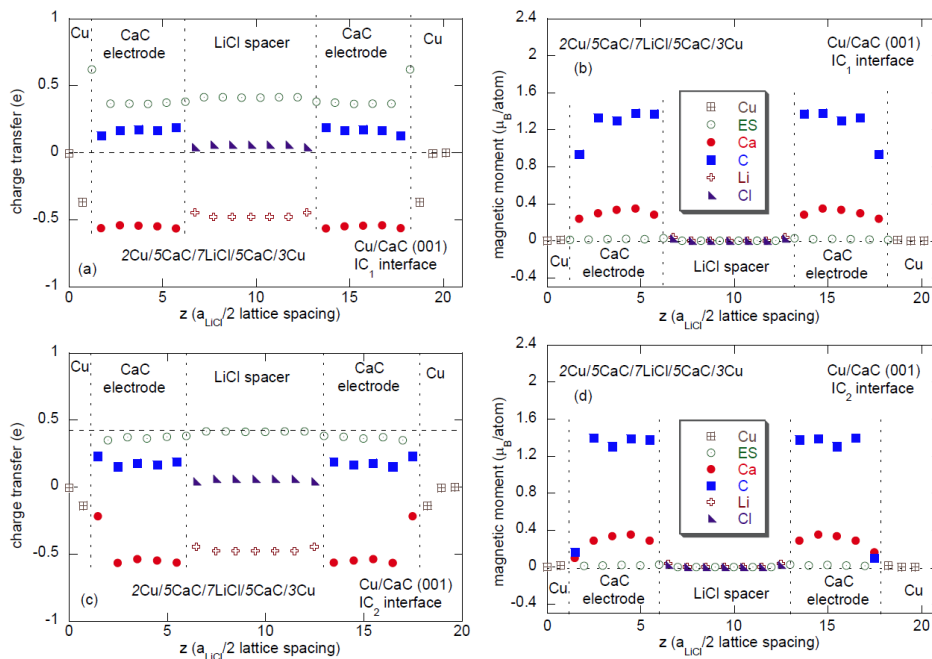


Fig.1.4

S-a analizat cuplajul de schimb între straturi, în funcție de grosimea barierei, în heterostructurile 6Fe/mLiF/6Fe și respectiv 6Fe/mLiBr/6Fe. In cazul barierei de LiF nu apare un cuplaj de schimb în timp ce pentru bariera de LiBr, se evidențiază un cuplaj feromagnetic, care scade exponențial cu grosimea barierei.

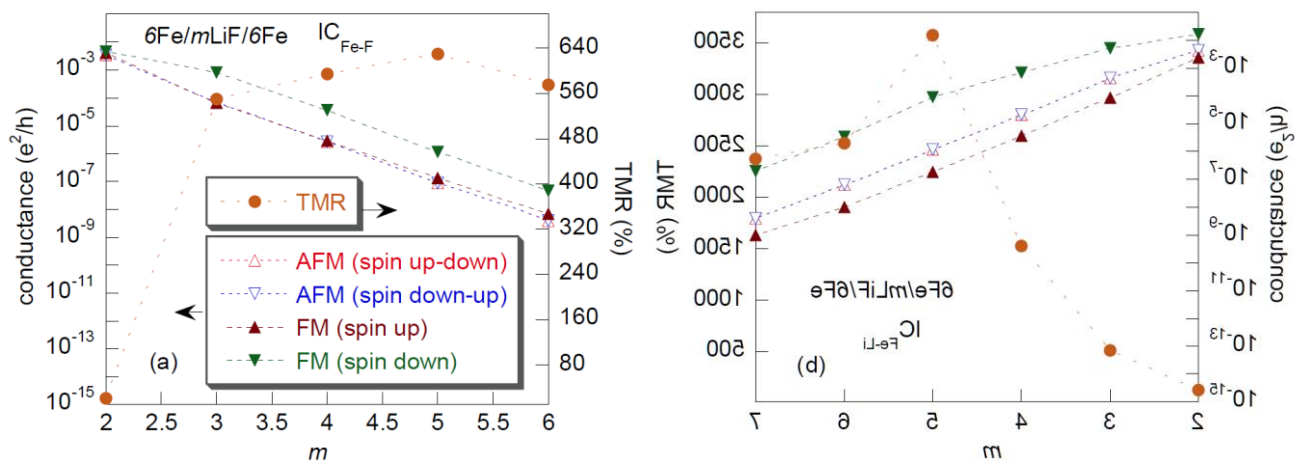


Fig.1.5

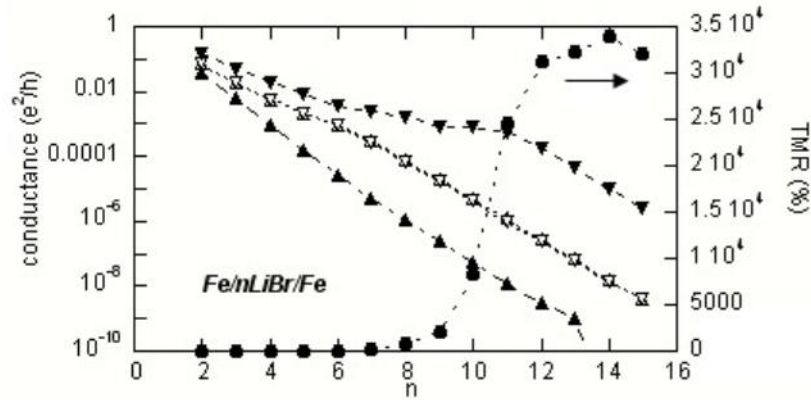


Fig.1.6

Conductanțele FM(AFM) rezolvate în spin și valorile TMR în heterostructurile de tip 6Fe/mLiF/6Fe(001) având configurații la interfețe de tip IC_{Fe-F} și IC_{Fe-Li} sunt redată în Fig.1.5. In Fig.1.6 sunt redată valori conductanțelor obținute în cazul heterostructurilor de tip Fe/nLiBr/Fe. In cazul barierei de LiF cele mai mari contribuții, la ambele interfețe, sunt date de conductanțele FM cu electronii situați în banda cu spini minoritari. Acestea scad exponențial cu grosimea barierei. Valori mari TMR ($\cong 2000\%$) pot fi evidențiate în cazul configurației IC_{Fe-Li} . O comportare ușor diferită a fost reliefată în cazul barierei de LiBr. Similar cu cazul barierei de LiF, cea mai mare contribuție este data de conductanța FM în banda cu spini minoritari. Spre deosebire, apare însă o modificare a pantei la $n = 11$ straturi ale barierei. Totodată rezultă o creștere importantă a TMR, de $\cong 3,2 \cdot 10^4\%$, care se menține relativ constantă la valori $n \geq 11$.

Conductanțele $k_{||}$ -parțial rezolvate, în heterostructurile 6Fe/5LiF/6Fe având configurațiile IC_{Fe-F} și IC_{Fe-Li} la interfețe, sunt redată în Fig.1.7. Pentru ambele situații conductanțele FM cu electronii în banda cu spini majoritari sunt similare cu cele ale electronilor liberi având un maxim larg și o transmisie maximă în punctul $\bar{\Gamma}$. La interfață, vectorul de undă este descompus în $k_{||}$, care se conservă ca urmare a împrăștierii, și k_z în lungul direcției de transmisie. In banda interzisă a barierei, componența k_z are un caracter complex $k_z = q+i$. Partea imaginară i descrie scăderea exponențială a stărilor evanescente. Probabilitatea de transmisie, T , pentru o valoare dată $k_{||}$ scade exponențial cu grosimea barierei, d , $T \propto \exp(-2kd)$. Acest tip de comportare confirmă prezența unui mecanism de conducție prin tunelare în lungul barierei de LiF și LiBr.

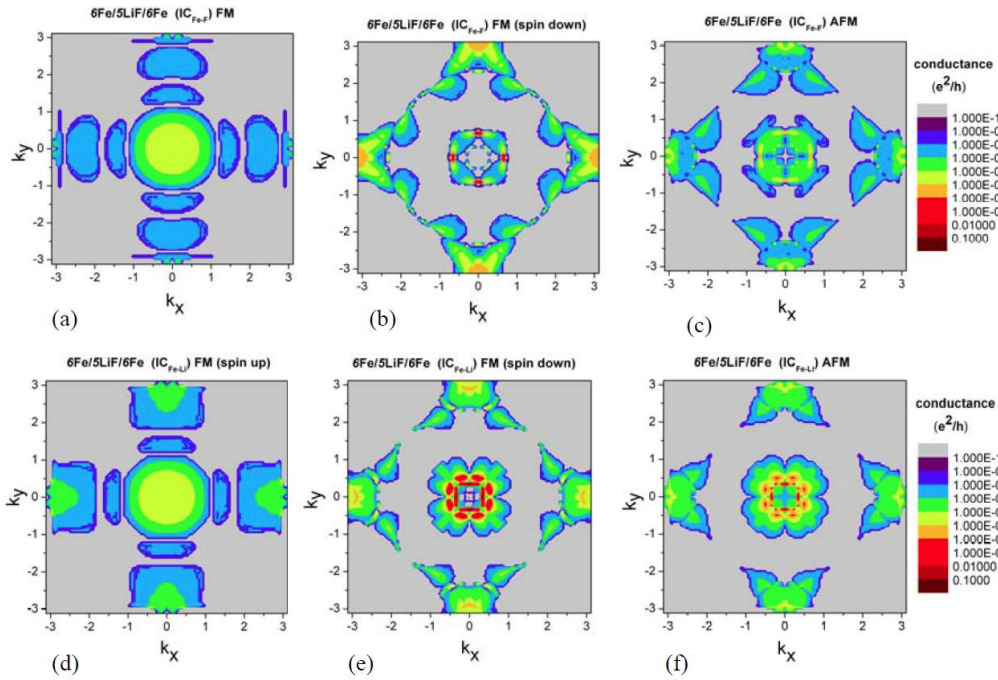


Fig.1.7

S-a studiat și efectul interdifuziei la interfețele Fe/LiF/Fe. In cazul inter-amestecului de ioni F-Fe și Li-F, valorile TMR scad până la un nivel de atomi interdifuzzați de $x=0,15$, apoi acestea se mențin constante.

Rezultatele științifice obținute asupra heterostructurilor de tip Fe/LiF(LiBr)/Fe au fost prezentate la o conferință internațională (lecție invitată) și de asemenea trimise spre publicare.

1.1 *Electronic properties of Fe/LiF(LiBr)/Fe magnetic tunnel junctions*

E.Burzo, P.Vlaic

The 15th international Balkan Workshop on Applied Physics, 2,4 Iulie 2015, SO-02 Invited lecture

1.2 *Are insulating LiF barriers relevant for spin-polarized tunneling applications? Insight from first-principles*

E.Burzo, P.Vlaic, K.Carva

Journal Phys.D:Appl. Phys. (trimisă spre publicare)

II. Heterojuncțiuni de tip CaC/MgS/CaC. Interfețe de tip Fe/NaBr/Fe

II.1 Heterojuncțiuni de tip CaC/MgS/CaC

Rezultatele preliminare în studiul joncțiunilor tunel de tip CaC/MgS/CaC(001) au fost prezentate la Conferința de Fizică TIM14. Ca urmare a faptului că acest sistem prezintă proprietăți deosebite, cu posibile aplicații în tehnică, am continuat cercetările asupra acestui sistem, pentru a întregii datele și a publica lucrarea într-o revistă științifică au factor mare de impact.

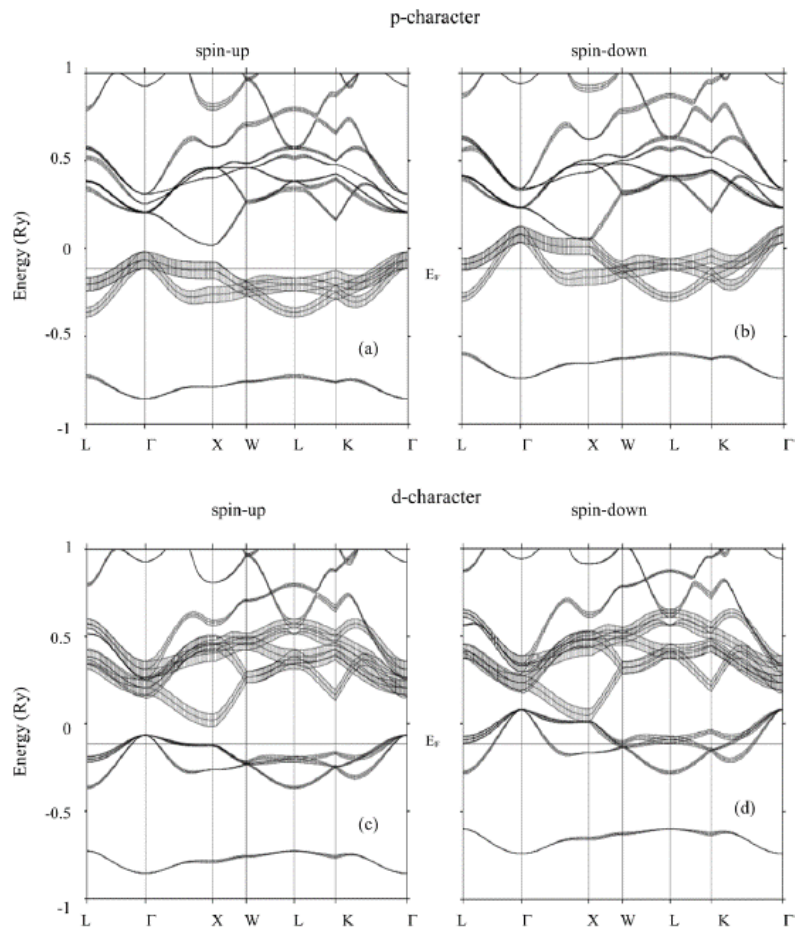


Fig.II.1

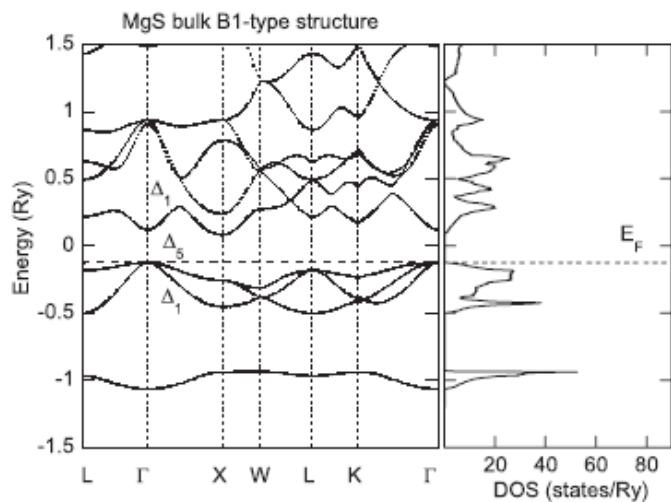


Fig.II.2

Analiza structurii electronice și a proprietăților magnetice ale monocarburii CaC având o rețea cristalină de tip "rocksalt" evidențiază că acesta este de tip "half"-metalică și feromagnetică. Structura benzii polarizate în spin a compusului CaC, pentru valoarea de echilibru a parametrului de rețea $a = 5,20 \text{ \AA}$, este redată în Fig. II.1. Momentul magnetic determinat este de $1,82 \mu_B/\text{f.u.}$ Se evidențiază prezența unei polarizări de spin la E_F , negative, de 50 %. S-au evaluat temperaturile Curie ale compusului metastabil CaC. Valoarea $T_C = 779 \text{ K}$ a fost obținută pentru structura cristalină de tip B1 și respectiv $T_C =$

1412 K, dacă acesta este de tip B3, în ambele situații depășind semnificativ temperatura mediului ambient. Calculul energiei totale efectuat asupra compusului MgS, prezice prezența unei faze de tip B1, cu parametrul de rețea la echilibru $a = 5,15 \text{ \AA}$, valoare cu 1 % mai mare ca cea determinată experimental, $a_e = 5,2033 \text{ \AA}$. Structurile de bandă precum și densitățile ale stări sunt redată în Fig.II.2. MgS este un semiconductor având o bandă interzisă Γ -X indirectă, cu vârful benzii de valență în punctul Γ_{15} și fundul benzii de conducție în punctul X. Lărgimea benzii interzise, prezisă, este de 0,206 Ry, ceva mai mică decât valoarea determinată experimental.

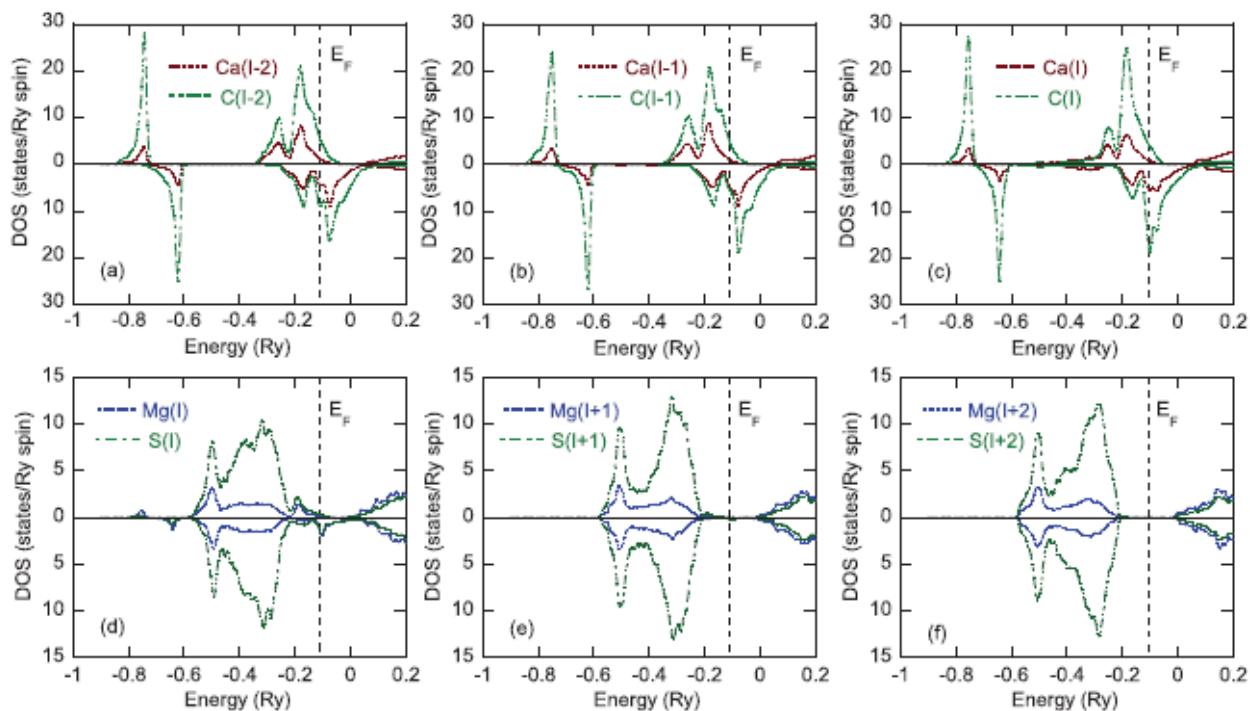


Fig.II.3

Heterostructurile de tip 2Cu/5CaC/nMgS/5CaC/5Cu(001) au fost analizate în detaliu – Fig.II.3. În figura se prezintă densitățile de stări, DOS, pentru straturile de CaC(I-2), CaC(I-1) și CaC(I) precum și pentru straturile MgS(I), MgS(I+1) și MgS(I+2). Pe măsură ce ne îndepărtăm de interfețele CaC/MgS(001) și Cu/CaC(001), spre mijlocul păturii de CaC, DOS ale straturilor de CaC prezintă o comportare similară cu a materialului masiv, având sub-banda cu spini majoritari ocupată, vârful benzii cu spini minoritari fiind localizat la E_F . Ca urmare a unei reduceri mici a cuplajului de schimb între sub-benzile de valență cu spini majoritari și respectiv minoritari, polarizarea de spin la E_F , $P(E_F)$, crește până la 63 %, în păturile de CaC situate la interfață – Fig.II.3c. Aproape de interfețele CaC/MgS(001) în regiunea corespunzătoare benzii interzise a MgS, se evidențiază prezența unor stări MIGs pe ambii ioni (MgS), precum și ”închiderea” benzii interzise a MgS – Fig.II.3d. Polarizarea de spin la E_F indusă pe monostratul MgS(I), la interfață, este negativă și are o valoare $P = 80 \%$.

În acord cu structura electronică a compusului CaC masiv, în lungul direcției Δ , sunt prezente stări Δ_1 la E_F în ambele canale de spin, în timp ce stările Δ_5 sunt prezente doar în sub-banda cu spini majoritari.

La interfețele CaC/MgS(001), sub-benzile cu spini majoritari și respectiv minoritari sunt deplasate la energii mai mici și astfel stările Δ_1 și Δ_5 contribuie la procesul de conducție în ambele canale de spin – Fig.II.4a,b. Procesul de tunelare într-o heterostructură planară este descrisă de structura de benzi complexă a barierei. În punctul Γ_D vârful benzii de valență a MgS și fundul benzii de conducție sunt conectate printr-o bandă imaginară de simetrie Δ_1 . Parametrul care descrie cea mai mică diminuare (decădere) a transmisiei în punctul Γ este asociat cu stările de simetrie Δ_1 în timp ce cele de tip Δ_5 decad mai rapid datorită topologiei benzii de conducție a MgS.

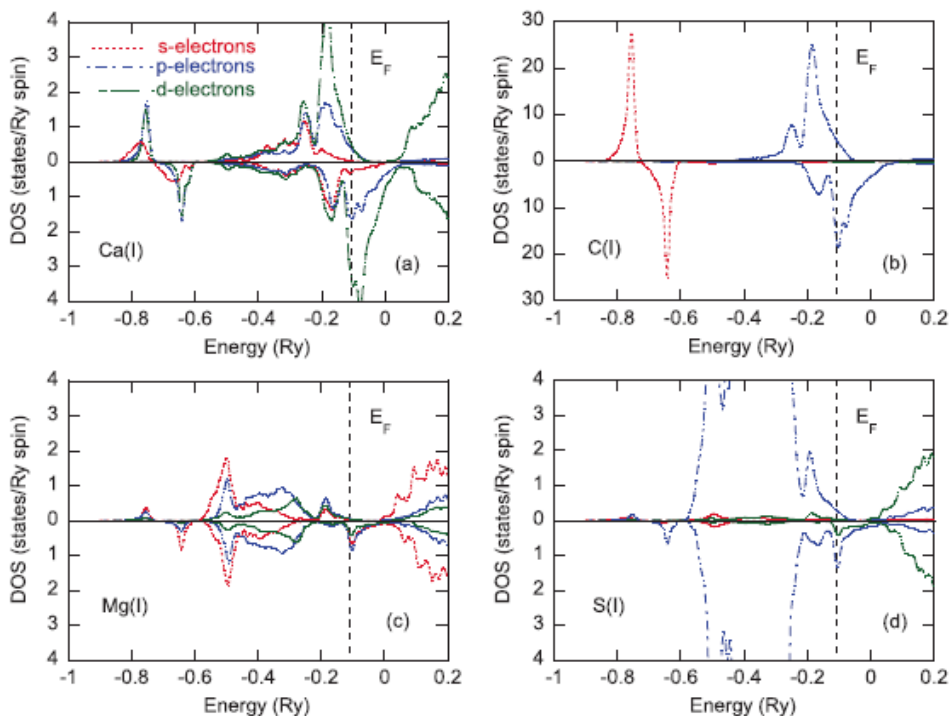


Fig.II.4

Conductanțele AFM și FM rezolvate în spin, $k_{||}$, pentru joncțiunile 2Cu/5CaC/5MgS/5CaC/3Ca(001) sunt redată în Fig II.5. Conductanța FM cu spin majoritari este asemănătoare cu cea a electronilor liberi, cu un vârf neted în punctul Γ și trăsături în formă de inel care îl înconjoară, datorate contribuției orbitalilor Ca- d_{2z} . Sub-banda FM cu spin minoritari, prezintă un vârf la punctul $\mathbf{k}_{||} = 0$, precum și caracteristicile în formă de inel, menționate deja. Aceste canale corespund la stările Δ_1 , ale electrozilor CaC care cuplează cu stările Δ_1 care decad lent în bariera de MgS. În ambele canale de spin se observă mici contribuții ale stărilor Δ_5 .

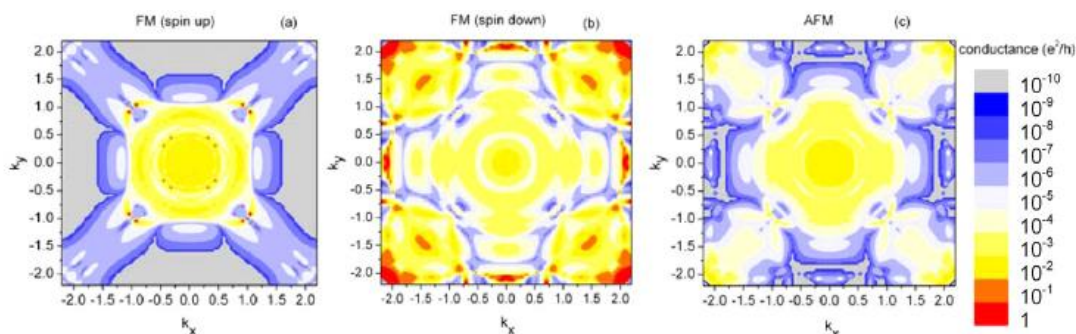


Fig.II.5

Polarizarea de spin a curentului atinge valori de 99 %. S-au evidențiat rate mari ale megnetorezistențelor, de peste 10^4 %. Efectul magnetorezistiv mare, observat în heterojuncțiunile CaC/MgS/CaC(001), dublat de feromagnetismul robust al electrozilor CaC(001), face acest sistem atractiv în contextul electronici de spin.

Rezultatele cercetărilor efectuate asupra heterojuncțiunilor de tip CaC/MgS/CaC(001) au apărut în lucrarea:

2.1 *Spin-polarized transport using d^0 ferromagnetism: and ab initio study of CaC/MgS/CaC(001) heterojunctions*

P.Vlaic, E.Burzo, K.Carva

J. Phys. D.: Appl. Phys. 48, 455002, 2015 FI = 2,721

II.2 Interfețe de tip Fe/NaBr/Fe

Structura cristalină a compusului NaBr este de tip NaCl având parametrul de rețea $a = 5,97353 \text{ \AA}$. Fierul are o structură de tip cvc cu $a = 2,856 \text{ \AA}$. Astfel, $a_{\text{NaBr}} \cong 2a_{\text{Fe}}$. Interfețele NaBr(001) se potrivesc epitaxial în plan cu structura Fe(001) c(2x2), nepotrivirea rețelei fiind, relativ mică de 4,3 %.

Bromura de sodiu este un semiconductor, având lărgimea benzii interzise $E_g = 7,1 \text{ e.V/}$, valoare apropiată de cea a LiBr, unde $E_g \cong 8 \text{ eV}$. Astfel heterostructurile Fe/NaBr/Fe par fezabile pentru aplicații în tehnică.

Folosind structura la interfață din Fig.II.6 am efectuat unele calcule asupra stabilității interfețelor. Rezultatele sunt apropiate de cele evidențiate în heterostructurile de tip Fe/LiBr/Fe.

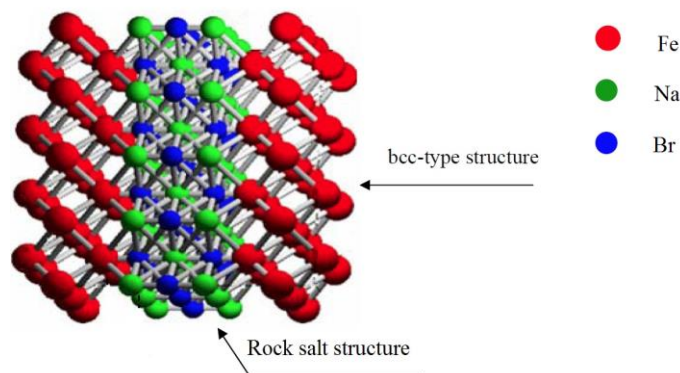


Fig.II.6

III. Perovskite duble pe bază de calciu

III.1 Proprietățile structurale și magnetice ale perovskitei $\text{Ca}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{FeMoO}_6$, la presiuni ridicate.

Perovskitele duble, având formula generală $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, unde A este un ion divalent alcalino-pământos iar pozițiile B și B' sunt ocupate de ioni ai metalelor de tranziție, prezintă proprietăți magnetice și de transport interesante, cu posibile aplicații în joncțiuni magnetice tunel. In cadrul fazei de contract am

studiat efectul presiunii ($p \leq 5,7$ GPa) asupra sistemului de perovskite în care $A = \text{Ca}_{1,5}\text{La}_{0,5}$ iar B sau B' conțin ioni de Fe și respectiv Mo, care prezintă un grad relativ ridicat de dezordonare.

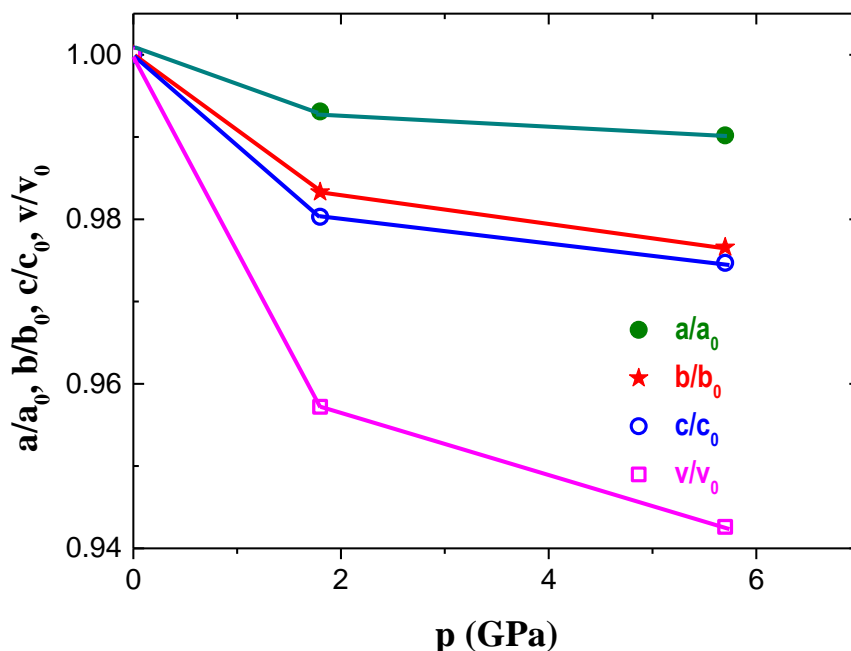


Fig.III.1

Spectrul de difracție de raze X a compusului $\text{Ca}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{FeMoO}_6$, la temperatura mediului ambient, evidențiază prezența unei structuri cristaline de tip monoclinic, având grupul spațial $P2_1/n$. Acest tip de structură este caracteristic în întreg domeniul de presiuni folosite, ($p \leq 5,7$ GPa), evidențiind o bună stabilitate a structurii cristaline. Unghiul β , caracteristic structurii monoclinice este apropiat de 90° , evidențiind o rețea cristalină cu simetrie aproape ortorombică. Parametrii de rețea c și b sunt mai compresabili comparativ cu cei după direcția a – Fig.III.1. Se evidențiază o diminuare semnificativă a parametrilor de rețea la $p = 1,8$ GPa, urmată de modificări mai mici pe măsura creșterii presiunii. Comportarea particulară a distanțelor B-O_i și B'O_i ($i=1,2,3$) poate fi corelată cu efecte complexe de comprimare a rețelei. Unghiurile de înclinare ale octaedrelor în planul de bază sunt $\theta_i=12,7^\circ$ și $15,45^\circ$ iar direcția apicală de $8,65^\circ$. Această configurație, de tip a^-a^+b , este caracteristică structurii de tip $P2_1/n$ [III.1]. Unghiurile de inclinare a octaedrelor în planul de bază cresc odată cu presiunea. Parametrii care caracterizează distorsiunea octaedrelor, BO_6 , $\Delta_d(\text{B})$, cresc semnificativ cu presiunea, în timp ce a celor de tip $\text{B}'\text{O}_6$, $\Delta_d(\text{B}')$, au o tendință ușoară de diminuare. Am calculat valențele medii ale cationilor situați în dodecaedrul A și octaedrele B și B', utilizând corelația între valența legături-lungimea legăturii [3,2]. S-au obținut sarcini medii de $2,18 e^-$, $3,37 e^-$ și $4,42 e^-$ pentru cationii situați în pozițiile A, B și respectiv B'. Suma acestora, de $12,08 e^-$, este apropiată de valoarea așteptată (O_6^{2-}). Datele de mai sus evidențiază prezența unui conținut ridicat de Mo în pozițiile B și respectiv de fier în cele de tip B'.

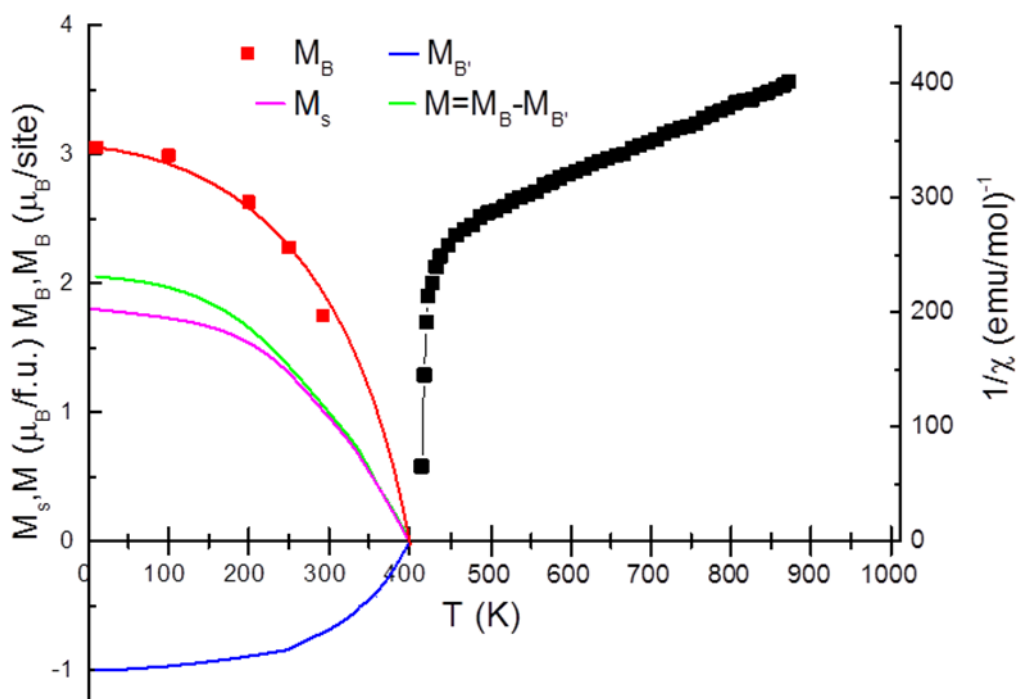


Fig.III.2

Măsurătorile magnetice, la presiune normală, sugerează o contribuție mică de tip "cluster –glass" suprapusă peste o ordonare de tip ferimagnetic. Dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice este neliniară, caracteristică pentru o ordonare de tip ferimagnetic – Fig.III.2. Plecând de la un model cu două subrețele magnetice (B, B'), s-au determinat parametrii care caracterizează interacțiunile magnetice între subrețele și în interiorul subrețelelor, $J_{BB'} = -284$, $J_{B'B} = 103$ și $J_{BB} = -88$. Prezența componentei de tip "cluster-glass" a fost confirmată în una dintre subrețelele, unde valoarea medie a interacțiunilor de schimb este negativă.

Dependențele de temperatură ale momentelor magnetice în pozițiile B, determinate prin difracție de neutroni, la diferite presiuni, sunt redată în Fig.III.3. Momentele magnetice, la $T = 10$ K, în pozițiile B, cresc odată cu presiunea, în particular la $p = 1,8$ GPa, în timp ce în pozițiile B' rămân aproape constante. Comportarea observată experimental a fost atribuită modificării stării de valență a ionilor metalelor de tranziție, ca efect al presiunii. Tranziția de la starea Fe^{2+} la Fe^{3+} este asociată cu diminuarea razei ionice de la $0,78$ Å la $0,645$ Å, facilitată de comprimarea rețelei. În adică, momentele magnetice ale ionilor de fier cresc de la $4 \mu_B/Fe^{2+}$ ion la $5 \mu_B/Fe^{3+}$ ion. Pentru a păstra neutralitatea sarcinii un număr echivalent de ion Mo^{6+} trebuie să-și modifice starea de valență la Mo^{5+} , ultimul ion având o rază mai mare ($0,61$ Å), comparativ cu cea a ionilor Mo^{6+} ($0,59$ Å). Ca urmare a prezenței, la $p = 0$ GPa, a unui conținut de 35 % Mo^{6+} , creșterea magnetizării ionilor de fier este limitată la $0,35 \mu_B$. Contribuția magnetică, rezultat al modificării valenței ionilor Mo^{6+} la Mo^{5+} , considerând un moment magnetic pe ion de $0,35 \mu_B$, este de maximum $0,11 \mu_B$.

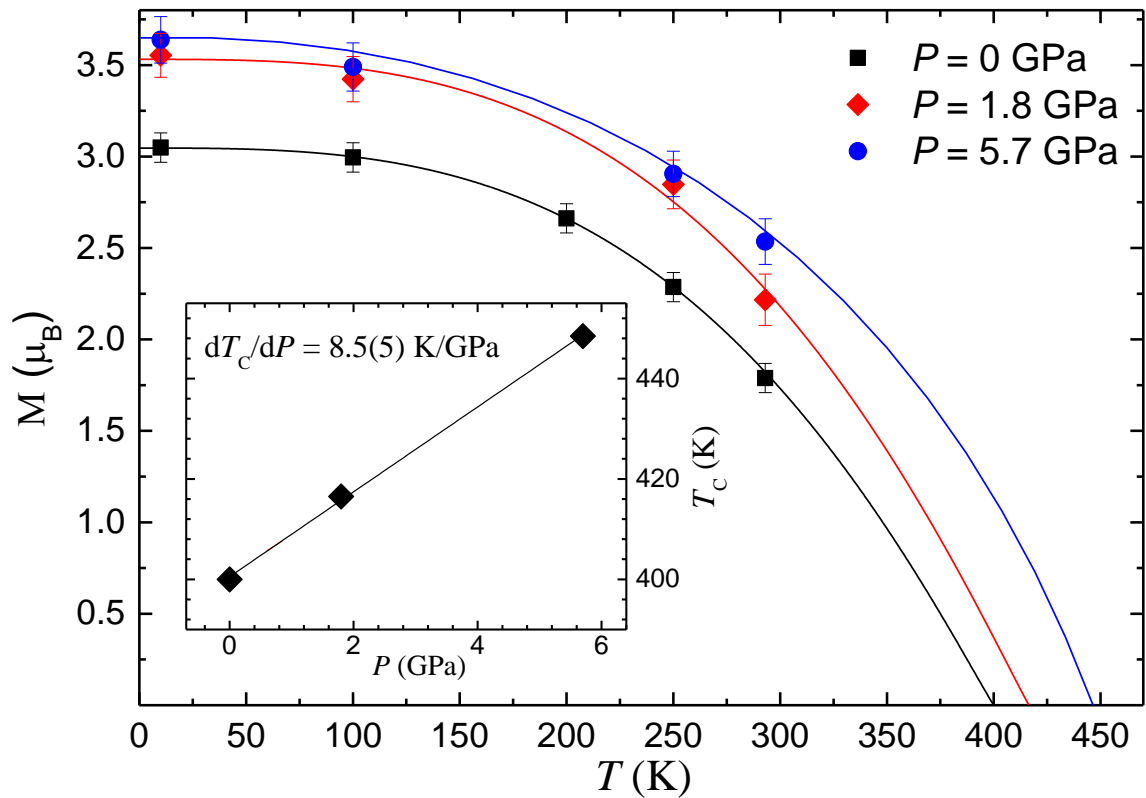


Fig.III.3

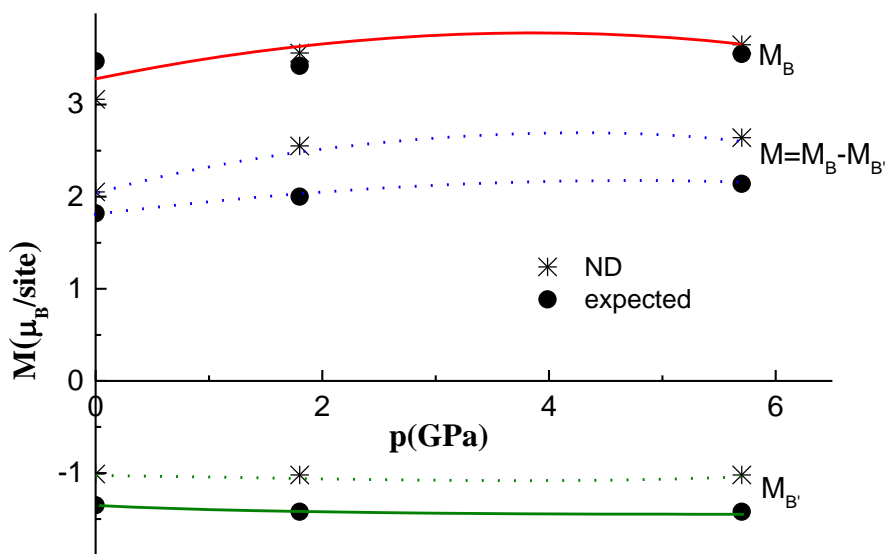


Fig.III.4

Plecând de la distribuția cationilor în pozițiile B și B' și respectiv stările de valențe ale acestora, sugerate de măsurătorile magnetice și calcule ale valenței legăturilor, poziția B este populată inițial cu 40

% Fe^{2+} , 30 % Fe^{3+} , 20 % Mo^{5+} și 10 % Mo^{6+} . Momentul magnetic rezultat este de $3,17 \mu_B$ și sarcina medie de $3,30 e^-$, apropiate de valorile determinate experimental ($3,06 \mu_B$) și valența medie calculată ($3,37 e^-$). În pozițiile B' sunt dispuși următorii ioni: 30 % Fe^{2+} , 45 % Mo^{5+} și 25 % Mo^{6+} având un moment magnetic de $1,35 \mu_B$ și o sarcină $4,35 e^-$, ambele apropiate de valorile determinate experimental sau calculate. Odată cu creșterea presiunii, în acord cu modificările stărilor de valență ale ionilor de Fe și Mo, dependențele de presiune ale momentelor magnetice descriu bine datele experimentale – Fig.III.4. Modificarea cu presiunea a momentelor magnetice în pozițiile B și drept consecință a razelor ionice ale cationilor în pozițiile B și B', influențează modul de variație cu presiunea a parametrilor de rețea, în special la $p = 1,8 \text{ GPa}$. La $p = 5,7 \text{ GPa}$, se evidențiază doar o mică creștere a momentelor magnetice în pozițiile B ($0,09 \mu_B$), efectele dimensionale asociate fiind mici. În modelul elaborat, comportarea la presiune a distanțelor B-Oi și B'-Oi, determinate prin efecte de compresie sunt în bun acord cu mecanismul considerat, implicând variații ale razelor ionice, rezultat al modificărilor valenței acestora.

III.2 Structurile cristaline, proprietățile magnetice și de transport a perovskitelor pe bază de calciu.

Perovskitele de tip $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_6$ cu $x \leq 0,2$, au fost preparate prin reacție în stare solidă. Acestea cristalizează într-o structură de tip monoclinic având grupul spațial $\text{P2}_1/\text{n}$. Parametrii de rețea cresc pe măsură ce Fe este substituit prin Ni.

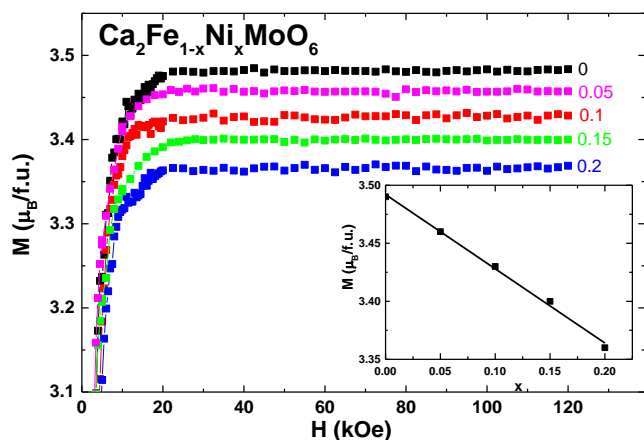


Fig.III.5

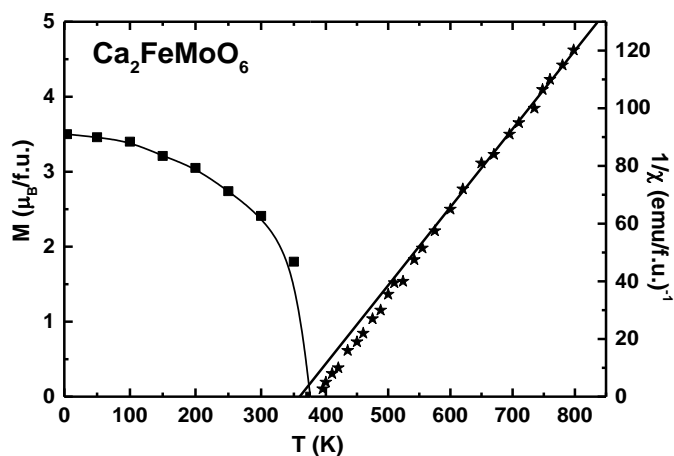


Fig.III.6

Izotermele de magnetizare, la 4 K, sunt redată în Fig.III.5. Magnetizările sunt saturate în câmpuri mai mari de 25 kOe. În domeniul de compoziții $0 \leq x \leq 0,2$, magnetizările la saturație scad prin $\cong 0,13 \mu_B$, deci cu $0,65 \mu_B$ pentru un atom de fier substituit prin nickel. Dependențele de temperatura ale magnetizării și a susceptibilității magnetice pentru compusul cu $x=0$ sunt redată în Fig.III.6. Prezența unei ordonări de tip ferimagnetic este confirmată și prin dependența de temperatură neliniară a inversului susceptibilității magnetice. Plecând de la constanta Curie și considerând un model ionic, am estimat conținutul de ioni Fe^{2+} la $\cong 60 \%$. Distribuțiile ionilor de Fe și Mo în pozițiile B și B' au fost determinate astfel încât acestea să fie în concordanță cu magnetizările la $T = 4 \text{ K}$. Ionii de nickel sunt distribuți în

pozițiile B precum și B'. Proprietățile magnetice ale probei cu $x = 0$, $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$, sunt determinate în principal de către contribuția magnetică a subrețelei B.

Perovskitele de tip $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_6$ prezintă o comportare metalică în domeniul de temperaturi $10 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$. Rezistivitățile cresc treptat pe măsură cu Fe este parțial substituit prin Ni, în principal datorită creșterii numărului de perechi $\text{Ni}^{2+} - \text{Mo}^{6+}$.

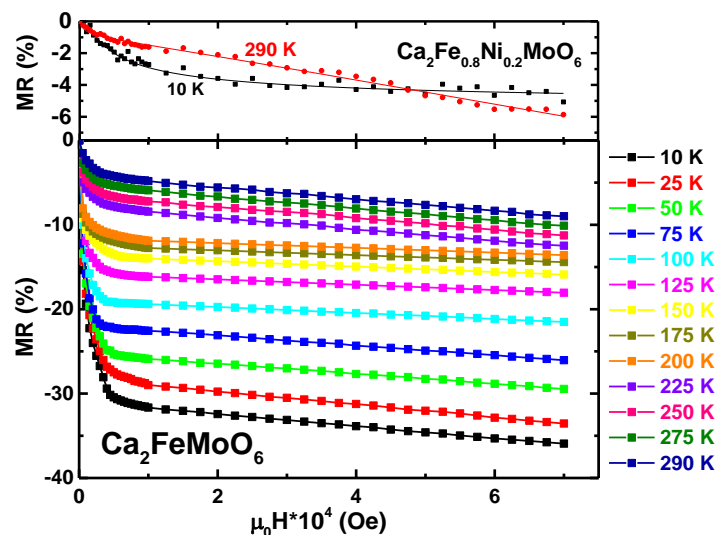


Fig.III.7

Dependențele de temperatură și câmp ale magnetorezistivităților, MR, pentru compușii $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_6$ cu $x = 0$ și $0,2$, sunt redată în Fig.III.7. Au fost obținute valori de 36 % și respectiv 9 %, la un câmp $H = 70 \text{ kOe}$, pentru proba cu $x = 0$, la 10 K și respectiv 298 K . Valorile MR scad sensibil pe măsură ce fierul este substituit treptat prin nickel.

Magnetorezistivitățile sunt determinate atât printr-un mecanism de tunelare între granule precum și contribuția corespunzătoare interiorului granulei, descrise de relația:

$$\text{MR} = -P^2 m(H)^2 [1 + P^2 m(H)^2]^{-1} - bH$$

unde P reprezintă gradul de polarizare a spinilor, iar $m(H)$ descrie dependența de câmp a magnetizării reduse, în regiunea de la granițele grăunților, $m(H) = (1 - aH^{-1/2})$. Relația de mai sus, descrie bine valorile MR experimentale. Polarizarea de spin a $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$, la 10 K , $P = 41 \%$, scade liniar cu temperatura. Polarizările de spin descresc pe măsură ce conținutul de nickel este mai mare.

Referințe

- 3.1 A.M.Glazer, Acta Cryst. B28, 3384 (1972)
- 3.2 I.D.Brown, Chem. Rev. 109, 6858 (2009)

III.3 Lucrări

În cadrul temei III, în anul 2015, au fost publicate, acceptate, trimise spre publicare, sau prezentate la Conferințele Internaționale următoarele lucrări:

- 3.1 **E.Burzo, I.Balasz, M.Valeanu, D.P.Kozlenko, G.E.Kichanov, A.V.Rutkauskas, B.N.Savenko**

Magnetic and transport properties of $\text{Ca}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{FeMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$ perovskites

Journal of Alloys and Compounds 621, 71-77 (2015) FI = 2,99

3.2 **E.Burzo, I.Balasz**

Crystal structures, magnetic and transport properties of calcium based perovskites

AIP Conf. Proc. (acceptat pentru publicare)

3.3 **E.Burzo, D.P.Kozlenko, N.T.Dang, S.E.Kichanov, N.O.Golosova**

Structural and magnetic properties of $\text{Ca}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{FeMoO}_6$ perovskite at high pressure

Journal of Alloys and Compounds (trimisă spre publicare)

Lucrări prezentate la Conferințe Internaționale

3.4 **E.Burzo**

Crystal structures, magnetic and transport properties of calcium based perovskites

BPU-9 International Conference, Istanbul, 24-27.08.2015

Oral presentation, paper O6-OP-13 p.148

3.5 **I. Balasz-Muresan, A.A.Fărcas, E.Burzo**

Magnetic and electrical properties of $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_6$ double perovskites.

The 15th International Balkan Workshop on Applied Physics, 2-4 July 2015, Poster paper SI P35 p.63

IV. Colapsarea magnetizării cobaltului în ErCo_2

În plus față de obiectivele cuprinse în planul de lucru pe anul 2015, am studiat proprietățile magnetice interesante ale compusului ErCo_2 , la presiuni ridicate. Plecând de la aceste date s-a confirmat valabilitatea modelului magnetismului indus (epamagnetism) [IV.1]. Această comportare este mai generală și nu poate fi descrisă de modelul metamagnetismului electronilor itineranți, model general acceptat în literatura de specialitate.

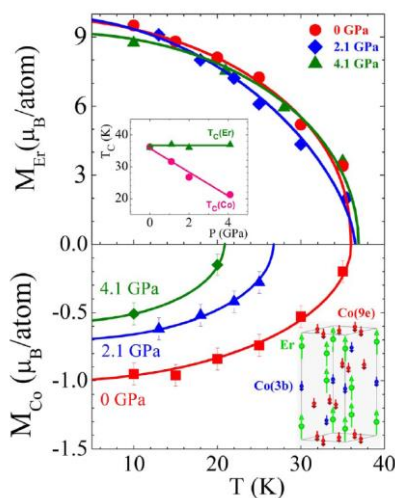


Fig.IV.1

Studiile prin difracție de neutroni a ErCo_2 la diferite presiuni au pus în evidență faptul că momentele magnetice ale subrețelelor de Co și Er devin necuplate iar momentele magnetice ale cobaltului colapsează pe fondul aproape neschimbat a momentelor Er – Fig.IV.1. Calculele structurii de bandă evidențiază că momentul cobaltului este dependent de câmpul de schimb, proporțional cu desplicarea prin schimb a benzilor 3d. Nu s-au evidențiat modificări în populațiile celor două sub-benzi ale cobaltului, așa cum presupune modelul metamagnetismului electronilor colectivi (itineranți) – Fig.IV.2

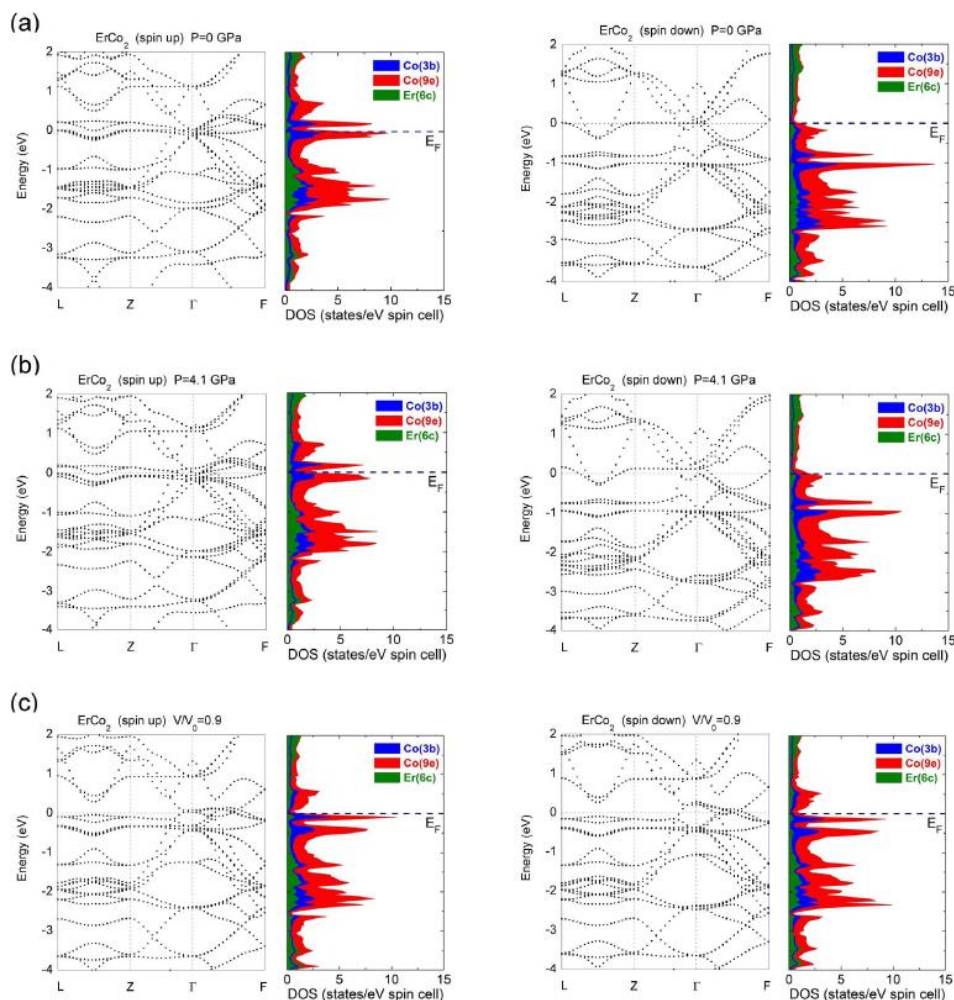


Fig.IV.2

4.1 E.Burzo, J. Less Common Met. 77, 251 (1981), Solid State Commun. 20, 569 (1976)

Lucrarea a fost publicată în revista Scientific Reports (grupul Nature)

Sequential cobalt magnetization collapse in ErCo_2 : beyond the limits of itinerant electron metamagnetism

D.P.Kozlenko, **E.Burzo**, **P.Vlaic**, S.E.Koichanov, A.V.Rutkauskas, B.N.Savenko, *Scientific Reports* 5, 8620 (2015) IF = 5,62.

La trimiterea spre publicare a lucrării de D.P.Kozlenko, acesta nu a mai adăugat faptul că a fost realizat în cadrul PN-II-ID-PCE-2012-4-0028 și în corectură s-a cerut o importantă sumă pentru a introduce această mențiune.

V. Lucrări publicate în anul 2015

1. **“Oscillatory exchange coupling and strong direct tunneling in AgCl based heterojunctions”**
P.Vlaic, E.Burzo, K.Carva
J.Alloys Comp. 630, 299-369 (2015) IF=2,99
2. **”Spin-polarized transport using d^0 ferromagnetism: and ab initio study of CaC/MgS/CaC(001) heterojunctions”**
P.Vlaic, E.Burzo, K.Carva
J. Phys. D.: Appl. Phys. 48, 455002-455009, 2015 IF = 2,721
3. **”Magnetic and transport properties of $Ca_{1.5}La_{0.5}FeMo_{1-x}W_xO_6$ perovskites”**
E.Burzo, I.Balasz, M.Valeanu, D.P.Kozlenko, G.E.Kichanov, A.V.Rutkauskas, B.N.Savenko
Journal of Alloys and Compounds 621, 71-77 (2015) IF = 2,99
4. **“Pressure effects on the magnetic behaviour of cobalt in rare-earth compounds”**
E.Burzo, P.Vlaic, D.P.Kozlenko
Rom. J.Phys. 60, 200 (2015) IF=0,92

Au fost acceptate sau trimise la publicare lucrările

5. **”Crystal structures, magnetic and transport properties of calcium based perovskite”**
E.Burzo, I.Balasz
AIP Conf. Proc. (acceptat)
6. **”Structural and magnetic properties of $Ca_{1.5}La_{0.5}FeMoO_6$ perovskite at high pressure”**
E.Burzo, D.P.Kozlenko, N.T.Dang, S.E.Kichanov, N.O.Galosova
Journal of Alloys and Compounds (trimisă spre publicare) IF=2,99
7. **Are insulating LiF barriers relevant for spin-polarized tunneling applications? Insight from first-principles**
E.Burzo, P.Vlaic, K.Carva
Journal Phys.D:Appl. Phys. (trimisă spre publicare)

Lucrări prezentate la Conferințe Internaționale

1. **”Crystal structures, magnetic and transport properties of calcium based perovskites”**
E.Burzo
BPU-9 International Conference, Istanbul 24-27.08.2015
Oral presentation, paper 06-OP-13 p.148
2. **”Electronic properties of Fe/LiF(LiBr)/Fe magnetic tunnel junctions”**
E.Burzo, P.Vlaic
Invited lecture, The 15th International Balkan Workshop on Applied Physics, 2-4 July 2015, pages SO-02 p.15
3. **”Magnetic and electrical properties of $Ca_2Fe_{1-x}Ni_xMoO_6$ double perovskite”**

I.Balasz-Muresan, A.Fărcas, E.Burzo

Poster paper, The 15th International Balkan Workshop on Applied Physics, 2-4 July 2015 paper SI p.35 p.63

Lucrare publicată în adiție la tematica de mai sus

”Sequential cobalt magnetization collapse in ErCo₂: beyond the limits of itinerant electron metamagnetism”

D.P.Kozlenko, E.Burzo, P.Vlaic, S.E.Koichanov, A.V.Rutkauskas, B.N.Savenko,

Scientific Reports (UK) 5, 8620 (2015) IF = 5,578.

Director proiect,

Acad. Prof. dr. Emil Burzo