

## *Raport științific 2013-2015*

### **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 ianuarie 2016 – septembrie 2016*

#### *Faza unică 2016*

##### **Obiective:**

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

**Rezultate așteptate:** publicarea a 2 sau 3 lucrări în reviste cotate ISI. Prezentarea unei lucrări la o conferință internațională.

##### **Conținutul raportului:**

- I. Interfețe de tip Fe/NaBr și Fe/AgBr/Fe**
- II. Proprietățile de transport ale joncțiunilor magnetice cu tunelare de tip Fe/Na<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Br/Fe.**
- III. Structura cristalină și proprietățile magnetice ale perovskitelor duble Ca<sub>2</sub>(Fe,Ni)MoO<sub>6</sub>**
- IV. Compuși ai pământurilor rare de tip RCo<sub>2</sub>**

#### **Raportul pentru anul 2016**

##### **I. Interfețe de tip Fe/NaBr/Fe și Fe/AgBr/Fe**

Utilizând metoda TB-LMTO, am calculat structurile electronice self-consistente, în starea fundamentală, ale compușilor NaBr și AgBr, care cristalizează într-o structură cubică (Fm3m), folosind aproximația sferelor atomice. Calculele au fost efectuate în limita relativistică-scalară, respectiv fără cuplajul spin-orbită. Pentru energia de schimb-corelație s-a folosit parametrizarea de tip Vosko-Wilk-Nussair, în aproximația densității de spin locale (LSDA). Ca urmare a prezenței unor structuri de tip rocksalt, care nu sunt compacte, s-au înserat două sfere goale în pozițiile interstițiale situate între straturile de NaBr(AgBr), fără însă a afecta simetria cristalină.

Structurile de bandă ale compușilor NaBr și AgBr sunt redată în Fig. I.1. S-au obținut valori ale benzilor interzise de 3.6 eV (NaBr) și respectiv 0.9 eV (AgBr). Aceste valori sunt ceva mai mici, comparativ cu cele determinate experimental.

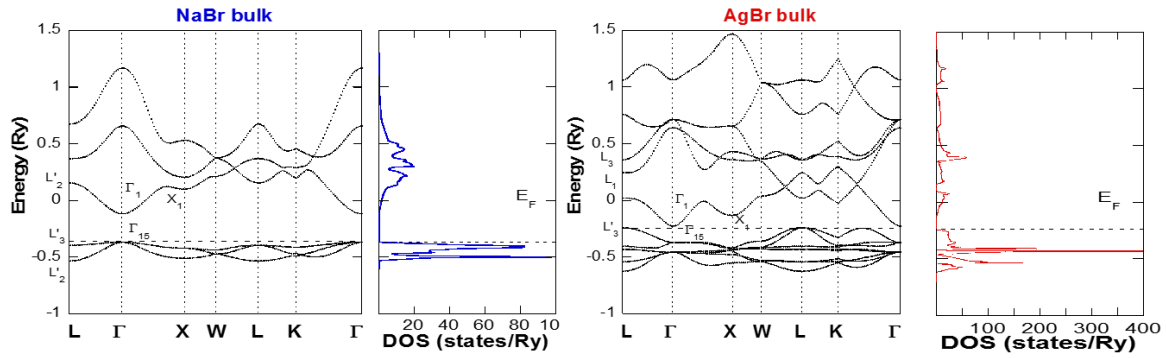


Fig.I.1

În Fig. I.2 sunt prezentate structurile joncțiunilor Fe/NaBr(AgBr), folosite ca bază de plecare în studiul prezent. Calculele au fost făcute corespunzător cu parametri de rețea fixați epitaxial la constanta de rețea a fierului,  $a_{\text{NaBr}} \cong 2 a_{\text{Fe}}$ ,  $a_{\text{AgBr}} \cong 2 a_{\text{Fe}}$ . Structurile compuşilor NaBr și AgBr se potrivesc epitaxial cu structura cvc a fierului. S-au analizat două modele de interfețe:

- C1, în care atomii de fier sunt situați deasupra pozițiilor ocupate de Na(Ag) și Br
- C2, unde atomii de fier sunt situați deasupra golurilor situate între atomii de Na(Ag) și Br.

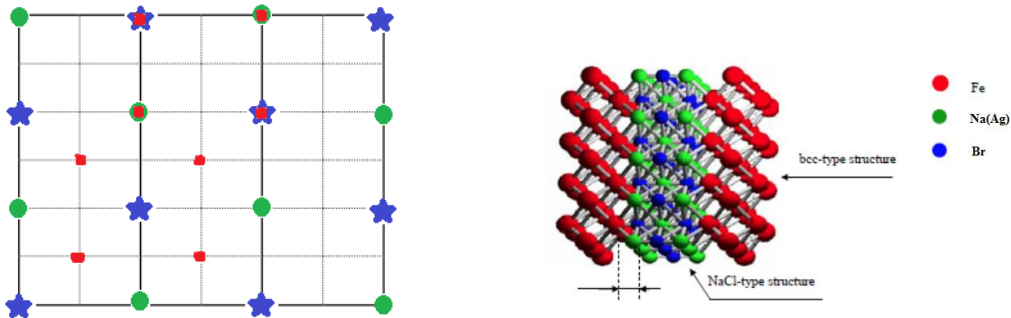


Fig.I.2

Pentru a asigura umplerea spațiului, impusă de aproximația sferelor atomice (ASA) s-au introdus două sfere goale. Ca urmare a prezenței planelor conținând aceste sfere, între straturile adiacente de NaBr(AgBr), spațiul ocupat de barieră nu mai este simetric. În scopul de a avea joncțiuni simetrice (cu un număr par de straturi), s-au considerat electrozi asimetrice având numărul de straturi atomice  $n$  și respectiv  $n+1$ . În acest context, calculele au fost efectuate, spre exemplu, asupra unui model de joncțiune 6Fe/9NaBr/7Fe. Am notat straturile atomice, plecând de la interfață, prin I, I-1, I-2 în porțiunea metalică și respectiv prin I, I+1, I+2.... în barieră.

Structurile electronice precum și proprietățile magnetice în stare fundamentală, determinate, ca urmare a studiilor prezente, sunt redată în Fig.I.3. Drept consecință a localizării energiei Fermi lângă capătul benzii de conducție a NaBr, apare un transfer de sarcină între

stratul magnetic de fier și bariera de NaBr. Ca urmare a transferului de sarcină, la interfețe, se formează în banda interzisă (gap) a barierei, stări metalice induse (MIGs).

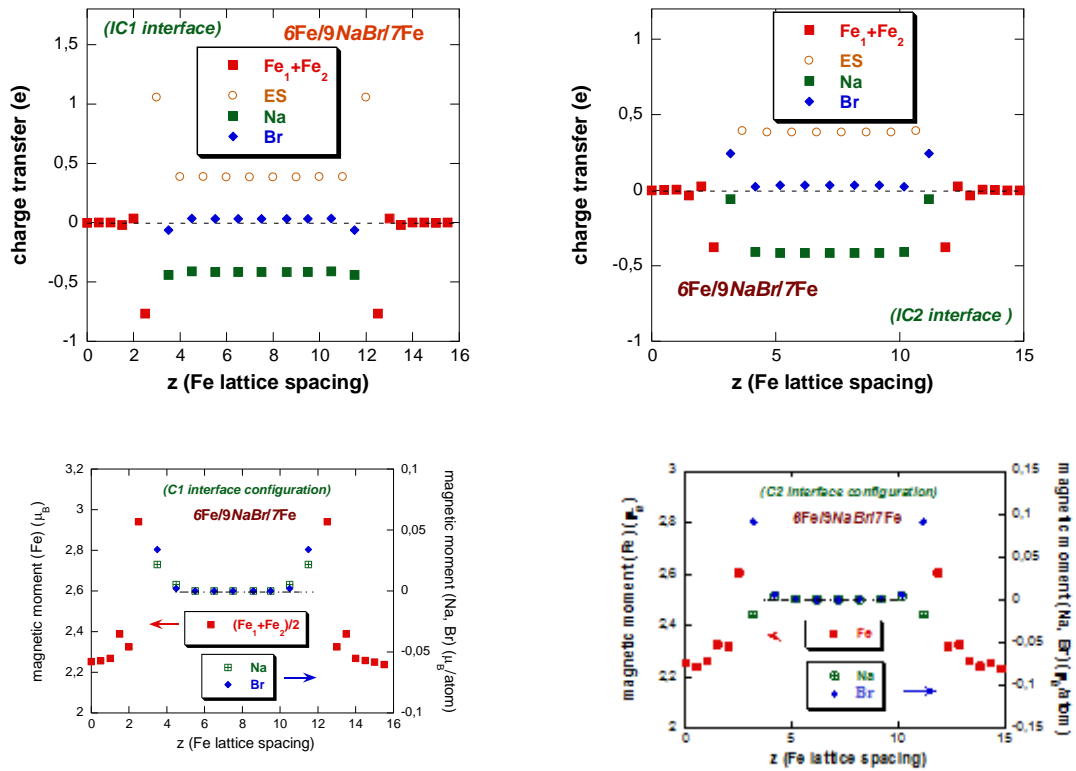


Fig.I.3

La distanță de interfață, straturile de fier își recuperează distribuția de sarcină, caracteristică probei masive în timp ce în bariera de NaBr aceasta tinde să fie recuperată începând chiar cu stratul al doilea de la interfață. Transferul de sarcină, caracteristic fierului, la interfața C1, este de  $\cong -0.77 e^-$  în timp ce la interfața de tip C2, este ceva mai mic, de  $\cong -0.38 e^-$ . La interfața de tip C1 a barierei, sarcina electrică a Br scade prin  $\cong 0.03 e^-$  iar la Na prin  $\cong 0.02 e^-$ . La interfața de tip C2, sarcina electrică crește atât la Br precum și la Na prin  $\cong 0.22 e^-$  și respectiv  $0.55 e^-$ .

Momentele magnetice ale fierului, la ambele tipuri de interfețe (C1 și C2) cresc peste valoarea caracteristică fierului metalic, și anume la  $\cong 2.94 \mu_B$  (C1) și respectiv  $\cong 2.60 \mu_B$  (C2). Referindu-ne la numerotarea straturilor menționată în Fig.I.3, remarcăm polarizări mici induse în pozițiile Na ( $\cong 0.02 \mu_B$ ) și Br ( $\cong 0.03 \mu_B$ ) în straturile cu  $z = 3$  și  $12$ , la interfața de tip C1. În interiorul barierei (straturile  $4 \leq z \leq 11$ ), nu mai apar polarizări induse atât pe pozițiile Na precum și ale Br. La interfețele de tip C2, polarizările induse pe aceleași straturi ca cele menționate mai sus ( $z = 3$  și  $12$ ), sunt negative pe Na ( $\cong -0.02 \mu_B$ ) și pozitive la Br ( $\cong 0.09 \mu_B$ ). Nu se evidențiază efecte de polarizare în interiorul barierei.

S-au studiat deasemenea densitățile de stări pe straturi și atomi, în afara interfeței (stratul I-2) precum și la interfață de tip C1 – Fig. I.4. Densitățile de stări, departe de interfață, (I-2), sunt cele caracteristice fierului masiv având sub-banda 3d cu spin majoritari plină. Nivelul Fermi este localizat într-un minim al densității de stări cu spini minoritari. La interfață (FeI), densitățile de stări sunt modificate ca urmare a faptului că fierul are o coordonare mai mică precum și datorită interacțiunii cu stratul de NaBr aflat la interfață. Astfel, sub-banda cu spini minoritari este aproape complet ocupată în timp ce cea cu spini majoritari aproape goală.

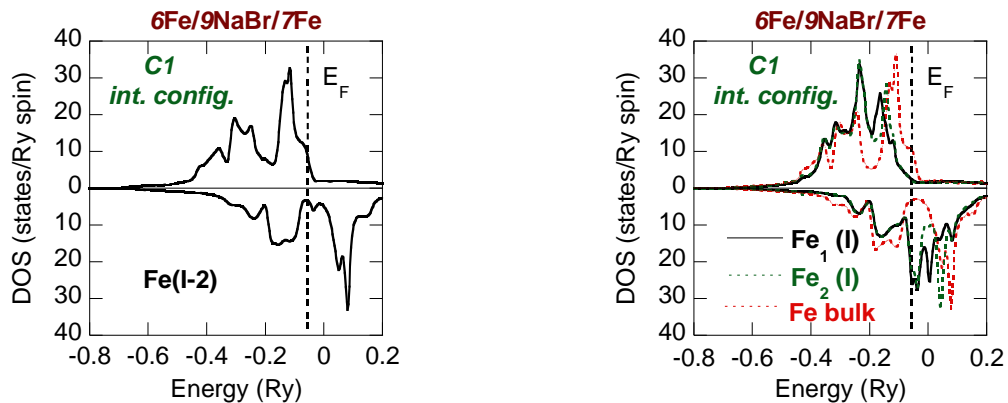
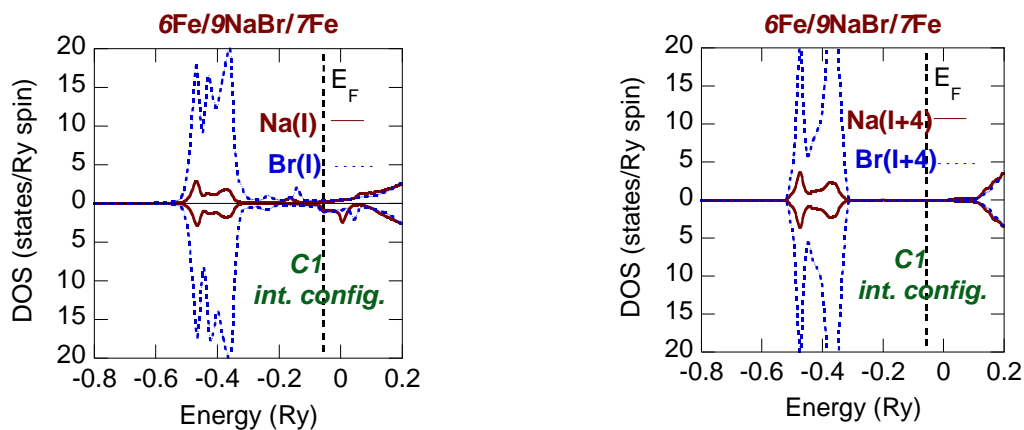


Fig.I.4

În cazul barierei de NaBr, lângă interfață, apar stări metalice induse în banda interzisă (gap) – Fig.I.5. Ca urmare, interfețele de tip Fe/NaBr(001) sunt practic metalice. Depărtându-ne de interfețe se recuperează comportarea caracteristică unui izolator. Contribuțiile la stările metalice, induse în banda interzisă, sunt date de electroni d, p și s.



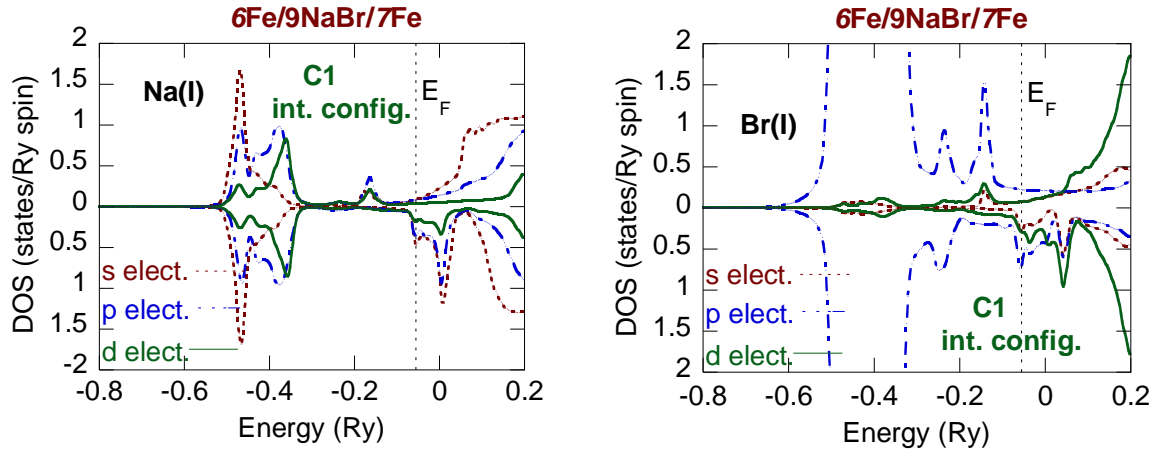


Fig.I.5

S-a studiat cuplajul de schimb între straturi, în cazul unor joncțiuni de tip 6Fe/mNaBr(AgBr)/7Fe – Fig.I.6. În cazul barierei de NaBr, la interfața de tip C1, cuplajul de schimb între electrozii de Fe(001) și NaBr este mic și pozitiv pentru straturile cu  $3 \leq m \leq 8$ , și respectiv negativ la interfața C2 pentru  $m \leq 6$ . Intensitatea cuplajului de schimb scade exponențial cu grosimea barierei.

În general, cuplajul de schimb între straturi este negativ dacă  $k_F^2 < k_F^\uparrow k_F^\downarrow$  și pozitiv pentru  $k_F^2 > k_F^\uparrow k_F^\downarrow$ . Am notat prin  $k_F$  vectorul de undă în interiorul barierei iar prin  $k_F^\uparrow, k_F^\downarrow$  vectorii de undă în electrozii metalici (fier). Vectorul de undă  $k_F$  este determinat de înălțimea barierei,  $k_F^2 \propto \sqrt{U_{\text{eff}}}$ . Comportările observate pentru cuplajele de schimb – Fig.I.6 – pot fi corelate cu înălțimea barierei, care este mare la interfețele de tip C1 și respectiv mică la interfețele de tip C2.

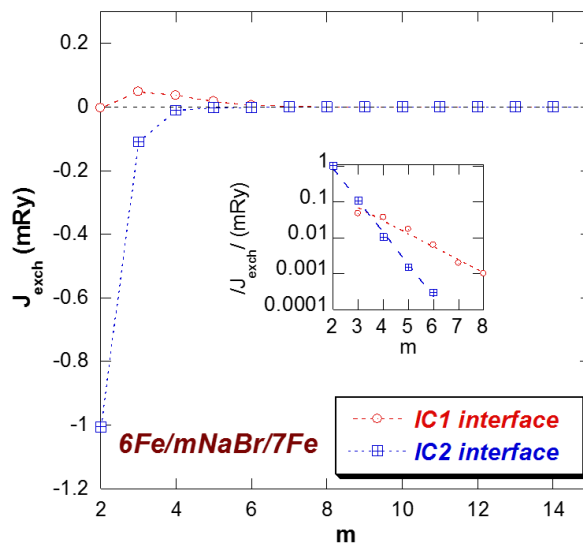


Fig.I.6

În cazul barierei formate din AgBr, cuplajele de schimb între straturi, la ambele tipuri de interfețe (C1 și C2), sunt de tip oscilatoriu – Fig.I.7. Comportarea oscilatorie poate fi corelată cu prezența într-o măsură mai mare a stărilor de tip MIGs lângă interfață. Amortizarea oscilațiilor poate fi atribuită prezenței unei barierei având o înălțime (energetică) mică.

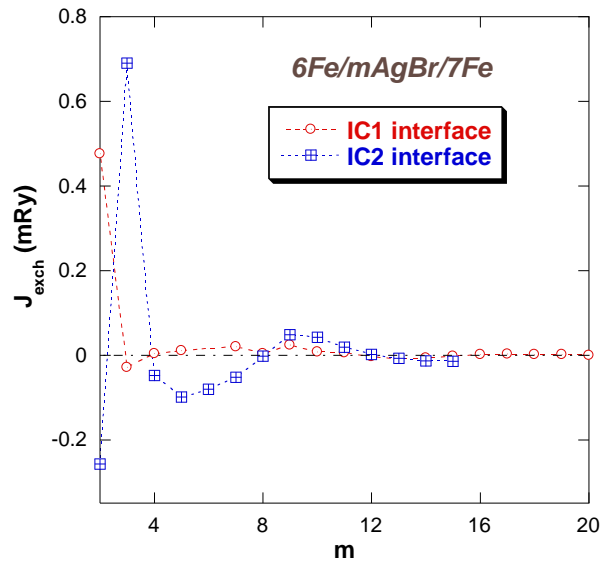
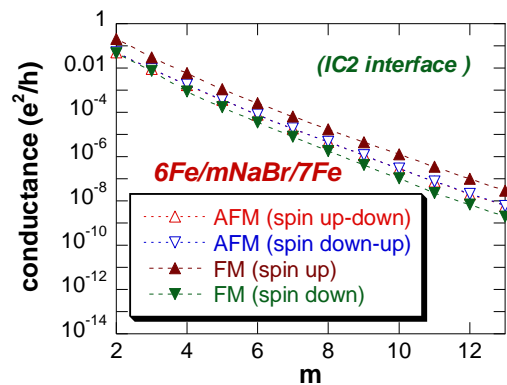
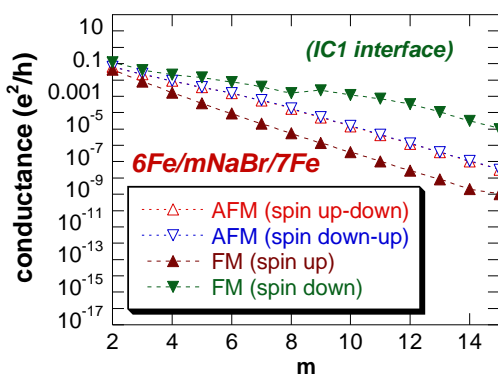


Fig.I.7

S-au studiat proprietățile de transport dependente de spin în joncțiuni de tip 6Fe/mNaBr/7Fe – Fig.I.8. Conductanțele scad exponențial cu grosimea barierei – Fig.I.8a. Contribuția dominantă la proprietățile de transport, în cazul interfeței de tip C1, este dată de canalul cu spini „jos”, în cazul configurației feromagnetice a electrozilor. Menționăm prezența unei modificări de pantă la stratul cu  $m = 8$ . În cazul interfeței de tip C2, se observă contribuții similare pentru toate canalele de spin și configurațiile magnetice ale electrozilor.



a

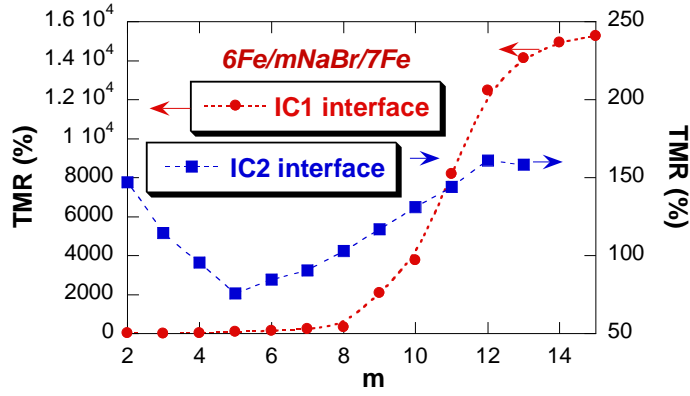


Fig.I.8

b

Magnetorezișta prin tunelare, în cazul interfeței de tip C1, este mare, de ordinul  $\cong 10^4$  % pentru  $m > 11$ , în timp ce la cea de tip C2 este de ordinul a  $10^2$  % - Fig.I.8b.

Am analizat deasemenea conductanțele  $k_{||}$  - rezolvate. Transmisia printr-o joncțiune planară, poate fi descrisă plecând de la structurile de bandă complexe ale barierei. La interfață, vectorul de undă are o componentă  $k_{||}$ , care este conservată în timpul împrăștierii și respectiv  $k_z$  în lungul direcției de transmisie. În interiorul benzii interzise a barierei,  $k_z = q+i$ , unde componenta imaginară  $i$  descrie variația exponențială a stărilor evanescente. Probabilitatea de transmisie pentru  $k_{||}$  scade exponențial cu  $d$ , lărgimea barierei,  $T \propto \exp(-2kd)$ . Astfel scăderea exponențială a conductanțelor în regiunea asimptotică – Fig. I.8a – confirmă prezența unui proces de tunelare în heterojoncțiunile având bariere constituite din NaBr și AgBr.

În canalul cu spini majoritari (spin up), în configurația FM a electrozilor, conductanțele sunt asemănătoare cu cele ale electronilor liberi, cu un maxim pronunțat în punctul  $\Gamma$  - Fig.I.9. Procesul de conducție este determinat de stările  $\Delta_1$ . În cazul barierei NaBr, minimum în banda de conducție, în centrul zonei Brillouin, apare în punctul  $\Gamma_1$ , în timp ce vârful benzii de valență este situat în punctul  $\Gamma_{15}$  – Fig.I.1. Astfel fundul benzii de conducție și vârful benzii de valență vor fi conectate prin banda pur imaginară având simetria  $\Delta_1$ . În acest caz apare doar o mică diminuare a contribuției benzii  $\Delta_1$  la procesul de conducție. Contribuțiile stărilor având alte simetrii vor scădea mai rapid și deci contribuțiile acestora la procesul de tunelare sunt neglijabile. Ca atare, canalul  $\Delta_1$  este singurul canal pentru tunelarea directă în lungul barierei de NaBr și AgBr.



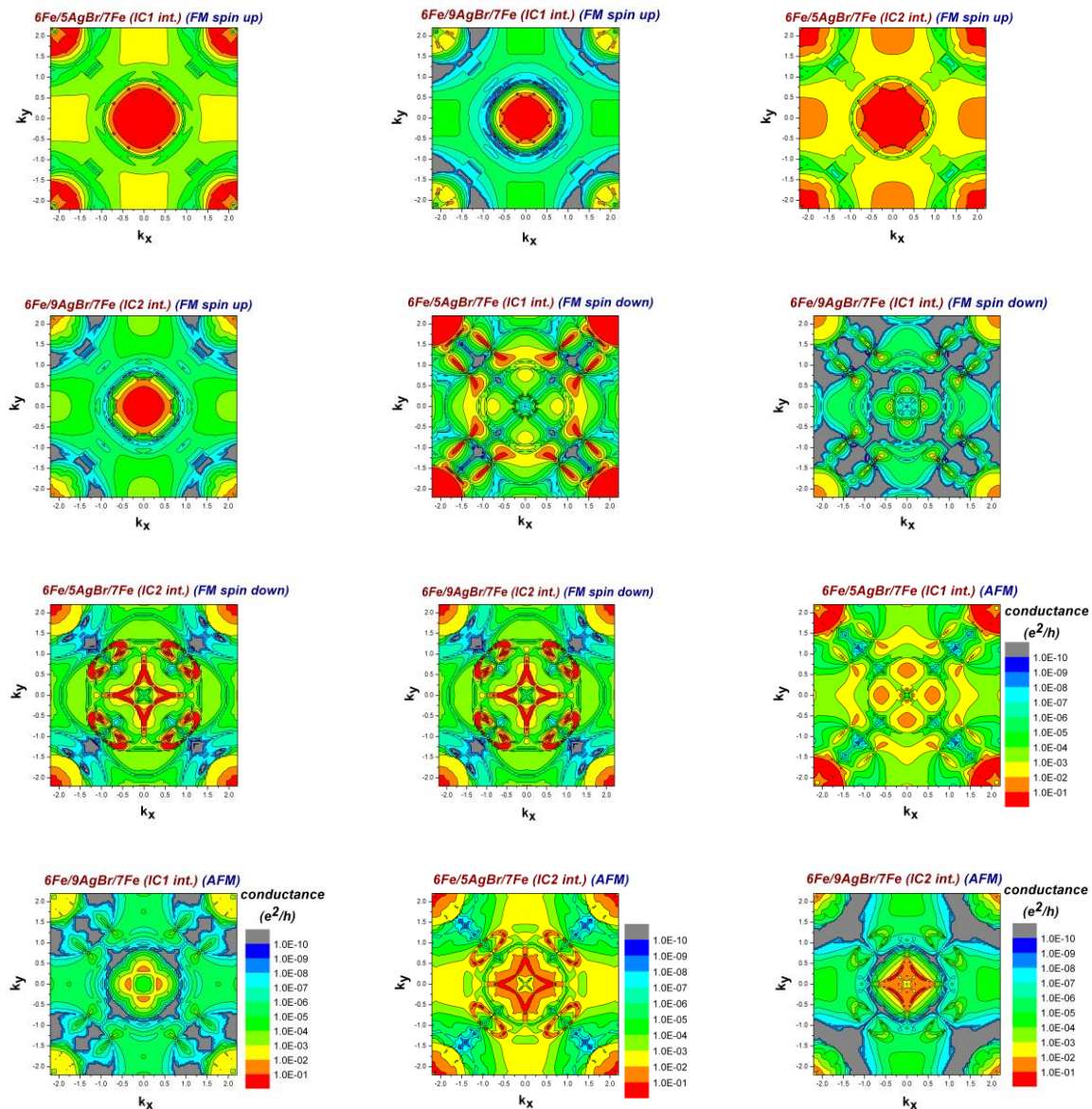


Fig.I.9

Conductanțele FM prin canalul cu spini minoritari precum și conductanțele AFM sunt dominate de „pete” pronunțate și ”vârfuri” cu aspect ascuțit, în jurul punctului  $\bar{\Gamma}$  - Fig.I.9. Vârfurile își au originea în stările rezonante la interfețe, în canalul cu spini minoritari și contribuie la amplificarea efectului de transmisie prin tunelare rezonantă.

Rapoartele mari ale magnetorezistivităților, în bariera având configurația C1, sugerează că sistemul studiat, este de interes, în contextul electronicii de spin.



## II. Proprietățile de transport ale joncțiunilor magnetice cu efecte de tunelare de tip Fe/Na<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Br/Fe

Am studiat efectul pe care îl are o barieră în care NaBr a fost substituit treptat prin AgBr, asupra proprietăților de transport ale joncțiunilor 6Fe/9Na<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Br/7Fe. Calculele au fost efectuate plecând de la o interfață de tip C1.

Dependențele de compoziția barierei, a conductanțelor, în diferite canale de spin, sunt redate în Fig.II.1.

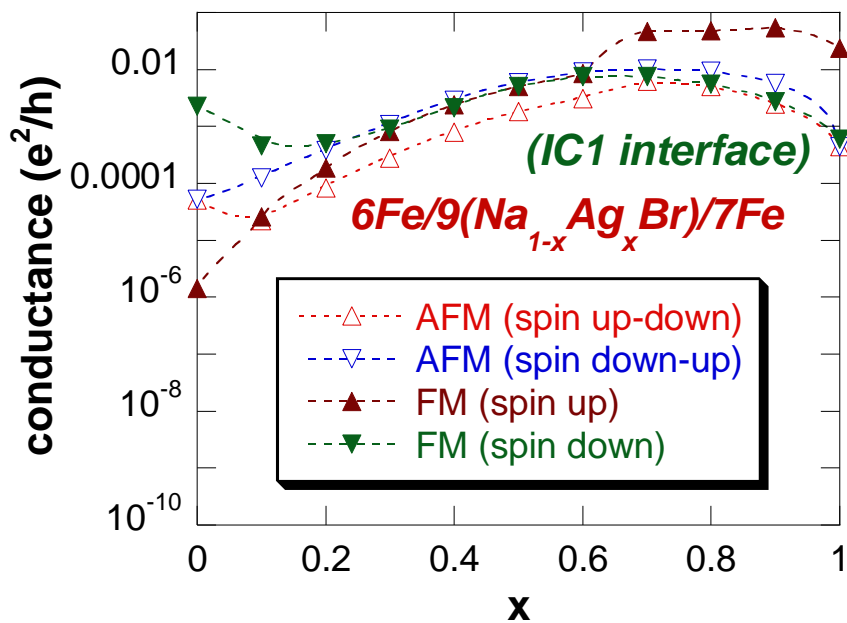


Fig.II.1

Conductanțele în banda cu spini „jos”, pentru  $x < 0.2$  și cu spini „sus”, pentru  $x > 0.8$  sunt dominante în cazul unei configurații FM a electrozilor magnetici. În regiunea cu compoziții intermediare, canalele cu electroni având spinul „jos” și respectiv spinul „sus” au contribuții similare.

Dependența de compoziție a magnetorezistenței prin tunelare este redată în Fig.II.2. Valori TMR, mai mari de 10<sup>3</sup> % apar pentru compoziții ale barierei apropiate de  $x = 0$  și respectiv 1. Valorile TMR scad în regiuni ale barierei având compoziții intermediare între AgBr și NaBr.

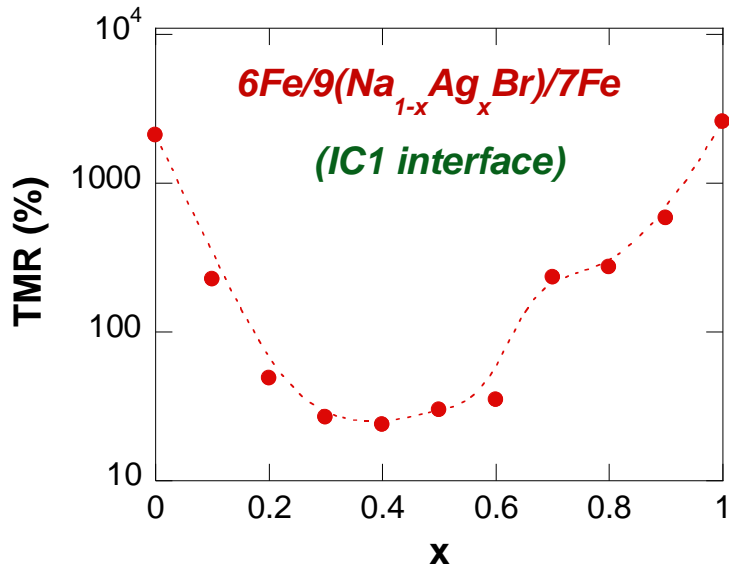


Fig.II.2

Lucrări științifice publicate

***I.1. Are insulating LiF barriers relevant for spin-polarized tunneling applications?***

***Insights from first principles calculations***

**P. Vlaic, E. Burzo, K. Carva**

*J. Phys.D: Appl. Phys.* 49, 305302 (2016) IF = 2.772

***I.2. Spin-polarized transport using do ferromagnetism: an ab initio study of CaC/MgS/CaC(001) heterojunctions***

**P. Vlaic, E. Burzo, K. Carva**

*J. Phys. D.: Appl. Phys.* 48, 455002-455010, 2015 IF = 2.772

***I.3. Magnetic and electronic transport properties of some tunnel junctions with AgBr spin filter barrier***

**P. Vlaic, E. Burzo**

*J. Phys.: Cond. Matter*, (lucrarea va fi trimisă la publicare)

Lucrări prezentate la conferințe internaționale:

***I.1. Spin polarized transport properties in Fe/NaBr(001) based heterojunctions***

**E. Burzo, P. Vlaic**

*Invited lecture 16<sup>th</sup> International Balkan Workshop on Applied Physics, July 2016, Constanta, Paper SIL2 p. 12*

***I.2. Spin dependent transport properties in MTJs having NaBr(AgBr) barriers***

**P. Vlaic, E. Burzo**

### III. Perovskite duble pe bază de calciu

#### Structura cristalină și proprietățile magnetice ale perovskitelor de tip $\text{Ca}_2(\text{Fe,Ni})\text{MoO}_6$

##### III.1 Structura cristalină

Perovskitele duble având compozițiile  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_6$ , cu  $x \leq 0.2$ , au o structură cristalină de tip monoclinic, grupul spațial  $\text{P2}_1/\text{n}$ , după cum rezultă din spectrele de difracție de raze X – Fig.III.1. Parametrii de rețea cresc, pe măsura ce conținutul de nichel este mai mare – Fig.III.2. Această comportare poate fi corelată cu raza ionilor  $\text{Ni}^{2+}$  (0.68 Å), mai mare comparativ cu cele ale ionilor  $\text{Fe}^{3+}$  (0.645 Å) sau  $\text{Fe}^{2+}$  (0.61 Å) având coordinația 6. Volumul celulelor elementare variază linear cu compoziția. Unghiul ce caracterizează structura monoclinică este apropiat de  $90^\circ$ , indicând un caracter puternic pseudo-ortorombic. Conținutul de defecte de tip „antisite” crește liniar cu cel de nichel, de la  $\cong 6\%$  ( $x = 0$ ) până la  $9.5\%$  ( $x = 0.2$ ).

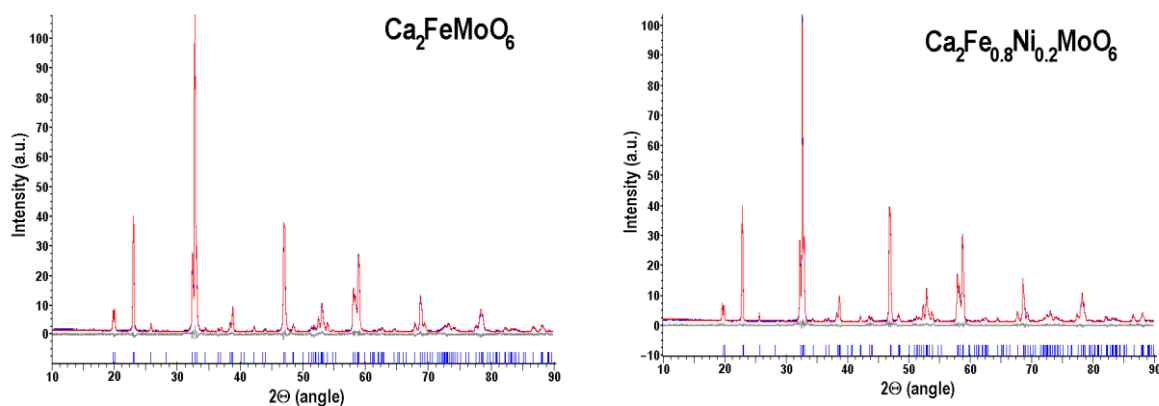


Fig.III.1

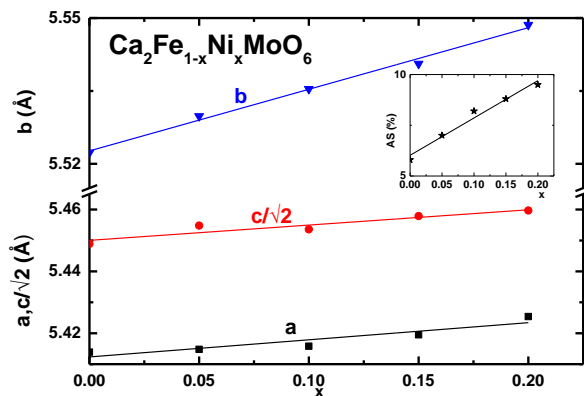


Fig.III.2

Compozițiile probelor precum și dimensiunile granulelor au fost determinate prin studii de tip SEM și EDS. Spre exemplu, prezentăm în Fig III.3, datele obținute în cazul probei  $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ . Studiile întreprinse evidențiază diferențe în compoziții, comparativ cu cele folosite la prepararea probelor – Tabelul III.1.

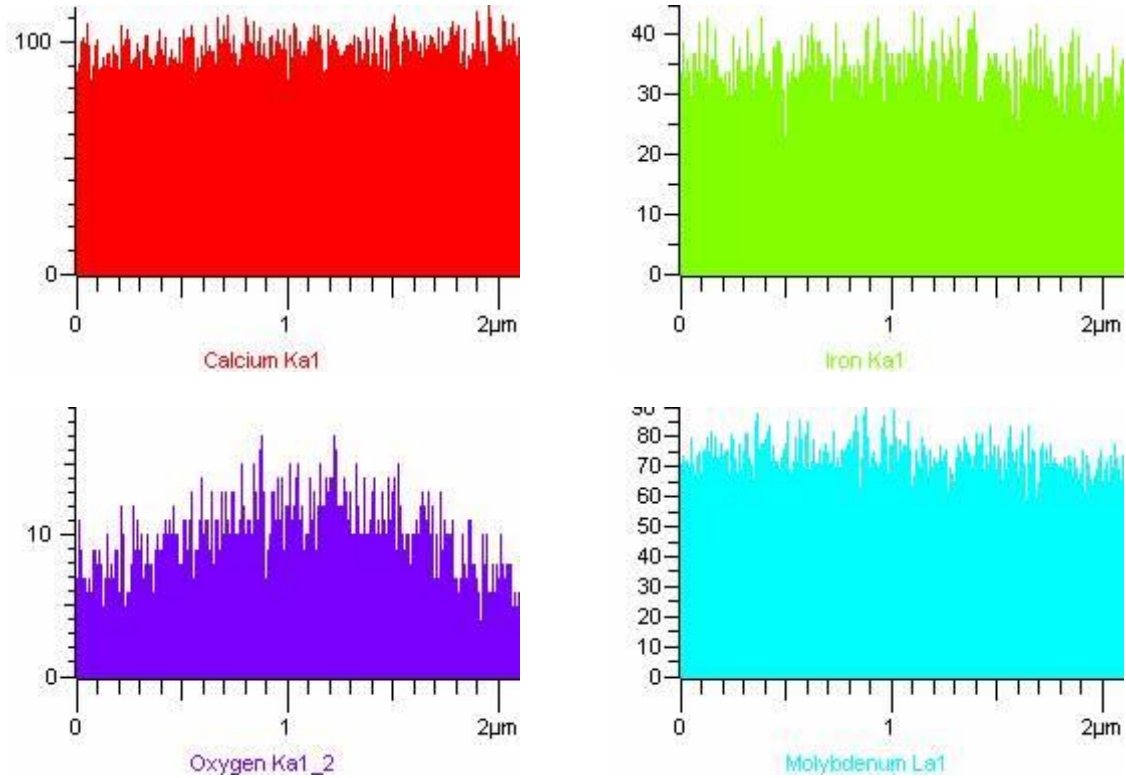


Fig.III.3

Tabel 1

Compoziția probelor și proprietățile magnetice

| x   | Composition   | $T_c$<br>(K) | $1/\chi_0$<br>(emu/f.u.) <sup>-1</sup> | C<br>(emuK/f.u.) | $\sigma$<br>(emu/f.u.) <sup>-1</sup> K | $\theta$<br>(K) |
|-----|---|--------------|--|------------------|--|-----------------|
| 0.1 | $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.02}\text{Mo}_{0.955}\text{O}_{5.92}$                 | 367          | -96.4                                  | 3.67             | 520                                    | 331             |
| 0.2 | $\text{Ca}_2\text{Fe}_{0.922}\text{Ni}_{0.09}\text{Mo}_{1.02}\text{O}_{6.1}$  | 330          | -91.3                                  | 3.51             | 112                                    | 322             |
| 0.3 | $\text{Ca}_2\text{Fe}_{0.81}\text{Ni}_{0.185}\text{Mo}_{0.99}\text{O}_{6.06}$ | 323          | -97                                    | 3.21             | 84                                     | 311             |

Fracțiunea din compozițiile perovskitelor, în care ionii metalelor de tranziție au valențe variabile, are forma  $\text{Fe}_u^{3+}\text{Fe}_{1-u}^{2+}\text{Mo}_v^{5+}\text{Mo}_{1-v}^{6+}$ . Plecând de la compozițiile determinate prin microscopie electronică, în acord cu regula neutralității sarcinilor, am determinat relațiile dintre parametrii u și v. Acestea sunt:

$$u-v = 0.1 \text{ (} x = 0 \text{)}, 0.056 \text{ (} x = 0.1 \text{)}, 0.17 \text{ (} x = 0.2 \text{)} \quad (1)$$

### III.2 Proprietăți magnetice

Dependențele de temperatură ale magnetizărilor probelor cu  $x = 0, 0.1$ , și  $0.2$  răcite în lipsa câmpului magnetic (ZFC) sau într-un câmp extern de 1 kOe (FC), sunt redată în Fig. III.4. Se evidențiază comportări ușor ireversibile, care sugerează prezența unor contribuții de tip mictomagnetic (cluster glass), suprapuse peste o comportare dominantă de tip ferimagnetic. Momentele magnetice ale aglomerărilor (cluster) sunt aliniate paralel cu câmpul magnetic, pentru valori ale acestuia mai mari de 20 kOe. Magnetizările la saturație, determinate la 4 K, scad cu o pantă de  $\cong 0.7 \mu_B$  corespunzătoare la un atom de nichel substituit.

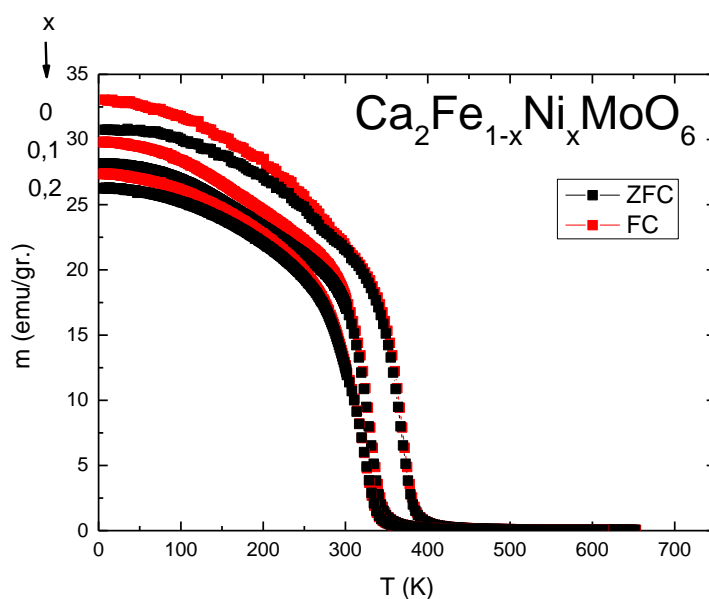


Fig.III.4

Datele obținute prin măsurători magnetice au fost analizate presupunând că momentele magnetice ale ionilor metalelor de tranziție sunt descrise prin valorile respective  $gS$ . Acestea corespund la  $5 \mu_B$ ,  $4 \mu_B$  și  $2 \mu_B$  pentru ionii  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  și respectiv  $\text{Ni}^{2+}$ . Pentru contribuția magnetică a ionilor  $\text{Mo}^{5+}$ , am folosit valoarea de  $0.32 \mu_B$  în acord cu datele obținute prin dicroism circular magnetic, pe probe monocristaline.

Dependențele de temperatură ale susceptibilităților magnetice sunt neliniare, caracteristice pentru materiale ordonate ferimagnetic – Fig. III.5. În scopul de a analiza datele experimentale am folosit un model cu două subrețele magnetice, caracterizând pozițiile  $B$  și respectiv  $B'$ . În acest model, dependențele de temperatură ale susceptibilităților magnetice pot fi descrise printr-o expresie de tip Néel:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0} + \frac{T}{C} - \frac{\sigma}{T-\theta} \quad (2)$$

Am notat prin C constanta Curie, parametrii  $\chi_0^{-1}$ ,  $\sigma$  și  $\theta$ , implicații în relația de mai sus fiind determinați în principal de interacțiunile magnetice din interiorul subrețelelor ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) precum și între subrețele (n).

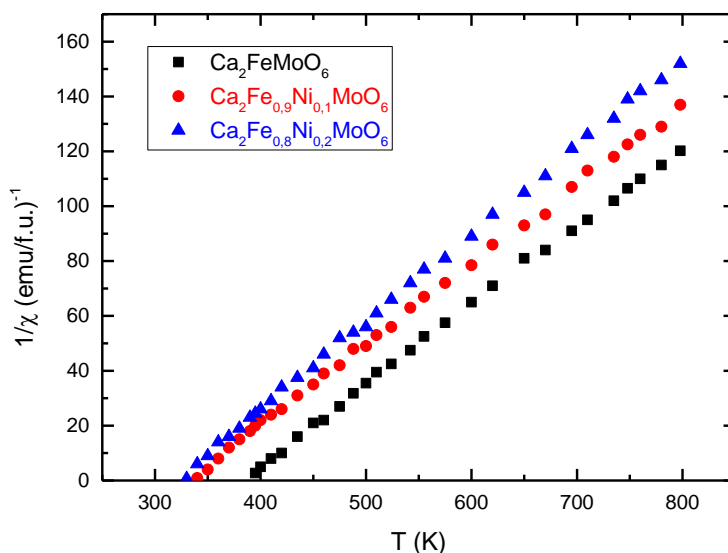


Fig.III.5

Constantele Curie, determinate în domeniul de temperaturi  $T > 400$  °C, scad pe măsură ce crește conținutul de nichel. Admițând prezența unui model ionic, în care constantele Curie sunt date de valorile caracteristice ionilor liberi, în acord cu legea aditivității susceptibilităților magnetice, avem:

$$C = uC_{\text{Fe}^{3+}} + (1-u)C_{\text{Fe}^{2+}} + vC_{\text{Mo}^{5+}} \quad (3)$$

Plecând de la relațiile (1) și (3) am determinat stările de valență ale ionilor constituenți. Numărul de ioni  $\text{Fe}^{2+}$  scade prin  $\cong 21$  % în domeniul de compoziții studiat, apropiat de cel de nichel prezent în proba cu  $x = 0.2$ , prin studii de microscopie electronică (18.5 %). Conținutul de ioni  $\text{Fe}^{3+}$  pare să fie doar puțin afectat ca urmare a modificării compoziției probelor. Modificările în stările de valență ale ionilor de molibden sunt în mare măsură determinate de variațiile în conținutul de oxigen ale probelor.

Distribuțiile ionilor în pozițiile B și B' au fost obținute din analiza magnetizărilor la saturație precum, și a conținutului de poziții de tip „antisite” determinat prin XRD – Fig.III.6. Frațiunea de ioni  $\text{Fe}^{3+}$ , în pozițiile B' ale rețelei cristaline, a fost evaluată la 7-8 %. Se

evidențiază o scădere a numărului de ioni  $\text{Fe}^{2+}$  în pozițiile B, odată cu creșterea conținutului de nichel, sugerând localizarea nichelului în aceste poziții.

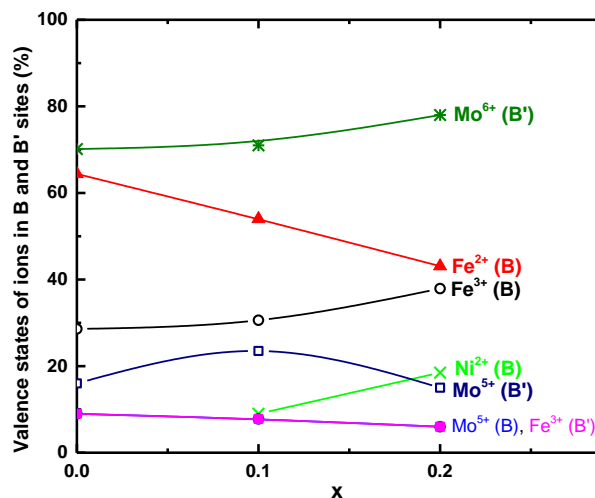


Fig.III.6

Au fost determinate constantele de schimb în interiorul subrețelelor ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) precum și între subrețele (n), plecând de la modelul adoptat cu două subrețele magnetice – Fig.III.7. Valorile n sunt negative, fapt caracteristic pentru sistemele ferimagnetice. Menționăm totodată ca acești parametri sunt adimensionali.

Consistența datelor de mai sus a fost verificată prin folosirea parametrilor caracterizând interacțiunile de schimb, la calculul temperaturilor Curie,  $T_c$ . Valorile  $T_c$  astfel obținute, nu diferă de datele experimentale prin mai mult de 1-2 %, confirmând corectitudinea analizei. Studiile prezentate mai sus evidențiază comportări ale perovskitelor pe bază de calciu, de tip ferimagnetic cu o mică contribuție de tip „cluster glass”.

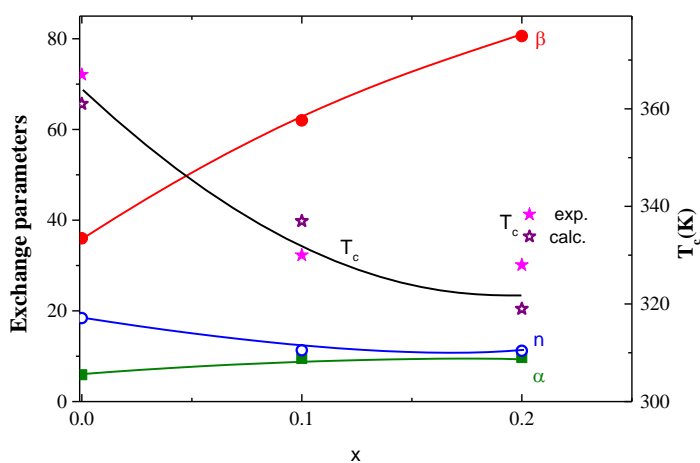


Fig.III.7



Proprietățile magnetice, atât în domeniul de ordine magnetic precum și paramagnetic pot fi bine descrise folosind aproximația câmpului molecular, considerând prezența a doua subrețele magnetice.

Perovskitele sunt de interes pentru aplicații în electroni ca de spin, polarizarea de spin la 10 K fiind de 41 %

Lucrări științifice în domeniul perovskitelor publicate în anul 2016:

III.1. ***Structural and magnetic properties of  $Ca_{1.5}La_{0.5}FeMoO_6$  perovskites at high pressures***

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

*Journal of Alloys and Compounds* 664, 363 (2016)

ISI journal FI = 3.014

III.2. ***Crystal structures, magnetic and transport properties of calcium based perovskites***

**E.Burzo, I.Balasz**

*AIP Conf. Proc.* 1722, 080003 (2016)

ISI journal

III.3. ***Ferrimagnetic order in  $Ca_2(Fe,Ni)MoO_6$  perovskites***

**E.Burzo, I.Balasz**

*Rom. J. Phys.* (2017) accepted for publication ISI journal, IF = 1.3

Lucrări prezentate la conferințe internaționale

***Magnetic properties of  $Ca_2Fe_{1-x}Ni_xMoO_6$  perovskites***

**I.Balasz, E.Burzo**

*11th International Conference of Physics of Advanced Materials, Sept. 2016, p.90*

Poster paper

**IV. Compuși ai pământurilor-rare de tip  $RCO_2$**

**IV.1 Proprietățile magnetice și magnetocalorice ale compușilor  $Er_{1-x}Y_xCo_2$**

Compușii  $Er_{1-x}Y_xCo_2$ , cu  $0 \leq x \leq 0.3$ , cristalizează într-o structură cubică de tip  $MgCu_2$ .

Parametrii de rețea cresc linear pe măsură ce conținutul de ytriu este mai mare.

Izotermele de magnetizare, la 4.2 K, evidențiază prezența unei ordonări de tip ferimagnetic – Fig.IV.1. Dependențele de temperatură ale susceptibilităților magnetice sunt neliniare, confirmând prezența acestui tip de ordonare magnetică – Fig.IV.2, Atât temperaturile Curie precum și momentele efective ale atomilor de cobalt scad ca urmare a diluției magnetice – Fig.IV.3.

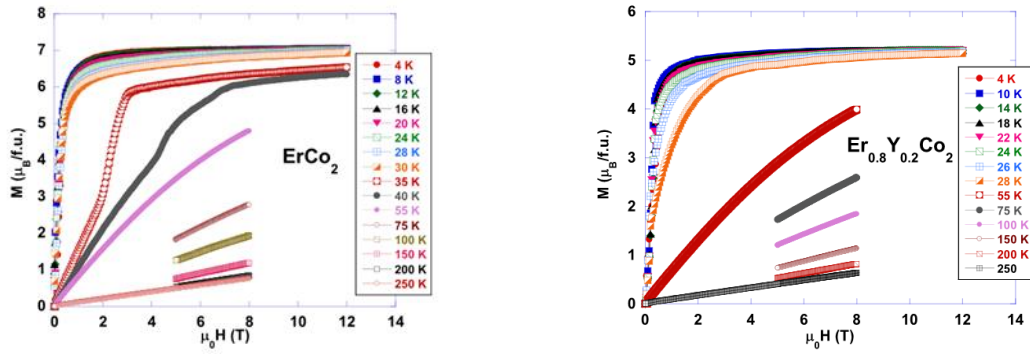


Fig.IV.1

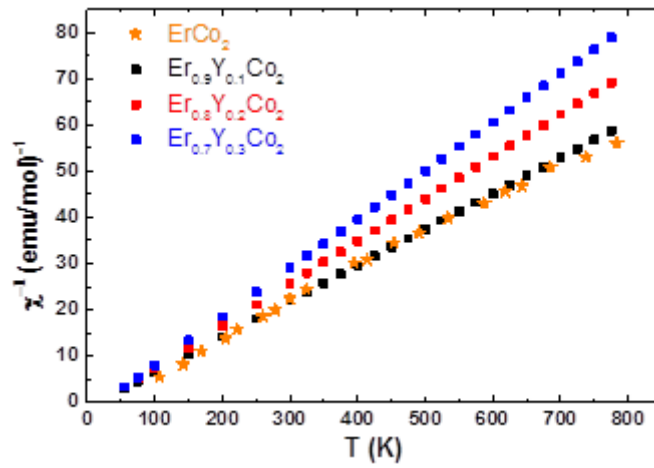


Fig.IV.2

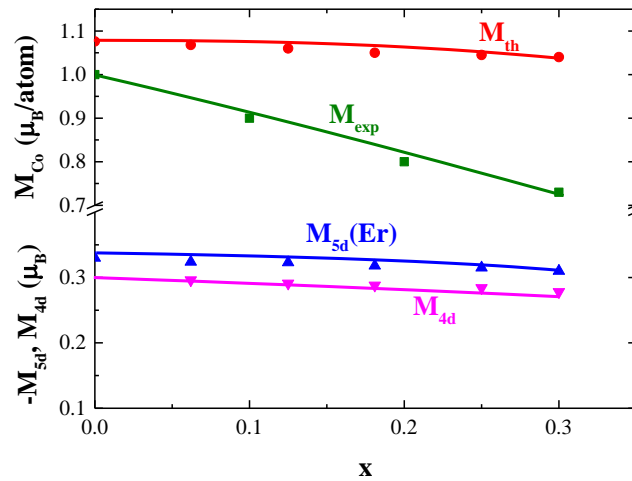


Fig.IV.3

Plecând de la momentele efective ale cobaltului, precum și a celor obținute prin măsurători la saturare, am determinat raportul  $r = S_p/S_0$ , dintre numărul de spini,  $S_p$ , obținut din

măsurători la  $T > T_c$  și  $S_0$  corespunzător momentelor cobaltului la 4 K. Raportul  $r$  urmează o dependență de temperaturile Curie de forma  $r \propto T_c^{-2/3}$ , prezisă de modelul fluctuațiilor de spin.

Momentele magnetice ale cobaltului, obținute din calculul structurilor de bandă scad în mai mică măsură ca urmare a modificărilor în compoziție, comparativ cu valorile determinate experimental – Fig.IV.3. Benzile Er5d, precum și Y4d sunt polarizate, momentele magnetice ale acestora scăzând pe măsură ce crește conținutul de ytriu. Raportul dintre polarizările benzilor Er5d și Y4d, induse prin interacțiuni de schimb de rază mică de acțiune și momentele magnetice ale atomilor de cobalt aflați în prima sferă de coordinație la aceștia, nu depind de compoziție. Valoarea obținută, de  $(2.15 \pm 0,10) \cdot 10^{-2}$ , este apropiată de cea determinată în compușii de tip  $RM_2$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) unde R este un metal pământ-rar greu.

Modificările în entropie,  $\Delta S$ , în compușii  $Er_{1-x}Y_xCo_2$ , au fost calculate din izotermele de magnetizare pentru valori succesive ale câmpului extern. Valori mari  $\Delta S$  au fost obținute în compușii având compozițiile cu  $x = 0$  și 0.1, compuși care prezintă o tranziție magnetică de ordinul unu – Fig. IV.4. Puterea de răcire relativă, RCP ( $\Delta S$ ), este de 130 J/kg în compusul  $Er_{0.9}Y_{0.1}Co_2$ , scăzând la valoarea de 42 J/kg în cazul probei cu  $x = 0.3$ .

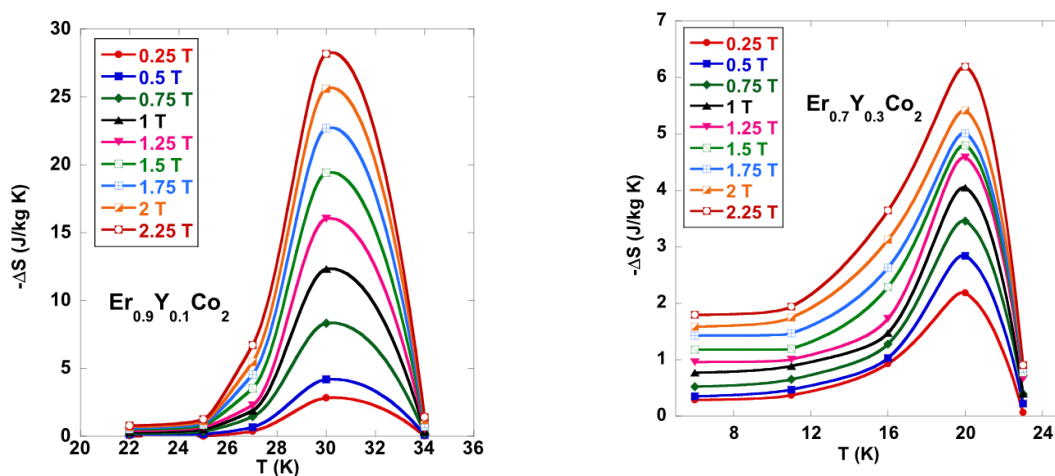


Fig.IV.4

Comportarea magnetică a cobaltului în sistemul  $Er_{1-x}Y_xCo_2$  a fost analizată în modelul fluctuațiilor de spin.

#### IV.2 Interacțiuni de schimb în compușii de tip $RCO_2$ unde R este un pământ-rar greu.

Interacțiunile de schimb în compușii  $RCO_2$ , la  $T < T_c$ , sunt destul de complexe, determinând în esență valorile momentelor magnetice ale cobaltului. Interacțiunile magnetice dintre atomii R și Co sunt de tip 4f-5d-3d. Interacțiunile de schimb dintre atomii de cobalt sunt de rază mică de acțiune. Polarizările benzilor R5d sunt orientate antiparalele la momentele magnetice ale cobaltului și pot fi descrise prin relația – Fig.IV.5.

$$M_{5d} = M_{5d(d)} + \alpha G$$

Am notat prin  $M_{5d(d)}$  polarizarea benzii R5d extrapolată la  $G = 0$ , prin  $G = (g_J - 1)^2 J(J+1)$  am notat factorul De Gennes iar  $\alpha = 2.1 \cdot 10^{-2} \mu_B$ . Contribuțiile  $M_{5d(d)}$  la polarizările benzilor R5d sunt determinate de numărul de atomi magnetici aflați în prima sferă de coordinație a unui atom R precum și momentele magnetice ale acestora. Interacțiunile magnetice, la nivelul celulei cristaline, sunt interdependente. Momentele magnetice ale cobaltului induse prin interacțiuni de tip 4f-5d-3d sunt modulate prin interacțiunile de rază mică de acțiune dintre atomii de cobalt. Concomitent cu apariția unui moment magnetic pe atomul de cobalt, printr-o cale inversă, este indusă o polarizare adițională a benzilor R5d. Acest efect este reprezentat schematic în Fig.IV.5. Având în vedere interacțiunile complexe și interdependente la nivelul celulei unitate, aceasta poate fi "asimilată" cu o "aglomerare (cluster)" de atomi care interacționează, evidențiată prin experiențe SANS. La temperaturi mai mari decât punctele Curie, nu mai există o ordonare magnetică. Datele din Fig.IV.6 și IV.7 evidențiază o comportare paramagnetică.

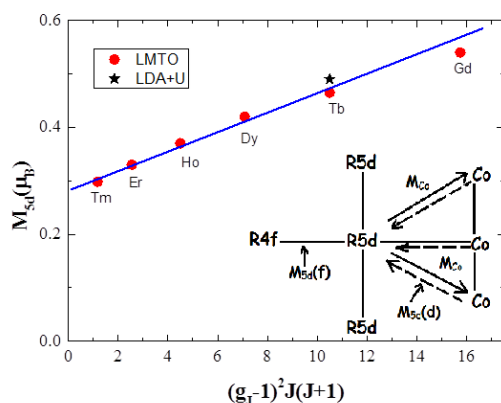


Fig.IV.5

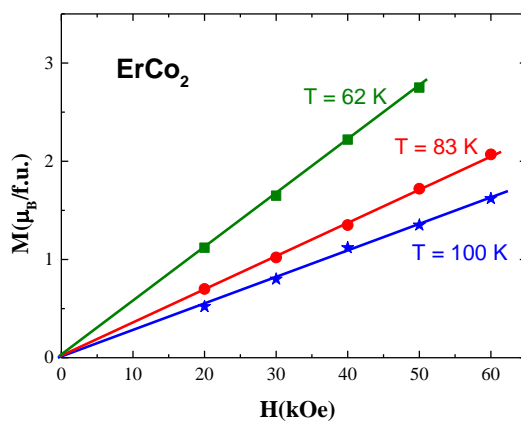


Fig.IV.6

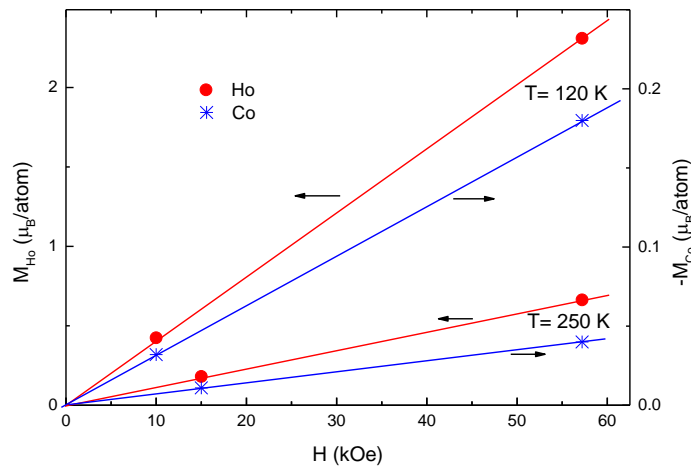


Fig.IV.7

La temperaturi  $T > T_c$ , în prezența câmpurilor magnetice externe, momentele magnetice ale atomilor R și respectiv Co sunt aliniate antiparalel - Fig.IV.7. Acest tip de comportare este caracteristic în domenii extinse de temperaturi ( $40 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ ) și câmpuri externe ( $10 \text{ kOe} \leq H \leq 57.2 \text{ kOe}$ ) – Fig.IV.8. Pantele acestor dependențe,  $a = M_{Co}/M_R$ , depind de partenerul pământ-rar, urmând o dependență similară cu polarizările benzilor R5d – Fig.IV.9.

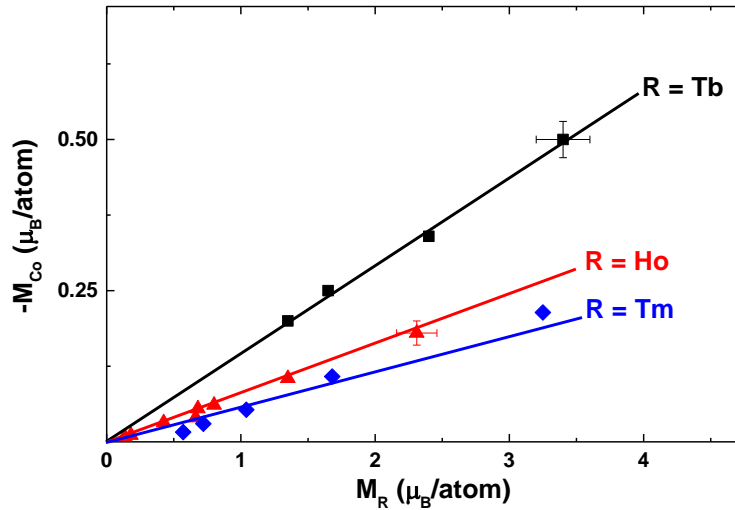


Fig.IV.8

Interacțiunile de schimb, de tip 4f-5d-3d, sunt prezente și la  $T > T_c$ , în domenii relativ extinse de temperaturi, ca de altfel și cele dintre atomii de cobalt. Câmpurile de schimb acționând asupra cobaltului, nu sunt însă suficient de intense pentru a induce o ordonare

magnetică. Câmpul de schimb la  $T > T_c$ , chiar în prezența unui câmp extern de 57 kOe, poate induce doar un mic moment pe atomul de cobalt, de ordinul a  $0.03 \mu_B$ .

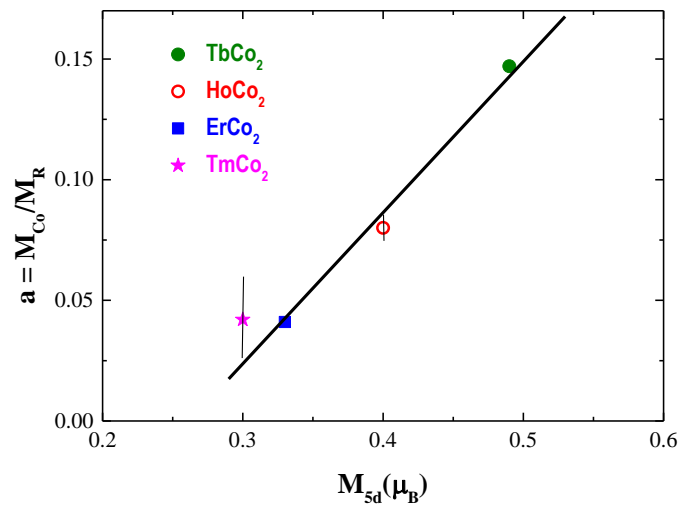


Fig.IV.9

Datele de mai sus evidențiază că așa denumitele "corelațiile magnetice", la  $T > T_c$ , evidențiate prin experimente de tip SANS, și care au lungimea de corelație de 7-8 Å, pot fi asociate cu celulele cristaline ale compușilor RCo<sub>2</sub>. În aceste situații interacțiunile magnetice existente în faza ordonată magnetic, sunt prezente și în domeniul paramagnetic. Intensitățile acestora nu sunt însă suficiente pentru a conduce la apariția unor ordonări magnetice.

Modul complex de dispunere a momentelor magnetice ale atomilor R și Co la  $T > T_c$ , în diferite domenii de temperaturi, în prezența câmpurilor externe, pot fi bine descrise plecând de la energia totală a sistemului și evoluția acesteia cu temperatura.

Rezultatele științifice în studiul compușilor RCo<sub>2</sub> au fost publicate sau acceptate pentru publicare:

IV.1. *Magnetic and magnetocaloric properties of Er<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>Co<sub>2</sub> compounds with  $x \leq 0.3$*

**E.Burzo, I.Balasz, L. Chioncel**

*Rom. J. Phys.* 61, 6-7 (2016)

ISI Journal IF = 1.30

IV.2. *Exchange interactions in heavy rare-earth RCo<sub>2</sub> compounds*

**E.Burzo**

Au fost prezentate următoarele lucrări la Conferințe Internaționale:

IV.1. ***Exchange interactions in heavy rare-earth RCo<sub>2</sub> compounds***

**E. Burzo,**

*International Conference on Neutron Scattering, Dubna, June 2016, p.18, Invited lecture*

IV.2. ***Magnetic and magnetocaloric properties of Er<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>Co<sub>2</sub> compounds***

**I. Balasz-Muresan, I.Balasz, L. Chioncel, E.Burzo**

*16<sup>th</sup> International Balkan Workshop on Applied Physics, July 2016, Constanta, Poster paper S1P73, p.74*

IV.3. ***Magnetic behaviour of RCo<sub>2</sub> compounds, where R is a heavy rare-earth***

**E.Burzo,**

*11<sup>th</sup> International Conference on Physics of Advanced Materials, Sept., 2016, Invited Lecture, p.253*