

***NANOMATERIALE OXIDICE
DE TIPUL AB_2O_4 CU APLICAȚII
ÎN SENZORISTICĂ***

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor
la
Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul INGINERIA MATERIALELOR
de către

Fiz. Ștefania Florina Rus

Conducător științific: prof.dr.fiz Ioan Grozescu
Referenți științifici: prof.univ.dr.ing. Ioan Lazău
dr. Magdalena Lidia Ciurea
prof. dr. Iosif Mălăescu

Ziua susținerii tezei: 15.02.2014

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---|--|
| 1. Automatică | 9. Inginerie Mecanică |
| 2. Chimie | 10. Știința Calculatoarelor |
| 3. Energetică | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 4. Ingineria Chimică | 12. Ingineria sistemelor |
| 5. Inginerie Civilă | 13. Inginerie energetică |
| 6. Inginerie Electrică | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 15. Ingineria materialelor |
| 8. Inginerie Industrială | 16. Inginerie și Management |

Universitatea Politehnica Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul Școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2014

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnica Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
Tel./fax 0256 403823
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată în cadrul programului doctoral al IOSUD, Universitatea Politehnica din Timisoara în perioada 01.10.2010 – 15.02.2014, beneficiind de infrastructura de cercetare și asistență specializată a colegilor de la Departamentul de Materie Condensată din cadrul Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată din Timișoara.

Pe întreg parcursul stagiului de doctorat am avut deosebita plăcere de a fi îndrumată de **CS I Dr. Fiz. Ioan Grozescu** căruia îi mulțumesc pentru sfaturi, încrederea și sprijinul necondiționat de care m-am bucurat în tot acest timp.

Îmi exprim întreaga considerație față de membri comisiei de doctorat, față de domnul președinte al comisiei **Prof. Dr. Ing. Nicolae Vaszilcsin**, decanul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din Timișoara, al doamnei **CS I Dr. Fiz. Magdalena Lidia Ciurea** de la Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Fizica Materialelor din București, domnilor **Prof. Dr. Ing. Ioan Lazău** de la Universitatea Politehnica din Timișoara și **Prof. Dr. Iosif Mălăescu** de la Universitatea de Vest din Timișoara.

Mulțumiri speciale doresc să adresez doamnei **Dr. Paulina Vlăzan** care m-a sprijinit și m-a îndrumat cu profesionalism, răbdare și înțelegere în toată această perioadă și de la care am învățat că cercetarea științifică presupune munca în echipă, pasiune și încredere în propriile forțe.

Mulțumesc colegilor mei de la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată Timișoara pentru ajutorul și sprijinul acordat în această perioadă.

Mulțumesc în mod special *mamei* mele care a fost tot timpul alături de mine, a avut întotdeauna încredere în forțele mele și m-a sprijinit necondiționat, mi-a fost alături în permanență la bine și la rău, s-a bucurat alături de mine de rezultatele obținute, mi-a fost alături în momentele grele în care simțeam că povara este prea mare și nu mai aveam încredere în forțele proprii, în care simțeam că singura soluție este renunțarea. Așadar dedic această teză cu multă dragoste familiei mele care m-a înțeles și susținut în permanență, fiindu-mi sprijin moral prețios, precum și tatălui meu care ar fi fost mândru de realizările mele și ar fi fost împăcat că fiica sa este implinită în specialitatea pe care singura și-a ales-o.

Deoarece o perioadă de 8 luni din scoala doctorală am desfășurat în Institutul de Cercetare Leibnitz sub coordonarea doamnei **Prof. Dr. Kathrin Dorr**, îi mulțumesc cu această ocazie atât dânzei, cât și grupului pe care îl coordonează pentru sprijinul acordat în activitățile de testare a materialelor studiate și, nu în ultimul rând, domnului **Dr. Andreas Herklotz** care m-a învățat cum să "cresc epitaxial pe substrat" cu proprietăți excepționale filmele subțiri atunci când experimentele mele erau în impas și nu în ultimul rând vreau să mulțumesc domnului **Profesor Miclăuș Ionaș** care mi-a inspirat dragostea pentru fizică.

Doresc ca aceasta teză, rezultatele obținute, să fie un nou început pentru viitoare proiecte de cercetare științifică naționale și internaționale deoarece aceste materiale oferă un potențial aplicativ imens în multe domenii tehnico-științifice.

Ștefania Florina, Rus

Nanomateriale oxidice de tipul AB_2O_4 cu aplicații în senzorică

Teze de doctorat ale UPT, Seria 15, Nr. 10, Editura Politehnica, 2014, 186 pagini, 123 figuri, 21 tabele.

ISSN:2285-1720

ISSN-L: 2285-1720

ISBN:978-606-554-782-7

Cuvinte cheie: Ferita de cobalt, coprecipitare, multiferoici, proprietăți magnetice.

Rezumat,

Necesitatea dezvoltării unor materiale cu proprietăți magnetoelectrice pentru aplicații în înregistrarea magnetică a determinat un interes crescând al oamenilor de știință pentru obținerea materialelor cu structură spinelică. Pentru a analiza comportamentul materialelor spinelice în momentul depunerii acestora în filme subțiri, a fost necesară utilizarea mai multor substraturi cu parametri apropiați feritei. O abordare alternativă pentru a obține multiferoici este de a produce compozite alcătuite din faze de ferită și piezoelectrice. Controlul deformării reversibile prin substraturi piezoelectrice a devenit din ce în ce mai popular pentru inspectarea proprietăților magnetice dependente de deformarea filmelor subțiri epitaxiale. Deformarea rețelei filmului s-a demonstrat că modifică ordinul parametrului ferroic, momentul magnetic, tranzițiile de fază și configurațiile domeniului. Monocristalele feroelectrice $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.72}Ti_{0.28}O_3$ prezintă coeficient piezoelectric foarte mare și sunt utilizate pe scară largă ca substrat. Ferita spinelică $CoFe_2O_4$ este un material ferimagnetic cu o temperatură Curie mult peste temperatura camerei și coeficienții de magnetostricțiune negativi mari.

Obiectivul principal al acestei teze este depunerea feritei $CoFe_2O_4$ nesubstituite și substituite și a feritei de nichel în filme subțiri prin utilizarea ablației laser pe diferite substraturi urmărind modificările proprietăților.

În ceea ce privește aplicațiile, maximizarea efectului magnetoelectric (ME), spre exemplu controlul magnetizării de câmpul electric, se află în centrul cercetării actuale. Astfel ferita de cobalt prezintă o variație a magnetizării remanente de 1.7% la grosimea de 25 nm 13.3% la grosimea de 250 nm comparativ cu ferita de cobalt substituită cu Zr de 6.1% la grosimea de 25 nm, 8.3% la 110 nm grosime și ferita de cobalt substituită cu Sn de aproximativ 3% la grosimea de 30 nm și 9.3% la 400 nm. Aceste măsurători nefiind aplicate până acum pe aceste materiale substituite.

Cuprins

Listă de abrevieri	8
Listă de figuri	9
Listă de tabele	15
INTRODUCERE. ABSTRACT. ORIGINALITATE	16
CAPITOLUL 1. CONSIDERAȚII GENERALE ASUPRA NANOMATERIALELOR OXIDICE DE TIPUL AB₂O₄	28
1.1. Noțiuni generale. Spinelii	28
1.2. Proprietățile magnetice	31
1.3. Aplicații	33
CAPITOLUL 2. METODE DE OBTINERE ȘI CARACTERIZARE A NANOMATERIALELOR OXIDICE ȘI A FILMELOR SUBȚIRI	35
2.1. Metode de obținere a nanomaterialelor oxidice	35
2.1.1. Sonosinteza	35
2.1.2. Metoda coprecipitării chimice	35
2.1.2.1. Coprecipitarea asistată ultrasonic	36
2.1.3. Metoda hidrotermală	36
2.1.3.1. Metoda hidrotermala asistată ultrasonic	37
2.1.3.2. Metoda hidrotermala asistată de microunde	38
2.2. Metode de caracterizare a nanomaterialelor oxidice	39
2.2.1. Analiza structurală cu radiații X	39
2.2.1.1. Difrakția de raze X	39
2.2.2. Microscopia electronică de baleiaj (SEM)/spectrometru cu energie dispersivă de raze X (EDAX)	41
2.2.3. Microscopia de forță atomică (AFM)	42
2.2.4. Analiza proprietăților magnetice	43
2.3. Metode de obținere a filmelor subțiri	43
2.3.1. Principiul de depunere prin ablație laser (PLD) – Principiu	43
2.3.1.1. PLD – Setup	45
2.4 Metode de caracterizare a filmelor subțiri	46
2.4.1. Difrakția de raze X	46
2.4.1.1. Difractometrul de raze X	46
2.4.1.2. Reflectivitate	47
2.4.1.3. Scanarea Bragg	48
2.4.1.4. Harta intensităților RX în jurul unui nod în spațiul reciproc (RSM)	49
2.4.2. Proprietățile morfologice	50
2.4.3. Măsurarea proprietăților magnetice cu ajutorul magnetometrului SQUID	51
2.4.4. Proprietăți electrice	52
CAPITOLUL 3. OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA NANOMATERIALELOR DE TIPUL AB₂O₄	53
3.1. Sinteza compușilor de tipul AB₂O₄	
3.1.1. Obținerea feritei de cupru prin metoda coprecipitării chimice	54
3.1.2. Obținerea feritei de cupru prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic	56
3.1.3. Obținerea feritei de nichel nesubstituită și substituită cu ioni de Pd și Zr prin metoda coprecipitării	59
3.1.4. Obținerea feritei de cobalt nesubstituită și substituită cu ioni de Pd și Zr prin metoda coprecipitării	62
3.2. Obținerea și caracterizarea pastilelor-țintelor de tip nesubstituite și substituite cu Zr și Sn și a feritei de nichel	63

3.2.1. Partea experimentală pentru toate probele	63
3.2.2. Ținta de ferită de cobalt: structura, proprietățile magnetice și morfologice	63
3.2.2.1. Structura țintei de ferită de cobalt	63
3.2.2.2. Proprietățile magnetice	65
3.2.2.1.1. Temperatura Curie pentru ferita de cobalt	66
3.2.2.3. Proprietățile morfologice ale țintei de ferită de cobalt	67
3.2.3. Ținta de ferită de cobalt substituită cu Zr (C2) structura, proprietățile magnetice și morfologice	68
3.2.3.1. Structura țintei de ferită de cobalt substituită cu Zr (C2)	68
3.2.3.2. Proprietățile magnetice ale țintei feritei de cobalt substituite cu Zr (C2)	70
3.2.3.2.1. Temperatura Curie a țintei de ferită de cobalt substituită cu Zr (C2)	72
3.2.3.3. Proprietățile morfologice ale țintei C2	72
3.2.4. Ținta de ferită de cobalt substituită cu Sn: structura, proprietățile magnetice și morfologice	73
3.2.4.1. Structura țintei de ferită de cobalt substituită cu Sn (C3)	73
3.2.4.2. Proprietățile magnetice ale țintei de ferită de cobalt substituită cu Sn	76
3.2.4.2.1. Temperatura Curie pentru ținta de ferită de cobalt substituită cu Sn	77
3.2.4.3. Proprietățile morfologie ale țintei de ferită de cobalt substituită cu Sn	77
3.2.5. Ținta de ferită de nichel	78
3.2.5.1. Structura feritei de nichel și proprietățile magnetice	78
CAPITOLUL 4. OPTIMIZAREA CREȘTERII FILMELOR EPITAXIALE DE FERITĂ DE COBALT DEPUSE PE SUBSTRAT DE STO ȘI MGO ȘI CARACTERIZAREA ACESTORA	81
4.1 Optimizarea creșterii filmelor epitaxiale de ferită de cobalt depuse pe substrat de STO și MgO	81
4.1.1. Efectul frecvenței de depunere	83
4.1.2 Efectul presiunii oxigenului	84
4.1.3 Efectul orientării substratului – depunerea pe axa x și axa y	88
4.1.4 Efectul încălzirii substratului și al filmului	90
4.2. Caracterizarea filmelor de ferită de cobalt optimizate depuse pe substrat de STO și MgO	91
4.2.1. Caracterizarea structurală	91
4.2.2. Analiza morfologică	99
4.2.3. Caracterizarea magnetică	101
4.2.4. Măsurători de transport electric	104
CAPITOLUL 5. OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA FILMELOR SUBȚIRI DE FERITĂ DE COBALT PURE (C1) ȘI SUBSTITUITE (C2 ȘI C3)	106
5.1. Ferita de cobalt	107
5.1.1. Filme subțiri epitaxiale de C1 depuse pe trei substraturi având diferite grosimi: structura, morfologia și magnetismul	107
5.1.1.1. Caracterizarea structurală a filmelor de ferită de cobalt	107
5.1.1.2. Microstructura filmelor de ferită de cobalt crescute pe STO, MgO, PMN-PT	113
5.1.1.3. Proprietățile magnetice ale filmelor de ferită de cobalt C1	115
5.1.1.3.1. Temperatura Curie pentru filmele C1	119

5.1.2. Masuratori de deformare reversibilă	120
5.1.2.1 Partea experimentală	121
5.1.2.2. Caracterizarea structurală a filmelor de ferită de cobalt	121
5.1.2.3. Dependența proprietăților magnetice de deformația și grosimea filmelor subțiri epitaxiale de ferită de cobalt	124
5.1.2.4. Rezumat și concluzii	128
5.2. Ferita de cobalt substituită cu Zr (C2)	128
5.2.1. Filme epitaxiale subțiri de ferită de cobalt substituită cu Zr: structură, morfologie și magnetism	128
5.2.1.1. Structura filmelor epitaxiale subțiri de ferită de cobalt substituită cu Zr	129
5.2.1.2. Microstructura filmelor C2 crescute pe STO, MgO, PMN-PT	134
5.2.1.3. Proprietățile magnetice ale filmelor C2 crescute pe STO, MgO, PMN-PT	136
5.2.1.3.1. Temperatura Curie pentru filmele C2 crescute pe STO, MgO, PMN-PT	139
5.2.2. Măsurători directe de deformație	140
5.2.2.1. Dependența proprietăților magnetice de deformația și grosimea filmelor subțiri epitaxiale C2	142
5.3 Ferita de cobalt substituită cu Sn	144
5.3.1. Filme epitaxiale subțiri de ferită de cobalt substituită cu Sn: structură, morfologie și magnetism	144
5.3.1.1. Structura filmelor epitaxiale C3 crescute pe STO, MgO, PMN-PT	144
5.3.1.2. Microstructura filmelor epitaxiale C3 crescute pe STO, MgO, PMN-PT	150
5.3.1.3. Proprietățile magnetice ale filmelor epitaxiale C3 crescute pe STO, MgO, PMN-PT	151
5.3.1.3.1. Temperatura Curie pentru filmelor epitaxiale C3	155
5.3.2. Măsurători directe de deformație pentru filmele epitaxiale C3 depuse pe substrat PMN-PT	156
5.3.2.1. Dependența proprietăților magnetice de deformația și grosimea filmelor subțiri epitaxiale C3	157
5.4 Rezumat și concluzii	159
5.5. Ferita de nichel (N1)	160
5.5.1. Structura filmelor N1 depuse în diferite grosimi	160
5.5.2. Topografia filmelor de ferita de nichel	164
5.5.3. Proprietățile magnetice ale filmelor de ferită de nichel	164
5.5.4. Măsurători directe de deformație	167
CAPITOLUL 6. CONCLUZII FINALE	169
BIBLIOGRAFIE	175

Listă de abrevieri

AFM – microscopie de forță atomică
CFO – ferită de cobalt
C1 – ferită de cobalt
C2 – ferită de cobalt substituită cu zirconiu
C3 – ferită de cobalt substituită cu staniu
EDAX – spectroscopie de raze X prin dispersie de energie
H_c – câmp coercitiv
H – câmp magnetic
I.N.C.E.M.C. - Institutul National de Cercetare - Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată
IFW - Institutul de Cercetare Leibniz pentru materiale si Solid State Dresden
MGO – MgO – Substrat de oxid de magneziu
Mr – magnetizare de reamenață
Ms – magnetizare de saturație
N1 – ferită de nichel
NFO – ferită de nichel
PLD – procedeul de depunere prin ablație laser
PPP – perpendicular pe plan
ÎP – în plan
RMS - rădăcină pătrată medie a rugozității
RSM – harta intensităților RX în jurul unui nod în spațiul reciproc
SEM – microscopie electronică de baleaj
STO – substrat de titanat de stronțiu SrTiO₃
SQUID – magnetometru ce utilizează tehnologia constă dintr-o buclă supraconductoare cu una sau mai multe jonctiuni Josephson
PMN-PT – substrat de Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.72}Ti_{0.28}O₃ (001)
Tc – temperatura Curie
TEM – microscopie electronică de transmisie
XRD – difracție de raze X
XRR – reflectometrie de raze X

Listă de figuri

- Figura 1.1.** Aranjamentele schematice ale spinilor cationilor din celula elementară a magnetitului
- Figura 1.2.** Structură cubică spinelică
- Figura 1.3.** Orientarea spinilor pentru ionii de Fe (III) prezenți în interstițiile octaedrice și tetraedrice în spinel invers și normal.
- Figura 1.4.** Înregistrarea magnetică longitudinală și perpendiculară
- Figura 2.1.** Difrakția unui fascicul de radiație X pe un șir de plane reticulare cu distanța d între ele
- Figura 2.2.** Difractometrul de raze X
- Figura 2.3.** Microscopului Electronic cu Baleiaj (SEM)- Inspect S (FEI Company) + Edax
- Figura 2.4.** Reprezentare cu ajutorul SEM-ului (Scanning Electron Microscope) a sondei de scanare (cantilever și vârf).
- Figura 2.5.** Schema camerei PLD folosită pentru a crește filmele
- Figura 2.6.** Reprezentarea experimentală a procedurii PLD
- Figura 2.7.** a) Difractometrul Philips X-PERT; b) Unghiurile de rotație
- Figura 2.8.** Reprezentarea schematică RSM
- Figura 2.9.** Schema și imaginea microscopului de forță atomică (AFM)
- Figura 2.10** Schema și imaginea magnetometrului SQUID
- Figura 2.11.** Diagrama schematică a două tipuri diferite de metode de măsurare a transportului electric: a) Metoda patru puncte de contact sondă pentru măsurarea rezistenței filmului de-a lungul planului filmului, b) metoda doua puncte de contact sondă pentru măsurarea rezistenței perpendicular pe film pentru a planul filmului
- Figura 3.1.** Schema de realizare a sintezelor pentru nanomaterialele de tip AB_2O_4
- Figura 3.2.** Difractograma RX pentru probele de ferita de cupru ($CuFe_2O_4$) obținute prin metoda coprecipitării și tratării termic la $200^\circ C$ timp de 2 ore
- Figura 3.3.** Imagine SEM pentru probele de ferita de cupru ($CuFe_2O_4$) P5 (a) și P6(b) obținute prin metoda coprecipitării și tratamente termice la $200^\circ C$ timp de 2 ore
- Figura 3.4.** Ciclul de magnetizare pentru probele de $CuFe_2O_4$ P5 (a) și P6 (b) obținute prin metoda coprecipitării și tratamente termice la $200^\circ C$ timp de 2 ore
- Figura 3.5.** Difrakție cu raze X pentru $CuFe_2O_4$ (a) obținut prin metoda hidrotermala asistata ultrasonic
- Figura 3.6.** SEM (a) și EDAX (b) pentru $CuFe_2O_4$ obținută prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic
- Figura 3.7.** Imagine 3D (a) și 2D (b) a topografiei suprafeței pentru $CuFe_2O_4$ obținută prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic
- Figura 3.8.** Ciclul de magnetizare (a) și variația susceptibilității cu câmpul magnetic pentru $CuFe_2O_4$ (b) obținută prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic
- Figura 3.9.** Difractograma RX pe pastilele de $NiFe_2O_4$ nesubstituit și substituit cu 0.1 moli de Zr și Pd
- Figura 3.10.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de Nichel
- Figura 3.11.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de nichel substituita cu 0.1moli Zr.
- Figura 3.12** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de nichel substituită cu 0,1moli Pd.
- Figura 3.13.** Difractograma RX pe pastilele de $CoFe_2O_4$ nesubstituit și substituit cu 0.1 moli de Zr și Pd
- Figura 3.14.** Difractograma XRD pentru ferita de cobalt

- Figura 3.15.** Curba de histerezis pentru ținta de ferită de cobalt măsurată la 300 K și 20 K
- Figura 3.16.** Magnetizarea în funcție de temperatură
- Figura 3.17.** Spectru EDX pentru CoFe_2O_4
- Figura 3.18.** Difractograma $\theta - 2\theta$ XRD pentru ținta C2 ($\text{CoFe}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_4$)
- Figura 3.19.** Difractograma $\theta - 2\theta$ XRD pentru țintele C2-C1
- Figura 3.20.** Curbele magnetice de histerezis pentru ținta C2 sunt măsurate la 300K și 20K
- Figura 3.21.** Momentul magnetic în funcție de temperatură pentru ținta C2.
- Figura 3.22.** Spectru EDX pe ținta C2
- Figura 3.23.** (a) Difracția de raze X $\theta - 2\theta$ XRD a țintei C3 ($\text{Co}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$)
- Figura 3.23.** (b) Difracție de raze X $\theta - 2\theta$ pentru pastilele sinterizate C1 C2 C3
- Figura 3.24.** Curba magnetică de histerezis pentru ferita substituită cu Sn înregistrată la temperature 300 K și 20 K
- Figura 3.25.** Momentul magnetic în funcție de temperatură pentru ținta C3
- Figura 3.26.** Spectru EDX pe țintă C3
- Figura 3.27** Difracția de raze X pentru ținta de ferită de nichel
- Figura 3.28** Curba de magnetizare înregistrată la temperatura de 300 K.
- Figura 4.1.** Scanare 2 theta-omega în jurul reflexiei (0 0 4) a filmelor de ferită de cobalt crescute pe a) SrTiO_3 și b) MgO cu rate diferite de depunere
- Figura 4.2.** Curbele de reflexie pentru trei probe depuse pe substraturi SrTiO_3 cu diferite presiuni de oxigen
- Figura 4.3.** Imaginea AFM ale filmelor crescute pe substrat SrTiO_3 cu o presiune de oxigen de a) $3 \cdot 10^{-1}$ mbar, b) $5 \cdot 10^{-2}$ mbar and c) $5 \cdot 10^{-3}$ mbar
- Figura 4.4.** Scanare 2theta-omega în jurul valorii de reflexie (0 0 4) pentru filmele de ferită de cobalt obținute pe substrat SrTiO_3 având diferite presiuni
- Figura 4.5.** Ciclurile magnetice de histerezis
- Figura 4.6.** Scanarea pe 2theta - omega în jurul valorii de reflexie (0 0 4) pentru filmele de ferita de cobalt crescute pe substrat SrTiO_3 și MgO pe geometrirea) "axa-x" și b) "axa-y"
- Figura 4.7.** Curba de reflexive pentru doua filme crescute pe SrTiO_3 având orientarea geometric ape axele x și y.
- Figura 4.8.** Difractograma scanata pe 2theta - omega în jurul valorii de reflexie(0 0 4) ale filmelor de ferita de cobalt depuse pe SrTiO_3 si MgO supuse tratamentului termic timp de o ora la temperatura de depunere înainte de a depune filmul de ferita de cobalt pe substrat și după ce este depus
- Figura 4.9.** X-ray curba reflexiei pentru film subțire de CFO depus pe substrat de SrTiO_3 , în condiții de creștere optimizate. Săgețile indică oscilatiile grosimii
- Figura 4.10.** Spectrul 2theta-omega pe filme groase de 100 nm de-a lungul reflexiei (0 0 l) ale substratelor SrTiO_3 și MgO
- Figura 4.11.** Spectrul 2theta - omega pe filme groase de 100 nm de-a lungul reflexiei (1 0 1) ale substratelor SrTiO_3 și MgO
- Figura 4.12.** Ilustrarea de orientări posibile ale celulei unității de ferita de cobalt, față de rețeaua substratului: a) înclinat față de substrat, b) rotită în planul filmului c) epitaxie cub-pe-cub cu nepotrivire a dimensiunii rețelei substratului
- Figura 4.13.** Scheme ale celor două scenarii de creștere luate în considerare pe cele două substraturi diferite: a) tensionate prin întindere (coerent) pe MgO , b) creștere tensionata prin compresiune pe SrTiO_3 , c) relaxat pe MgO și d) SrTiO_3
- Figura 4.14.** Spectrul 2theta-omega scanat în jurul valorii de reflexie (0 0 4) pentru filme ferita de cobalt groase de 100 nm depuse pe SrTiO_3 și MgO în condiții de creștere optimizate

- Figura 4.15.** RSM în jurul reflexiei (1 1 3) a substratului MgO și a reflexiei (2 2 6) a filmului de ferita de cobalt
- Figura 4.16.** RSM în jurul reflexiei (1 1 3) a substratului SrTiO₃ și (2 2 6) al filmului de ferita de cobalt
- Figura 4.17.** Imaginea AFM a filmelor crescute pe substrat STO și MgO. Zona încadrată din figură ilustrează mărimea imaginii de unde a fost determinată rugozitatea suprafeței (RMS)
- Figura 4.18.** Curba de magnetizare în plan și perpendiculară pe planul filmului măsurată la temperatura camerei pentru filmul crescut pe substrat MgO
- Figura 4.19.** Ciclul de histereză magnetică în plan și perpendicular pe plan, la temperatura camerei al unui film depus pe un substrat SrTiO₃.
- Figura 4.20.** Schema ilustrează dependența orientării magnetizării de deformația din film.
- Figura 4.21.** Curba dependenței magnetizării de temperatura pentru un film depus pe un substrat de MgO (negru) și un substrat SrTiO₃ (roșu).
- Figura 5.1.** Difractograme de difracție de raze X (Bragg-Brentano θ - 2θ) pentru filmele de ferită de cobalt având 250 de nm grosime depuse pe STO (001), MgO (001) și PMN-PT (001). SR49
- Figura 5.2.** Difractograme de raze X cu scanare în unghiul ϕ în planul de rețea (022) al substratului cubic MgO și (044) al filmului de CFO având grosimea de 250 nm.
- Figura 5.3.** Spectrul θ - 2θ în jurul peak-ului (002) al substratului și (004) al filmului C1 crescut pe MgO (a), STO (b) și PMNPT (c)
- Figura 5.4.** RSM în jurul reflexiei (113) a substratului pentru 250 nm C1 film depus pe STO (a), MgO (b), PMN-PT (c).
- Figura 5.5.** Spectrele rocking pentru filme de C1 cu 50 nm (a) și 250 nm (b) grosime crescute pe MgO în jurul reflexiei 004 a filmului (roșu) și 002 a substratului (negru)
- Figura 5.6.** Spectrul EDX pentru film de C1 depus pe substrat MgO (a) și EDX și imagine SEM pentru film C1 de grosime 110 nm depus pe substrat STO (b)
- Figura 5.7** Imagine SEM a unui film C1 de grosime de 110 nm depus pe substrat STO
- Figura 5.8.** Morfologia suprafeței unui film C1 de grosime de 250 nm crescut pe STO (a), MgO (b) and PMNPT (c)
- Figura 5.9.** Curba de magnetizare normalizată în plan versus câmpul magnetic (M-H) înregistrată la temperatura camerei pentru filmele C1 cu grosimea de 50 și 140 nm depuse pe substraturile STO, MgO and PMN-PT
- Figura 5.10.** Curbele de histereză a filmelor de 250 nm grosime crescute pe substrat PMN-PT, STO and MgO cu câmpul magnetic aplicat în două direcții diferite, în planul filmului and perpendicular pe film.
- Figura 5.11.** Ferită de cobalt de 250 nm (a) la 20 K având câmpul magnetic orientat în plan și perpendicular pe plan și (b) și o comparație a curbelor de histereză obținute la 300 K și 20 K având câmpul magnetic orientat perpendicular pe plan.
- Figura 5.12.** Momentul magnetic în funcție de temperatura pentru filmul C1 de 250 nm depus pe STO
- Figura 5.13.** a) Difractograma XRD θ - 2θ unui film CFO de grosime 250 nm crescut pe un substrat PMN-PT și b) RSM în jurul reflexiei 1 1 3 a substratului.
- Figura 5.14.** Difractograma unui film CFO de grosime 200 nm înregistrată în timpul procesului de compresiune suferit odata cu aplicarea tensiunii pe substrat.

Figura 5.15 Variația paramterilor de rețea ai filmului de CFO si ai substratului sub aplicatia tensiunii de pana la 400 V.

Figura 5.16 Jumătatea curbei MH în plan (a) și oop (b) a filmului de 250 nm măsurată la 300 K înregistrate în două stări diferite de deformații, si anume cu un câmp electric de $E = 0$ kV / cm (negru) și 10 kV / cm (roșu) aplicat pe substrat PMN-PT. Curba albastră arată variația relativă a magnetizării între cele două stări de deformație

Figura 5.17. Curbele MH în plan pentru două diferite stări de deformație ($E = 0$ și 13.3 kV/cm) pentru un film subțire de CFO de 110 nm crescut pe PMN-PT. Curba albastră arată variația relativă a magnetizării între cele două stări de deformație cum sunt definite în text la 300 K.

Figura 5.18. Reprezentarea schematică a cuplajului dintre filmul magetic și substratul piezoelectric

Figura 5.19.Variația magnetizarii remanentă în-plan induse de deformație față de grosimea filmelor

Figura 5.20. Variația relativă a magnetizării remanente definită ca $M/M = (ME - M0)/M0$ în funcție de câmpul electric E aplicat pentru filme de trei grosimi diferite (a). M/M la $E = 10$ kV/cm, ca funcție de grosimea filmului (b)

Figura 5.21. Imagini Tem ale filmelor de ferita de cobalt cu grosimea de 200 nm

Figura 5.22. Difractogramele de difracție cu raze X (Bragg-Brentano θ - 2θ) ale filmelor 110 nm depuse pe (a) STO (001), (b) MgO (00L) și (c) PMN-PT (001). (Sr 50)

Figura 5.23. Difracție de raze X ϕ -scan la planul de rețea (022) al substratului MGO cubic și (044) al filmului C2 de 270 nm grosime

Figura 5.24. Scanarea θ - 2θ în jurul peak-ului (002) al substratului și (004) al materialului C2 depus pe MgO (a), STO (b) și PMNPT (c)

Figura 5.25. RSM în jurul unui reflexiei (113) a substratului pentru un film de 270 nm depus pe STO (a), MgO (b), PMN-PT (c)

Figura 5.26. Curbele rocking jurul planului 004 a filmului (roșu) și 002 reflectare al substratului (negru) pentru filmele de grosime 30 nm (a) și 270 nm (b) C2 depuse pe MgO jurul 004 reflectare a filmului (roșu) și 002 reflectare a substratului (negru)

Figura 5.27. Spectru EDX pentru filmul $\text{CoFe}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_4$ depus pe substrat MgO

Figura 5.28. Morfologia suprafeței filmelor C2 de 270 nm depuse pe STO, MgO și PMNPT

Figura 5.29. Curbele de magnetizare versus câmp (M-H) în plan, la temperatura camerei, pentru filme cu diferite grosimi de 50 nm și 270 nm depuse pe substraturi STO, MgO și PMN-PT

Figura 5.30. Curbele de histerezis pentru un film gros de 110 nm depus pe substraturi PMN-PT, STO și MgO cu câmpul aplicat în două direcții diferite, în planul de film și perpendicular pe film.

Figura 5.31. Curbe de histerezis magnetice ale filmului având 270 nm grosime măsurat la 20 K cu câmpul magnetic aplicat în plan și perpendicular pe suprafața planului

Figura 5.32. Momentul magnetic funcție de temperatură pentru un film C2 de 270 nm crescut pe STO

Figura 5.33. Variațiile curbei de histerezis având câmpul magnetic direcționat în plan induse de deformația piezoelectrică între cele două stări de deformație ($E = 0$ și 13.3 kV / cm) pentru filmul C2 cu 50 nm grosime crescut pe PMN-PT .Curba albastră arată variația relativă a magnetizării între cele două stări deformație la temperatura 300 K

Figura 5.34. Variațiile curbei de histerezis având câmpul magnetic direcționat în plan induse de deformația piezoelectrică între cele două stări de deformație ($E = 0$ și 13.3 kV / cm) pentru filmul C2 cu 110 nm grosime crescut pe PMN-PT. Curba albastră arată variația relativă a magnetizării între cele două stări de deformație la 300 K

Figura 5.35. Variațiile curbei de histerezis având câmpul magnetic direcționat în plan induse de deformația piezoelectrică între cele două stări de deformație ($E = 0$ și 13.3 kV / cm) pentru filmul C2 cu 270 nm grosime crescut pe PMN-PT. Curba albastră arată variația relativă a magnetizării între cele două stări de deformație cum sunt definite în text la 300 K

Figura 5.36. Variațiile magnetizării remanente induse de deformație în-plan față de grosimea filmelor

Figura 5.37. Imaginea pe o parte din suprafața probei observată sub un microscop optic în modul câmp întunecat

Figura 5.38. Difractograme de difracție cu raze X (Bragg-Brentano θ - 2θ) ale filmelor 130 nm grosime depuse pe substraturi (a) STO (001), (b) MgO (00L) și (c) PMN-PT (001)

Figura 5.39 Difracție de raze X ϕ -scan pentru planul (022) al substratului și (044) al filmului de 400 nm grosime depus pe substrat STO a) și PMN-PT (b)

Figura 5.40. Difracție cu raze X scanarea θ - 2θ în jurul peak-ului (004) al filmelor C3 pentru filme cu grosimi diferite depuse pe MgO (a), STO (b) și PMNPT (c)

Figura 5.41. RSM în jurul peak-ului (1 1 3) al substratului și (2 2 6) al filmului RSM pentru filme cu grosimea de 130 nm depuse pe STO(a), (b) MgO și PMN-PT(c)

Figura 5.42. Curbele rocking ale unui film C3 de 130 nm (a) și 400 nm (b) în jurul reflexiei 004 a filmului (roșu) și 002 a substratului (negru)

Figura 5.43. Spectru EDX pentru un film de C3 400 nm grosime depus pe substrat de MgO (a) și Imagine SEM a unui film de 100 nm grosime C3

Figura 5.44. Morfologia suprafeței unui film C3 de 400 nm depus pe substraturi STO, MgO și PMNPT

Figura 5.45. Curbele de magnetizare versus câmpul magnetic aplicat în plan (M-H), la temperatura camerei, pe filme de diferite grosimi 50 nm și 400 nm depuse pe substratele STO, MgO și PMN-PT

Figura 5.46. Magnetizarea filmului C3 având grosimea de 130 nm în plan pentru câmpul aplicat în două direcții în-plan (a) și perpendicular pe suprafața filmului (b)

Figura 5.47. Curbele de magnetizare filmului de 400 nm grosime măsurată la 20 K cu câmpul magnetic în plan și perpendicular pe suprafața planului

Figura 5.48. Curbe de histerezis magnetic pentru un film de 130 nm grosime măsurat la temperatura de 10 K și 300 K având direcția câmpului magnetic out of plan

Figure 5.49. Momentul magnetic în funcție de temperatura filmului C3 cu grosimea de 400 nm filmul crescut pe STO

Figura 5.50. Variația curbei de histerezis indusă de deformația piezoelectrică având câmpul magnetic orientat în direcția planului pentru un film C3 de 50 nm a) 110 nm b) și 400 nm depus pe substrat PMN-PT T

Figura 5.51. Variația magnetizării remanente indusă de deformația substratului piezoelectric în funcție de grosime pentru filmele C1, C2 și C3

Figura 5.52 curbele de reflexie ale filmelor depuse pe PMN-PT substraturi

Figura 5.53. Difractogramele de raze X (Bragg-Brentano θ - 2θ) ale filmelor de 200 nm depuse pe STO, MgO și PMN-PT

Figura 5.54. Difractogramele detaliate θ - 2θ în jurul vârfurilor (004) ale filmelor N1 depuse pe STO (a) și PMNPT (b)

Figura. 5.55: RSM în jurul unei reflexii (113) a substratului pentru filmele groase de 200 nm depuse pe STO (a), MgO (b) și PMN-PT (c).

Figura 5.56: Imagini ale morfologiei suprafeței unui film de grosime de 60 nm de ferită de nichel depus pe STO, MgO, PMN-PT înregistrate prin AFM

Figura.5.57: Curbele de magnetizare măsurate cu direcția câmpului în plan (M-H), la 100 K pentru filmele NFO de 200 nm grosime depuse pe substraturi de STO, MgO și PMN-PT

Figura 5.58 Comparatie între curba de histereză măsurată cu direcția câmpului în plan și perpendicular pentru filmul de 200 nm depus pe PMN-PT la 100 K

Figura 5.59 Variația curbei de histerezis induse de deformația piezoelectrică având câmpul direcționat în plan (a) și perpendicular pe suprafața planului (b) depus pe PMN-PT. Curba albastră arată variația relativă a magnetizării între cele două stări deformație ($E = 0$ and 13.3 kV/cm) la 100 K

Listă de tabele

Tabelul 1.1. Compuși oxidici cu structură spinelică

Tabelul 1.2. Ionii Bohr magnetron regăsiți în acest studiu

Tabelul 3.1. Parametri de rețea a celulei unitare pentru NiFe_2O_4 , $\text{NiFe}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Tabelul 3.2. Parametri de rețea a celulei unitare pentru compusul CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Tabelul 3.3. Tabel cu date cristalografice pentru CoFe_2O_4

Tabelul 3.4. Parametri de rețea, volumul unității celulei, și dimensiunea medie a cristalitelor țintei C2

Tabelul 3.5. Datele cristalografice obținute prin rafinarea Rietveld a spectrelor de difracție pentru ferita de cobalt substituită cu Sn

Tabelul 3.6 Date cristalografice pentru NiFe_2O_4

Tabelul 4.1 Rezumat al tuturor probelor preparate cu condițiile de obținere utilizate

Tabelul 5.1. Parametrii de rețea în și perpendicular pe plan ai filmelor depuse pe PMN-PT, STO and MgO.

Tabelul 5.2. Valorile FWHM pentru grosimi ale filmelor de ferită de cobalt de 70 nm, 140 nm și 250 crescute pe substrat de MgO

Tabelul 5.3. Parametrii structurali și magnetici ai filmelor C1.

Tabelul 5.4. În prima parte: parametrii de rețea in-plan(a) și perpendicular pe plan (c) ai filmelor C1 distorsiunea tetragonală corespunzătoare (t), definită în text. A doua parte: raportul de magnetizării remanente și de saturație (M_R/M_S) în plan/perpendicular pe plan determinat din curbele de histerezis măsurate la $T = 300$ K.

Tabelul 5.5. Parametrii de rețea ai filme C2 în plan și în perpendiculari pe planul filmului

Tabelul 5.6. Valorile FWHM ale filmelor C2 având grosimi de 30 nm, 130 nm și 270 depuse pe substrat de MgO

Tabelul 5.7. Parametrii magnetici ai filmului de 110 nm grosime înregistrați cu direcția câmpului aplicat în direcția perpendiculară pe suprafața planului

Tabelul 5.8. Parametri de rețea în plan și parametrii de rețea perpendiculari pe plan ai filmelor depuse pe STO, MgO, PMN-PT

Tabelul 5.9. Valorile FWHM ale unui film C2 de 50 nm, 130 și 400 nm grosime depus pe substrat de MgO

Tabelul 5.10. Parametri structurali și magnetici ai filmului gros de 130 nm crescut pe PMN-PT, STO și MgO măsurat perpendicular pe suprafața planului în direcția axei de magnetizare ușoară pentru filmul C3

Tabelul 5.11: Parametrii de rețea în plan, perpendiculari pe plan și deformația rețelei.

Tabelul 5.12 Parametrii magnetici de măsurare în plan ai filmului gros de 200 nm

Introducere. Abstract. Originalitate

Necesitatea dezvoltării unor materiale cu proprietăți magnetoelectrice pentru aplicații în senzorică a determinat un interes crescând al oamenilor de știință pentru obținerea materialelor cu structură spinelică. Obiectivul principal al tezei se referă la depunerea prin ablație laser pe diferite substraturi a filmelor subțiri de ferită de cobalt substituită și nesubstituită cu diferite metale și a feritei de nichel obținute prin metoda coprecipitării, investigând variațiile de deformație induse și proprietățile magnetice ale acestora.

Pentru a analiza comportamentul materialelor spinelice în procesul de depunere a acestora în filme subțiri, am utilizat mai multe tipuri de substrat, urmărind să aibe parametri apropiați de ai feritei. Obținerea și caracterizarea filmelor subțiri a fost efectuată la Institutul de Cercetare Leibnitz IFW Dresden, iar obținerea de materiale țintă cu compoziția dorită s-a realizat în cadrul Laboratorului de Sinteze Chimice al Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensate Timișoara. Pentru a fi depuse în filme subțiri, feritele sintetizate au fost presate sub formă de pastile. În continuarea etapei, am optimizat creșterea filmelor subțiri prin identificarea parametrilor optimi ai procesului de depunere precum temperatura substratului, atmosfera de oxigen și puterea laserului.

Calitatea filmelor și proprietățile structurale au fost investigate prin difracție de raze X (XRD) folosind un difractometru de înaltă rezoluție pentru filme subțiri. S-au efectuat diferite măsurători ca de exemplu: i) reflexia (pentru a estima grosimea filmelor); ii) difracția Bragg-Brentano (pentru a obține informații despre fază și ordinea structurală a filmelor) împreună cu parametrul de rețea perpendicular; iii) scanarea de înaltă rezoluție în spațiul reciproc în jurul unui nod (RSM) care furnizează informații cu privire la parametri rețelei și la deformările care au loc. Prin acest tip de măsurători pot fi determinați cu exactitate parametri de rețea ai materialului.

Feritele prezintă schimbări de anizotropie mari și, în cazul filmelor subțiri, deformația apărută în urma tensiunilor impuse la depunerea pe substrat poate avea un efect important asupra proprietăților magnetice. Datorită acestui fapt, în teză am folosit trei substraturi diferite pentru creșterea de filme:

1. MgO (001) care are dublul constantei de rețea în plan mai mare decât a feritei de cobalt și astfel filmele vor fi supuse unei tensiuni de întindere;
2. SrTiO₃ (001) care are dublul parametrului de rețea în plan mai mic ca și ferita de cobalt și, prin urmare, filmele CoFe₂O₄ vor fi supuse unei tensiuni de compresie;
3. Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.72}Ti_{0.28}O₃ (PMN-PT) ca și substrat piezoelectric (001) parametrul de 4.02 Å, mai mic decât al feritei.

S-a evaluat efectul deformării parametrilor de rețea ai filmelor subțiri depuse pe diferite substraturi deoarece proprietățile acestora sunt sensibile la deformația ce apare în rețeaua filmului indusă de substrat, precum și de o serie de alți factori extrinseci, inclusiv excesul sau deficitul de oxigen, modul de creștere, structura cristalină, gradul de relaxare al filmului, dezordinea indusă de creștere, dimensiunea particulelor și limitele de domeniu. Prin urmare, o înțelegere cantitativă a efectelor intrinseci ale deformării rețelei filmului indusă de substrat asupra proprietăților filmelor subțiri este încă foarte limitată, deoarece este destul de dificil de exclus schimbarea proprietăților datorate acestor factori extrinseci. O metodă recomandată pentru studiul intrinsec al efectului deformării rețelei este de a produce o deformare biaxială în filmele subțiri studiate prin inducerea in situ a deformării

rețelei acestuia, folosind aceeași probă de film subțire. Deformarea unui substrat piezoelectric sub o diferență de potențial electric a fost sugerată ca o alternativă versatilă, iar monocristalele de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ prezintă o activitate piezoelectrică excelentă în urma polarizării. Acest lucru înseamnă că deformarea rețelei monocristalelor de PMN-PT poate fi indusă in situ prin aplicarea unui câmp electric substratului piezoelectric.

Ne așteptăm să vedem schimbări ale anizotropiei magnetice deoarece axa de ușoară magnetizare poate fi perpendiculară pe suprafața planului sau în plan, în funcție de starea de deformare indusă de substrat. Feritele spinelice cu formula AB_2O_4 au atras în mod special atenția în ultimii ani datorită, în principal, potențialei utilizări în tehnologii de vârf, ca de exemplu la realizarea dispozitivelor spin-filtru sau în stocarea magnetică a datelor. În scopul de a utiliza feritele în dispozitive spintronice, cunoașterea axei ușoare de magnetizare este uneori crucială. Nanocristalele de CoFe_2O_4 prezintă magnetostricțiune negativă mare și, prin urmare, este de așteptat ca ferita să prezinte mari schimbări în anizotropie la modificarea stării de deformare în filmele subțiri epitaxiale.

Scopul lucrării este de a studia efectul deformației induse de diferența parametrilor de rețea dintre film și substrat asupra proprietăților magnetice. Caracterizarea magnetică a filmelor de CoFe_2O_4 substituite și nesubstituite s-a făcut prin măsurători magnetice SQUID, în intervalul de temperatură de la 5 la 340 K, într-un câmp magnetic de maxim 4.8 KOe, câmpul magnetic putând fi aplicat atât în plan (paralel cu suprafața filmului) cât și perpendicular pe plan (perpendicular pe suprafața filmului).

Prima parte a tezei a fost dedicată obținerii prin diferite metode de pulberi oxidice de tipul AB_2O_4 nesubstituite și substituite urmând a fi sintetizate pentru realizarea de ținte necesare depunerii filmelor subțiri. Optimizarea parametrilor de creștere în timpul procesului de depunere prin metoda PLD a fost necesară pentru a crește filme epitaxiale cu o calitate structurală foarte bună. Calitatea filmului depinde, în general, în mod crucial de alegerea temperaturii substratului, de presiunea de oxigen, de fluența laserului și frecvența de depunere. După variația sistematică a acestor parametri de creștere, filmele au fost atent caracterizate prin difracție de raze X, prin măsurători magnetice SQUID și microscopie de forță atomică (AFM). În condițiile de creștere cu parametri optimizați, filmele de ferită de cobalt au crescut epitaxial cu o bună calitate structurală, magnetizare de saturație ridicată și rugozitate de suprafață redusă. Din difractogramele XRD (RSM) ale filmelor de ferită de cobalt crescute pe MgO se observă că acestea sunt crescute coerent pe substrat (adoaptă parametrul de rețea în plan al substratului) datorită diferenței mici dintre dublul parametrului de rețea al substratului și cel al filmului și, astfel, prezintă o deformare de întindere. Din măsurătorile SQUID se observă că anizotropia magnetică este direcționată perpendicular pe planul filmului pentru filmele depuse pe substrat MgO. Filmele crescute pe substrat de SrTiO_3 sunt complet relaxate din cauza diferenței mari dintre parametri de rețea și prezintă o anizotropie magnetică aproape uniformă. Substratul piezoelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ (PMN-PT) a fost utilizat de asemenea pentru a crește filme epitaxiale de ferită, iar prin aplicarea tensiunii electrice asupra substratului acesta se deformează, observându-se influența deformației rețelei filmului datorată substratului, asupra proprietăților magnetice ale filmului.

Am analizat în cadrul lucrării fenomenele implicate în timpul procesului de depunere prin ablație laser a filmului subțire, astfel încât să poată fi anticipate și controlate proprietățile structurale, electrice și magnetice ale acestora pentru a face posibilă utilizarea lor în diferite aplicații practice.

O altă direcție de cercetare a fost studiul influenței substituenților din grupa metalelor tranziționale asupra proprietăților structurale și magnetice ale feritei sub formă de nanocristale. Influența substituentului asupra proprietăților structurale, morfologice și magnetice ale filmelor subțiri a fost studiată pentru diferitele substraturi utilizate ca suport.

Abstract

Ferrites are known to display large anisotropy changes and in the case of thin films, the strain imposed by the substrate can have a large effect on the magnetic properties. Three different substrates are employed for the growth of CoFe_2O_4 (CFO) and NiFe_2O_4 (NFO or N1) films: MgO (001), SrTiO_3 (001) and $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ (001). We expected to see changes of the magnetic anisotropy, the easy axis of the magnetization may be either out-of-plane or in-plane depending on the growing strain state. In order to use ferrites in spintronic devices, the knowledge of the easy axis of the magnetization is crucial.

In this thesis, the effects of epitaxial strain and film thickness on the lattice structure, microstructure, magnetization and electrical conduction of cobalt ferrite and substituted cobalt ferrite with zirconium (Zr) and stannum (Sn) and nickel ferrite thin films have been studied using thickness-dependent film series on several types of single-crystalline substrates. Alternatively, the direct effect of strain has been probed using a piezoelectric substrate. In other words, the strain states of the epitaxially grown films are controlled twofold: (i) statically by epitaxial misfit strain via an appropriate choice of substrates and (ii) reversibly by strain transfer from piezoelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ (001) (PMN-PT) substrates.

By method (i) the effect of strain is investigated by growing films on various substrates with different lattice mismatch. This is the common approach of comparing the growth of thin films on different substrates and evaluating the substrate-induced lattice strain effect. However, oxygen stoichiometry, defects, chemical inhomogeneities and microstructure of the film may differ from one substrate to another depending on strain. The properties of thin films are not only sensitive to substrate-induced lattice strain but also to other extrinsic factors including oxygen nonstoichiometry, growth mode, crystalline quality, strain relaxation, growth induced disorder, grain sizes and boundary. Therefore, a quantitative understanding of the intrinsic effects of substrate-induced lattice strain on the properties of thin films is still very limited since it is quite difficult to rule out the property changes resulting from these extrinsic factors. One good method for the study of the intrinsic lattice strain effect is to produce biaxial strain in thin films by in situ inducing lattice strain in substrates using the same thin-film sample. This can be achieved by method (ii). Here, electrically controlled strain from a piezoelectric substrate is used. Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ crystals exhibit excellent piezoelectric activity after they have been polarized. This means that the lattice strains in PMN-PT single crystals can be in situ induced by applying an electric field across the PMN-PT single crystals via the converse piezoelectric effect.

The preparation and characterization of CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 thin films was performed in IFW Dresden. For the deposition of thin films, target material with the desired composition was prepared at home Institute (I.N.C.E.M.C.). The cobalt ferrite (CFO) and substituted cobalt ferrite films have been grown by pulsed laser deposition (PLD) on substrates of SrTiO_3 , MgO (MgO), and $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ (PMN-PT) which provide different strain states and, in the case of PMN-PT, a reversibly controllable strain. Thickness-dependent series of cobalt ferrite on SrTiO_3

(STO), MgO (MgO), and $(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{0.72}(\text{PbTiO}_3)_{0.28}$ (PMN-PT) have been studied extensively and the effect of substitution on magnetic properties in cobalt ferrite for different thickness was investigated. The lattice parameters of the epitaxially grown films were determined from X-ray diffraction measurements (Bragg-Brentano method and reciprocal space mapping).

For the optimized growth conditions the CFO films were found to grow epitaxially with good structural quality, high saturation magnetization and low surface roughness. XRD reciprocal lattice maps (RSM) on films grown on MgO reveal the coherency with the substrate due to the small positive lattice mismatch, and thus the presence of tensile strain. SQUID measurements show a distinct out-of-plane magnetic anisotropy. On the contrary, films grown on STO are completely relaxed due to the large lattice misfit ($\sim -7\%$) and show almost uniform magnetic anisotropy.

The XRD measurements revealed that that Zr substituted CFO (C2) grown on STO have a smaller tensile strain than films deposited in the same conditions on MgO. On the contrary, films of Sn substituted CFO have a larger tensile strain on STO. The films on MgO are almost strain-free since the enhanced lattice parameter of the Sn substituted CFO matches almost perfectly the doubled lattice parameter of the MgO unit cell.

The magnetic measurements of Zr substituted cobalt films which are under tensile strain (grown on MgO) have a strong magnetic anisotropy with the easy axis lying out-of-plane, while the weak tensile films on STO are magnetically almost uniform. The situation is opposite for films of Sn substituted cobalt, since the strain states of films on STO and MgO are reversed. The saturation magnetizations (M_s) of the films were also evaluated. The films show a M_s that is close to the bulk value. The effect of substitution was discussed.

Piezoelectric substrates of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ (PMN-PT) were used to perform reversibly strain measurements. The in-plane contractions of the substrate upon application of an electric field was utilized to directly change the strain state of CFO and substituted CFO films and study the influence on magnetic properties. We present results on the effect of biaxial strain on the magnetic anisotropy of thin films of the parent compound CoFe_2O_4 and films with a partial substitution of Co and Fe by Sn, and Zr respectively. We found a relative change in the remanent magnetization of 12% for CFO, 9% for C2, 8% for C3 and 2% NFO upon an application of 300 V to the substrate.

The in-plane resistivity of the films was checked for all films. At room temperature for all films the resistance was too high to be measured with the used equipment, which means the resistance was exceeding 100 M Ω and the resistivity is at least in the order of G Ω cm^{-1} . It can therefore be concluded that all films are highly insulating.

In this work, we deposited CFO (C1, C2, C3) and NFO films of different thickness ranging from 15 to 400 nm grown on $0.72\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.28\text{PbTiO}_3$ single-crystal substrates and presented a detailed study of the effects of substrate-in situ inducing lattice strain on ferrites via the converse piezoelectric effect.

A voltage $U= 350$ V has been applied to the PMN-PT during SQUID measurement to record the strain-induced change of anisotropy of the films. A biaxial in-plane compression of about 0.1% is reached at this voltage. The magneto electric coupling mainly results from the magnetic-mechanical-electric interaction through the stress and/or strain transforming from one subsystem to another.

In the next part of abstract I will present the structures and magnetic properties of targets and the direct strain measurements of all ferrites.

Experimental part for all samples

The CFO targets were made of a single phase CFO powder synthesized by the coprecipitation method. The precursors were aqueous solution of iron nitrate, cobalt nitrate with pH of 7 adjusted by ammonia. The single phase CFO powder resulting from the coprecipitation of the solution was heat treated at 200°C for 2 h in air and then cold pressed and sintered at 700 °C for 7 hours to make a 2 cm in diameter dense target.

The CFO thin films were deposited on commercial (001) oriented STO, MgO and PMN-PT substrates using the pulsed laser deposition (PLD) technique. The substrates were ultrasonically washed using acetone and ethanol and alcohol before deposition. A KrF excimer laser (248 nm wavelength and 23 ns pulse width, Lambda Physics) was used for ablating the CFO target with an energy density of about 4 J/cm² and a repetition rate of 10 Hz. The laser beam was focused by optical lenses at an angle of about 45 deg to the rotating target and the substrate was placed at a distance of 4 cm to the target. Before deposition, the chamber was evacuated to 0.08 mbar. The films were deposited at a substrate temperature of 650 °C. After deposition, the films were annealed for 15 min and cooled down to room temperature at an oxygen pressure of about 0.5 bar.

The crystallinity and orientation of the thin films were determined by X-ray diffraction (XRD) analysis using ω - 2θ scans, ϕ -scans, and ω -scans (rocking curves) which were performed by Cu radiation (wavelength of 0.154017 nm) using an Panalytical X'Pert MRD diffractometer. Before each XRD analysis, the sample alignment was performed on STO (002) MgO (002) PMN-PT (002) pics of the substrate in order to avoid the pic shift due to the sample misalignment.

The magnetization of thin films was measured for both in-plane (magnetic field applied parallel to the film) and out-of-plane (magnetic field applied perpendicular to the film) configurations using a superconductor quantum interference device (SQUID) magnetometer (Quantum Design, MPMS-5 T) at 300 K. The magnetic hysteresis loops (M-H curves) were obtained after subtracting the diamagnetic contribution of the substrate.

Atomic force microscopy (AFM) has been employed to investigate the surface of the films. A *DI Nanoscope III* AFM in tapping mode was used for this purpose. EDX measurements are performed with a *Jeol JSM6300* spectrometer.

1. Ferrite Targets

Structure of pure and substituted cobalt ferrite targets and nickel ferrite targets

Pure and substituted CoFe₂O₄ were prepared by the coprecipitation method. The microstructures of the targets sintered at low temperature are homogenous and the average grain size is in the nanometer range. Therefore the surface of the PLD ferrite films is smooth.

The X-ray diffraction (XRD) of the calcined powders at 800° C confirms the accomplishment of the cubic spinel phase formation without any secondary phase for pure cobalt ferrite, substituted cobalt ferrite with Zr and for nickel ferrite. The Sn substituted cobalt ferrite target mainly consists of the spinell phase, but pics indicative of a CoO phase also appear identified as 00-009-0402 ICDS and SnO₂ phase 00-002-1337 and the phase indexed in database CoFe₂O₄ (JCPDS Card no.

22-1086). We note that having an impurity phase in the target is not necessarily a drawback for the preparation of single phase spinel films, since during the PLD process energy is high enough that the most stable phase will be formed on the substrate.

The powders synthesized were structurally characterized by X-ray diffraction (XRD) for evidence highlight crystalline degree and the formation of the spinel phase. XRD patterns were analyzed by Rietveld refined technique using the X'Pert HighScore Plus software. Thus it was observed that all XRD pics could be indexed to $Fd3m$ space group with cubic symmetry.

The diffractograms presented (**Fig. 3.14, 3.18, 3.23**) revealed that for CoFe_2O_4 , single crystalline phase is formed. The main diffraction planes of all samples are (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1), (4 4 0) and indexed as CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 (**Fig 3.27**) in database (01-086-2267) (JCPDS Card No. 01-1121).

The XRD results obtained from refining lattice parameters, unit cell volume and the average size of crystallites are shown in **Table 3.3-3.6**.

Magnetic properties of obtained targets were determined using a Superconducting Quantum Interference Device (SQUID). The nature of the targets plays an important role in the PLD process. The temperature of the sintering process influences the microstructure and magnetic properties of the targets. The saturation magnetization of the C targets is reasonably high (**Fig. 3.15, 3.20, 3.24**). The saturation magnetization of Zr substituted target reaches a value of about 82 emu/g, which corresponds to about 435 emu/cm^3 for 20 K. This value is slightly larger than the one found for C1 (73 emu/g), which might be attributed to the substitution of magnetic ions or a different inversion degree. The saturation magnetization of Sn substituted cobalt ferrite reaches a value of about 79.33 emu/g which corresponds to about 420 emu/cm^3 . Despite the decrease of the Curie temperature and strength of exchange interactions, the magnetization value for samples C2 has high values. The increasing in saturation magnetization can be also explained by redistribution of cations between the tetrahedral site (A) and octahedral site (B). The magnetic moment per formula unit we calculate to be $3.34515 \mu_B$ bigger than C1 $2.887 \mu_B$ and smaller than C3 $3.069 \mu_B$. The magnetic moment per formula unit calculated from the graph (**Fig. 3.28**) at 300 K for NFO we found to be $1.6128 \mu_B$ which will conclude that our inversion is not complete.

The Curie temperatures for cobalt ferrite pure and substituted targets (**Fig. 3.16, 3.21, 3.25**) were determined in a field of 48000 Oe below a temperature of 330 K. The measurement shown gives a T_c of 393 K for C1, 356 K for Zr substituted cobalt ferrite, 360 K for Sn substituted cobalt ferrite.

1.1. Direct strain measurements for CFO films

All CFO films described in this work have been deposited by pulsed laser deposition (PLD).

All the films were deposited under an oxygen pressure $p = 0.08 \text{ mbar}$, at a substrate temperature of $650 \text{ }^\circ\text{C}$ and with a pulse frequency $f = 10 \text{ Hz}$, and laser energy of 230mJ using on axis of the substrate. C1 films have been grown with 3 distinct thickness varying from 30 to 250 nm on the (001) orientated substrates in order to analyze the effect of thickness on magnetic properties (**Fig. 5.3**). The film thickness was determined *ex-situ* by means of X-ray reflectivity (XRR) measurements for films up to 250 nm. For the thicker films the XRR cannot provide

further information due to the rough surface of the films. The thickness of these films was estimated by pulse number.

The coexistence of ferroelectric and magnetic orders leads to magnetoelectric (ME) effect, which is defined as an induced dielectric polarization in a material under an applied magnetic field and/or an induced magnetization under an external electric field. Another alternative approach to obtain multiferroics is to produce composites consisting of ferrite and piezoelectric phases.

Reversible strain-control by piezoelectric substrates has become increasingly popular for the inspection of strain-dependent magnetic properties of epitaxial thin films. In strain-mediated magnetoelectric devices the optimization of components, the piezoelectric substrate as well as the magnetic film, is desired.

In this chapter we present a detailed study on the strain induced changes of magnetic properties of CFO films grown on PMN-PT. We find that the magnitude of the ME crucially depends on the thickness of the CFO films. The effect is constant at larger thickness, but drops significantly below about 100 nm. We show that this behavior cannot be explained by a change of the as-grown strain state or the magnetic anisotropy with thickness.

The strain-induced changes of magnetic hysteresis loops are a result of the large magnetostriction of C1 and the related change of the magnetic anisotropy with strain. As already discussed before, we observe an out-of-plane anisotropy for films grown under tensile strain and a change to more isotropic behaviour with the release of tensile strain. Under compression the films are expected to show an in-plane easy axis. The release of tensile strain of films grown on PMN-PT upon application of an electric field will therefore reduce the magnetic anisotropy. This means that the in-plane $M(H)$ curve will open and be less flat than under 0V. The magnetic moment will increase, in particular the remanent magnetic moment. The relative change is expected to be positive, as seen in our measurements. To prove that the magnetic anisotropy change is the main result of the reversible strain experiment for the thickest film the changes of the hysteresis loop were also measured for the out-of-plane magnetic field direction. Here the results are expected to be opposite to the in-plane measurement. The relative change of the remanent magnetic moment is expected to decrease with applying voltage, since the out-of-plane magnetic anisotropy is reduced.

In correlation with obtained strain we observed that the easy axes are out of plane for all thickness and films (**Table. 5.3-5.4**).

Since the films are under tensile strain, the contraction means a slight release of the as-grown strain which will result that easy axis is rotating under a small degree to in plane easy axes. We observe that M_r is increasing. This confirms our expectation. We conclude that the biggest change in remanent magnetization is when we have a magnetic field applied close the coercive field. The biggest relative change observed for the 250 nm thin film is around 13,5% (**Fig.5.16**).

The effect of reversible strain on the magnetic properties of the CFO films is studied by measuring the field-dependent (MH) hysteresis loops. The magnetic field and the measurement direction was either in the film plane (ip) or perpendicular to the film plane (oop). We find a negative relative change of the magnetization in the major part of the hysteresis loop. Additionally, the relative change shows an asymptotic behaviour at the coercive field. The origin of this behaviour is the strain-induced reduction of the coercive field, which is expected as well when the easy axis is rotating out of the measurement direction. We conclude that all experimental observation can be explained by a significant change of the magnetic anisotropy due to the compressive strain from the piezoelectric substrate. Summarizing, the

influence of reversible biaxial strain on the magnetization of ferrimagnetic C1 films under epitaxial tensile strain has been investigated.

We have presented a study on a thickness series of epitaxial CFO films grown on piezoelectric PMN-PT substrates. All films grow under weak tensile strain. We show that the magnetic anisotropy of the CFO films is effectively altered by reversible piezoelectric strain from the substrate. However, the strain effect is largely thickness dependent. The change of the remanent in-plane magnetization under the controlled compression by the PMN-PT substrates is essentially constant at large thickness, but is decreasing significantly below 100 nm. We suggest that this behavior is related to APB and their dependence of their density on the film thickness. We observe a clear reduction of the strain effect with decreasing thickness. The largest change of about 13.5% at $E = 10$ kV/cm is found for the thickest film, whereas a small effect of only 1.7% is recorded for the 25 nm thin film (**Fig. 5.20**). While the strain effect on the ip magnetization is constant at larger thickness, it drops significantly below about 100 nm.

At this point we can only speculate why the effect of strain is smaller for very thin films. We suggest that this behaviour is related to the presence of APB. It was reported before that the density of APB crucially depends on the thickness of spinel films. At small thickness the density is large, since the formation of APB takes place at the initial stage of the film growth. With increasing thickness the overall density of APB is known to be reduced. We note that this observation is in accordance with the increased structural quality of our films for thicker films, which was demonstrated and discussed before on the basis of the rocking curves. The presence of APB leads to an increased magnetic disorder and hinders the nucleation and switching of magnetic domains. The magnetic properties induced by APB are dominant for films of small thickness and the influence of strain is reduced. We demonstrate the presence of APB by TEM measurements from where we concluded that the density of APB is very high (**Fig. 5.21**).

These results demonstrate the possibility that one can study the sole effects of controlled strain by using the converse piezoelectric effect, while keeping the mentioned extrinsic factors fixed. Our work shows that the use of piezoelectric PMN-PT substrates allows biaxial strain to be a truly independent and well-defined external parameter for a broad range of experiments, and even when applied across a bottom electrode. This method allow direct access to the strain dependent ferroic ferroelectric, magnetic properties of ferrite, making it promising for the study of materials sought for their strain-coupled properties, such as magnetoelectric multiferroics. In this way, the piezoelectric substrates will support designs of functional heterostructures that utilize the large strain sensitivity of complex ferrites.

1.2. Direct strain measurements C2

The strain-induced changes of magnetic hysteresis loops are a result of the large magnetostriction of C2 and the related change of the magnetic anisotropy with strain. As already discussed before, we observe an out-of-plane anisotropy for films (**Table. 5.7**) grown under tensile strain and a change to more isotropic behaviour with the release of tensile strain. Under compression the films are expected to show an in-plane easy axis. The release of tensile strain of films grown on PMN-PT upon application of an electric field will therefore reduce the magnetic anisotropy. This means that the in-plane M (H) curve will open and be less flat than under 0V. The magnetic moment will increase, in particular the remanent magnetic moment. The

relative change is expected to be positive, as seen in our measurements. To prove that the magnetic anisotropy change is the main result of the reversible strain experiment for the thickest film the changes of the hysteresis loop were also measured for the out-of-plane magnetic field direction. Here the results are expected to be opposite to the in-plane measurement. The relative change of the remanent magnetic moment is expected to decrease with applying voltage, since the out-of-plane magnetic anisotropy is reduced. We find a negative relative change of the magnetization in the major part of the hysteresis loop. Additionally, the relative change shows an asymptotic behaviour at the coercive field. The origin of this behaviour is the strain-induced reduction of the coercive field, which is expected as well when the easy axis is rotating out of the measurement direction. We conclude that all experimental observation can be explained by a significant change of the magnetic anisotropy due to the compressive strain from the piezoelectric substrate.

On films grown on PMNPT substrates direct strain measurements have been carried out. In **figures 5.33-5.35** we show the changes of the in-plane hysteresis loop induced by piezoelectric strain for the C2 films with 50 nm, 110 nm and 270 nm thickness.

The films are under tensile strain and all films show an out-of-plane magnetic anisotropy. The contraction from the PMNPT substrate means a slight release of the as-grown strain. This is analogous to the situation which was observed in unsubstituted CFO films and we therefore expect also to see a reduction of the out-of-plane anisotropy under compression. In fact we find that for all C2 films the in-plane M_r is increasing, which is in agreement with the expected behaviour.

The effect of reversible strain on the magnetic properties of the CFO films is studied by measuring the field-dependent (MH) hysteresis loops and plot the relative change of remanent magnetization versus thickness of all films.

For the thinnest film the relative change of the in-plane remanent magnetization induced by applying a voltage of 300V is about +6.1%. The film with the intermediate thickness of 110 nm shows a relative change of 8.3% at zero magnetic field and the 270 nm thick film a change of 4.9% (**Fig. 5.36**).

For all films the effect of strain on the magnetization is smaller than for C1 films. This observation might be attributed to a reduction of the magnetostriction constant of CFO with substitution with Zr. In contrast to the C1 films our measurements on C2 films reveal no clear thickness dependence of the strain effect on the magnetic properties. The film with the intermediate thickness shows the largest magnetoelastic effect. For the thickest film however a quite small effect is observed.

1.3. Direct strain measurements C3

As for C1 and C2 direct strain measurements have been carried out on films grown on PMNPT substrates. In correlation with obtained strain we observe that the easy axes are out of plane for all thickness and films.

The films are under tensile strain and all films show an out-of-plane magnetic anisotropy. The contraction from the PMNPT substrate means a slight release of the as-grown strain, which will result that easy axis is rotating under a small degree to in plane easy axes.

Analogous to the C1 and C2 films, we conclude that the out-of-plane anisotropy is reduced under compression. For all films we observe that the in-plane M_r is increasing **Table. 5.10**.

We found out that for thinner films the relative change of magnetisation is very small fewer than 3%. The measurement also presents some scattering because of the small moment. The in-plane hysteresis loop is very slim, with a small coercive field and almost vanishing M_R . From both loops it is concluded that the magnetic anisotropy is out-of-plane for tensile strained films.

We observe the changes of the in-plane hysteresis loop of the thickest (400 nm) (**Fig. 5.50**). C3 film grown on PMN-PT induced by piezoelectric strain. The results are quite similar to the ones from the 130 nm films. The change in remanent magnetisation we found it to be slightly bigger 9.3 % for when 300 V are applied along the substrate direction.

The strain effect for C1 is larger than for C3. For the thickest film of C1 we found a relative change of the remanent magnetization of 13.5%, which is about 45% larger than the effect found for C3. One possible explanation is the reduction of the magnetostriction coefficient with the substitution of Sn. It is known that the Co ion play a key role in the large magnetostriction of CoFe_2O_4 . Reducing the Co content may thus decrease the magnetostriction compared to the parent compound. In any case the substitution with Sn leads to a modification of magnetic interactions, by reducing the amount of magnetic ions or by the variation of the degree of the spinel inversion.

Similarly to the C1 films our measurements reveal a thickness dependence of the strain effect on the magnetic properties of the C3 films. For the thinnest films the relative change of the remanent magnetisation is very small, fewer than 3%. The film with the intermediate thickness of 130 nm shows a relative change of 7.8%.

The biggest strain effect is recorded for the 400 nm thick film. The E-field-controlled contraction of the substrate of 0.1% for $E=10$ kV/cm induces a relative change in magnetic moment of 9.3 % when the applied magnetic field is 0. We observe that C3 films compartment is similar with C1 but lower relative change in remanent magnetization.

These results demonstrate the possibility that one can study the sole effects of controlled strain by using the converse piezoelectric effect, while keeping the mentioned extrinsic factors fixed.

Summarizing, the influence of reversible biaxial strain on the magnetization of ferrimagnetic C3 films under epitaxial tensile strain has been investigated. The change in magnetization with 0.1% of reversible strain appears to be bigger for thicker films.

1.4. Direct strain measurements N1

Direct strain dependent measurements have been carried on the 200 nm film grown on PMNPT substrate. In figure 5.59 we present the changes of the in-plane (a) and out-of-plane (b) hysteresis loop induced by the piezoelectric strain. In contrast to the measurements on CFO films the hysteresis loop were recorded at a temperature of 100 K. This is, since at room temperature the NFO have a very small coercive field, which hinders a measurement with sufficient accuracy.

As for the CFO films we find an increase of the in-plane magnetic moment and a decrease of the out-of-plane moment under the compression from PMN-PT. In the out-of-plane measurement a asymptotic behaviour of $\Delta M/M$ is observed at about -4 kOe, which can simply be attributed to the decrease of the coercive field. All

experimental facts indicate that the out-of-plane anisotropy is reduced under the compression from the piezoelectric substrate (**Table 5.12**). This finding is identical to the situation found in CFO films and is related to the negative magnetostriction.

However, the change of the magnetization is significantly smaller than for CFO films. For the in-plane measurement we find a relative change of the remanent magnetization of only about 2%, when 300 V are applied (**Fig. 5.59**). For unsubstituted CFO a change of 13.5% was determined at room temperature. The strain effect on the remanent magnetization is about 4 times larger for CFO than NFO. We suggest that this difference is caused by the different magnetostriction constants of both materials. For CFO magnetostriction constants of $-590 \cdot 10^{-6}$ to $-220 \cdot 10^{-6}$ have been reported.

The piezoelectric substrates of $0.72\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.28\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) were used to perform reversibly strain measurements. The in-plane contraction of the substrate upon application of an electric field was utilized to directly change the strain state of CFO and substituted CFO and nickel ferrite films and study the influence on magnetic properties.

We present results on the effect of biaxial strain on the magnetic anisotropy of thin films of the parent compound CoFe_2O_4 and films with a partial substitution of Co and Fe by Sn, and Zr respectively and nickel ferrite.

Our work shows that the use of piezoelectric PMN-PT substrates allows biaxial strain to be a truly independent and well-defined external parameter for a broad range of experiments, and even when applied across a bottom electrode. This method allow direct access to the strain dependent ferroic ferroelectric, magnetic properties of ferrite, making it promising for the study of materials sought for their strain-coupled properties, such as magnetoelectric multiferroics. In this way, the piezoelectric substrates will support designs of functional heterostructures that utilize the large strain sensitivity of complex ferrites.

Originalitate

- Obținerea nanomaterialelor feritice spinelice de ferită de cobalt substituită cu 0.1 mol de zirconiu (Zr) și staniu (Sn) prin metoda coprecipitării chimice.
- Caracterizarea morfologică și structurală nanomaterialelor feritice spinelice de ferită de cobalt substituită cu 0.1 mol de Zr și Sn obținute prin metoda coprecipitării chimice.
- Efectul introducerii substituentului (Zr, Sn) în rețeaua feritei de cobalt asupra proprietăților structurale, morfologice și magnetice.
- Compararea proprietăților structurale, morfologice și magnetice ale nanomaterialelor feritice spinelice de ferită de cobalt substituită cu 0.1 mol de Zr și Sn obținute prin metoda coprecipitării chimice.
- Studiu complex privind optimizarea parametrilor de depunere ai feritei de cobalt prin procedeul ablației laser în filme subțiri epitaxiale și caracterizarea filmelor depuse pe substrat de MgO și SrTiO_3 .
- Depunerea filmelor subțiri epitaxiale de ferită de cobalt substituită cu Zr prin metoda ablației laser pe trei substraturi MgO , SrTiO_3 și $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ (PMN-PT) utilizând parametrii optimi de depunere.
- Analiza proprietăților structurale, morfologice și magnetice ale filmelor epitaxiale de ferită de cobalt substituită cu 0.1 mol de Zr depuse pe substraturi MgO , SrTiO_3 și $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ subliniind efectul substituentului asupra proprietăților.

- Depunerea filmelor subțiri epitaxiale de ferită de cobalt substituită cu Sn prin metoda ablației laser pe trei substraturi MgO, SrTiO₃ și Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.72}Ti_{0.28}O₃ (PMN-PT) utilizând parametri optimi de depunere.
- Analiza proprietăților structurale, morfologice și magnetice ale filmelor epitaxiale de ferită de cobalt substituită cu 0.1 mol de Sn depuse pe substraturi MgO, SrTiO₃ și Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.72}Ti_{0.28}O₃ subliniind efectul substituentului asupra proprietăților.
- Compararea proprietăților structurale, morfologice și magnetice ale feritelor substituite cu ferita de cobalt nesubstituită.
- Depunerea filmelor subțiri epitaxiale de ferită de cobalt pe substrat piezoelectric Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.72}Ti_{0.28}O₃ (PMN-PT) prezentand o deformăție de întindere, precum și analiza efectului magnetoelectric prin corelarea efectului grosimii și a deformăției filmelor cu variația magnetizării remanente (1.7% la grosimea de 25 nm 13.3% la grosimea de 250 nm).
- Depunerea de filme subțiri epitaxiale de ferită de cobalt substituită cu Zr cu grosimi diferite pe substrat Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.72}Ti_{0.28}O₃ (PMN-PT) și analiza efectului magnetoelectric prin corelarea efectului grosimii și a deformăției filmelor cu variația magnetizării remanente (6.1% la grosimea de 25 nm, 8.3% la 110 nm grosime).
- Depunerea de filme subțiri epitaxiale de ferită de cobalt substituită cu Sn cu grosimi diferite pe substrat Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.72}Ti_{0.28}O₃ (PMN-PT) și analiza efectului magnetoelectric prin corelarea efectului grosimii și a deformăției filmelor cu variația magnetizării remanente (mai mică de 3% la grosimea de 30 nm, 9.3% la 400 nm).
- Comparații ale efectului magnetoelectric pentru diferite grosimi de filme pentru materialele utilizate în acest studiu evidențiind valorile cele mai mari obținute.
- Depunerea filmelor subțiri epitaxiale de ferită de nichel prin metoda ablației laser pe trei substraturi MgO, SrTiO₃ și Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.72}Ti_{0.28}O₃ (PMN-PT) utilizând parametri optimi de depunere și analiza proprietăților structurale, morfologice și magnetice.
- Obținerea și caracterizarea nanomaterialelor feritice spinelice de NiFe₂O₄ depuse pe substrat piezoelectric Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.72}Ti_{0.28}O₃ (PMN-PT) studiind dependența proprietăților magnetice de starea de deformăție corelată cu grosimea filmului (2% la grosimi de 200 nm).
- Calculul teoretic al constantei magnetice de anizotropie și a câmpului magnetic de anizotropie pentru toate materialele depuse în filme subțiri pe cele trei substraturi MgO, SrTiO₃ și Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.72}Ti_{0.28}O₃.
- Atestarea prin analiză TEM a domeniilor antifază (APB) prezente în filmele de ferită de cobalt.

CAPITOLUL I

CONSIDERAȚII GENERALE ASUPRA NANOMATERIALELOR OXIDICE DE TIPUL AB_2O_4

1.1 Noțiuni generale. Spinelii

Spinelii sunt compuși oxidici cu stoechiometrii derivate din formula AB_2O_4 , având rețea cristalină cu simetrie cubică. Denumirea acestei grupe de compuși provine de la mineralul spinel $MgAl_2O_4$, cu a cărei structură este similară. Caracteristic pentru structura cristalină spinelică este faptul că ionii de oxigen, mai voluminoși, determină o rețea cubică cu fețe centrate. Această rețea prezintă două tipuri de poziții interstițiale de interes de tip tetraedric și respectiv octaedric. În tabelul 1.1 sunt prezentate exemple de compuși oxidici cu structură spinelică [1].

Tabelul 1.1. Compuși oxidici cu structură spinelică

Valența cationilor A și B	Stoechiometria	Exemple
2,3	AB_2O_4	<p><i>Spinelii normali:</i> $AA_2O_4, ACr_2O_4, AFe_2O_4$, în care: $A = Zn, Cd$</p> <p><i>Spinelii inverși:</i> AFe_2O_4, în care: $A = Fe, Co, Ni$ AGa_2O_4, în care: $A = Mg, Ni$</p> <p><i>Spinelii micști:</i> $NiAl_2O_4, MnAl_2O_4, MnFe_2O_4$</p>
2,4	A_2BO_4	<p><i>Spinelii inverși:</i> A_2TiO_4, în care $A = Zn, Fe, Co$</p>
1,3	$A_{0.5}B_{2.5}O_4$ sau AB_5O_8	<p>$LiFe_5O_8$ $LiAl_5O_8$</p>
1,6	A_2BO_4	K_2WO_4, Ag_2MoO_4
2,3,4	$A_{1.5}BC_{0.5}O_4$ sau $A_3B_2CO_8$	$Ni_3Fe_2TiO_8$

În funcție de modul de ocupare a celor două tipuri de interstiții se deosebesc:

a) **Spinelii normali**, în care cationii A, aflați în proporție mai mică, ocupă o optime din interstițiile tetraedrice, iar cationii B ocupă o jumătate din interstițiile octaedrice. Pentru a scoate în evidență acest aranjament al cationilor, în literatură se folosește paranteza dreaptă pentru cationii coordinați octaedric, ca de exemplu: $Mg[Al_2]O_4$;

b) **Spinelii inversi**, în care cationii B se află în proporție de 50% în pozițiile interstițiale tetraedrice și 50% în cele octaedrice, iar cationii A se află în cealaltă jumătate de interstiții octaedrice ocupate, $B[AB]O_4$. Spre exemplu: $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4, Fe^{3+}[Co^{2+}Fe^{3+}]O_4$. Spinelii inveniți cu formula AFe_2O_4 sunt denumiți deseori ferite. Feritele prezintă un moment magnetic spontan, care sugerează faptul că spinii electronici și momentele magnetice sunt aranjate într-un mod regulat. Spre exemplu, în magnetită ($FeO \cdot Fe_2O_3$) sau $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$, ordonarea feromagnetică a spinilor electronici ai cationilor [2] este prezentată în figura 1.1.

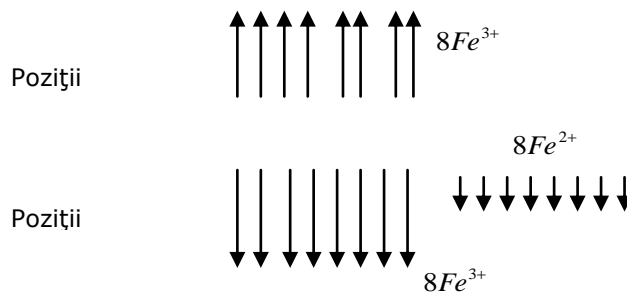


Figura 1.1. Aranjamentele schematice ale spinilor cationilor din celula elementară a magnetitei

Se observă că momentele ionilor Fe^{3+} se compensează reciproc, lăsând nesatisfacute numai momentele ionilor Fe^{2+} .

c) **Spinelii micști**, prezintă o ocupare neomogenă a interstițiilor, atât cationii A cât și cei de tip B aflându-se în ambele tipuri de interstiții, în anumite fracțiuni ca de exemplu: $Ni_{1-\lambda}^{2+}Al_{\lambda}^{3+}[Ni_{\lambda}^{2+}Al_{2-\lambda}^{3+}]O_4$. Pentru desemnarea tipului structural al unui

spinel, în literatură [3] se utilizează *factorul de ocupare*, notat cu λ ; acesta reprezintă fracțiunea de atomi B aflați în poziții tetraedrice. Pentru un spinel normal: $\lambda = 0$, iar pentru un spinel invers: $\lambda = 0.5$

Nanotehnologia implică studiul, controlul și manipularea materialelor la scară nanometrică, având de obicei dimensiuni mai mici de 100 nm. Aceasta este cu adevărat o zonă multidisciplinară de cercetare și dezvoltare, care reunește discipline precum chimia, biologia, ingineria și medicina. Interesul recent pentru nanostructuri rezultă din numeroasele lor aplicații cum ar fi în dezvoltarea și aplicațiile materialelor, științe biomedicale, electronica, optica, magnetism în vederea stocării energiei și electrochimie [4]. Utilizarea nanoparticulelor magnetice ca suport pentru senzori [5] este de mare interes aplicativ.

Ferita are, în general, o structură cubică invers spinelică (Figura 1.2.) în care ionii metalici B^{3+} sunt situați în pozițiile interstițiale (tetraedrice) și în jumătate din pozițiile octaedrice, iar ionii metalici A sunt situați în totalitate în pozițiile octaedrice, ocupând cealaltă jumătate din aceste poziții.

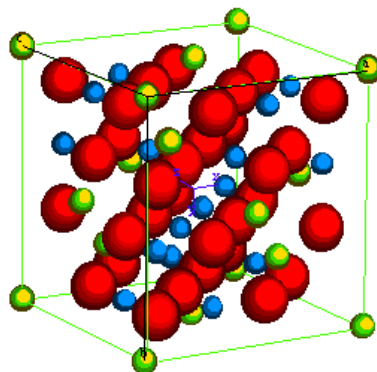


Figura 1.2. Structură cubică spinelică

Feritele prezintă proprietăți mecanice, magnetice [6], electrice [7] și optice având aplicații în electronică [8], medicină [9], sănătatea și protecția mediului [10], în realizarea componentelor electrice, dispozitive de memorie, în ferofluidе folosite pentru tratamentul cancerului prin hipertermie, în calitate de agent de contrast IRM, în controlul și direcționarea transportului de medicamente la nivelul sistemelor vii [11], dispozitive de magnetostricțiune, în calitate de catalizatori pentru catod, celule de combustibil solid de oxid [12], filtre de zgomot, capete de înregistrare (cum ar fi biosenzori, biosenzor amperometric peroxid de hidrogen [13]), ca agenți de contrast în cancerul de sân [14] și pentru fotocataliză, în combinație cu grafena [15].

În literatură s-a arătat că proprietățile magnetice ale feritei de Co ar putea fi modificate prin adăugarea altor atomi de metal [16]. Substituția parțială cu metale nemagnetice a feritei este de așteptat să slăbească cuplajul magnetic rezultat prin scăderea temperaturii Curie [17]. Proprietăți magnetice cum ar fi permeabilitatea [18], magnetizarea, câmpul coercitiv și temperatura Curie depind foarte mult de temperatură, de metodele de obținere și dimensiunea particulelor [19].

Metodele de obținere [20-22], compoziția chimică, temperatura de calcinare, distribuția de cationi și condițiile experimentale [23] pot influența proprietățile magnetice ale nanoparticulelor. Nanoparticulele de $CoFe_2O_4$ precum și ferita de nichel au un comportament ferimagnetic. Ele sunt în general ferite invers spinelice, însă gradul de inversiune depinde sensibil de tratamentul termic și metoda de obținere [24]. Feritele substituie sunt intens investigate datorită posibilității de îmbunătățire a proprietăților lor precum magnetizarea de saturație, permeabilitatea și permitivitatea.

În studiile noastre am înlocuit o fracțiune din ionii de fier sau cobalt cu 0.1 moli de zirconiu, staniu sau paladiu.

Paladiul este un metal nobil, cu rezistență la coroziune, care poate fi folosit în aliaje, în contacte electrice la tensiune joasă. La temperatura camerei acest metal are proprietatea neobișnuită de a absorbi până la de 900 ori volumul propriu de hidrogen făcându-l un catalizator extrem de popular pentru o mare varietate de reacții chimice [25]. Performanța catalitică a Pd substituit în ferita de cobalt a fost examinată pentru cuplarea Suzuki [26]. După cum se poate vedea în literatura de specialitate, substituirea paladiului în ferită este larg utilizată pentru îmbunătățirea sensibilității și selectivității la gaze [27].

Nanoparticulele de ferită de cobalt sunt supuse unor cercetări intense deoarece posedă proprietăți atractive cum ar fi anizotropia magnetocristalină de $2.27 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ (35 nm) și $3.90 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ (42 nm), coercivitate mare (4.3

kOe), magnetizarea de saturație moderată (80 emu/g), stabilitatea chimică excelentă, duritate mecanică, precum și o temperatură Curie de 520 °C [28, 29].

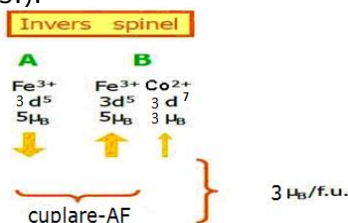
Ferita de cobalt prezintă o suprafață specifică mare în comparație cu volumul, activitate de reacție pe suprafața mare și eficiența catalitică ridicată. Feritele de Ni, Co au structuri în general invers spinelica în cazul în care o parte a atomilor de Fe ocupă pozițiile tetraedrice, iar atomii de Ni sau Co ocupă pozițiile octaedrice. Ferita de cobalt și nichel sunt compuși cu structură spinelică inversă, cu grup spațial $Fd3m$, această structură fiind descoperită în 1915 de Bragg și Nishikawa. Formula generală este AB_2O_4 sau $A_8B_{16}O_{32}$ pe unitatea de celulă. O celulă elementară (AB_2O_4) conține 32 de atomi de O având o formă cubică.

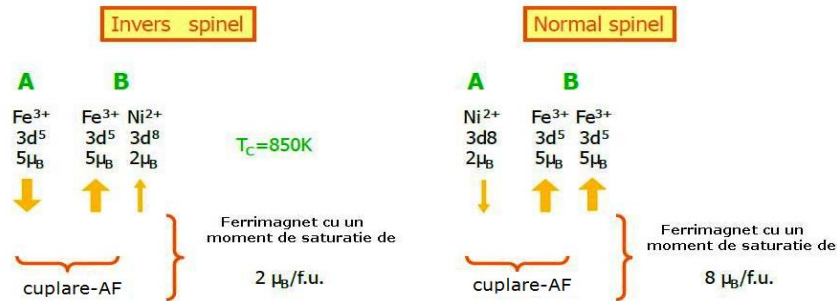
1.2. Proprietățile magnetice

Feritele sunt compuși de forma $(MeO)(Fe_2O_3)$ în care Me este un metal bivalent (mangan, zinc nichel, magneziu) sau o grupare de elemente cu valența totală 2. Feritele prezintă ferimagnetism datorită interacțiunii super-schimb între electronii metalelor și ionii de oxigen. Spinii opuși în ferită rezultă din scăderea magnetizației în comparație cu metale feromagnetice unde spinii sunt paraleli. Datorită interacției la nivel atomic intrinsec între oxigen și ioni metalici, feritele au rezistivitate mai mare, caracteristicile magnetice sunt mai stabile la solicitări mecanice (șocuri, vibrații, etc.), în comparație cu metale feromagnetice. Acest lucru permite feritelor de a găsi aplicații la frecvențe mari, fiind foarte recomandate pentru aplicații tehnologice.

În cartea elaborată de Prof. Dr. Doc. Liviu Oniciu [30] se acordă o foarte mare atenție proprietăților magnetice ale feritelor datorită numeroaselor aplicații practice. Pentru dezvoltarea unor aplicații interesante este necesară cunoașterea fenomenelor ce se produc la nivel atomic, acestea intervenind într-un material în momentul apariției unui câmp magnetic extern.

Spinii electronilor pentru ionii de Fe (III) în interstițiile octaedrice sunt aliniați anti-paralel cu cei din interstițiile tetraedrice, cuplarea acestora fiind de tipul antiferomagnetică (figura 1.3.).





Inversia cationilor poate avea un impact major asupra proprietatilor magnetice.

Figura 1.3. Orientarea spiniilor pentru ionii de Fe (III) prezenți în interstițiile octaedrice și tetraedrice în spinel invers și normal.

Tabel 1.2.: Ionii Bohr magneton regăsiți în acest studiu

Ion	Bohr magneton
	μ_0
Fe ³⁺	5
Co ²⁺	3
Ni ²⁺	2

Ionii de Co (II) își aliniaza spinii paralel cu Fe (III) în pozițiile interstițiale octaedrice adiacente care conduc la o magnetizare netă de $3 \mu_B$ pe unitatea de formulă. De obicei, domeniile conțin atomi de la 10^{12} până la 10^{15} și sunt separate prin limite de domeniu sau prin pereți. Formarea de domenii permite unui ferimaterial să minimizeze energia totală magnetică. Energia magnetică este compusă din mai multe tipuri de energie [31]:

a.) *Energie magnetostatică sau de demagnetizare:* Materialul magnetizat se comportă ca un magnet dacă se află în câmp magnetic, acesta având proprietatea de a-l magnetiza în direcția opusă propriei magnetizări, provocând o energie magnetostatică care depinde de forma materialului. Această energie magnetostatică poate fi redusă cu reducerea câmpului extern net, prin formarea de domenii în interiorul materialului.

b.) *Energie de anizotropie magnetocristalină:* În unele materiale, domeniul de magnetizare tinde să se alinieze unei direcții de cristal preferențială (așa-numita axă ușoară de magnetizare). Materialul este cel mai ușor de a fi magnetizat la saturație sau demagnetizat de la saturație, dacă domeniul este aplicat de-a lungul acestei axe de ușoară magnetizare. Diferența de energie între alinierea domeniului în direcția de ușoară magnetizare și o altă direcție sau axă (direcția greu magnetizabilă sau axa greu magnetizabilă) este numită energie de anizotropie magnetocristalină. Energia de anizotropie magnetocristalină este energia necesară pentru a roti momentul magnetic de la axa ușoară la o direcție greu magnetizabilă.

Pentru materialele cu structură cristalină cubică (cum ar fi feritele) energia este exprimată în funcție de constanta de anizotropie și direcția spre care se rotește magnetizarea. Un cristal are energia de anizotropie mai mare atunci când direcția magnetizării sau a câmpului magnetic este spre axa greu magnetizabilă, mai degrabă decât de-a lungul direcției de ușoară magnetizare. Formarea domeniilor de

magnetizare facilitează orientarea magnetizării de-a lungul axei de ușoară magnetizare, rezultând o scădere netă a energiei de anizotropie.

c.) *Energie magnetostrictivă sau magnetoelastică*: într-un câmp magnetic, materialul își poate schimba dimensiunile. Această variație a dimensiunii se numește energie magnetostrictivă care este redusă cu micșorarea dimensiunii domeniilor, care necesită formarea mai multor domenii. Variația magnetizării cu dimensiunea este definită ca energia magnetoelastică.

d.) *Energia peretelui domeniului*: aceasta este energia care rezultă din creșterea sau descreșterea lățimii pereților datorită creșterii / contracției domeniilor. În materialele utilizate pentru miezuri sau suporturi pentru înregistrare digitală, suntem preocupați de crearea unui material care are două stări unice de magnetizare. Acest lucru poate fi cu ușurință realizat folosind cele două stări stabile de saturație magnetică pe curba de histerezis magnetic. Proprietățile curbei, cum ar fi M_s , M_r și H_c , sunt proprietăți importante, dar mai există una suplimentară definită prin raportul perpendicularității, M_r/M_s , acesta fiind deosebit de important în dispozitive magnetice de înregistrare.

Având ca motivație în acest studiu obținerea de filme subțiri cu axa ușoară de magnetizare perpendiculară pe planul filmului este necesară cunoașterea *anizotropiei magnetice*. Anizotropia magnetică este dependența de direcție a proprietăților magnetice ale unui material. Sursele anizotropiei magnetice sunt: anizotropia magnetocristalină, anizotropia de formă, anizotropia magnetoelastică. Momentele magnetice de spin și orbitale se orientează după direcții preferențiale, determinate de structura cristalină în anizotropia magnetocristalină. Anizotropia de formă depinde de forma materialului datorită câmpului de demagnetizare. Direcția de ușoară magnetizare se orientează după cea mai lungă dimensiune probei, de exemplu este în plan pentru filmele subțiri și perpendiculară pe suprafața planului filmului pentru filmele cu grosimi mari. În cazul nanoparticulelor foarte mici, cu micșorarea diametrului se pierde anizotropia. Anizotropia magnetoelastică influențează direcția axei ușoare de magnetizare de-a lungul direcției de întindere sau compresiune. Astfel controlul anizotropiei magnetice este posibilă prin deformarea rețelei în filmele subțiri.

1.3. Aplicații

Proprietățile enumerate mai sus fac ca ferita de cobalt să fie un promițător candidat pentru o multitudine de aplicații cum ar fi detecția CO_2 bazat pe semiconductoarele de tip $\text{CuO-Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (cu $0 \leq x \leq 1$) nanocompozit, ca sursă de alimentare, în hipertermie, în tratamentul cancerului și sistem de transport de inhibitori, în medicină ca substanță de contrast, separare magnetică, generatoare anodice de raze X, în camere vidate folosite în industria semiconductoarelor, la hard-disk-urile de mare viteză ale calculatoarelor pentru a elimina particulele nocive de praf sau alte impurități, îmbunătățirea performanței în boxele audio, ca agenți frigorifici pentru răcire, în dispozitive magnetice cu microunde (mai mici și mai ușoare), senzori (gaz, alcool, etc), inductori cu chip multistrat, micro inductor, inductoare integrate în circuite micro-electro-mecanice, transformatoare de putere de înaltă frecvență, catalizator-dehidrogenarea oxidativă a butenei la butadiena sau oxidarea selectivă a hidrocarburilor, oxidarea CO, suspensii magnetoreologice-traductor de câmp magnetic, traductor de vibrații și accelerații, clinometru magnetofluidic, traductoare de presiune, separarea magnetogravimetrică a amestecurilor nemagnetice, etanșări mobile cu nanofluid magnetizabil, diferența de presiune la o etanșare mobilă [32-42].

Figura 1.4 redă un exemplu de stocare magnetică cu densitate mare. Se observă că utilizând noua metodă de înregistrare magnetică perpendiculară se mărește densitatea de înregistrare. Condiția necesară pentru înregistrarea magnetică perpendiculară este ca axa ușoară de magnetizare a materialului să fie perpendiculară la suprafață în cazul filmelor subțiri.

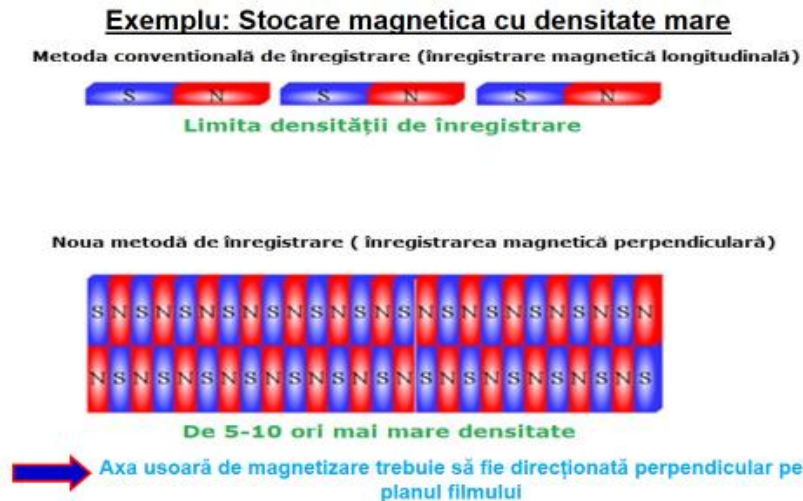


Figura 1.4. Înregistrarea magnetică longitudinală și perpendiculară

Filme subțiri de semiconductoare nanocompozit $CuO-Cu_xFe_{3-x}O_4$ au fost testate pentru detectarea de gaze de tip CO_2 fiind depuse prin pulverizare în câmp de radiofrecvență de la o țintă delafossite $CuFeO_2$ [43]. Pentru măsurarea sensibilității la gaz au fost utilizate substraturi Si/SiO_2 acoperite cu electrozi de aur interdigitat. Răspunsul optim a fost obținut la o temperatură de $250^\circ C$, cu o valoare de 48% ($Z_{aer}/Z_{CO_2} \sim 1.9$). Cele mai bune rezultate au fost atinse la frecvențe joase (1000 Hz), stratul rămânând încă sensibil chiar și pentru concentrații de CO_2 mai mici de 2000 ppm.

Utilizarea cu succes a feritei de cobalt pentru spin filtering a fost demonstrată, ferita de cobalt fiind cel mai bun material în acest scop datorită proprietăților ei precum temperatura Curie mare și material magnetic izolator la temperatura camerei. Feritele precum $NiFe_2O_4$ și $CoFe_2O_4$ sunt ambele capabile de a acționa ca filtre de spin pozitive sau negative efect demonstrat în lucrarea autorilor Nuala M. Caffrey et al. Proprietățile magnetice unice ale feritei de cobalt pot fi înțelese din configurația electronică și structurală. În joncțiunile tunelului magnetic, schimbul din banda de conducție în CFO oferă înălțimi distincte ale barierei de tunel pentru spinii de electroni majoritari și minoritari. În combinație cu un electrod feromagnetic, această proprietate de spin-filtrare produce un efect de magnetorezistență în tunel [44]. Astfel, ferita de cobalt în filme ultrasubțiri este folosită cu succes în joncțiunea de tunel magnetică având ca efect filtrarea de spin. Pentru a se observa cum ferita de cobalt își schimbă direcția ușoară de magnetizare în funcție de deformație este necesar un studiu complet pe diferite grosimi de filme, ceea ce se regăsește în această teză.

CAPITOLUL 2.

METODE DE OBȚINERE ȘI CARACTERIZARE A NANOMATERIALELOR OXIDICE

2.1 Metode de obținere a nanomaterialelor oxidice

2.1.1. Sonosinteza

Metoda ultrasonării se folosește în general pentru realizarea unor reacții chimice într-un interval de timp relativ scurt comparativ cu metoda tradițională și constă în folosirea undelor ultrasonore într-un mediu (solid, lichid, gaz). Se obțin pușeri oxidice cu distribuție dimensională mică.

Ding Chen, Hong-yan Liu, au obținut ferită de nichel prin "ultrasonic wave-assisted ball milling technology" [45] la temperaturi joase $\leq 100^{\circ}\text{C}$ în 20 h fără a fi nevoie de calcinare, folosind ca și material de bază $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Prin urmare, în comparație cu procedeul convențional, această tehnică pentru obținerea de nanopușeri de ferită este simplă și prietenoasă cu mediul înconjurător.

2.1.2. Metoda coprecipitării chimice

Metoda coprecipitării chimice este una dintre metodele des folosite în sinteza nanoparticulelor feritice. Prin metoda coprecipitării se pot produce particule cu dimensiunea în domeniul micrometrilor până la câțiva nanometri, în funcție de sărurile utilizate. Dacă pentru obținerea de particule cu dimensiuni din domeniul micrometrilor este necesară doar sarea de Fe(II), pentru a obține nanoparticule, trebuie folosite atât sărurile de Fe(II), cât și de Fe (III) .

Prođușii reacțiilor de coprecipitare, în special cei obținuți la temperatura camerei sau la o temperatură apropiată de aceasta, sunt de obicei amorfi. În aceste cazuri, hidroxizii sau carbonații metalelor sunt precipitați din soluție și apoi sunt supuși calcinării sau procesului de recoacere. Este extrem de dificil de determinat pe cale experimentală dacă precursorii astfel obținuți sunt o soluție solidă monofazică sau sunt un amestec aproape omogen multifazic al hidroxizilor metalici, carbonaților sau oxizilor constituenți, ce reacționează în scopul de a forma prin încălzire un oxid metalic mixt monofazic.

Coprecipitarea directă a unor oxizi ternari complecși, nu este posibilă, în special atunci când produsul manifestă o structură stabilă din punct de vedere termodinamic cum este structura spinelică. În astfel de cazuri, reacțiile de precipitare sunt în mod normal realizate la temperaturi mai ridicate ($50\text{-}100^{\circ}\text{C}$), astfel încât hidroxizii intermediari trec în oxizi în același mediu de reacție în care a fost indusă coprecipitarea. O astfel de metodă de sinteză nu necesită etapa de calcinare. De exemplu Fe_3O_4 , a fost obținut direct din oxid prin simpla coprecipitare a ($\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+}$) cu NaOH la temperaturi de peste 70°C .

Am elaborat o lucrare științifică cu titlul: "Influence of precursors on structure and magnetic properties of CuFe_2O_4 obtained by coprecipitation" prezentată la: 17th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, SZAB, Szeged, Hungary, pe data de 19 September 2011, în care am analizat influența precursorilor asupra caracteristicilor nanopușerii de ferită de cupru obținută prin coprecipitare chimică folosind aceleași condiții de sinteză. Rezultatele obținute vor fi prezentate în detaliu în capitolul următor [46].

St. Fischer, C. Michalk, W. Töpelmann, H. Scheler, au investigat formarea de ferite de nichel și zinc [47] prin metoda coprecipitării cu hidroxid folosind soluții care conțin ioni Ni^{2+} , Zn^{2+} și Fe^{3+} , în rație molară de $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0-1$). În produsul primar de precipitați, în afară de β -FeOOH există deja o fază de ferită bogată în zinc.

R. Dehghan, S.A. Seyyed Ebrahimi, A. Badiei [48] studiază în această lucrare, sinteza nanostructurii de $NiFe_2O_4$, prin metoda coprecipitării urmată de calcinare folosind noi precursori pentru prima dată. S-au folosit ca precursori cloruri ale Fe și Ni dizolvate împreună cu sulfatul de amoniu feros în apă deionizată. După agitare s-a adăugat agentul de precipitare NaOH iar produsul final a fost spălat cu apă deionizată și acetonă. S-a observat că prin mărirea molarității precipitantului, descrește temperatura de calcinare iar cea mai bună condiție pentru a obține faza pură de ferită de Ni este folosirea a 2.2 mol NaOH la temperatura de calcinare $900^\circ C$ cu o rație molară Ni-Fe de 0.5. Dimensiunea particulelor rezultate este sub 50 nm.

2.1.2.1. Coprecipitarea asistată ultrasonic

Asemeni încălzirii induse de microunde, ultrasonarea unui lichid are ca rezultat încălzirea rapidă, deși mecanismul este total diferit. Ultrasonarea unui lichid are ca rezultat cavitația ce creează puncte fierbinți, localizate cu temperaturi efective de 5000K și timpi de viață de ordinul a câteva nanosecunde sau chiar mai puțin.

Utilizarea de radiații cu ultrasunete pentru producția de nanoparticule a fost un subiect de cercetare de mare interes. Acest lucru se datorează simplității metodei sonochimice, prețului ieftin al echipamentelor și faptului că, în multe cazuri, materialul este obținut în faza amorfă. Sonochimia este zona de cercetare în care moleculele sunt supuse reacției chimice ca urmare a aplicării de radiații cu ultrasunete puternice (20 kHz \pm 10 MHz) (Price 1992). Efectele chimice ale ultrasunetelor nu provin dintr-o cuplare directă a câmpului acustic cu cel al speciilor moleculare. În schimb, ele provin de la fenomene non-liniare acustice, în primul rând de la cavitatea acustică [49].

Ultrasunetul, se propagă prin orice mediu care are proprietăți elastice, însă direcția undelor produse este diferită și depinde de mediu. Solidele, deoarece prezintă elasticitate transversală, pot suporta eforturi tangențiale și astfel apar și unde transversale iar mișcarea particulelor are loc perpendicular pe direcția de propagare a undei. Se produc unde longitudinale atunci când oscilația particulelor are loc în direcția de propagare pentru lichide și gaze.

2.1.3. Metoda hidrotermală

Una dintre metodele cele mai eficiente de sinteză a nanoparticulelor este reprezentată de *metoda hidrotermală*. Această metodă este studiată detaliat în condiții de temperatură și presiune redusă sub influența diferiților parametri ca de exemplu temperatura, timpul în care se realizează experimentul, presiunea (gradul de umplere), tipul solventului, pH-ul și concentrația reactanților. Prin această metodă se obțin, din soluții, diferite categorii de materiale anorganice nanostructurate. Condițiile alese pentru sinteza nanoparticulelor sunt următoarele: $T < 250^\circ C$, $P < 100$ bari. Astfel de condiții de presiune și temperatură facilitează

utilizarea unor autoclave de tip Morey, cu o construcție simplă cu captușeală de teflon care favorizează obținerea nanoparticulelor.

Procedeele experimentale constă în obținerea unor soluții de precursori de concentrație dorită și amestecarea acestora sub agitare continuă pentru a se obține o soluție omogenă care se introduce în autoclavă. Procesul de autoclavare se realizează la temperaturi mai mici de 250°C iar timpul de reacție se stabilește în funcție de materialul ce urmează a fi obținut. După autoclavare, precipitatul se separă prin decantare și filtrare iar în cazul particulelor foarte mici separarea se face prin centrifugare. Pentru îndepărtarea produsilor secundari solubili, precipitatul se spală de mai multe ori cu apă distilată și cu alcool, apoi se uscă în etuva la 60°C. Pulberea obținută este caracterizată prin diverse metode (XRD, SEM-EDAX, AFM, etc.) pentru a pune în evidență caracteristicile scontate.

Metoda hidrotermală prezintă multiple avantaje față de alte metode de obținere a nanocristalelor. De exemplu obținerea unui produs omogen ce poate fi obținut în mod direct la o temperatură de reacție relativ scăzută (mai mică de 250°C), favorizează diminuarea gradului de aglomerare dintre particule, distribuția dimensională este într-un domeniu îngust și permite controlul asupra morfologiei și dimensiunii particulelor. De asemenea, această metodă oferă o compoziție uniformă, o puritate ridicată a produsului, existența particulelor monodisperse, controlul asupra formei și mărimii particulelor, un grad ridicat de cristalinitate și nu în ultimul rând trebuie remarcat caracterul nepoluant al metodei.

Trebuie menționat că dimensiunea particulelor constituie factorul critic care definește performanța materialului (nanoparticulelor monodisperse) în cadrul diverselor aplicații.

M. Rashad, R.M. Mohamed, M.A. Ibrahim, L.F.M. Ismail, E.A. Abdel-Aal [34] au sintetizat ferita de cupru cubică prin metoda hidrotermală la diferite temperaturi și timpi, începând de la 12 h până la 36 h, cu diferite valori ale pH-ului cuprinse între 8 și 12. Dimensiunea cristalitelor feritei de cupru obținute este cuprinsă între 24.6 și 51.5 nm, particulele având o structură pseudocubică omogenă. Magnetizația de saturație atinge valoarea 83.7 emu/g la temperatura de 200°C pentru 24 h și pH 8. Este demonstrată eficacitatea catalitică a feritei de cupru prin experimentele realizate de acești autori.

Dehong Chen, Dairong Chen, Xiuling Jiao, Yuting Zhao, Maoshuai He [50] au obținut din α -FeOOH și Ni(OH)₂, amorf în mediu alcalin particule octaedrice de ferită de nichel prin metoda hidrotermală. Uniformitatea pulberii obținute poate fi controlată prin simpla ajustare a concentrației soluției de NaOH.

Nanoparticule de ferită de cobalt substituită cu In [51] au fost sintetizate prin metoda hidrotermală rapidă iar rezultatele obținute au făcut baza unei lucrări publicată mai apoi în *Physica Scripta*.

2.1.3.1. Metoda hidrotermală asistată ultrasonic

În ceea ce privește utilizarea unui câmp ultrasonic în mediul de reacție hidrotermal, se are în vedere controlul nivelului de cavitație specific acțiunii undelor ultrasonice într-un lichid. Raportat la metoda clasică hidrotermală, metoda hidrotermală asistată ultrasonic oferă avantaje serioase, cum ar fi obținerea de nanoparticule de mici dimensiuni, cu distribuție îngustă iar producerea cristalizării este favorizată în câmp ultrasonic și apare la temperaturi și presiuni mult mai mici decât în metoda hidrotermală clasică. De asemenea timpul de procesare este redus semnificativ. Timpul de sinteză pentru această metodă este o fracțiune din timpul metodei clasice de sinteză (aproximativ 30-40%), deoarece ultrasonarea este un

factor important care accelerează reacția. Deci, atunci când reacția se efectuează fără ultrasonare, cantitatea mare de precursori care nu a reacționat rămâne în produsul rezultat. De altfel și ultrasonarea este de ajutor pentru a obține particule relativ mici și uniforme. Se obțin astfel nanoparticule de o excelentă uniformitate dimensională. Prin modificarea parametrilor de lucru (temperatura, presiunea, intensitatea câmpului ultrasonic și timpul de reacție) se obțin nanomateriale cu dimensiuni variate și proprietăți diferite.

Nanoparticule de ferită de cupru [52] au fost sintetizate prin metoda hidrotermală asistată de ultrasunete. Precursorii folosiți în cazul feritei de cupru au fost azotat de fier și nitrat de cupru în soluție apoasă alcalină. Procesul de amestecare a fost efectuat folosind un tub cu sonotrode cufundat în mediul de sinteză. Tratamentul cu ultrasunete a fost efectuat la 100 W/40 kHz în timpul sintezei hidrotermale la 200°C și 40 Barr pentru 2 ore. Nanoparticulele sintetizate au fost caracterizate prin difracție de raze X (XRD), care arată gradul de cristalizare ridicat al nanoparticulelor de CuFe_2O_4 , a căror dimensiune este de aproximativ 16 nm. Microscopia electronică de scanare evidențiază prezența de nanoparticule aglomerate cvasisferice de ferită de cupru și particule sub formă aproape sferică. Morfologia suprafeței nanoparticulelor de CuFe_2O_4 a fost studiată prin microscopie de forță atomică, care a arătat o imagine topografică clară a acestora și ilustrează particule cu o distribuție dimensională îngustă, în intervalul 15-18 nm. Măsurătorile magnetice au arătat un comportament superparamagnetic al nanoparticulelor de CuFe_2O_4 , la temperatura camerei. Valorile specifice de magnetizare ale pulberilor obținute sunt de 29 emu/g, iar susceptibilitatea magnetică inițială este de 0.04. S-au utilizat ca precursori $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ și $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$. Concentrația de reactiv și a mediului de reacție au o importanță deosebită în ceea ce privește sinteza hidrotermală. Timpul de sinteză necesar pentru această metodă este o fracțiune din timpul necesar unei metode clasice de sinteză (aproximativ 30-40%), deoarece ultrasonarea accelerează reacția.

2.1.3.2. Metoda hidrotermală asistată de microunde

Montajul experimental se compune, în principiu, dintr-un cuptor cu microunde în care se află plasată autoclava (respectiv, sistemul de autoclave) în care se desfășoară procesul hidrotermal de obținere a nanocristalelor. Avantajul evident, față de sistemele clasice hidrotermale, constă în încălzirea directă a soluției prin expunerea la un câmp de microunde. Aceasta duce la o încălzire în masă și nu prin conducție termică, de la pereții incintei spre mediul de reacție, ca în cuptoarele clasice. Acest tip de încălzire mai are avantajul unei inerții termice foarte mici a sistemului, ceea ce duce la o histereză redusă. Viteza de creștere a temperaturii este foarte mare (de ordinul a zecilor de grade pe minut), ceea ce duce la eliminarea efectelor nedorite ale fenomenelor tranzitorii la temperaturi intermediare. De asemenea, inerția termică redusă a sistemului permite schimbarea rapidă a probelor, iar timpii de încălzire/răcire sunt de ordinul minutelor.

Dezavantajul este legat de necesitatea folosirii unor autoclave transparente pentru microunde (evident, dielectrice, non-reactive rezistente la presiune și temperatură), dificil de realizat. Se pot folosi materiale ceramice, sticlă, materiale plastice, teflon. Cele mai promițătoare par a fi Al_2O_3 și SiC, care rezistă foarte bine și la șoc termic, dar sunt dificil de prelucrat. Întrucât temperaturile preconizate pentru obținerea de nanocristalelor sunt în gama 150-250°C și mult sub temperatura critică de 374°C a apei, ne așteptăm ca și presiunea generată prin

încalzire să se încadreze în curba de presiuni a vaporilor saturați ai apei și să nu depășească cca 40-70 bari, la care poate rezista o incintă din teflon, materialul cel mai la îndemână, inert chimic și ușor prelucrabil. Măsurarea temperaturii se face cu un termometru cu senzor în IR, ținând cont de emisia termică a conținutului din autoclavă. După ce proba a ajuns la temperatura dorită, puterea este continuu ajustată, folosind un controler de temperatură, evitându-se automat fenomenul de ambalare termică [53-55].

2.2. Metode de caracterizare a nanomaterialelor oxidice

Caracterizarea cât mai completă a proprietăților fizico-chimice a materialelor este necesară atât în procesele tehnologice cât și în cercetare. În ultima jumătate de secol au fost puse la punct numeroase tehnici de investigare, ca de exemplu pentru: structura cristalină, morfologia, studiul suprafeței, compoziția chimică, proprietățile optice, electrice și magnetice, etc. Câteva dintre aceste tehnici reprezentative ce pot fi folosite cu succes la investigarea nanomaterialelor oxidice vor fi descrise pe parcursul acestui capitol: Spectroscopia, Difractia de Raze X (XRD), Microscopia electronică de baleiaj (SEM), Microscopia de Forță Atomică-AFM, măsuratori magnetice.

O caracterizare completă nu este posibilă fără cunoașterea compoziției și a concentrației diferitelor elemente sau impurități care le compun. În acest scop sunt folosite la ora actuală tot mai mult procedee analitice instrumentale [56-59]. Față de metodele chimico-analitice clasice, procedeele de analiză instrumentală au avantajul principal de a fi rapide, complet automatizabile și posibil de a fi cuplate la calculator, în vederea prelucrării datelor rezultate din încercări. Determinările calitative (de compoziție) vizează punerea în evidență a naturii tuturor componentelor, iar determinările cantitative (de concentrație) vizează stabilirea concentrației componentelor respective.

2.2.1. Analiza structurală cu radiații X

2.2.1.1. Difracția de raze X

Difracția de raze X este o tehnică nedistructivă care permite obținerea de informații precise despre compoziția chimică și structura cristalină a materialelor naturale și de sinteză. Principiul de bază a acestei metode este studiul legăturii dintre împrăștierea radiației X și așezarea în spațiu a atomilor. Difracția de raze X este o metodă de analiză structurală curent folosită în studiul monocristalelor sau policristalelor pentru determinarea structurii cristaline, determinării calitative și cantitative de faze, transformări de faze, determinării ale parametrilor de rețea, ale tensiunilor interne, ale dimensiunii cristalitelor.

În studiul pulberilor am folosit difractometria cu contor. Erorile frecvente care apar în această metodă sunt cele de instrument determinate îndeosebi de procesul de aliniere, calibrarea zeroului, divergența axială. Astfel, profilul de linie se modifică dacă divergența fasciculului crește în planul diaframelor paralele. Aceste erori se corectează din geometria instrumentului. Pentru cele mai multe erori exceptând divergența axială, funcția de extrapolare este fie $\text{ctg } \theta \cos \theta$, fie $\cos^2 \theta$ dacă eroarea de deplasare a suprafeței probei, respectiv eroarea de planeitate a probei și transparența este mai mare.

Pentru studiul materialelor cu raze X se folosește linia K_{α} , de cele mai multe ori linia K_{β} fiind filtrată cu ajutorul unui film absorbant (de exemplu o folie subțire de nichel).

Cel mai folosit metal este cuprul, care poate fi păstrat cu ușurință la temperaturi scăzute, deoarece are o conductivitate termică mare și produce linii K_{α} , K_{α} și K_{β} puternice. Lungimea de undă corespunzătoare liniei K_{α} a cuprului este $\lambda = 0.1541$ nm.

Se presupune un sistem de plane reticulare N1, N2, N3 care se repetă la aceeași distanță d . Pe aceste plane cade un fascicul de raze X sub unghiul θ și având lungimea de undă λ (figura 2.1).

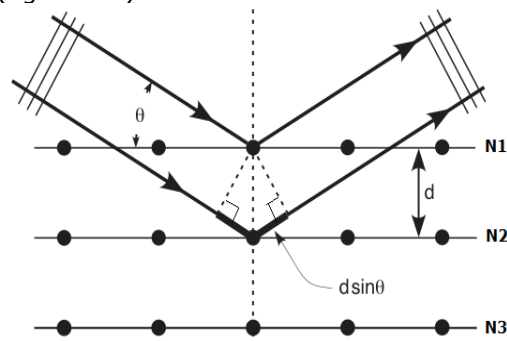


Figura 2.1. Difracția unui fascicul de radiație X pe un șir de plane reticulare cu distanța d între ele

Pentru ca radiațiile reflectate să prezinte un maxim de intensitate trebuie să satisfacă relația [60]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.1)$$

unde λ este lungimea de undă a radiației X,
 n este ordinul difracției,
 θ este unghiul de difracție.

Pentru caracterizarea pulberilor s-a utilizat difractometrul cu raze X X'Pert Pro MPD (Panalytical) (figura 2.2.) cu tub de raze X având anod de Cu aflat în cadrul laboratorului Institutului de cercetare INCEMC.



Figura 2.2. Difractometrul de raze X

Avantajul net al echipamentului îl constituie timpul redus de achiziție și utilizarea unei cantități mici de probă.

Aplicațiile difractometrului de raze X X'Pert Pro MPD (PANalytical) sunt:

- analiza și identificarea structurii cristaline a materialelor sub formă de pulbere la temperatura ambiantă;
- analiza și identificarea structurii cristaline a materialelor sub formă de pulbere în funcție de temperatura ($-193^{\circ}\text{C} \div 2000^{\circ}\text{C}$) și compoziția gazului (aer, gaze inerte, oxigen) (în curs de dezvoltare);
- analiza și identificarea structurii cristaline a materialelor nanometrice [61-66].

2.2.2. Microscopia electronică de baleiaj (SEM)/Spectrometru cu Energie Dispersivă de raze X (EDAX)

Mare parte din tehnicile de analiză folosite în studiul corpului solid folosesc sonde de investigare cu fascicule de electroni. Calitatea și rezoluția imaginilor SEM sunt funcție de trei parametri majore: performanțele instrumentului, selectarea parametrilor de imagistică (de exemplu, de control al operatorului), și natura a specimenului.

Bombardarea unui material cu un fascicul de electroni accelerați conduce la o multitudine de fenomene: în afara porțiunii transmise, o altă parte a fascicolului interacționează la suprafață, dând naștere la procese de emisie secundară, excitarea atomilor materialului cu emisie de raze X caracteristice, fotoni sau electroni Auger. Pentru a putea exploata diversele semnale ce se pot obține este necesară cunoașterea interacției dintre un fascicul de electroni și substanță.

Microscopul este un sistem optic care transformă un obiect într-o imagine având scopul de a obține imaginea mult mai mare decât obiectul pentru a avea astfel capacitatea de a observa obiecte, trăsături cât mai mici, astfel rezoluția

sistemului optic este importantă. Aceasta este definită ca distanța minimă dintre două obiecte care produc imagini separabile și se exprimă prin relația:

$$d = 0.61 \lambda / n \sin \theta \quad 2.2$$

unde λ este lungimea de undă a radiației cu care s-a obținut imaginea, θ este semiapertura unghiulară a lentilei sistemului optic, iar n este indicele de refracție al mediului. Deci, cu cât lungimea de undă a radiației este mai mică, cu atât rezoluția este mai bună. Rezoluția microscopelor electronice este net superioară celor optice, ajungând de ordinul a câțiva Angstromi la cele mai perfecționate instrumente.

Cu microscopia electronică de baleiaj (SEM) se poate realiza de asemenea și microanaliza de raze X folosind emisiile de raze X caracteristice pentru a identifica și cuantifica elementele prezente în zona de probă iluminată. Această metodă constituie un mijloc de identificare "în situ" a compoziției chimice, conjugată cu localizarea precisă a regiunii examinate ce constituie sursa de radiație, precum și analizarea sa microstructurală și morfologică.

Pulberile utilizate în acest studiu au fost caracterizate cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj - Inspect S (FEI Company) + Edax. Inspect S (figura 2.3.), este un microscop electronic cu baleiaj ușor de utilizat, capabil să genereze și să colecteze toate informațiile disponibile de la orice tip de material.



Figura 2.3. Microscopului Electronic cu Baleiaj (SEM)- Inspect S (FEI Company) + Edax

Inspect S este proiectat să îndeplinească cele mai exigente cerințe în ceea ce privește imaginile și analizele rezultate. Aparatul are două moduri de lucru: vacuum înaintat (high vacuum) și vacuum preliminar (low vacuum), fiind echipat cu un suport de probă motorizat după patru axe: x, y, z și rotație. Inspect S conține trei lentile electromagnetice prealiniat răcite cu aer, coloana optimizată pentru

rezoluție înaltă și curent de fascicul mare, cu o singură apertură fixă pe lentila finală.

Microscopul electronic de baleiaj este utilizat pentru analiza calitativă (imagistica) și cantitativă (EDAX) a materialelor. Pot fi analizate probe conductoare și/sau probe preparate prin metode convenționale (acoperite).

2.2.3. Microscopia de forță atomică (AFM)

Tehnica folosită de microscopul de forță atomică face parte dintr-o clasă mai largă numită Microscopie de Scanare de Înaltă Rezoluție (Scanning Probe Microscopy – SPM).

Microscopia de Forță Atomică (AFM) este o tehnică de vizualizare utilă în determinarea topografică la scara atomică și altor proprietăți ale suprafețelor. Această tehnică operează măsurând forțe atractive și repulsive între un *tip* (vârf) și suprafața probei. Componentele sondei de scanare care fac posibilă microscopia de forță atomică sunt tipul (vârful) și cantileverul. Elementul de interferență dintre AFM și probă este vârful (cel care investighează în amănunt diversele trăsături ale suprafeței), poziția precisă a vârfului în raport cu suprafața, atât vertical cât și lateral este controlată de cantilever.

Pulberile magnetice obținute au fost analizate în modul non contact cu un microscop de forță atomică - tip Nanosurf® EasyScan 2 Advanced Research AFM aflat în dotarea Laboratorului Institutului INCEMC. Harta topografică este generată de un computer care măsoară deformarea cantileverului printr-un detector pe măsură ce vârful scanează proba.

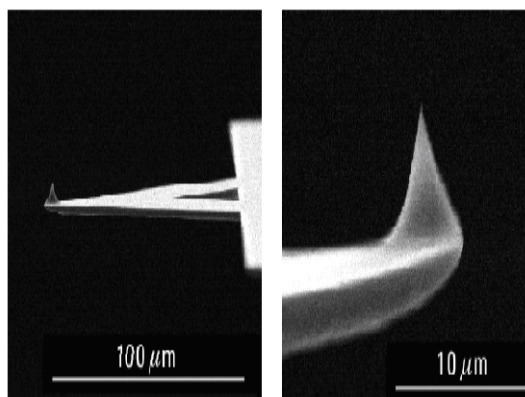


Figura 2.4. Reprezentare cu ajutorul SEM-ului (Scanning Electron Microscope) a sondei de scanare (cantilever și vârf).

2.2.4. Analiza proprietăților magnetice

Studiul proprietăților magnetice ale pulberilor obținute s-au efectuat în laboratorul de magnetism al facultății de fizică cu ajutorul unei instalații de tip fluxmetru integrator [67]. Măsurătorile au fost efectuate în câmp alternativ sinusoidal cu frecvența 50 Hz și amplitudini până la 4 KOe. Instalația propriu zisă este de tip analogic dar înregistrarea datelor măsurate s-a făcut prin conversia analog numerică și achiziția de date asistată de calculator. S-a utilizat o placă de achiziție de tip paralel (DT 9816 A-Data Translation Inc.) cu viteza de achiziție de 150000

eșantioane pe secundă pe canal, iar conversia s-a realizat cu precizia de 16 Bit (152 micro Volti). Rezultatele sunt salvate în format ASCII și reprezentate sub forma ciclului de histerezis magnetic.

2.3. Metode de obținere a filmelor subțiri

2.3.1. Principiul de depunere prin ablație laser (PLD) – Principiu

Printre diferitele metode folosite pentru a depune filme subțiri este ablația laser (PLD) care este una dintre tehnicile cele mai promițătoare. Recentele modificări asupra acestei metode a făcut-o competitivă cu alte tehnici fizice de depunere precum co-evaporare, fascicul molecular epitaxie (MBE) și de pulverizare magnetron [68-69]. Toate probele descrise în această lucrare vor fi depuse prin metoda PLD. Mecanismul de bază al PLD, avantajele și condițiile de creștere pentru investigarea filmelor subțiri vor fi descrise în continuare.

Tehnica PLD include un concept relativ simplu de ablație laser pe materialul țintă care urmează să fie depus. Cu fiecare puls, o cantitate de material este îndepărtat și transportat în direcția substratului prin intermediul plasmei. Transferul stoichiometric al materialului țintă pe substrat, timpul de propagare al masei comparabil cu procesele de cristalizare și de creștere, controlul creșterii filmului la scară atomică, permit formarea de structuri bine definite, stratificate.

Una dintre caracteristicile cele mai fascinante ale metodei PLD este transferul stoichiometric de electroni de la țintă prin procesul de ablație, atunci când energiile înalte laser (aprox. sute M) sunt absorbite de o mică suprafață de material ($\sim 10^{-8}$ cm³ pentru un fascicul laser de 1 mm²).

În timpul procesului de depunere prin metoda ablației laser, fotonii pătrund în straturile de suprafață ale materialului țintă în conformitate cu adâncimea de absorbție optică și elimină unii dintre electronii de valență ai atomilor (în durata de ps). Acești electroni de valență de la suprafață oscilează în câmpul electromagnetic al laserului și se ciocnesc cu vecinii, atomii și ionii, transferând o parte a energiei lor la rețeaua cristalină. Ca urmare, un nor dens de materiale vaporizate la aproximativ 10.000 K, care este așa numită ablație în plasmă sau plume, este generat în fața materialului țintă.

Trebuie să ținem cont de faptul că adâncimea de absorbție depinde de lungimea de undă laser și nu ar trebui să fie mare, în scopul de a fi prevenită topirea suprafeței și prin urmare, formarea de particule pe suprafața filmului. Ulterior, plasma se extinde de la suprafața materialului țintă spre substrat.

Fluxul format din specii care interacționează durează aproximativ câteva μ s pentru distanțele tipice de câțiva cm între materialul sursă și substrat. Adesea, atmosfera (de oxigen sau argon), este introdusă în camera de PLD ca un precursor pentru formarea fazei de oxid dar, de obicei, pentru a încălzi componentele plasmei și de a reduce energia lor cinetică la mai puțin de 1 eV. După fiecare puls, cantități de 0.01 – 0.1 ml de material este depus pe substrat.

Odată ce particulele au ajuns la suprafața substratului, difuzia are loc până când atomii ajung la nivele de energie mică. Deoarece fiecare puls emite mai puțin de un strat din materialul depus, ablația secvențială de la mai multe ținte poate fi folosită pentru a crește materialul.

Tehnica PLD este considerată ca fiind una dintre cele mai utilizate tehnici de cercetare pentru depunerea filmelor pe scară largă, fiind deosebit de flexibilă într-o gamă mare de presiuni, situându-se între UHV și sute de Pa.

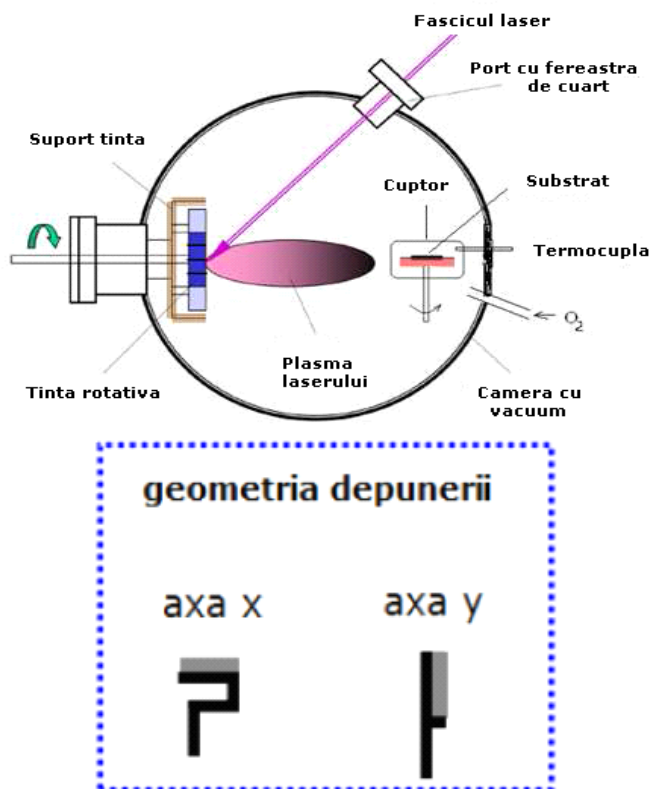


Figura 2.5. Schema camerei PLD folosită pentru a crește filmele

2.3.1.1. PLD – Setup

Toate filmele au fost depuse cu ajutorul unui laser cu excimer KrF (Lambda Physik LPX305i, $\lambda = 248 \text{ nm}$) cu o durată a pulsului cuprinsă între 20-50 ns și o frecvență a pulsațiilor de maxim 50 Hz, echipament aflat în dotarea laboratorului institutului de cercetare Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstofforschung Dresden. Înainte de a intra în camera de depunere a PLD, lumina laser este condusă printr-o deschidere pentru a selecta o parte omogenă a luminii Gaussian Pro.

Diafragma este apoi proiectată pe țintă cu un obiectiv de focalizare, care poate fi folosit pentru a ajusta densitatea de energie pe țintă. Camera conține un carusel țintă, pe care pot fi montate până la 6 ținte. Filmele au fost crescute în o așa-numită axă perpendiculară y (figura 2.6.). Substratul a fost încălzit într-un cuptor cilindric, care ajunge la temperaturi de până la 820°C .

O pompă rotativă a fost utilizată pentru a crea o presiune de bază de $P_b = 10^{-3} \text{ mbar}$, în timp ce filmele au fost crescute într-un mediu de oxigen sub presiune de $\text{PO}_2 = 9 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ și $-3 \times 10^{-1} \text{ mbar}$. Energia laserului folosită este între 350 și 750 mJ, cu o frecvență a pulsurilor de 4-10 Hz, rezultând o rată de creștere de 0.5-5 nm pe minut.

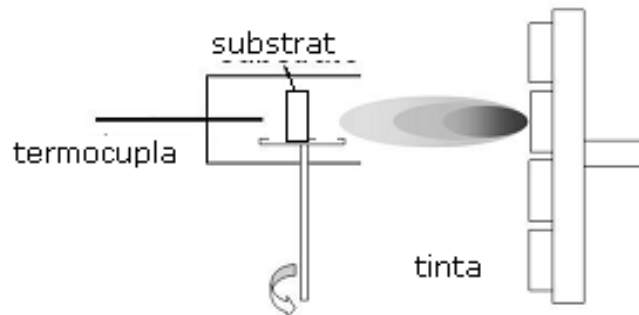


Figura 2.6. Reprezentarea experimentală a procedurii PLD

Filme epitaxiale de CoFe_2O_4 ($a=3.83 \text{ \AA}$ în materialul de volum) au fost obținute prin depunere prin ablație laser (PLD) folosind configurația experimentală descrisă în secțiunea de mai sus. Au fost utilizate ca substraturi MgO (001) și SrTiO_3 (001), având constantele de rețea $\text{MgO} = 4.21 \text{ \AA}$ și $\text{SrTiO}_3 = 3.905 \text{ \AA}$.

Substraturile cu dimensiunile de $5 \times 5 \times 0.5 \text{ cm}$ polisate chimic, au fost introduse pe rând în baie ultrasonică de acetona, alcool și apa distilată timp de trei minute și plasate imediat în camera de PLD. După ce camera a fost presurizată până la o valoare a presiunii de ordinul a 10^{-3} mbar , a fost introdus în flux continuu oxigen, iar substratul a fost încălzit până la temperatura de depunere 650°C . Înainte de depunere, suprafața țintei a fost expusă la radiații laser (~ 500 pulsuri laser), în scopul de a curăța suprafața materialului țintă.

2.4. Metode de caracterizare a filmelor subțiri

2.4.1. Difracția de raze X

Difracția de raze X (XRD), este tehnica folosită pe scară largă pentru studii structurale ale straturilor epitaxiale. Este o metodă nedistructivă și fără contact, metoda cantitativă și extrem de rapidă. Cu difracția de raze X este cercetată structura în spațiul reciproc. Analiza filmelor subțiri a fost efectuată în cadrul laboratorului institutului de cercetare Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung din Dresden, Germania.

2.4.1.1 Difractometrul de raze X

Măsurătorile cu raze X au fost efectuate la temperatura camerei, într-un difractometru Philips X-PERT cu radiații Cu K_α (o lungime de undă de $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), operat la $U_{\text{acc}} = 40\text{kV}$ și $I_{\text{emis}} = 40 \text{ mA}$ (Figura 2.7 a).

În acest sistem, sursa de raze X este fixată și proba este rotită în jurul unghiului θ în timp ce detectorul este deviat la 2θ . Axa ψ permite o rotație de 180° și axa ϕ , care este perpendiculară pe suprafața probei, dă posibilitatea de rotație de 360° (Figura 2.7.b).

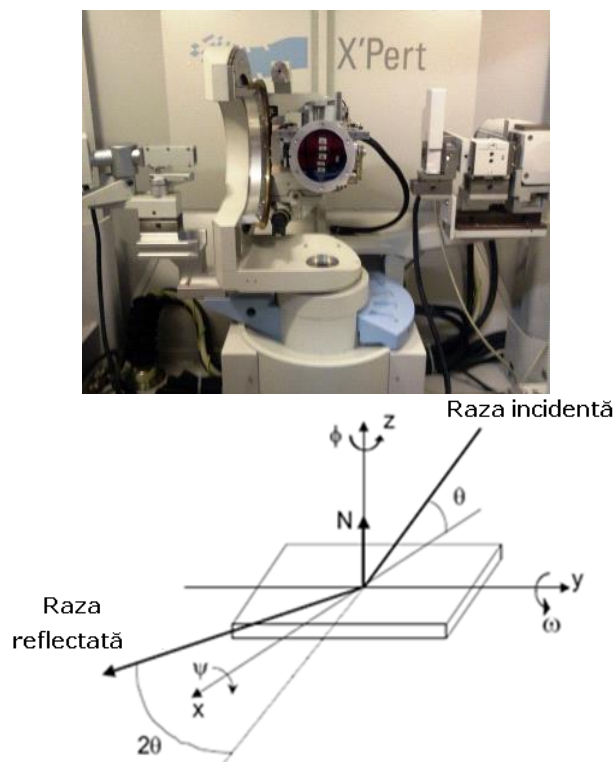


Figura 2.7. a) Difractometrul Philips X-PERT; b) Unghiurile de rotație

Toate rotațiile sunt realizate automat de goniometru. Proba poate fi deplasată în direcțiile X, Y, Z, difractometrul având fantă divergentă programabilă (am utilizat $1/32^\circ$ pentru măsurarea XRR și $1/8^\circ$ pentru scanare $\theta \div 2\theta$) și fanta setată manual cu pas de 0.1 mm (utilizat numai pentru XRR), în fața detectorului proporțional.

Toate metodele de difracție de raze X, care sunt discutate în această secțiune sunt realizate în trei moduri diferite: X-ray RR, Bragg-Brentano $\theta \div 2\theta$ și mapa suprafeței. Pentru măsurare, proba este întotdeauna aliniată în direcția (001) folosind punctul de difracție cel mai intens al substratului care este în mod normal, cel mai ușor de identificat.

2.4.1.2. Reflectivitate

Pentru măsurători de reflectometrie (XRR), difractometrul este utilizat în modul de $\theta \div 2\theta$, dar cu unghiuri mult mai mici ($0^\circ < 2\theta < 4^\circ$). Totuși, XRR nu este o tehnică de difracție, ea este bazată mai mult pe utilizarea radiației de reflexie și refracție decât pe fenomenul de difracție. Prin urmare, această metodă nu are nevoie de prezența rețelei cristaline și pare a fi independentă de material.

Curba de reflexie este, de obicei, reprezentată ca intensitate în coordonate logaritmice I, față de unghiul împrăștiat 2θ , și are două regiuni pronunțate. Sub unghiul critic θ_c , se produce reflexia totală a fascicului primar și se poate observa câmpul de intensitate. În regiunea de mai sus θ_c , intensitatea reflectată scade

abrupt, la fel și intensitatea oscilațiilor, apărând oscilații Kiessig. Intensitatea maximă și minimă provine de la interferența dintre fasciculele de raze X reflectate de la diferite interfețe și anume interferență constructivă și respectiv interferență distructivă. Se pot obține informații despre grosimea de film D , conform formulei:

$$D = \frac{\lambda(i - j)}{2 \sin\left(\frac{2\theta_i}{2} - \frac{2\theta_j}{2}\right)} \quad (2.3.)$$

unde: i și j sunt ordinele de marginali,
 2θ i și j sunt respectivele unghiuri de împrăștiere

Prin urmare, cu creșterea grosimii stratului, marginile Kiessig vor fi mai aproape. Mai mult, comportamentul curbei de reflexie este direct legat de caracteristicile de material, cum ar fi densitatea electronică prin unghiul critic ρ_{el} , coeficientul de absorbție μ , și indicele de refracție al razei X, n . Prin urmare, se pot obține informații despre stoichiometria necunoscută a filmelor noi [70].

Alinierea probelor înainte de a efectua măsurările XRD ar trebui să fie efectuată foarte atent cu aplicarea unui fascicul atenuant deoarece iradierea directă de către tubul de raze X la unghiuri $\theta < \theta_c$ poate provoca leziuni ireversibile ale detectorului. La început, se efectuează scanarea 2θ , în timp ce se stabilește difractometrul la $2\theta = 0$, în scopul de a determina intensitatea maximă a fasciculului de raze incidente I_{max} . Apoi, înălțimea probei ar trebui să fie ajustată de către o scanare pe înălțime, așa numita scanare Z. Înălțimea corectă este identificată de curba de la $I(Z)$, ca $I = I_{max} / 2$. Ulterior se realizează ω -scan și din nou ar trebui să fie efectuată o aliniere pe înălțime. Cu toate acestea, acest tip de calibrare ar trebui să se facă înainte de fiecare măsurare, în scopul de a verifica piesele instrumentale dacă sunt aliniate paralel cu raza X provenită de la sursă, probă și detector. În special pentru măsurarea XRD ulterioară, ω -scan la $2\theta = 0.5^\circ$ este necesară pentru a regla intensitatea reflectată de suprafața probei.

2.4.1.3. Scanarea Bragg

Scanarea $\theta \div 2\theta$ furnizează informații cu privire la fazele chimice prezente în material, parametri de rețea în direcția indicată, iar detectorul primește radiațiile împrăștiate în același unghi. Având în vedere această geometrie specifică, fasciculul de raze incidente este împrăștiat la un anumit unghi Bragg numai la plane de rețea hkl , care sunt paralele cu suprafața probei. Scanarea $\theta \div 2\theta$ a filmului conține, de asemenea, maxime de difracție de la substrat (2.1):

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

unde: n este întreg și reprezintă ordinul de reflexie,
 d este distanța între plane, care în cazul sistemului de cristal cubic este egală cu:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.4.)$$

unde a este paramterul celulei elementare.

2.4.1.4. Harta intensităților RX în jurul unui nod în spațiul reciproc (RSM)

Prin tehnica RSM se poate măsura o regiune în jurul unui maxim de difracție în plan, iar informația obținută este în spațiul reciproc. Utilizăm această tehnică pentru a demonstra dacă filmul crește epitaxial. Tipul acesta de măsurătoare permite calcularea constantei de rețea în plan și dă informații despre felul cum cresc filmele.

Atunci când creștem un film pe diferite substraturi, în funcție de grosime, filmul poate avea constanta de rețea în plan diferită de cea perpendiculară pe planul respectiv, adică o deformare (strain) în filmul respectiv. Dacă grosimea e suficient de mare, apare relaxarea, atunci când constantele de rețea sunt similare și egale cu valoarea care este într-un cristal din materialul respectiv (materialul de volum, single crystal). RSM este realizat ca o serie de scanări unidimensionale radiale luate la diferite "offsets" în jurul unui unghi de reflectare Bragg. Ca urmare, se obține o imagine de intensitate bidimensională numită cartografierea spațiului reciproc (Figura 2.8. reprezintă o astfel de schemă).

În scanarea radială ω - 2θ , numai mărimea momentului transferat se modifică, în timp ce direcția vectorului de împrăștiere este păstrată aceeași în concordanță cu normala la suprafață. În timpul scanării, atunci când poziția de probă se mișcă în direcția perpendiculară ω , mărimea momentului de transfer rămâne constantă, dar direcția nu.

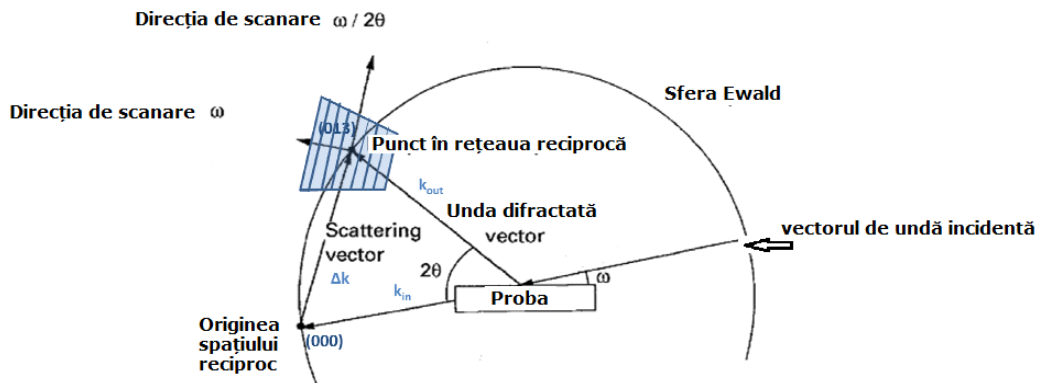


Figura 2.8. Reprezentarea schematică RSM

Informații despre starea de relaxare în plan (a , Å) și planul perpendicular (c , Å) a parametrilor de rețea și chiar imperfecțiunile din filmele tensionate și mai ales relaxate cum ar fi dezordonarea, gradient de tensiune, rugozitate interfacială, defecte, etc., pot în principiu fie obținute de la RSM [71].

Folosind softul "Philips X'-PERT Epitaxy" se poate calcula diferența dintre parametri de rețea a și c , dintre film și substrat, cu relația:

$$a_{film} = 2 \times a_{substrat(1+\delta_a)} \quad c_{film} = 2 \times a_{substrat(1+\delta_c)} \quad (2.5.)$$

$$\delta_a = \frac{a_{film} - 2 \times a_{substrat}}{2 \times a_{substrat}} \quad \delta_c = \frac{c_{film} - 2 \times a_{substrat}}{2 \times a_{substrat}} \quad (2.6.)$$

unde a_{film} , c_{film} sunt parametri de rețea în plan și respectiv perpendiculari pe plan ai filmului depus, iar $a_{substrat}$ este constanta de rețea a substratului cu rețea pseudo-cubică. Constantele de rețea în plan și perpendicular pe plan mai pot fi calculate din graficul reprezentat de RSM astfel:

$$a = \frac{\lambda h}{2Q_x} \quad c = \frac{\lambda l}{2Q_y} \quad (2.7.)$$

Un alt parametru care poate fi calculat din RSM este gradul de relaxare care poate fi descris de ecuația:

$$R = \frac{a_{film} - a_{sub}}{a_{bulk} - a_{sub}} \quad (2.8.)$$

unde a_{bulk} este parametrul materialului pulbere sau materialul de volum, Dacă $a_{film} = a_{substrat}$ atunci $R=0$ duce la concluzia ca filmul este perfect tensionat pe substrat, iar dacă $a_{film} = a_{bulk}$ atunci $R=1$ rezulta că filmul este relaxat total pe substrat. Pentru a determina deformația din filmul depus s-a utilizat formula:

$$\varepsilon = \frac{a_{film} - a_{bulk}}{a_{bulk}} \quad (2.9.)$$

Când constanta de rețea relativă a_{rel} a filmului complet relaxat este cunoscută:

$$\varepsilon = \frac{a_{film} - a_{rel}}{a_{rel}} \quad (2.10.)$$

Unde a_{rel} este media parametrilor de rețea în plan și perpendicular pe plan a filmului

$$a_{rel} = \frac{a_{film} + c_{film}}{2} \quad (2.11.)$$

2.4.2. Proprietățile morfologice

Morfologia suprafeței și rugozitatea filmelor sunt investigate prin microscopie de forță atomică (AFM, Digital Instruments 3100 scanning probe microscope, Nanoscope III software), aparat aflat în componența institutului de cercetare Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden. Aplicațiile AFM-ului sunt diverse: studiul suprafeței, nanolitografie, analiza rugozității atât de-a lungul unei linii cât și a unei anumite arii din suprafața materialului, iar în mod special posibilitatea reprezentării grafice a datelor măsurate, de interes major fiind reprezentarea 3D. Atunci când doua corpuri sunt apropiate la o distanță foarte mică unul de altul, între ele se manifestă interacțiuni la nivel atomic, aceste interacțiuni fiind de fapt fundamentul microscopiei de forță atomică. Un rol important în procesul de caracterizare îl are vârful. Acesta este sensibil la interacțiunile menționate și este

construit să le detecteze. În mod specific, când vârful este adus foarte aproape de suprafața probei, interacțiunile înregistrate pot fi corelate cu distanța dintre vârf și probă. Din moment ce mărimea acestei interacțiuni variază în funcție de distanța vârf-proba, AFM-ul poate furniza o topografie a suprafeței probei prin scanarea vârfului deasupra probei într-un mod precis și controlabil.



Figura 2.9. Schema și imaginea microscopului de forță atomică (AFM)

Imaginile AFM au fost înregistrate în modul *tapping* în care vârful este non magnetic montat pe cantilever și menținându-se la o distanță constantă pe suprafața probei (fără a atinge suprafața probei) pentru a evita deteriorarea suprafeței. Rugozitatea probei este adesea exprimată de rugozitatea rădăcină medie pătrată (R_{rms}). Cu rugozitate rms fluctuația înălțimii suprafeței poate fi cuantificată folosindu-ne de ecuația (2.12.).

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2} \quad (2.12.)$$

unde N este numărul de puncte măsurate, Z_i sunt înălțimile individuale de la punctele măsurate, iar \bar{Z} este înălțimea medie.

2.4.3. SQUID. Măsurarea proprietăților magnetice

Proprietățile magnetice ale filmelor au fost măsurate folosind Magnetometrul MPMS XL de mare sensibilitate bazat pe efectul Josephson [72]. Acesta are o rezoluție foarte mare pentru momentele magnetice de ordinul a 10^{-7} emu. Momentul magnetic a fost măsurat în ambele direcții perpendicular pe plan (H perpendicular) și în plan ($H//C$). Temperatura a variat de la 10 K la 330 K controlând-o prin debitul de heliu lichid și cu un încălzitor intern. Câmpul magnetic aplicat este:

$$-4.8 \text{ KOe} \leq \mu_0 H \leq + 4.8 \text{ KOe} \quad (2.13.)$$

În lucrarea de față au fost investigate proprietățile magnetice în plan. Prin urmare, proba a fost montată pe suportul de probă astfel încât câmpul magnetic aplicat să fie paralel cu suprafața probei. Apoi, tija a fost introdusă în SQUID, setând temperatura de lucru. Schema magnetometrului a fost prelucrată și editată [73].

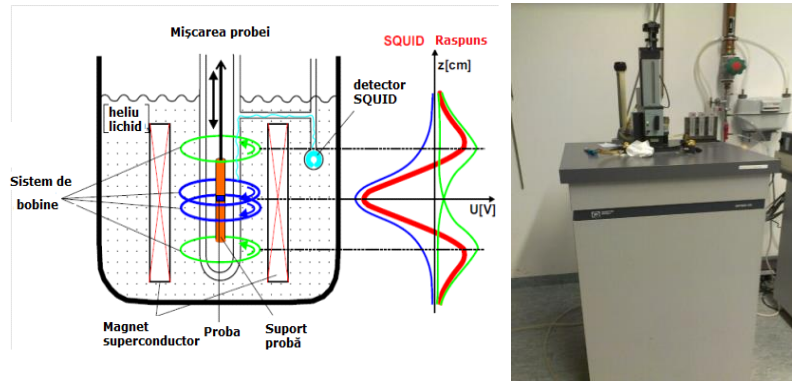


Figura 2.10. Schema și imaginea magnetometrului SQUID

Magnetizarea se măsoară în funcție de temperatură, de timpul de încălzire înregistrând curba $M(T)$ și în dependență de câmpul magnetic aplicat, precum curba de histerezis $M(H)$. Temperatura de tranziție Curie este evaluată din pătratul curbei de magnetizare remanente M prin extrapolarea părții liniare a curbei de la M . Valorile de magnetizare saturație, M_{sat} , magnetizarea remanentă, M_r și câmpul coercitiv, H_C , sunt obținute din curba $M(H)$.

2.4.4. Proprietăți electrice

Caracterizarea proprietăților electrice s-a făcut prin măsurarea rezistenței electrice DC a filmelor prin două metode diferite așa cum este ilustrat în figura 2.11, funcție de rezistența electrică a filmului.

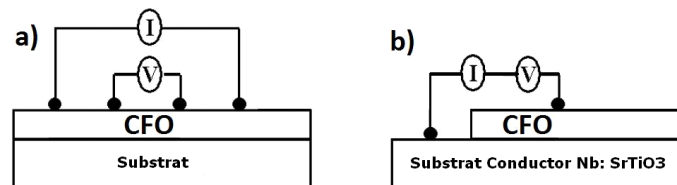


Figura 2.11. Diagrama schematică a două tipuri diferite de metode de măsurare a transportului electric:

- a) Metoda celor patru puncte de contact sondă pentru măsurarea rezistenței filmului de-a lungul planului filmului.
- b) metoda doua puncte de contact sondă pentru măsurarea rezistenței perpendicular pe planul filmului

Pentru aplicarea curentului și înregistrarea tensiunii a fost folosită o sursă Keithley 2400 respectiv un multimetru Keithley 2000. Probele au fost montate într-un criostat frigider, în scopul de a măsura dependența de temperatură. Contactele electrice din platină au fost depuse printr-o mască pe film și apoi conectate la fire cu vopsea de argint.

CAPITOLUL 3.

OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR DE TIP AB_2O_4

3.1. Sinteza și caracterizarea compușilor de tipul AB_2O_4

Identificarea unor metode de sinteză pentru obținerea compușilor de tipul AB_2O_4 (în care $A=Cu, Co, Ni$; iar $B=Fe$) de puritate ridicată, reproductibile și cu eficiență optimă, este justificată de faptul că structura și proprietățile sistemelor oxidice mixte depind în mare măsură de metoda folosită pentru obținerea lor. În urma experienței de cercetare în domeniul feritelor a colectivului de cercetatori de la I.N.C.E.M.C., cercetările privind sinteza și caracterizarea nanomaterialelor le-am utilizat ca bază în acest studiu [46, 51, 52]. Astfel, s-a studiat obținerea de nanomateriale oxidice cu structură spinelică prin diferite metode și utilizând diferiți precursori. Pentru obținerea materialelor de tipul AB_2O_4 am folosit diferite metode precum metoda coprecipitării, sol-gel și hidrotermală. Rezultatele cele mai bune s-au detaliat în acest studiu, iar altele au fost diseminate la conferințe naționale și internaționale [74-75].

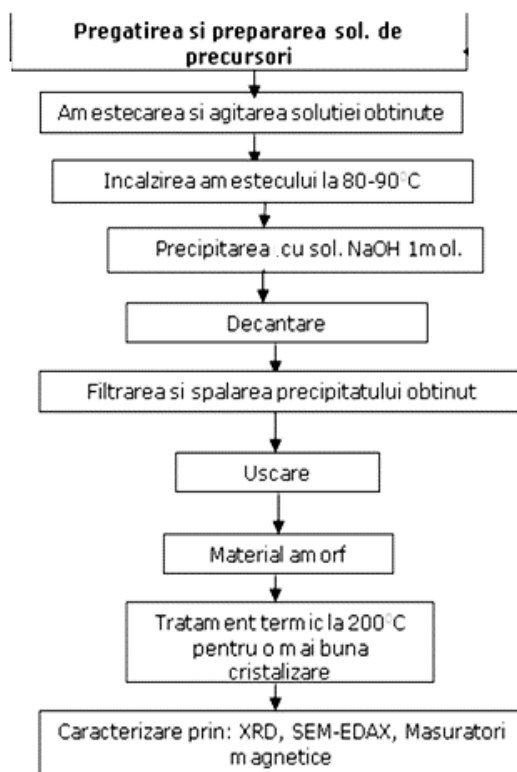


Figura 3.1. Schema de realizare a sintezelor pentru nanomaterialele de tip AB_2O_4

3.1.1. Obținerea feritei de cupru prin metoda coprecipitării chimice

Precursorii folosiți au fost de puritate 99,9%:

Acetat de cupru - $Cu(CH_3COO)_2$ (P1)

Hidroxid de cupru - $Cu(OH)_2$ (P2)

Sulfat feros - $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Mod de lucru:

Reactivii utilizați pentru obținerea particulelor de ferită au fost amestecați în raport stoechiometric A:B=1:2 (A=Co, Cu, Ni și B=Fe) și dizolvați în apă distilată. Amestecul de reactanți a fost încălzit la temperatura de 80-90°C pe un agitator magnetic de tip Heidolph MR 3001 prevăzut cu plită de încălzire. Precipitarea feritei de cupru s-a făcut cu soluție 1M de NaOH și s-a continuat agitarea timp de patru ore pentru definitivarea reacției. Culoarea precipitatului obținut variază de la maro la negru în funcție de temperatura utilizată, concentrația reactanților, pH-ul și timpul de reacție. Separarea precipitatului s-a făcut prin decantare și filtrare, apoi s-a spălat de mai multe ori cu apă distilată pe hârtia de filtru până când pH-ul filtratului a ajuns la ~7, apoi cu alcool etilic și s-a uscat în etuvă la temperatura de 100°C, timp de doua ore. Pulberea obținută a fost caracterizată prin difracție de raze X și s-a pus în evidență gradul slab de cristalizare. Pentru o mai bună cristalizare pulberea obținută a fost tratată termic la temperatura de 200°C, timp de doua ore. Prin această metodă am obținut ferita de cobalt, nichel și cupru.

Rezultatele obtinute in urma cercetarilor efectuate pentru sinteza feritei de cupru au făcut subiectul articolului prezentat la Conferința Internațională de la Szeged și au fost publicate în Proceedings of The 17th Int. Symp. on Analytical and Environmental Problems [46].

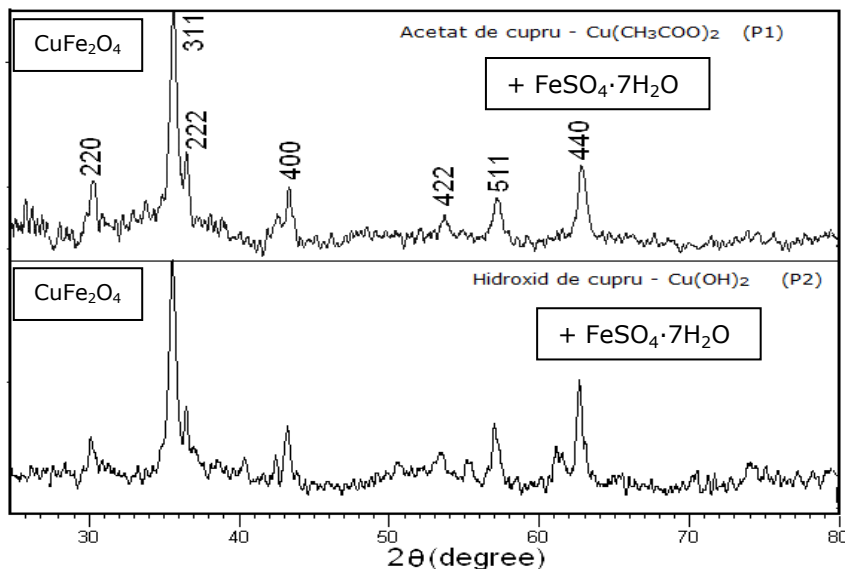


Figura 3.2. Difractograma RX pentru probele de ferită de cupru ($CuFe_2O_4$) obținute prin metoda coprecipitării și tratate termic la 200°C, timp de doua ore

Din spectrele de difracție de raze X se observă că liniile de difracție corespund fazei spinelice, intensitatea maximurilor de difracție indicând un grad bun de cristalizare. Dimensiunea medie a cristalitelor a fost calculată folosind ecuația Scherrer pentru maximul intensității care reprezintă planul de cristalizare 311.

Dimensiunea medie a cristalitelor a fost calculată din lățimea maximelor intensității de difracție la jumătatea înălțimii acestora (FWHM), folosind ecuația lui Scherrer (3.1.):

$$d = \frac{K\lambda}{(\beta^2 - \beta_0^2)^{1/2} \cos \theta_\beta} \quad (3.1.)$$

unde:

D - dimensiunea medie a cristalitelor;

K - factor de corecție pentru forma particulelor (K=0.9);

λ - lungimea de undă a radiației, Cu K α ;

β - lățimea maximă la jumătate (FWHM), corectată cu precizia aparatului

$\beta^2 = \beta_a^2 - \beta_b^2$ (β_a - lățimea experimentală și β_b - lărgirea introdusă de aparat;

θ_β - unghiul de difracție Bragg.

Dimensiunea medie a cristalitelor pentru probele studiate de a fost estimată astfel: pentru proba P1 = 21.8 nm, iar pentru proba P2 = 14 nm.

Imaginea SEM prezentată în figura 3.3. (a) și 3.3. (b) pentru pulberea de CuFe₂O₄, evidențiază natura fină a particulelor.

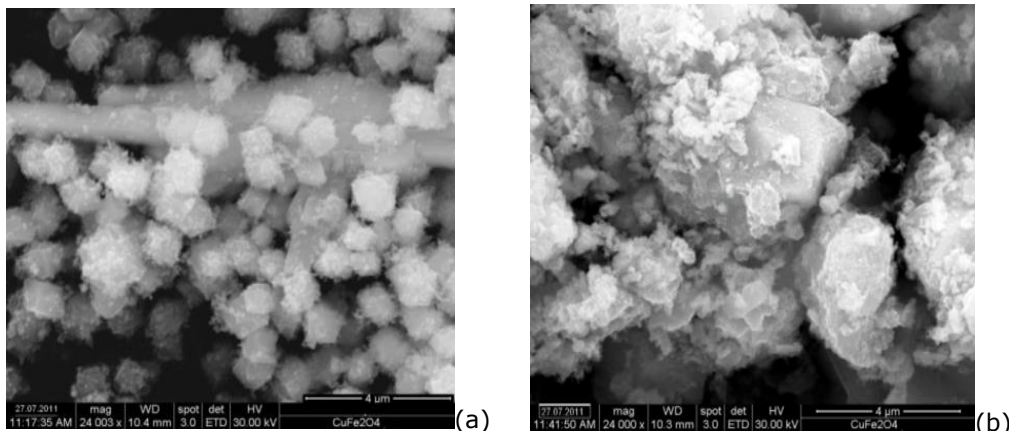


Figura 3.3. Imagine SEM pentru probele de ferita de cupru (CuFe₂O₄) P1(a) și P2(b) obținute prin metoda coprecipitării și tratamente termice la 200 C timp de 2 ore

Din imaginea SEM din figura 3.3. (a) se observă că particulele au formă neregulată și sunt aglomerate formând agregate de dimensiuni micrometrice.

În figura 3.4. sunt prezentate curbele de magnetizare pentru ferita de cupru obținută prin metoda coprecipitării din doi precursori diferiți (acetat de cupru P1 și hidroxid de cupru P2).

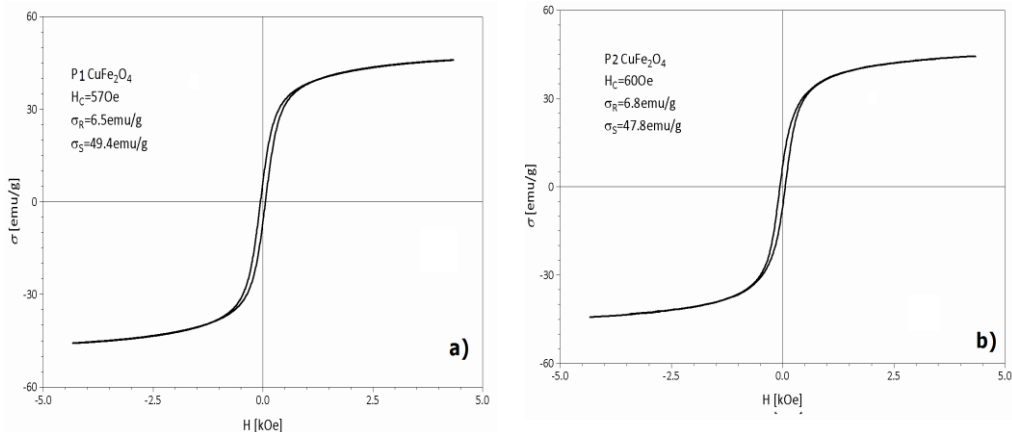


Figura 3.4. Ciclul de magnetizare pentru probele de $CuFe_2O_4$ P1(a) și P2(b) obținute prin metoda coprecipitării și tratament termic la $200^\circ C$, timp de 2 ore

Măsurătorile magnetice efectuate pe probe indică un câmp coercitiv mic, care prezintă un comportament aproape superparamagnetic, iar magnetizarea de saturație specifică pentru P1 este 49.4 emu/g și 47.8 emu/g pentru P2.

3.1.2. Obținerea feritei de cupru prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic

Principiul acestei metode constă în realizarea amestecului de săruri (azotați de fier și cupru) în rapoarte molare stabilite și precipitarea cu soluție 1M de NaOH sub agitare puternică pentru obținerea unei suspensii apoase omogene. Suspensia este introdusă în autoclava de teflon prevăzută cu o manta de oțel pentru a asigura o bună etanșare și cu un procesor de ultrasonare imersat în soluție având puterea de 100 W și 40 KHz pentru agitarea amestecului de reactanți cu ajutorul ultrasunetelor. Condițiile de reacție au fost: timpul de autoclavare de 100 minute, temperatura de lucru $200^\circ C$ și gradul de umplere a autoclavei: 80%.

Reactivii utilizați:

- azotat de fier ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$);
- azotat de cupru ($Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$);
- soluție 1M de NaOH.

Din analiza XRD, figura 3.5., se observă că s-a obținut faza cristalină de $CuFe_2O_4$ cu structura spinelică indexată în baza de date (JCPDS 01-077-0010) având structura cubică (Fd3m) cu parametri de rețea 8.39 \AA identificate ca $CuFe_2O_4$.

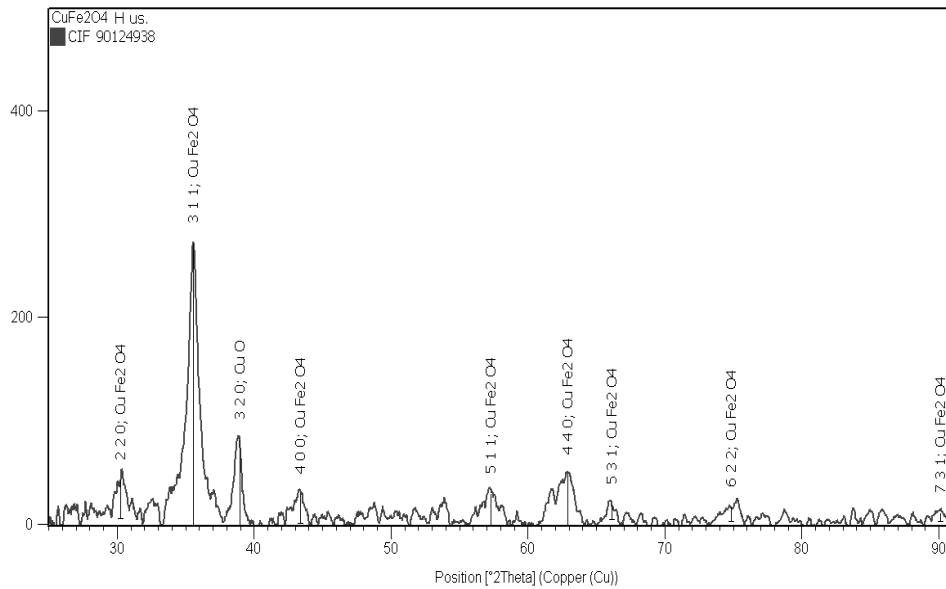


Figura 3.5. Difracție cu raze X pentru $CuFe_2O_4$ (a) obținută prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic

Analiza XRD indică un grad ridicat de cristalinitate, cu intensități maxime de difracție corespunzătoare structurii spinelice. În spectrul de difracție se observă prezența unui maxim de intensitate, care corespunde oxidului de cupru indexat în baza de date (fișa JCPDS 00-001-1117). Astfel, rezultă că pulberea conține ferita $CuFe_2O_4$ alături de CuO nereacționat. Utilizând legea masei presupunem că avem și Fe_2O_3 aferent oxidului de cupru nereacționat, însă nu putem spune cu precizie deoarece maximele de difracție specifice se suprapun cu maximele specifice structurii spinelice sau acestea se află în cantități mici neidentificabile.

Dimensiunea medie a cristalitelor a fost calculată din lățimea maximelor de difracție la jumătatea înălțimii acestora (FWHM), folosind ecuația lui Scherrer (3.1.) ele fiind de aproximativ 16 nm.

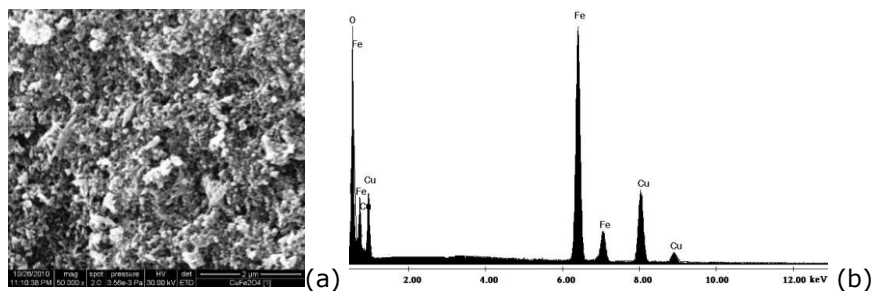


Figura 3.6. SEM (a) și EDAX (b) pentru $CuFe_2O_4$ obținută prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic

În Figura 3.6. (a) sunt prezentate micrografiile SEM și cuantificarea EDAX (b) pentru pulberea de ferită de cupru sintetizată prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic. Particulele sunt aglomerate în agregate.

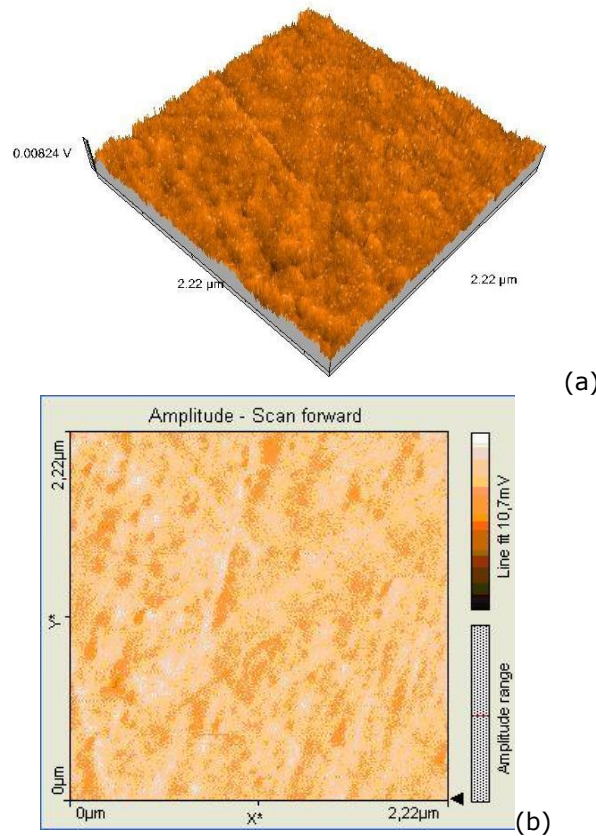


Figura 3.7. Imagine 3D (a) și 2D (b) a topografiei suprafeței pentru $CuFe_2O_4$ și a extra fazelor obținute prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic

Imaginea AFM din figura 3.7. (a) evidențiază topografia suprafeței pentru pulberi, iar în figura 1.8 (b) este prezentată imaginea 3D pentru ferita de cupru obținută prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic. Vederea tridimensională a suprafeței indică faptul că dimensiunea particulelor, cu unele mici excepții, este în intervalul de 15-18 nm, cu o distribuție dimensională îngustă.

Comportamentul magnetic a fost analizat prin metoda convențională de curent alternativ, la temperatura camerei. Am studiat comportamentul magnetic al feritei de cupru obținută prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic prin măsurarea magnetizării specifice în funcție de câmpul magnetic aplicat (50 Hz, cu o amplitudine de până la 4000 Oe).

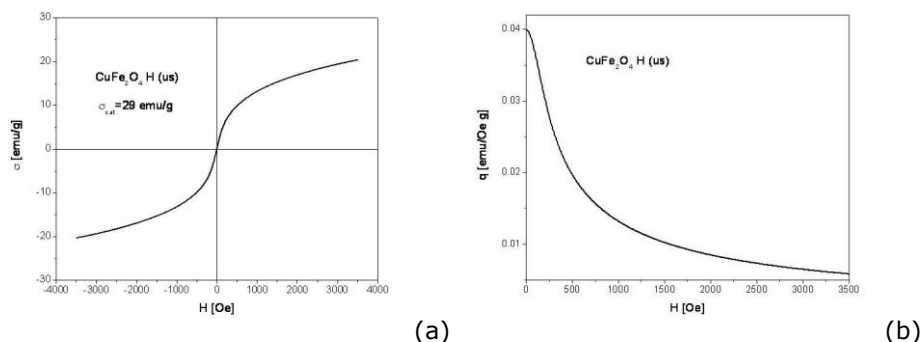


Figura 3.8. Ciclul de magnetizare (a) și variația susceptibilității cu câmpul magnetic pentru $CuFe_2O_4$ și a extra fazelor (b) obținute prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic

Valorile magnetizării pentru pulberea obținută, de 29 emu/g, sunt comparabile cu cele raportate în literatura de specialitate indicând un comportament superparamagnetic la temperatura camerei. Susceptibilitatea magnetică este de 0.04 și variază în funcție de intensitatea câmpului magnetic.

Concluzii

S-a observat că atât proprietățile morfostructurale, cât și cele magnetice ale feritei de cupru obținută prin coprecipitare sunt superioare celei obținute prin metoda hidrotermală. Astfel, pentru obținerea următoarelor nanomateriale oxidice am utilizat metoda coprecipitării chimice. Nanomaterialele alese pentru obținerea pastilelor sunt ferita de cobalt și ferita de nichel deoarece acestea prezintă proprietăți magnetice importante ce vor fi necesare în aplicația filmelor subțiri. Pentru o complexitate mai mare a acestui studiu s-a substituit pe rând ferita de cobalt și cea de nichel cu diverse metale. O parte din aceste rezultate sunt prezentate în cele ce urmează.

3.1.3. Obținerea feritei de nichel nesubstituită și substituită cu ioni de Pd și Zr prin metoda coprecipitării

Reactivii utilizați în obținerea feritei de nichel sunt:

Clorura de nichel ($NiCl_2$)

Clorura de fier ($FeCl_3$)

Azotat de paladiu ($Pd(NO_3)_2$)

Azotat de zirconil (N_2O_7Zr)

Hidroxid de sodiu – NaOH sol.1M

Pentru obținerea feritei de nichel substituită cu 0.1 moli Zr s-a înlocuit 0.1 moli de Fe, iar pentru substituirea cu 0.1 moli de Pd s-a înlocuit 0.1 moli de Ni. Condițiile de reacție au fost aceleași ca și în cazul feritei de cupru, cu deosebirea că pulberea obținută (ferita de nichel nesubstituită și substituită cu ioni de 0.1 moli de Pd și Zr) a fost presată în pastile (material țintă cu $d=25mm$ și grosimea de 2-3mm) și calcinate la temperatura $800^\circ C$ pentru a fi utilizate la obținerea de filme subțiri prin tehnica PLD (ablație laser).

În figura 3.9. sunt prezentate spectrele de difracție de raze X pentru $NiFe_2O_4$ (a) nesubstituit și substituit cu 0,1 moli de Zr (b) și 0.1 moli de Pd (c). Din analiza

spectrelor de difracție cu raze X se observă că în cazul experimentelor efectuate pentru obținerea $NiFe_2O_4$ și $NiFe_{1.9}Zr_{0.1}O_4$ s-a obținut o singură fază cristalină pură ce corespunde fazei spinelice a feritei de nichel în concordanță cu baza de date (fișa ASTM, JCPDS: 00-010-0325). În cazul $Ni_{0.9}Pd_{0.1}Fe_2O_4$ (substituției Fe cu 0.1 moli de Pd) se observă că pe lângă maximele de intensitate corespunzătoare feritei de nichel apar maxime suplimentare ce corespund oxizilor de paladiu ($2\theta = 33.87^\circ$; 41.93° ; 54.79°) indexat în baza de date (PdO; fișa ASTM, JCPDS: 00-006-0515), care apar datorită faptului că raza ionică a paladiului este diferită de cea a nichelului pe care îl substituie.

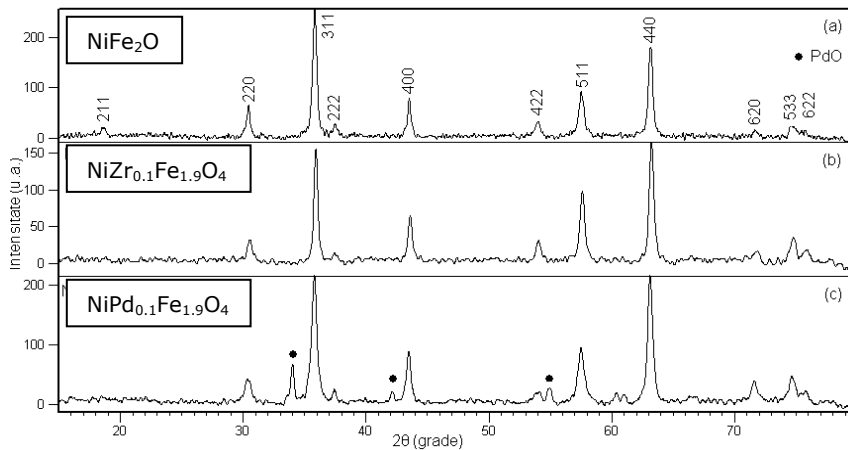


Figura 3.9. Difractograma RX pe pastilele de $NiFe_2O_4$ nesubstituite și substituite cu 0.1 moli de Zr și Pd.

Din spectrele de difracție de raze X a fost calculată dimensiunea medie a cristalitelor precum și parametri de rețea a materialelor obținute. Pentru rafinarea spectrului XRD s-au luat în considerare doar maximele corespunzătoare fazei spinelice de $NiFe_2O_4$ utilizând CIF 5910064 din baza de date cristalografice. Dimensiunea medie a cristalitelor (D) a fost calculată folosind ecuația lui Scherrer (3.1). În tabelul 3.1. sunt prezentate rezultatele obținute din rafinarea spectrelor de difracție cu ajutorul programului HighScore. Din datele obținute a rezultat că dimensiunea medie a cristalitelor este de 24 nm pentru ferita de nichel nesubstituită și crește la 26.9 nm pentru ferita de nichel substituită cu zirconiu. În cazul feritei de nichel substituită cu paladiu, dimensiunea medie a cristalitelor este de 17.7 nm. Această scădere a dimensiunii cristalitelor față de ferita de nichel este posibilă și datorită faptului că avem amestec de faze $Ni_{0.9}Pd_{0.1}Fe_2O_4$ și PdO.

Tabelul 3.1. Parametri de rețea a celulei unitare pentru $NiFe_2O_4$, $NiFe_{1.9}Zr_{0.1}O_4$, $Ni_{0.9}Pd_{0.1}Fe_2O_4$

Parametri de rețea a celulei unitare					
Compus	Grup spațial	$a=b=c$ [Å]	$\alpha=\beta=\gamma$ [°]	Volum celulă [Å ³]	D [nm]
$NiFe_2O_4$	Gd -3m (227)	8.315(2)	90	574.83	24.0
$NiFe_{1.9}Zr_{0.1}O_4$	Gd -3m (227)	8.312(3)	90	574.33	26.9
$Ni_{0.9}Pd_{0.1}Fe_2O_4$	Gd -3m (227)	8.331(1)	90	578.17	17.7

Imaginea SEM prezentată în figura 3.10. (a) evidențiază o structură neregulată formată din aglomerări de particule fine, greu de individualizat la această scară. Analiza elementară EDAX (Figura 3.10. (b)) a pus în evidență puritatea materialelor obținute.

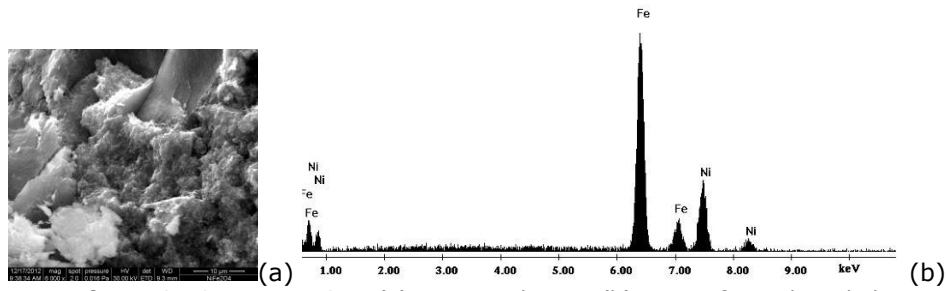


Figura 3.10. Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de nichel

În imaginea SEM prezentată în figura 3.11. se evidențiază o masă poroasă formată din aglomerări de particule fine, formând agregate micrometrice compacte, iar din analiza cantitativă se observă prezența substituentului (zirconiului).

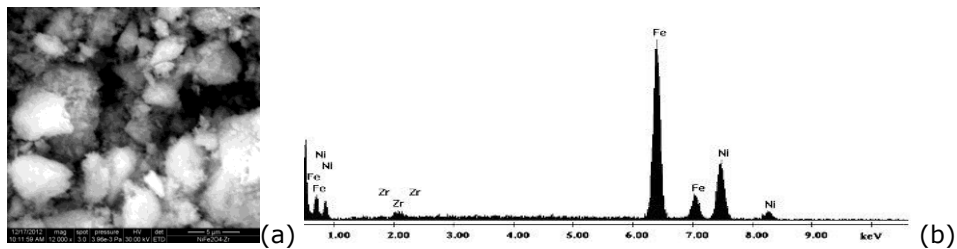


Figura 3.11. Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de nichel substituită cu 0.1 moli Zr

Din imaginea SEM prezentată în figura 3.12. (a) se observa că particulele formează clustere de dimensiuni micrometrice cu formă geometrică regulată, iar în spectrul EDAX din figura 3.12. (b) este pusă în evidență prezența Pd în proba de tipul $Ni_{0.9}Pd_{0.1}FeO_4$ (unde $x=0.1$).

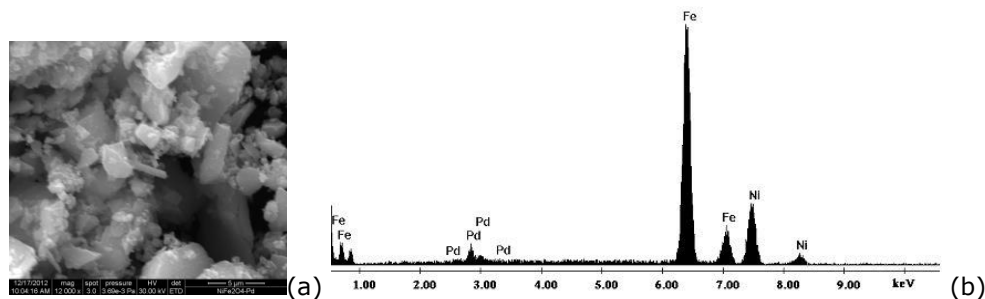


Figura 3.12 Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru ferita de nichel substituită cu 0.1moli Pd.

3.1.4 Obținerea feritei de cobalt nesubstituită și substituită cu ioni de Pd și Zr prin metoda coprecipitării

Reactivii utilizați sunt:

Clorura de cobalt ($CoCl_2$)

Clorura de fier ($FeCl_3$)

Azotat de paladiu ($Pd(NO_3)_2$)

Azotat de zirconil (N_2O_7Zr)

Hidroxid de sodiu – NaOH sol.1M

Condițiile de reacție au fost aceleași ca și în cazul feritei de cupru obținută prin coprecipitare chimică. Obținerea feritelor substituite s-a realizat prin înlocuirea a 0.1 moli de Fe cu 0.1 moli de Zr, respectiv 0.1 moli de Co cu 0.1 moli de Pd. În figura 3.13. sunt prezentate spectrele de difracție de raze X pentru $CoFe_2O_4$ nesubstituită (a) și substituită cu 0.1 moli de Pd (b), respectiv 0.1 moli de Zr (c).

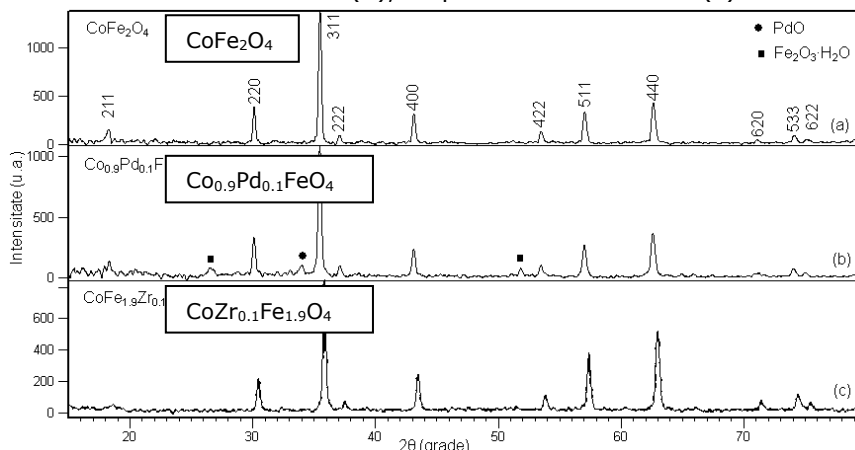


Figura 3.13. Difractograma RX pe pastilele de $CoFe_2O_4$ nesubstituită (a), substituită cu 0.1 moli de Pd (b), respectiv Zr (c)

Din analiza spectrelor de difracție de raze X se observă că în cazul experimentelor efectuate pentru obținerea $CoFe_2O_4$, și $CoFe_{1.9}Zr_{0.1}O_4$ s-a obținut o singură fază cristalină ce corespunde fazei spinelice a feritei de cobalt în concordanță cu baza de date (fișa ASTM, JCPDS: Card 01-088-2152). Pentru situația în care 0.1 moli de fier au fost substituiți cu ioni de Pd ($Co_{0.9}Pd_{0.1}FeO_4$) se observă că pe lângă maximele corespunzătoare feritei de cobalt, apar maxime suplimentare ce corespund oxidului de paladiu ($2\theta=33.87^\circ$) indexat în baza de date (PdO; fișa ASTM, JCPDS: 00-006-0515) care apar datorită faptului că raza ionică a paladiului este diferită de raza ionică a celui pe care îl substituie. De asemenea, difractograma de raze X a evidențiat maxime suplimentare ce corespund probabil oxidului de fier hidrat ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) la $2\theta=26.5^\circ$ și 51.6° indexat în baza de date (fișa ASTM, JCPDS: 00-002-0272). Comparativ cu ferita de cobalt substituită cu indiu obținută prin metoda hidrotermală rapidă [51], ferita de cobalt substituită cu Pd prezintă mai multe faze.

Din spectrele de difracție de raze X a fost calculată dimensiunea medie a cristalitelor precum și parametri de rețea ai materialelor obținute. Pentru rafinarea spectrului XRD s-au luat în considerare doar maximele corespunzătoare fazei spinelice de $CoFe_2O_4$ utilizând CIF 5910063 din baza de date cristalografice.

În tabelul 3.2. sunt prezentate rezultatele obținute din rafinarea spectrelor de difracție cu ajutorul programului HighScore.

Tabelul 3.2. Parametri de rețea ai celulei elementare pentru compusul CoFe₂O₄, CoFe_{1,9}Zr_{0,1}O₄, Co_{0,9}Pd_{0,1}Fe₂O₄

Parametri de rețea a celulei elementare					
Compus	Grup spațial	a=b=c [Å]	α=β=γ [°]	Volum celulă [Å ³]	D [nm]
CoFe ₂ O ₄	Gd -3m (227)	8.382(1)	90	588.03	37.9
CoFe _{1,9} Zr _{0,1} O ₄	Gd -3m (227)	8,384(2)	90	589.26	49.4
Co _{0,9} Pd _{0,1} Fe ₂ O ₄	Gd -3m (227)	8.347 (4)	90	581.58	42.8

Din datele obținute a rezultat că dimensiunea medie a cristalitelor este de 37.9 nm pentru ferita de cobalt nesubstituită și crește la 49.4 nm pentru ferita de cobalt substituită cu zirconiu. În cazul feritei de cobalt substituită cu paladiu, dimensiunea medie a cristalitelor este de 42.8 nm, această scădere a dimensiunii cristalitelor față de ferita de cobalt nesubstituită se datorează probabil și faptului că avem amestec de faze.

Concluzii

Din analiza rezultatelor obținute se observă că ferita substituită cu Pd prezintă în ambele cazuri mai multe faze. Folosind această experiență am utilizat metoda coprecipitării pentru a obține ferita de cobalt substituită cu staniu, aceasta fiind folosită ca țintă în procedeul ablației laser împreună cu ferita de cobalt substituită cu Zr. Ferita de cobalt a fost de asemenea folosită ca pastile în ablația laser pentru a compara mereu proprietățile feritei substituite cu cea nesubstituită. Ferita de nichel a fost de asemenea utilizată ca țintă pentru a compara proprietățile acesteia cu cele ale feritei de cobalt.

3.2. Obținerea și caracterizarea pastilelor-țintelor de ferită de cobalt nesubstituită (C1) și substituită cu Zr (C2), respectiv Sn (C3), dar și a feritei de nichel (N1)

3.2.1. Partea experimentală generală

Țintele realizate din probele nanocristaline de C1 au fost obținute prin metoda coprecipitării dintr-o singură fază. Precursorii au fost soluții apoase de clorură de fier și clorură de cobalt cu pH=12 ajustat cu ajutorul amoniacului. Pulberea C1 rezultată din coprecipitarea soluției a fost tratată termic la temperatura de 200°C, timp de 2 h în aer și apoi presată la rece și sinterizată la 800°C timp de 7 ore, pentru a obține o țintă cu diametru de 2 cm.

3.2.2. Ținta de ferită de cobalt: structura, proprietățile magnetice și morfologice

3.2.2.1. Structura țintei de ferită de cobalt

Nanocristalele de CoFe₂O₄ au fost obținute prin metoda coprecipitării. Microstructura probelor sinterizate la temperatură scăzută este omogenă, iar

dimensiunea medie a cristalitelor este de ordinul nanometrilor. Prin urmare, suprafața filmelor de ferită este netedă.

Difracția de raze X (XRD) a pulberilor calcinate la 800°C confirmă realizarea formării fazei spinel cubică fără nici o fază secundară (Figura 3.14.). Structura țintei a fost determinată utilizând dispozitivul X'pert Pro MRD XRD prevăzut cu anod de Co, având domeniul unghiular 2θ de $10^\circ - 90^\circ$. Unghiurile 2θ pentru radiația Co K α au fost transformate la 2θ radiație Cu K α , iar datele au fost reprezentate grafic în intervalul unghiular de $10^\circ - 65^\circ$.

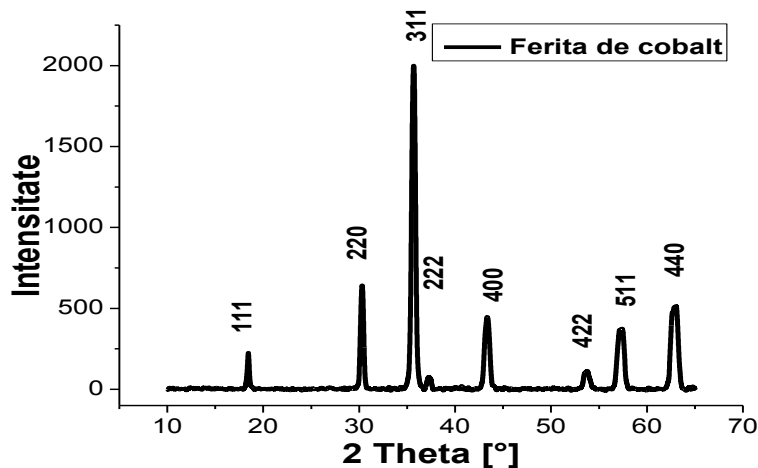


Figura 3.14. Difractograma XRD pentru ferita de cobalt

Pulberile sintetizate au fost caracterizate structural prin difracție de raze X (XRD) pentru a evidenția gradul de cristalinitate al probelor și formarea fazei spinel. Difractogramele au fost analizate prin tehnica de rafinare Rietveld, folosind software-ul X'Pert HighScore Plus. Astfel, s-a observat că toate maximele XRD sunt indexate la grupul spațial Fd3m cu simetrie cubică.

Difractograma prezentată în Figura 3.14. a arătat că pentru CoFe_2O_4 , se formează o singură fază cristalină. Principalele plane de difracție ale probei sunt (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1), (4 4 0), fiind indexate ca și CoFe_2O_4 în baza de date (JCPDS Card No. 01-1121). Dimensiunea medie a cristalitelor (D) a probei sintetizate a fost calculată cu ecuația Scherrer.

Rezultatele analizelor XRD obținute prin rafinarea parametrilor rețelei, volumul celulei elementare și dimensiunea medie a cristalitelor, sunt prezentate în tabelul 3.3.

Tabelul 3.3. Tabel cu date cristalografice pentru CoFe_2O_4

CoFe_2O_4	Parametrii de rețea		Volumul celulei elementare (\AA^3)	Dimensiunea medie a cristalitelor (nm)
	$a = b = c$ (\AA)	$\alpha = \beta = \gamma$ ($^\circ$)		
	8.334	90	578.88	16.1

Ferita de cobalt prezintă structură invers spinelică:



unde parantezele rotunde indică ionii din pozițiile tetraedrice, iar parantezele drepte ionii din pozițiile octaedrice. Putem presupune că ionii de cobalt vor ocupa site-urile octaedrice și cei de fier vor fi împărțiți între site-urile tetraedrice și octaedrice.

3.2.2.2. Proprietățile magnetice

Proprietățile magnetice ale țintei obținute au fost determinate cu ajutorul unui magnetometru (SQUID). Natura țintelor joacă un rol important în procesul de ablație laser, iar temperatura procesului de sinterizare influențează microstructura și proprietățile magnetice ale țintelor, magnetizarea de saturație a țintei C1 fiind destul de ridicată. Figura 3.15. prezintă curba de histerezis măsurată la 300 K și 20 K, iar magnetizația poate fi calculată cu formula $M = m/(l w d)$.

Momentul magnetic elementar poate fi calculat cu formula $m^*=C \times m$, iar factorul de conversie (C) este explicat cu formula:

$$C = \frac{(a^2 \times c)^3 (cm^3)}{(\mu_b \times n) \left(\frac{emu}{\mu_b} \right)} \quad (3.2.)$$

$$C = \frac{(8.334 \times 10^{-8})^3 (cm^3)}{(0.9273 \times 10^{-20} \times 8) \left(\frac{emu}{\mu_b} \right)}$$

$$C = \frac{(578.84 \times 10^{-24}) (cm^3)}{(7.41848 \times 10^{-20}) \left(\frac{emu}{\mu_b} \right)} = 0.0078027 \left(\frac{\mu_b \times cm^3}{emu} \right)$$

unde a, c - parametri de rețea ai celulei elementare

μ_B - momentul magnetic al unui magnetron u în emu

n - numărul de unități de formulă în celula (8)

l w d -lungimea, lățimea, grosimea, și volumul filmului

m - momentul magnetic

M - magnetizația

C - factorul de conversie de la M la m^*

m^* - Momentul magnetic elementar în μ_B

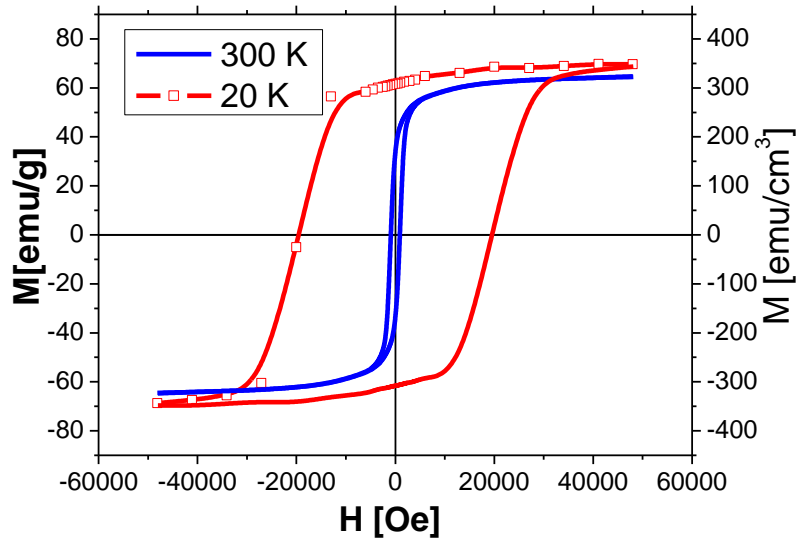


Figura 3.15. Curba de histerezis pentru ținta de ferită de cobalt măsurată la 300 K și 20 K

Am determinat magnetizația de saturație ca fiind de aproximativ 65 emu/g, iar magnetizarea remanentă de 33 emu/g, la temperatura de 300 K. Presupunând că densitatea ideală pentru C1 este de $\rho = 5.3 \text{ g/cm}^3$, aceasta corespunde unei magnetizări de aproximativ 370 emu/cm^3 , care este aproape de magnetizația ideală pentru C1 cu structură complet inversă ($\sim 430 \text{ emu/cm}^3$). Câmpul coercitiv crește puternic de la temperatura de 300 K (949 Oe) la 20 K (19554 Oe).

Valoarea raportului M_r/M_s de 0.47 (33/70) la 10 K este comparabilă cu valoarea specificată de Takahiro Ibusuki, Seijyu Kojima, Osamu Kitakami, și Yutaka Shimada (0.5) [76] la aceeași temperatură. Valoarea măsurată a câmpului coercitiv H_c la temperatura camerei se constată a fi similară cu ferita de cobalt obținută de K. Maaz și colaboratorii [77] unde aceștia raportează un diametru de 24 nm pentru C1 cu aproape aceiași parametri magnetici (H_c 1205 Oe, M_s 68 emu/g și M_r 31.7 emu/g). Valoarea mai mică a magnetizării de saturație în cazul nostru poate fi atribuită particulelor nesaturate și, prin urmare, valoarea calculată a M_s este estimată. Momentul magnetic teoretic calculat per unitatea de formulă pentru ferita inversă $CoFe_2O_4$ (Co high spin) este $3 u_B$, iar calculată din grafic, de $2.887 u_B$.

3.2.2.2.1. Temperatura Curie a feritei de cobalt

În figura 3.16. este prezentat momentul magnetic al țintei C1. Determinarea a fost efectuată într-un câmp magnetic de 48000 Oe. Din motive practice măsurarea poate fi efectuată numai sub o temperatură de 330 K. Deoarece temperatura Curie a C1 este semnificativ mai mare decât temperatura camerei, temperatura Curie a țintei nu poate fi determinată direct din curba $m(T)$. Datele au fost introduse într-o lege exponențială pentru a obține o estimare a temperaturii Curie pentru a putea compara valorile filmelor. Vom folosi următoarea funcție de fitare:

$$m(T) = m_0 - A \cdot T^\beta \quad (3.3.)$$

unde m_0 este momentul magnetic la 0 K și A și β sunt parametrii de fitare. Temperatura Curie este determinată de intersecția curbei cu axa x.

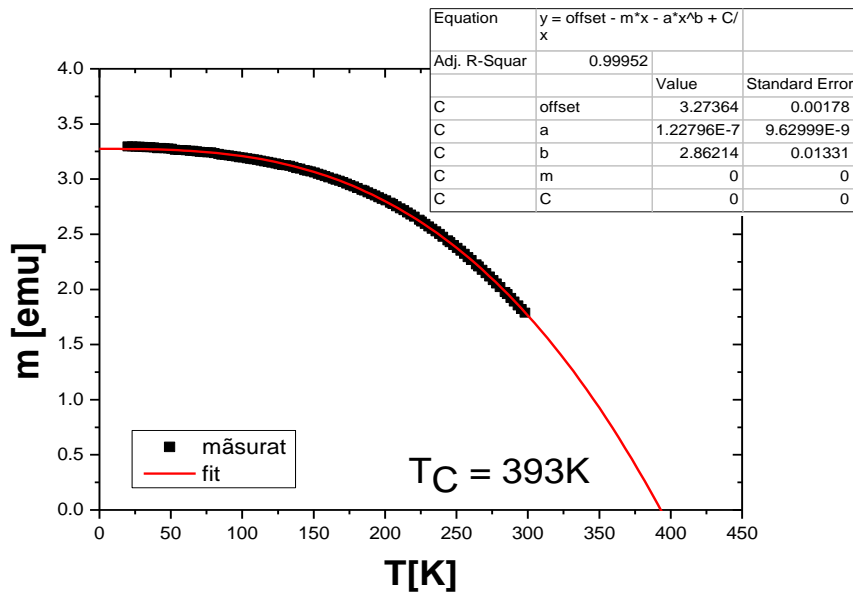


Figura 3.16. Magnetizarea în funcție de temperatură

Determinarea prezentată în figura 3.16. indică o temperatură T_c de 393 K, mai mică decât a feritei în formă de pulbere ($T_c = 790$ K), această diminuare putând fi explicată în mai multe moduri. În primul rând, intervalul de temperatură disponibil este foarte limitat și aproximarea utilizată a fost aleasă pentru a furniza o bună comparație sau concordanță cu datele din intervalul scăzut de temperatură.

Prin urmare, determinarea temperaturii Curie T_c a fost realizată în principal pentru a putea compara între ele diferitele materiale obținute în această lucrare și nu cu datele din literatură. În al doilea rând, temperatura Curie ar putea fi redusă din cauza unor defecte sau modificări ale structurii ideale a feritei de cobalt, precum o inversiune incompletă sau creșterea nanoparticulelor mici.

3.2.2.3. Proprietățile morfologice ale țintei de ferită de cobalt

În scopul de a studia distribuția elementelor în compoziție la suprafața probei sinterizate, au fost utilizate echipamente EDX. Rezultatele obținute au confirmat prezența principalelor elemente chimice (cobalt, fier și oxigen) pe suprafața probei, iar aceste imagini prezintă, de asemenea, o distribuție uniformă.

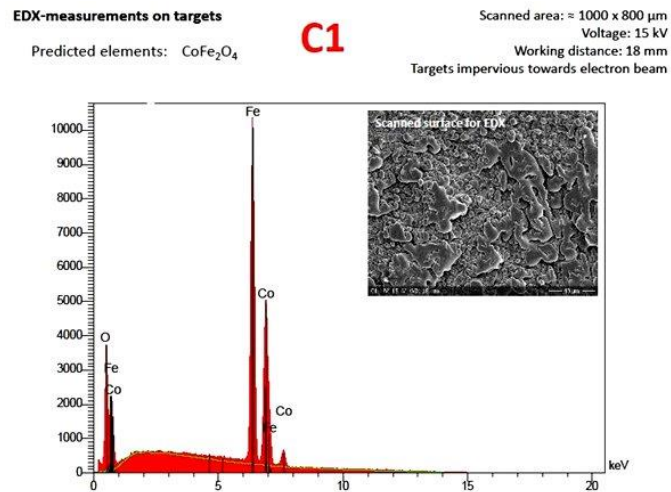


Figura 3.17. Spectru EDX pentru $CoFe_2O_4$

3.2.3. Ținta de ferită de cobalt substituită cu Zr: structura, proprietățile magnetice și morfologice

3.2.3.1. Structura țintei de ferită de cobalt substituită cu Zr (C2)

Nanocristalele de tip C2 utilizate pentru realizarea țintei C2 au fost obținute prin metoda coprecipitării, înlocuind 0.1 moli de Fe cu Zr pentru a obține ferita de cobalt substituită ($CoFe_{1.9}Zr_{0.1}O_4$). Difrakția de raze X a pulberilor calcinate la $800^\circ C$ confirmă formarea fazei spinelice cubice, fără nici o fază secundară, cu parametrul de rețea $a=8.325\text{Å}$ pentru $CoFe_{1.9}Zr_{0.1}O_4$, care este sensibil mai mic decât al compusului $CoFe_2O_4$ ($a= 8.33 \text{Å}$). În Figura 3.18. este prezentat spectrul de difracție $\theta - 2\theta$ XRD pentru materialul țintă C2.

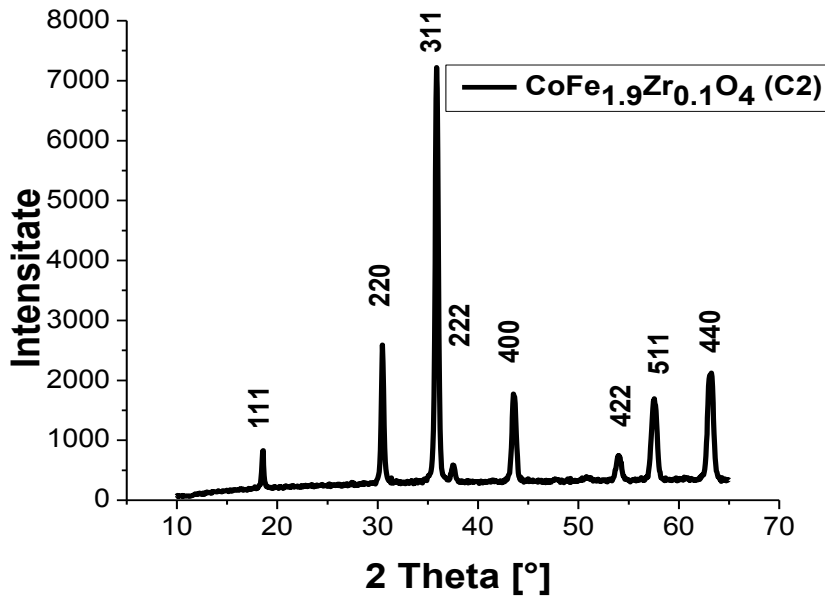


Figura 3.18. Difractograma $\theta - 2\theta$ XRD pentru ținta C2 ($\text{CoFe}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_4$)

Ținta a fost caracterizată din punct de vedere structural prin difracție de raze X pentru a evidenția gradul de cristalinitate și formarea fazei spinelice. Difractogramele au fost analizate cu tehnica de rafinare Rietveld, folosind software-ul HighScore Plus. Astfel, s-a observat că toate maximele XRD sunt indexate la grupul spațial cu simetrie cubică $Fd\bar{3}m$.

Difractogramele prezentate în Figura 3.18. prezintă o singură fază cristalină. Principalele planuri de difracție sunt (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) și (4 4 0) și sunt indexate ca CoFe_2O_4 în baza de date (JCPDS Card nr 00-001-1121). Dimensiunea medie a cristalitelor (D) a probei sintetizate a fost calculată cu formula lui Scherrer (3.1). Rezultatele XRD obținute după rafinare cum ar fi parametri de rețea, volumul celulei elementare, dimensiunea medie a cristalitelor sunt prezentate în tabelul 3.4.

Tabelul 3.4. Parametri de rețea, volumul unității celulei, și dimensiunea medie a cristalitelor țintei C2

$\text{CoFe}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_4$	Parametri de rețea		Volumul celulei elementare (\AA^3)	Dimensiunea medie a cristalitelor (nm)
	$a = b = c$ (\AA)	$\alpha = \beta = \gamma$ ($^\circ$)		
	8.325	90	576.96	18.5

Pe baza datelor prezentate s-a observat că dimensiunile cristalitelor feritei de Co spinelice au crescut prin introducerea ionilor de Zr de la 16.1 nm până la 18.5 nm. În spinelii inverși, toți cationii bivalenți ocupă site-urile octaedrice, iar cationii trivalenți ocupă în mod uniform site-uri tetraedrice și octaedrice astfel încât să

putem prezice că o parte din ionii de Fe sunt înlocuiți de Zr și ocupă ambele coordonări. Parametrul de rețea al țintei C2 scade cu substituția Fe cu Zr, 0.1 mol. Acest efect este prezentat în mai multe studii [78] și, de asemenea, detaliat de F. H. S. Vermaas și E. R. Schmidt [79] în articolul lor "Influența razei ionice a cationilor și forțelor covalente asupra dimensiunilor celulei unitate a spinelilor", unde ei înlocuiesc ionii bivalenți și trivalenți cu ioni de diferite raze ionice și calculează parametri de rețea care au scăzut cu scăderea razei ionice. Distorsiunea rețelei C2 poate fi observată în figura 3.19. b), în care maximum de difracție (311) este deviat spre dreapta. Această deviere se datorează substituției Zr în rețeaua feritei de Co.

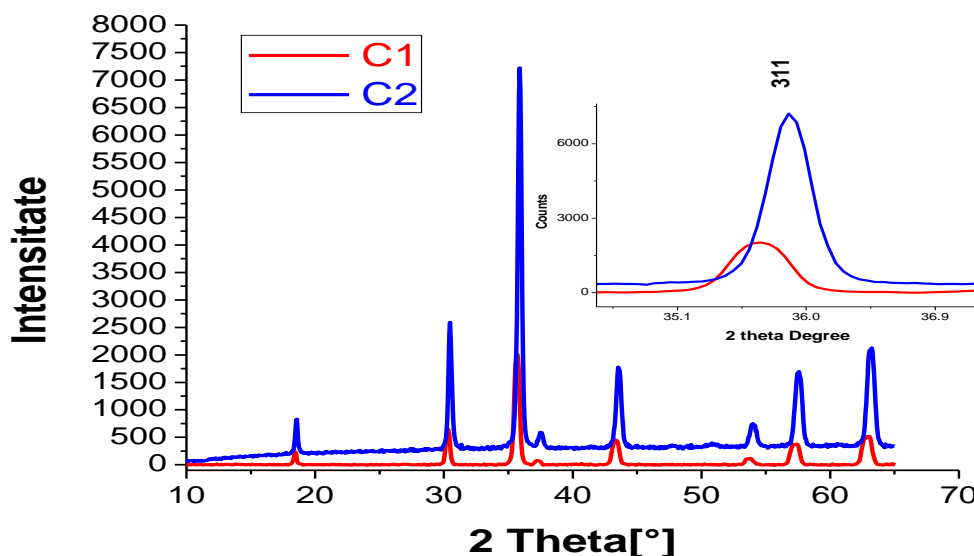


Figura 3.19. Difractograma $\theta - 2\theta$ XRD pentru țintele C2-C1

Când Zr, a cărui rază este diferită de cea a Fe, este introdus în rețeaua spinelului, impunem o deformare asupra rețelei și acest lucru ar putea fi cauza creșterii în mărime a cristalitelor la adaosul de Zr. C. Doroftei și colab. raportează în studiile lor că mărimea celulei unitate poate fi afectată de deformarea provenită din diferența dintre dimensiunea razei ionice a gazdei și a cationilor dopanți [80].

3.2.3.2. Proprietățile magnetice ale țintei feritei de cobalt substituite cu Zr (C2)

Curbele magnetice de histeresis pentru ținta C2 sunt obținute cu ajutorul unui magnetometru (SQUID) la temperaturi de 300 K și 20 K, fiind prezentate în Figura 3.20.

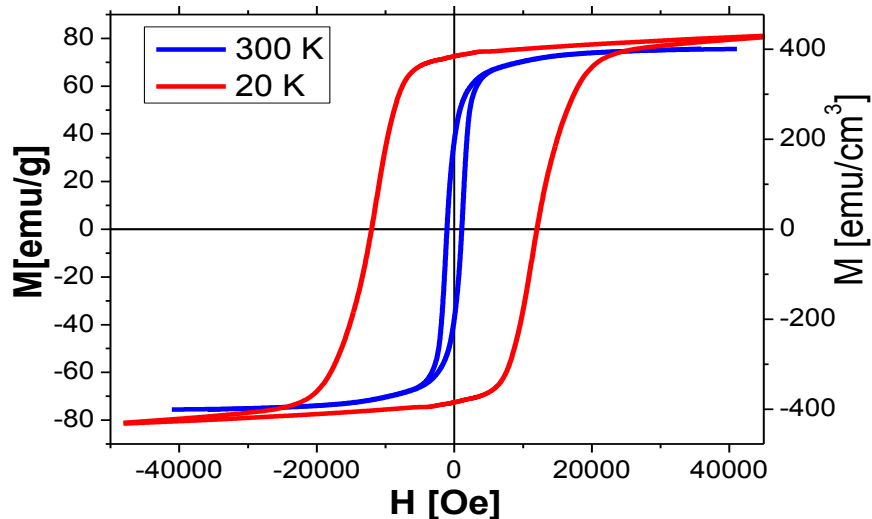


Figura 3.20. Curbele magnetice de histerezis pentru ținta C2 măsurate la 300 K și 20 K

Magnetizarea de saturație atinge o valoare de aproximativ 82 emu/g la 300 K, ceea ce corespunde la aproximativ 435 emu/cm³ (20 K) respectiv 402 emu/cm³ la 300 K. Această valoare este puțin mai mare decât cea găsită pentru C1, iar creșterea ar putea fi atribuită substituirii ionilor magnetici sau unui grad diferit de inversiune. Variația magnetizării de saturație M_s depinde de distribuția cationilor în rețeaua spinelului. În ciuda scăderii temperaturii Curie și tărilor interacțiunilor de schimb, valoarea magnetizării pentru probele C2 crește. Creșterea în magnetizarea de saturație poate fi explicată și prin redistribuirea cationilor între siturile tetraedrice (A) și octaedrice (B). Acest lucru înseamnă că momentul magnetic al interstițiilor tetraedrice A scade și momentul magnetic al celor octaedrice B crește, astfel încât momentul magnetic net pentru C2 crește. Ionii de Zr^{4+} sunt non-magnetici și, prin urmare, nu iau parte la interacțiunile de schimb. Putem prezice că ionii de Zr se situează predominant în site-urile tetraedrice, deoarece momentul magnetic total poate fi definit ca diferența între site-uri octaedrice și tetraedrice. Pentru C2 câmpul coercitiv la temperatura de 20 K este redus la aproximativ 1/3 față de cel al țintei C1. S-a calculat momentul magnetic elementar cu ecuația (3.2) folosită în capitolul precedent și l-am găsit, pentru C2 la temperatura de 20 K, a avea valoarea de 3.3829 μ_B de unde se concluzionează că inversarea nu este completă.

$$C_{Zr-CFO} = \frac{(57696 \times 10^{-24}) \left(\frac{cm^3}{\mu_B} \right)}{(7.41848 \times 10^{-20}) \left(\frac{emu}{\mu_B} \right)} = 0.00777 \left(\frac{\mu_B \times cm^3}{emu} \right)$$

unde:

$$m^* = 0.007770 \times M_s = 3.126 \mu_B \text{ (300 K)}$$

$$m^* = 3.3829 \mu_B \text{ (20 K)}$$

3.2.3.2.1. Temperatura Curie a țintei de ferită de cobalt substituită cu Zr (C2)

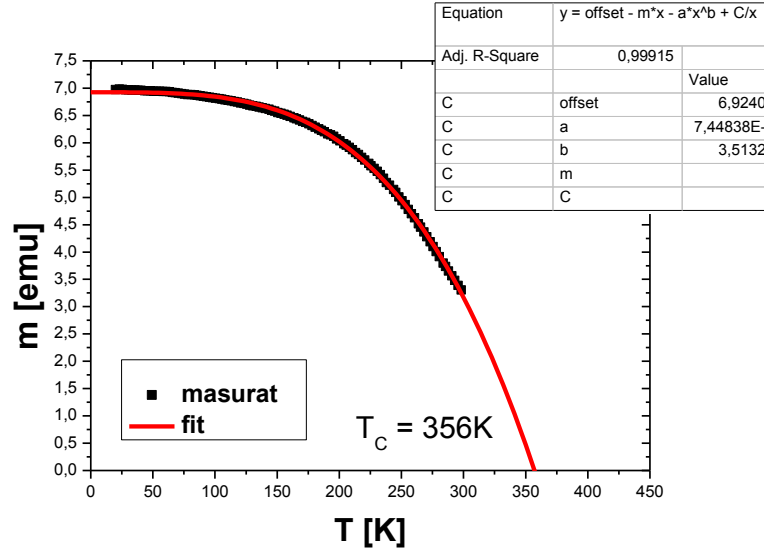


Figura 3.21. Momentul magnetic în funcție de temperatură pentru ținta C2

În figura 3.21. se observă o temperatură T_c de 356 K, mai mică decât pentru ferita de cobalt nesubstituită unde, pentru T_c am găsit a fi 393 K, care poate fi explicată în mai multe moduri. În primul rând, intervalul de temperatură disponibil este foarte limitat și aproximarea utilizată a fost aleasă pentru a furniza o bună concordanță cu datele dintr-un interval scăzut de temperatură. Este de așteptat a măsura o T_c mai mică [81-82]. Acest efect a fost observat, de asemenea, de I.C. Nlebedim și colaboratorii în studiile lor unde concluzionează că substituția ionilor de Fe^3 reduce temperatura Curie și modifică parametrul de rețea [83].

În al doilea rând, temperatura Curie ar putea fi redusă din cauza unor defecte sau modificărilor din structura ideală, ca o inversiune incompletă sau datorită dimensiunii mici a nanoparticulelor. Mai multe analize precum studiul Mössbauer pe aceste probe ar ajuta la confirmarea valenței și site-urilor ocupate de ionii de Zr.

3.2.3.3. Proprietățile morfologice ale țintei de ferită de cobalt substituită cu Zr (C2)

Spectrul EDX obținut pe ținta C2, așa cum se arată în Figura 3.22, confirmă prezența principalelor componente chimice (Co, fier, Zr și oxigen) iar imaginile preluate pe suprafața probei arată, de asemenea, o distribuție uniformă.

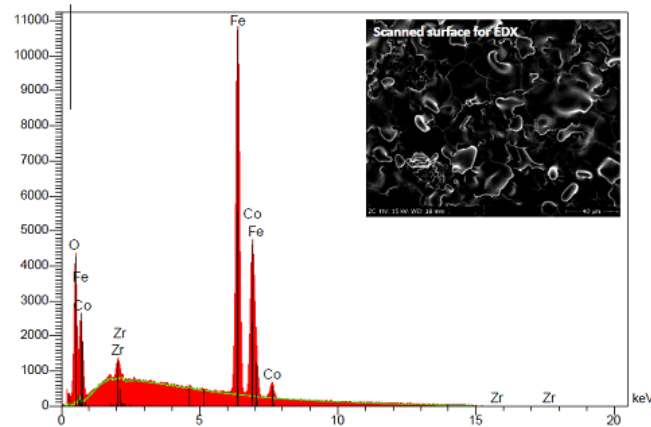


Figura 3.22. Spectru EDX pe ținta C2

3.2.4. Ținta de ferită de cobalt substituită cu Sn: structura, proprietățile magnetice și morfologice

3.2.4.1. Structura țintei de ferită de cobalt substituită cu Sn (C3)

Sn^{+4} a fost folosit ca substituent în ferite de către H. Ji et al. [84] în scopul de a dovedi că substituirea ionilor de Sn^{+4} în ferite de mangan și zinc pot influența dependența de temperatură a permeabilității inițiale, pierderea totală de putere și dezacomodarea remarcabilă. Recent, ferite dopate cu aditiv SnO_2 în scopul de a obține ferite MnZn cu pierderi scăzute cu granule fine, au fost raportate de către Sun et al. [85, 86] și Znidarsic și Drofenik [87] și demonstau funcționalitatea pentru senzor de umiditate, N. Rezlescu et al [88]. În plus, Sn-substituit în ferite de MnZn a fost investigat de Das și colab. [89] în vederea îmbunătățirii microstructurii și proprietăților magnetice. Mai mult decât atât, Jain colab. [90] au studiat efectele diferitelor adaosuri de SnO_2 într-o ferită MnZn asupra microstructurii și proprietăților magnetice și a constatat că ionul de Sn^{4+} este solubil în ferită și nu modifică microstructura, permeabilitatea inițială și pierderi în miez apreciabile. Cu toate acestea, există puține rapoarte privind influența substituției cu Sn asupra microstructurii și dependența de temperatură a proprietăților magnetice în ferite de Co. De aceea, în lucrarea de față este investigată nu numai microstructura, ci și dependența de temperatură a proprietăților magnetice ale Sn-ferite de Co.

$\text{Co}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a fost obținută prin metoda coprecipitării. Un conținut de 0.1 mol de Co a fost înlocuit cu Sn^{2+} pentru a obține ferite de cobalt-substituită ($\text{Co}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$). Difrakția de raze X a pulberilor calcinate la 800°C confirmă realizarea formării fazei spinel cubice cu parametrul de rețea $a = 8.323 \text{ \AA}$, care este puțin mai mică decât cea a CoFe_2O_4 ($a = 8.334 \text{ \AA}$). Figura 3.23. prezintă difractograma XRD a țintei C3 scanată în modul convențional $\theta - 2\theta$.

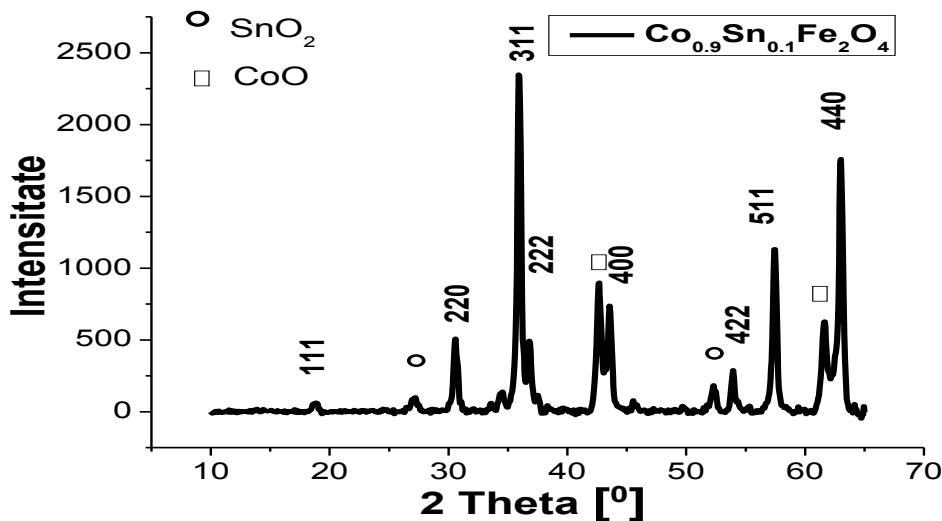


Figura 3.23. (a) Difrakția de raze X $\theta - 2\theta$ XRD a țintei C3 ($Co_{0.9}Sn_{0.1}Fe_2O_4$)

Ținta constă în principal din faza de spinel, dar apar și maxime de difracție care indică o fază CoO identificată ca 00-009-0402 ICDS, faza SnO_2 00-002-1337 și faza indexată în baza de date ca spinel. Este posibil să se regăsească Fe_2O_3 aferent oxidului de Co însă această fază este neidentificată. O explicație este fie cantitatea de oxid de fier mică, nefiind înregistrată în spectru, fie maximele intensității se suprapun cu structura de spinel și nu pot fi identificate. Se va observa în capitolul 5 că, având o fază mixtă în țintă, nu este neapărat un dezavantaj pentru obținerea filmelor de spinel cu fază unică, deoarece în timpul procesului de depunere prin metoda PLD energia este suficient de mare pentru ca faza cea mai stabilă să fie formată pe substrat.

În difractogramele prezentate în figura 3.23. (b) se prezintă efectul elementului de substituție Sn în ferita de Co . Distorsiunea rețelei feritei substituită cu Sn poate fi observată prin difracție de raze X, difractogramele fiind deviate spre dreapta, ceea ce se datorează introducerii substituentului în rețea.

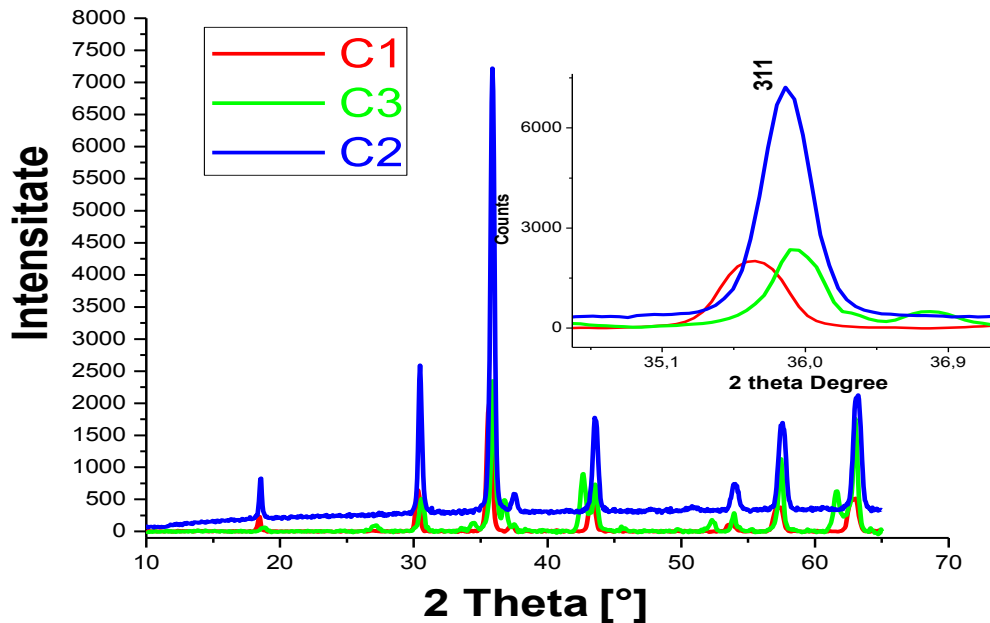


Figura 3.23. (b) Difracție de raze X $\theta - 2\theta$ pentru pastilele sinterizate C1 C2 C3

Spectrele de difracție de raze X ne indică un grad de cristalizare mare, cu maxime de difracție corespunzând structurii spinelice cubice, iar dimensiunile cristalitelor au fost determinate pe baza ecuației Scherrer. Datorită razei ionice mai mici a elementului Sn (69pm) față de raza ionică a elementului Co^{2+} (74pm), se formează faze secundare. Constanta rețelei feritei de Co substituite de tip C3 este mai mică decât cea a rețelei feritei de tip C1. Rezultatele XRD sunt prezentate în tabelul 3.5.

Tabelul 3.5. Datele cristalografice obținute prin rafinarea Rietveld a spectrelor de difracție pentru ferita de cobalt substituită cu Sn

$\text{Co}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Parametrii de rețea		Volumul unității de celulă (\AA^3)	Diametrul mediu al cristalitelor (nm)
	$a = b = c$ (\AA)	$\alpha = \beta = \gamma$ ($^\circ$)		
	8.323	90	576.46	21.6

Diametrul mediu al feritei de cobalt substituite cu Sn este de 21.6 nm, mai mare decât al feritei de Sn raportată de F.X. Liu și T.Z. Li, de 4 nm sintetizată prin coprecipitare [92].

3.2.4.2. Proprietățile magnetice ale feritei de cobalt substituite cu Sn

Curbele magnetice de histerezis ale țintei măsurate cu ajutorul unui magnetometru (SQUID), la 300 K și 20 K sunt prezentate în figura 3.24.

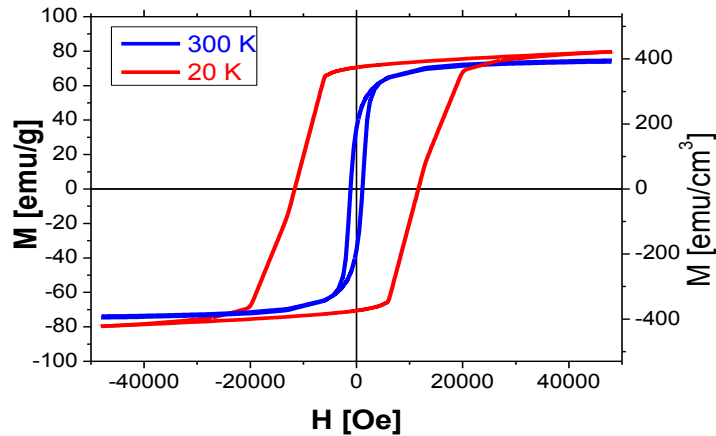


Figura 3.24. Curba magnetică de histerezis pentru ferita substituită cu Sn înregistrată la temperatura de 300 K și 20 K

Magnetizarea de saturare atinge o valoare de aproximativ 75 emu/g, ceea ce corespunde la aproximativ 395 emu/cm³ la 300 K și respectiv 79.33 emu/g care corespunde la aproximativ 420 emu/cm³ la 20 K. Momentul magnetic net al țintei feritei de Co substituite cu Sn pe unitate s-a determinat a fi 3.06915 μ_B. Factorul de conversie s-a obținut cu formula (3.2) și s-a găsit valoarea:

$$C_{\text{Sn-CFO}} = \frac{(57647 \times 10^{-24})^3 (\text{cm}^3)}{(7.41848 \times 10^{-20}) \left(\frac{\text{emu}}{\mu_B} \right)} = 0.00777 \left(\frac{\mu_B \times \text{cm}^3}{\text{emu}} \right)$$

$$m^* = 0.007770 \times M_s = 3.06915 \mu_B \quad (300 \text{ K})$$

$$m^* = 3.2634 \quad (20 \text{ K})$$

Valoarea momentului magnetic pe unitatea de formulă este similară cu cele raportate în literatura de specialitate pentru ferita de cobalt [91].

În cazul nostru, câmpul coercitiv măsurat la temperatura de 20 K este redus cu aproximativ 1/3 față de câmpul coercitiv al țintei C1. Substituind cu Sn, magnetizarea de saturare (M_s) crește de la ~ 65 emu/g pentru ferita de cobalt la ~ 75 emu/g pentru proba substituită cu Sn, înregistrată la 300 K. Această creștere poate fi atribuită formării de faze magnetice secundare (CoO și SnO₂) și, în acest caz, inversiunea feritei este mixtă. Cu alte cuvinte, cu cât este mai mare dimensiunea cristalitelor particulelor, cu atât este mai mare magnetizarea specifică de saturare. Valorile mai mari ale M_s asociate cu dimensiuni mai mari a cristalitelor pot fi explicate în primul rând prin distorsiunile pe suprafață cauzate de interacțiunile dintre ionii metalelor de tranziție cu atomii de oxigen din rețeaua spinelică de C3 care pot reduce în particular momentul magnetic net. Când avem o temperatură ridicată de calcinare, dimensiunea cristalitelor particulelor crește, iar distorsiunile pe suprafață sunt reduse crescând astfel valoarea M_s cu temperatura

3.2. Obținerea și caracterizarea țintelor (C1),(C2),(C3) și a feritei de nichel (N1) 77

ridicată de calcinare. În al doilea rând, cristalinitatea nanoparticulelor de C3 depinde de anizotropia magnetocristalină a particulelor. Cu cât temperatura de calcinare este mai mare, cu atât mai mare este cristalinitatea particulelor care reduce denaturarea anizotropiei magnetocristaline și crește momentul magnetic în particulele de $\text{Co}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Măsurătorile magnetice arată că, odată cu substituirea Sn cu 0.1 moli de Co, a crescut magnetizarea de saturație efectul fiind observat, de asemenea, în literatura de specialitate [92], comparativ cu cazul în care introducem ionii de indiu în ferită unde se observă că magnetizarea de saturație scade. Rezultatele obținute pentru ferita de cobalt substituită cu indiu au fost prezentate la Conferința Internațională de la Belgrad [93] și publicate mai apoi în Jurnalul Phisyc Scripta [51].

3.2.4.2.1. Temperatura Curie pentru ținta de ferită de cobalt substituită cu Sn

În figura 3.25. se observă ca valoarea temperaturii Curie, T_c , este de 360 K, mai mică decât cea a feritei de cobalt nesubstituită, caz în care T_c are valoarea de 393 K, aceasta având ca rezultat scaderea temperaturii Curie cu substituția de Sn.

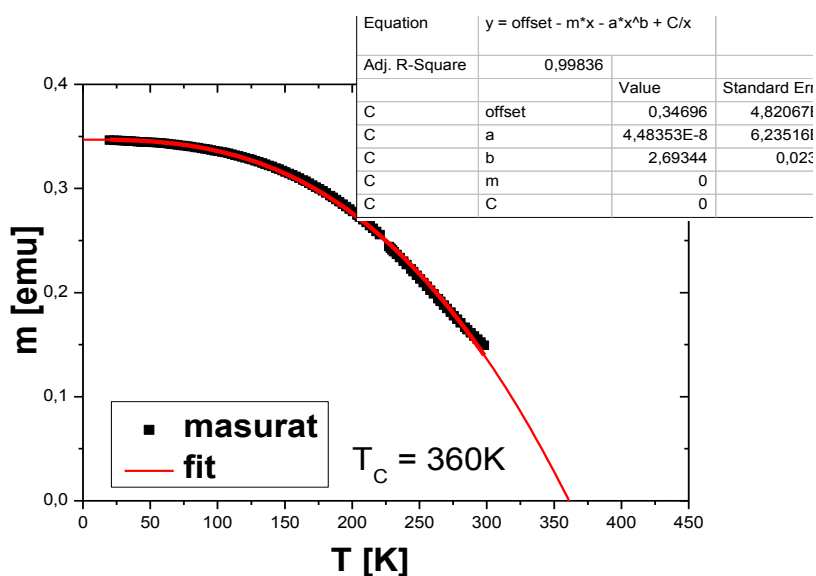


Figura 3.25. Momentul magnetic în funcție de temperatură pentru ținta C3

3.2.4.3. Proprietățile morfologice ale țintei de ferită de cobalt substituită cu Sn

Spectrul EDX pe ținta C3, așa cum se arată în figura 3.26., confirmă prezența principalelor componente chimice pe suprafața probei (cobalt, fier, staniu și oxigen), iar imaginea integrată a suprafeței scanate arată o distribuție uniformă.

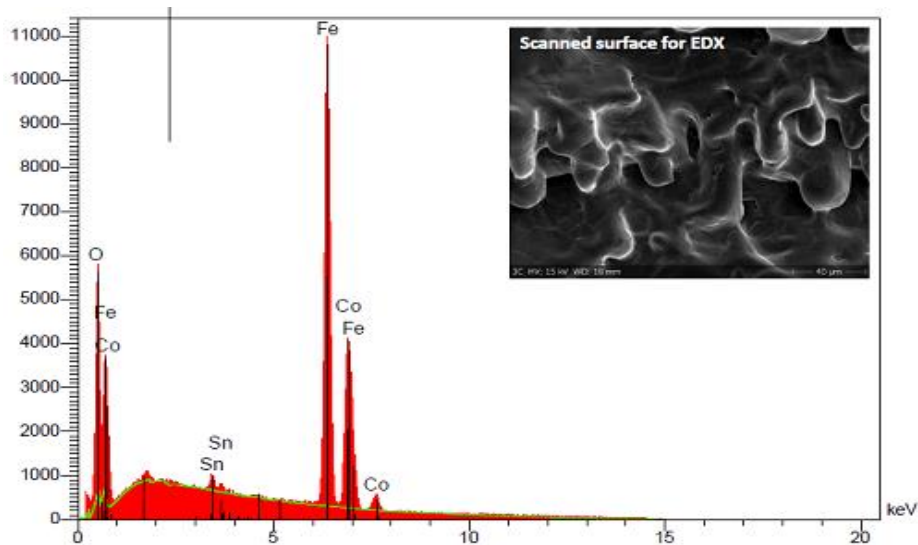


Figura 3.26. Spectru EDX pe ținta C3

3.2.5. Ținta de ferită de nichel (N1)

Filmele subțiri de ferită cu structura spinelică sunt interesante și promițătoare din punct de vedere științific pentru dispozitivele de înaltă frecvență, unde conductivitatea scăzută și saturația de magnetizare prezintă un aspect important [94]. Dintre toate feritele, ferita de nichel ($NiFe_2O_4$) este un material ferimagnetic utilizat în filme subțiri pentru miezurile magnetice, dispozitive optomagnetice, dispozitive de memorie cu bule și în aplicații de înregistrare cu materiale magnetice [95-97]. În afară de importanța tehnologică în industria electronică și magnetică, ferita de nichel a fost folosită ca material reproductibil pentru senzorii de umiditate [98] și de gaz [99].

3.2.5.1. Structura feritei de nichel și proprietățile magnetice

Ferita de tip $NiFe_2O_4$ (NFO – N1) a fost obținută prin metoda coprecipitării în aceleași condiții ca și cele descrise la începutul acestui capitol, prin calcinare la 800°C . Formarea fazei spinelice cubice a fost evidențiată prin difracție de raze X, Figura 3.27 prezentând difractograma XRD a ținteii N1 înregistrată în domeniul $\theta - 2\theta$.

Parametrul de rețea a fost determinat fiind $a = 8.295 \text{ \AA}$, care este doar cu puțin mai mic decât cel raportat pentru ferita de nichel $NiFe_2O_4$ ($a = 8.34 \text{ \AA}$) [100].

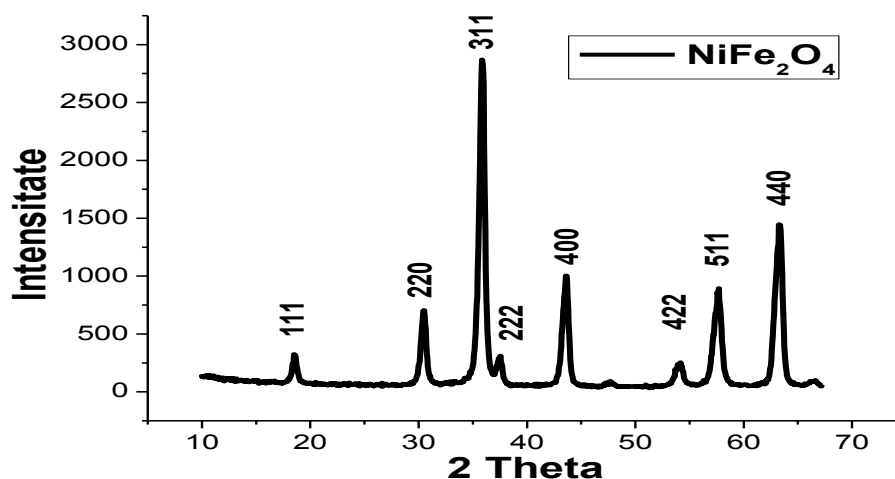


Figura 3.27 Difracția de raze X pentru ținta de ferită de nichel

Analiza XRD arată că s-a obținut o probă cristalină NiFe_2O_4 cu structura așteptată ($Fd\bar{3}m$) identificată ca fiind NiFe_2O_4 (01-086-2267) și indică un grad ridicat de cristalinitate, cu maxime de difracție corespunzătoare structurii spinelice cubice.

Dimensiunile cristalitelor au fost determinate din lățimea la jumătatea înălțimii (FWHM) maximului de reflexie puternic (3 1 1) folosind ecuația Scherrer și s-au găsit a fi de 15.8 nm. Parametri obținuți după rafinarea Rietveld ai parametrilor de rețea sunt prezentați în tabelul 3.6

Tabelul 3.6 Date cristalografice pentru NiFe_2O_4

NiFe_2O_4	Parametrii de rețea		Volumul celulei (\AA^3)	Diametrul mediu al cristalitelor (nm)
	$a = b = c$ (\AA)	$\alpha = \beta = \gamma$ ($^\circ$)		
	8.295	90	570	15.8

Curba de magnetizare a țintei, măsurată cu ajutorul unui magnetometru (SQUID) la temperatura de 300 K, este reprezentată în figura 3.28:

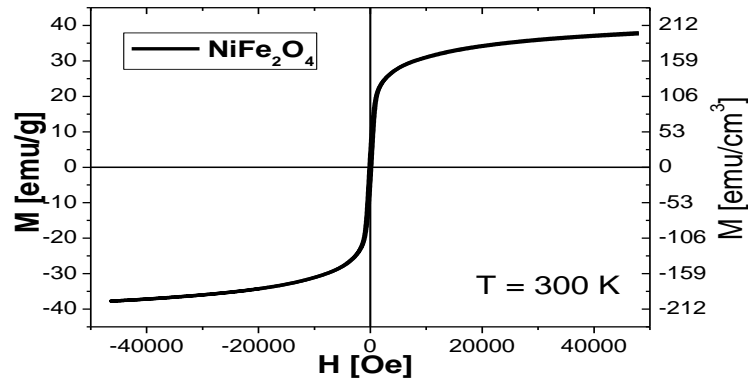


Figura 3.28 Curba de magnetizare înregistrată la temperatura de 300 K

Ferita de nichel materialul de volum NiFe₂O₄ prezintă o structură spinel total inversă, ceea ce înseamnă că toți cationii bivalenți stau în siturile B. Prin urmare, 8 ioni Ni²⁺ se afla în pozițiile [B], în timp ce 16 ioni Fe³⁺ se afla distribuiți în mod egal între pozițiile [A] și [B].

Contribuțiile la momentul magnetic total provin de la ambele tipuri de cationi: 2 μ_B pentru fiecare ion de Ni²⁺ și 5 μ_B pentru fiecare ion Fe³⁺ dar, în timp ce toate contribuțiile de nichel sunt orientate în aceeași direcție, fiecare moment magnetic aferent fierului este anihilat de prezența unui ion identic, cu orientarea magnetică opusă datorită cuplajului dintre rețelele tetraedrice și octaedrice. Deci, momentul magnetic total este în întregime atribuit la cei 16 μ_B proveniți de la cei 8 cationi Ni²⁺ pentru celula unitate (~210 emu/cm³). Magnetizarea determinată ajunge la o valoare de aproximativ 40 emu/g la câmp magnetic maxim, ceea ce corespunde la aproximativ 210 emu/cm³ dacă se presupune densitatea ideală NFO de 5.3 g/cm³.

Saturația completă nu este atinsă până la valoarea câmpului magnetic de 4.8 KOe. Magnetizarea de saturație așteptată pentru proba N1 cu o structură de spinel invers este de aproximativ 280 emu/cm³ (53 emu/g), 2/3 din magnetizarea probei C1. Factorul de conversie s-a obținut după formula prezentată în capitolul anterior (3.2), iar valoarea calculată pentru ferita de nichel este de:

$$C_{N1} = \frac{(570 \times 10^{-24})^3 (cm^3)}{(7.41848 \times 10^{-20}) \left(\frac{emu}{\mu_B} \right)} = 0.00768 \left(\frac{\mu_B \times cm^3}{emu} \right)$$

$$m^* = 0.007680 * M_s = 1.6128 \mu_B (300 K)$$

Momentul magnetic elementar calculat din grafic la temperatura de 300 K are valoarea de 1.6128 μ_B ceea ce înseamnă că inversiunea nu este completă. Prin urmare, magnetizarea redusă a țintei NFO față de ținta C1 este în acord cu așteptările noastre. Câmpul coercitiv al feritei NFO este cunoscut a fi destul de mic. Aici găsim un câmp coercitiv de aproximativ 200 Oe la temperatura camerei, ceea ce este în acord cu literatura de specialitate.

CAPITOLUL 4.

OPTIMIZAREA CREȘTERII FILMELOR EPITAXIALE DE FERITĂ DE COBALT DEPUSE PE SUBSTRAT $SrTiO_3$ ȘI MgO ȘI CARACTERIZAREA ACESTORA

4.1. Optimizarea creșterii filmelor epitaxiale de ferită de cobalt depuse pe substrat de STO și MgO

Ferita de cobalt, $CoFe_2O_4$, face parte din clasa spinelilor având o coercivitate mare, magnetizarea moderată și coeficient de magnetostricțiune mare, situat în intervalul ($\lambda_{100} = -200 \times 10^{-6}$ la -590×10^{-6}) [101-105]. Ferita de cobalt a fost intens studiată ca material magnetostrictiv pentru aplicații în senzorică și traductoare [106-109].

În acest capitol au fost obținute prin ablație laser (PLD) filme subțiri epitaxiale de ferită de cobalt pe două substraturi MgO și $SrTiO_3$ (STO). Proprietățile magnetice ale filmelor subțiri astfel depuse au fost măsurate la temperatura de 10 K și 300 K prin aplicarea de câmpuri magnetice atât paralel cât și perpendicular pe planul filmului. Avantajele acestui procedeu sunt transferul stoichiometric de material de la țintă la substrat, precum și posibilitatea de a crește filme subțiri epitaxiale monocristaline unde, prin epitaxie, se înțelege creșterea unui film pe un substrat monocristalin de orientare dorită. Pentru a depune astfel de filme subțiri, în general, este necesară o optimizare a parametrilor de depunere deoarece creșterea filmului nu este niciodată perfectă și deviații de la filmul subțire ideal ar putea da naștere unor proprietăți nedorite. De exemplu, în ferita de cobalt, formarea de defecte în rețea în timpul creșterii filmului ar putea influența distribuția de ioni în rețeaua spinelică, ceea ce va duce la proprietăți magnetice modificate față de structura ideală spinel invers de ferită de cobalt [110]. Același argument se aplică în cazul ablației de material nestoichiometric. A fost, de asemenea, raportat că topografia filmului subțire poate avea un efect grav asupra proprietăților magnetice ale filmelor de ferita de cobalt [111]. De aceea este indicat a se controla creșterea filmelor astfel încât să avem ca rezultat filme cu o suprafață cât mai netedă.

O optimizare a parametrilor de depunere pentru fiecare clasă de materiale este necesară pentru a folosi depunerea prin tehnica PLD sau depunerea prin ablație laser. Prin urmare, având în vedere parametri din literatura de specialitate ne poate servi doar ca punct de plecare pentru procesul de optimizare. Optimizarea utilizează toate metodele disponibile de caracterizare, astfel încât sunt pregătite filme reproductibile și de înaltă calitate. Straturile ar trebui să prezinte în general o rădăcină pătrată medie a rugozității scăzută, iar formarea de picături din materialul depus pe suprafață trebuie evitată.

Topografia filmelor este investigată cu tehnica AFM, iar reflectivitatea de raze X contribuie cu informații suplimentare (a se vedea capitolul 2.4). Straturile nu ar trebui să aibă faze secundare și ar trebui să crească epitaxial. Acest lucru va fi verificat cu ajutorul tehnicii XRD. Pentru oxizi, o creștere nonstoichiometrică ca urmare a pierderii de oxigen este adesea problematică. Măsurarea conținutului de oxigen din filmele subțiri este în general complicată. Deci nonstoichiometria de oxigen nu poate fi exclusă de către metodele de detectare folosite. Cu toate acestea, o creștere a volumului celulei elementare poate fi utilizată ca indicator pentru

82 Optimizarea creșterii filmelor de ferită de cobalt și caracterizarea acestora

prezența defectelor de oxigen din rețeaua spinelică, care se măsoară cu ajutorul tehnicii de difracție de raze X.

În filme, odată cu reducerea calității structurii, se reduce de obicei magnetizarea de saturație în comparație cu valoarea acesteia corespunzătoare feritei de cobalt pulbere care este de $3 \mu_B$ per unitate (378 emu/cm^3) pentru structura perfect inversă spinelic și $350\text{-}400 \text{ emu/cm}^3$ pentru ferita ca material de volum [112].

În ceea ce va urma, efectele schimbării condițiilor de depunere vor fi discutate și, în special, influența: i) frecvenței de depunere, ii) presiunii de oxigen, iii) orientării substratului și iv) tratamentul termic al substratului. Temperatura de depunere a fost întotdeauna menținută la 650°C deoarece, din cauza restricțiilor practice, o temperatură mai mare nu ar putea fi aplicată, iar o temperatură mai scăzută este cunoscut că reduce calitatea cristalină a filmelor. Pierderea de oxigen în timpul depunerii este contracarată prin inundarea camerei cu oxigen sub presiune imediat după depunerea și supunerea probei la tratament termic pentru aproximativ 15 minute într-o atmosferă de oxigen de $p > 10^2 \text{ mbar}$. În tabelul 4.1 este prezentat un rezumat al rezultatelor obținute cu toate probele preparate, împreună cu condițiile de obținere utilizate.

Tabelul 4.1 Rezumat al tuturor probelor preparate cu condițiile de obținere utilizate

Proba	Substrat/ Orientare pe axa: x sau y	Grosimea filmului/ Nr pulsuri	Constanta de rețea	Presiunea	Frecvența	Temperatura
		nm	A	mBarr	Hz	Celsius
SR01	MgO Axa X	/10000	8.32	0.1	6	650
SR02	STO Axa X	/10000	--	0.02	6	650
SR02	MgO Axa X	/10000	--	0.02	6	650
SR03	STO Axa X	/10000	--	0.02	6	650
SR03	MgO Axa X	/10000	--	0.02	6	650
SR04	STO Axa X	/10000	8.368	0.1	2	650
SR04	MgO Axa X	/10000	--	0.1	2	650
SR05	STO Axa Y	/10000	8.346	0.1	2	650
SR05	MgO Axa Y	/10000	--	0.1	2	650
SR06	STO Axa Y	/50000	8.346	0.1	10	650
SR06	MgO Axa Y	/50000	8.324	0.1	10	650
SR10	STO Axa Y	77 nm/10000	8.368	0.05	4	650
SR10	MgO Axa Y	77 nm/10000	--	0.05	4	650
SR10B	STO Axa Y	29.9883nm/10000	8.356	0.05	4	650
SR10B	MgO Axa Y	29.9883 nm/10000	--	0.05	4	650
SR11	STO Axa Y	37.2 nm/10000	8.368	0.3	4	650

4.1. Optimizarea creșterii filmelor epitaxiale de ferită de cobalt 83

SR11	MgO Axa Y	37.2 nm/10000	--	0.3	4	650
SR12	STO Axa Y	87.5/10000	8.392	0.005	4	650
SR12	MgO Axa Y	87.5/10000	--	0.005	4	650
SR12B	STO Axa Y	17.5/2000	8.346	0.005	4	650
SR12B	MgO Axa Y	17.5/2000	--	0.005	4	650
SR12C	STO Axa Y	58.481/10000	8.356	0.005	4	650
SR12C	MgO Axa Y	58.481/10000	--	0.005	4	650
SR12D	STO Axa Y	/10000	8.376	0.005	4	650
SR12D	MgO Axa Y	/10000	8.172	0.005	4	650
SR12E	STO Axa Y	/10000	8.372	0.005	4	650
SR12E	MgO Axa Y	/10000	8.34	0.005	4	650

Se constată că toate filmele prezintă faza pură și sunt epitaxiale. Acest lucru va fi demonstrat și discutat în detaliu utilizând datele XRD ale filmelor optimizate din capitolul 4. Cu scopul de a evita o discuție repetată a datelor în acest sens, vor fi prezentate în acest capitol numai cele relevante.

4.1.1. Efectul frecvenței de depunere

Schimbarea cineticii de creștere a filmelor subțiri în procesul PLD, în mod corect, este principala provocare în procedura de optimizare a depunerii. Frecvența de depunere este unul dintre factorii majori care pot influența în mod substanțial cinetica creșterii. Rata de depunere mică este definită în cazul în care cantitatea de material care ajunge la suprafața probei într-o anumită perioadă de timp este mică. În acest caz, filmul va avea mai mult timp pentru a-și găsi starea cea mai apropiată de starea de echilibru termodinamic. Particulele din plasmă au mai mult timp pentru a se deplasa pe suprafață pentru a găsi o poziție favorizată energetic. Acest lucru poate duce la o rădăcină pătrată medie a rugozității de suprafață redusă.

Pe de altă parte, am observat că este de preferat pentru multe materiale o rată de depunere mare, de exemplu atunci când faza dorită a materialului este din punct de vedere energetic în concurență strânsă cu o fază diferită sau când este posibilă descompunerea în alți compuși.

În ferita de cobalt se poate specula că factorul de inversiune a structurii spinel poate fi modificat prin controlarea sau reglarea cineticii de creștere.

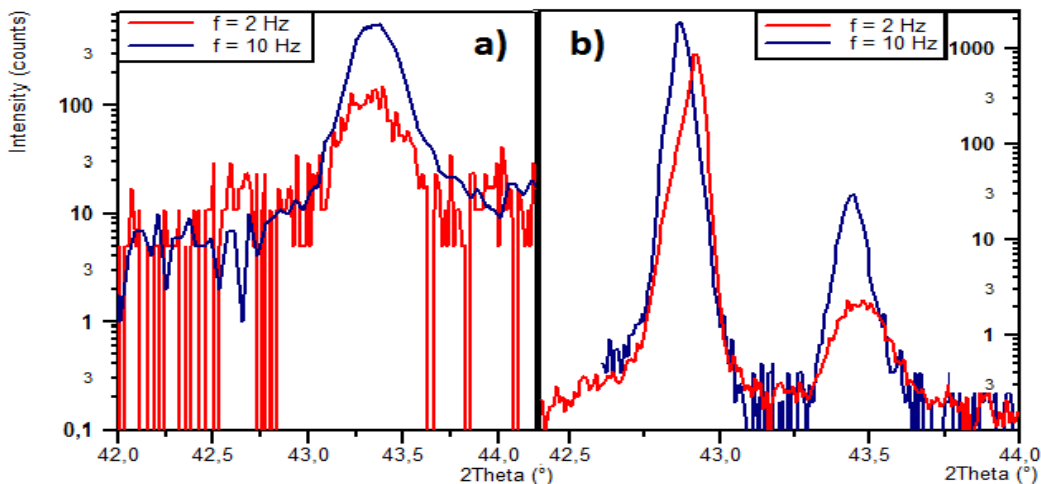


Figura 4.1. Scanarea 2theta-omega în jurul reflexiei (0 0 4) a filmelor de ferită de cobalt crescute pe a) SrTiO₃ și b) MgO cu frecvențe diferite de depunere

Schimbând valoarea frecvenței pulsurilor f de la 2 la 10 Hz am mărit rata de depunere de 5 ori. Maximul de difracție (004) al filmului crescut pe SrTiO₃ se află la $2\theta = 43.3^\circ$ (figura 4.1a)). Constanta de rețea corespunzătoare c perpendiculară pe plan, calculată cu ecuația Bragg, are valoarea $c = 8.35 \text{ \AA}$, care este puțin mai mică decât cea din materialul de volum (8.39 \AA).

În secțiunea următoare va fi discutat efectul schimbării presiunii de oxigen asupra parametrilor de rețea unde se observă că prin alegerea corectă a acesteia, parametrul de rețea perpendicular are aproape aceeași valoare cu cea regăsită în ferita de cobalt (materialul de volum de ferita de cobalt). Constanta de rețea pentru SrTiO₃ este 3.905 \AA [113]. Totuși, maximul de difracție 002 al substratului este la $2\theta = 46.46^\circ$, care se află afară din aria de scanare afișată. Efectul creșterii frecvenței de depunere poate fi observat clar. Plecând de la $f = 2 \text{ Hz}$ (roșu) până la 10 Hz (albastru) duce la o intensitate mai mare a maximului din difracția XRD. Se poate concluziona că filmele obținute cu o frecvență mare de depunere au o calitate structurală superioară față de filmele realizate cu o frecvență scăzută de depunere, utilizând în același timp un număr de pulsuri diferite.

În figura 4.1b) filmele de ferită de cobalt crescute pe substraturi MgO duc la aceeași concluzie: intensitatea este mult îmbunătățită atunci când este aleasă o frecvență mai mare de depunere. În acest caz, maximul de difracție caracteristic feritei de cobalt 004 este găsit la o valoare ușor mai ridicată $2\theta = 46.4^\circ$. Această diferență este de așteptat pentru filme crescute pe substrat MgO (4.21 \AA) [114] și este atribuită efectului deformării datorate diferenței parametrilor de rețea dintre substrat și film, care va fi discutată în detaliu în capitolul 5.

4.1.2. Efectul presiunii oxigenului

Presiunea de oxigen din camera de PLD este unul dintre parametri de depunere cei mai importanți de creștere a filmelor oxidice. Dacă presiunea de oxigen este prea scăzută, ar putea fi redus conținutul de oxigen al filmului. În cel mai rău caz, acest lucru poate duce chiar la obținerea de faze diferite.

4.1. Optimizarea creșterii filmelor epitaxiale de ferită de cobalt 85

O schimbare a presiunii oxigenului influențează cinetica procesului de creștere datorită variației plasmei din camera PLD. De exemplu, dacă presiunea oxigenului este mare, ionii din plasmă vor pierde din energia lor și vor atinge starea de echilibru termal din cauza împrăștierii pe molecule de O_2 . De aceea, particulele din plasma vor avea mai puțină energie în timpul depunerii pentru a se deplasa în jurul suprafeței, care de multe ori duce la o rădăcină pătrată medie a rugozității mai mare a suprafeței filmului.

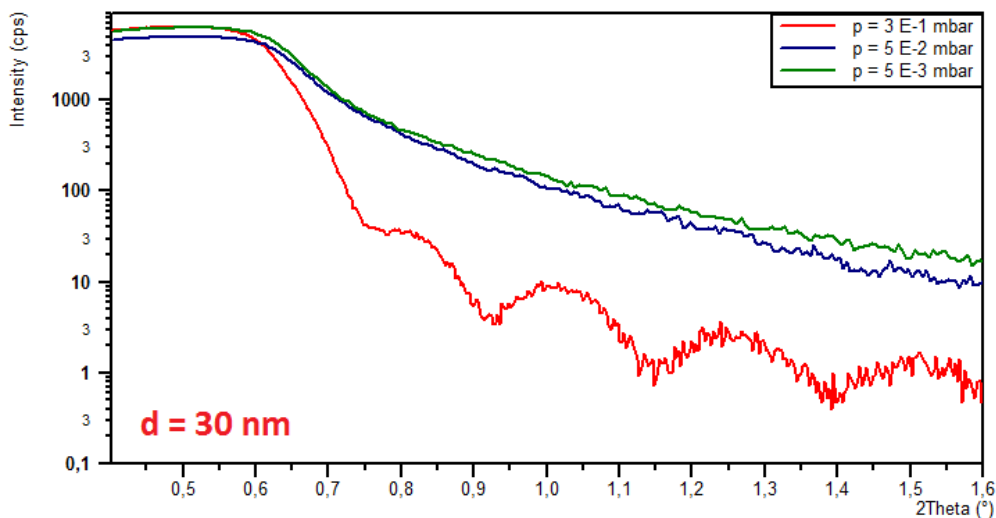


Figura 4.2. X-ray curbele reflectivitate pentru trei probe depuse pe substraturi $SrTiO_3$ cu diferite presiuni de oxigen

Am modificat presiunea de oxigen în cazul a trei probe depuse pe substraturi de $SrTiO_3$ ($p = 3 \cdot 10^{-1}$, $5 \cdot 10^{-2}$ și $8 \cdot 10^{-3}$ mbar), iar toți ceilalți parametri s-au păstrat aceiași. Figura 4.2 prezintă curbele de reflectivitate măsurate pentru aceste filme depuse pe substrat $SrTiO_3$. Pentru cea mai mare presiune de oxigen pot fi văzute oscilații ordonate în reflectivitate. O grosime de $d = 30$ nm, a fost stabilită pentru acest film. Nu există oscilații observabile pentru celelalte două filme, iar acest efect poate fi atribuit fie unor rugozități ridicate a suprafețelor, fie unor grosimi prea mari ale filmelor. Prin urmare, reflectometria cu raze X nu poate fi singura metodă utilizată pentru a compara calitatea filmelor. Reținem că o creștere a ratei de depunere, precum și o creștere a grosimii, duce la descreșterea presiunii de oxigen, deoarece ciocnirea ionilor/atomilor de materialul din plasma cu ionii/atomii de oxigen împiedică depunerea materialului pe substrat și ca urmare consumul oxigenului.

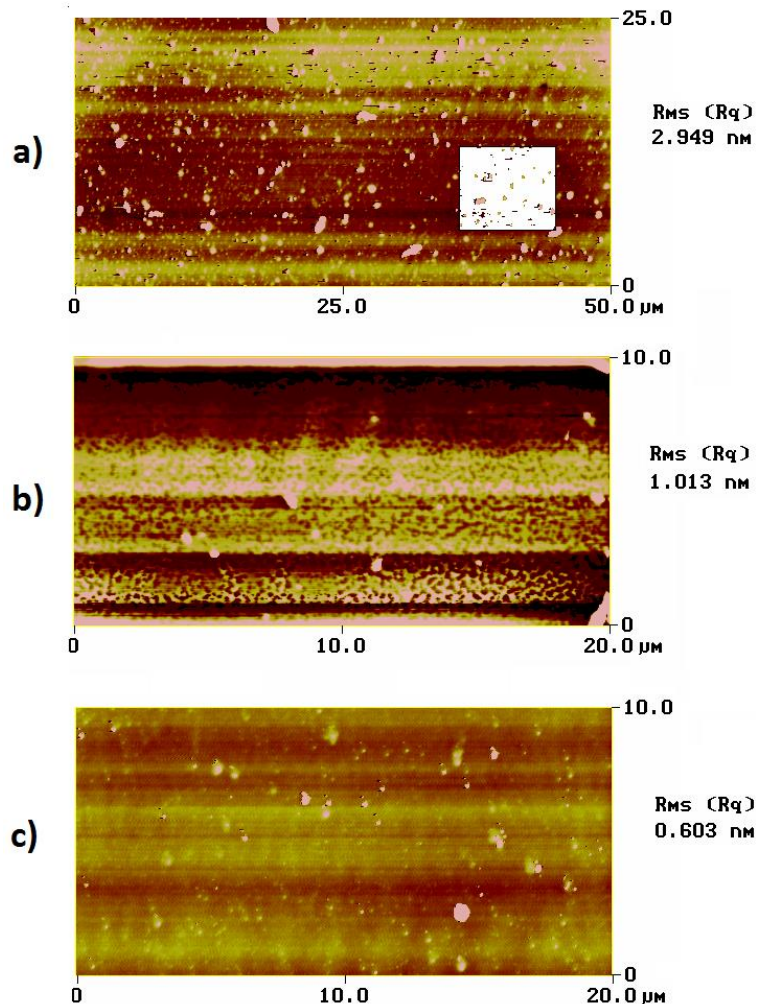


Figura 4.3. Imaginea AFM ale filmelor crescute pe substrat SrTiO_3 cu o presiune de oxigen de a) $3 \cdot 10^{-1}$ mbar, b) $5 \cdot 10^{-2}$ mbar and c) $5 \cdot 10^{-3}$ mbar

Zona încadrată din figura a) ilustrează mărimea imaginii de unde a fost determinată rădăcina pătrată medie a rugozității suprafeței (RMS).

Microscopia de forță atomică este a doua metodă care a fost folosită pentru a studia calitatea suprafeței. Figura 4.3. prezintă imagini AFM ale celor trei filme. AFM poate fi utilizată numai în modul Tapping, care este mai puțin potrivit pentru filmele subțiri și oferă, prin urmare, imagini cu o calitate mai slabă.

Filmul obținut sub presiune mare de oxigen are o densitate mare de picături, înglobate în filmul subțire. Picăturile sunt, în general, nedorite. Filmul obținut la presiunea de oxigen medie prezintă cel mai mic număr de picături. Rădăcina pătrată medie a rugozității a RMS este mai mică pentru al treilea eșantion, dar un număr mai mare de picături este prezent. Rădăcina pătrată medie a rugozității a RMS a filmului este destul de acceptabilă, ceea ce concluzionează că presiunea oxigenului utilizată în timpul depunerii acestui film este cea mai potrivită din punct de vedere al studiului topografiei suprafeței.

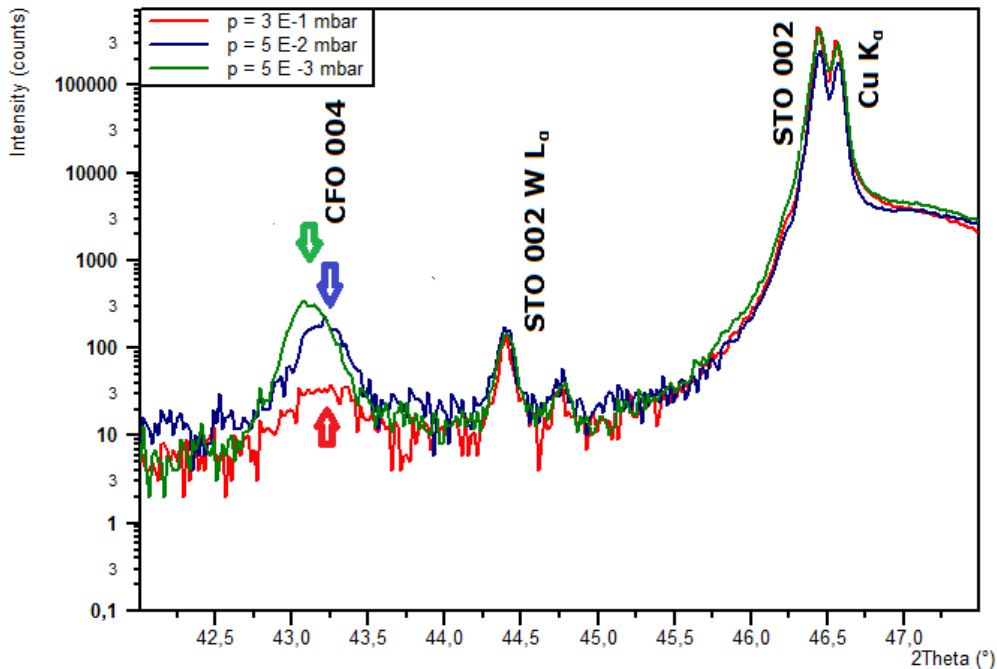


Figura 4.4. Scanare 2theta-omega în jurul valorii de reflecție (0 0 4) pentru filmele de ferită de cobalt obținute pe substrat SrTiO₃ având diferite presiuni

Săgețile din figură indică pozițiile centrale ale maximelor de difracție de ferită de cobalt, depuse pe substratul SrTiO₃ și provenite de la radiatiile Cupru K_α și Wolfram L_α.

Figura 4.4. prezintă difractogramele XRD scanate pe 2theta-omega în jurul reflexiei 004 și 002 ale filmului de ferită de cobalt și respectiv substratului SrTiO₃. Atunci când utilizăm o presiune înaltă observăm că maximum de difracție al filmului de ferită de cobalt este foarte slab. Există două motive posibile pentru acest comportament. În primul rând, grosimea acestui film este semnificativ mai mică decât pentru celelalte două filme cum observăm în măsurătorile de reflectivitate și în al doilea rând deoarece rata de depunere este mai scăzută, calitatea microstructurii este degradată după cum s-a arătat în secțiunea anterioară. Intensitățile maxime pentru celelalte trei filme sunt similare. Maximum de difracție al filmului obținut la o presiune de oxigen mică este un pic mai puternic, dar ce este mai important, poziția acestuia este ușor deplasată la o valoare mai mică a lui 2theta de ~43.15°. Cu ecuația Bragg a fost calculată constanta de rețea perpendiculară pe plan a filmului feritei de cobalt 8.378 Å, care este aproape de cea a materialului de volum de 8.39 Å.

O discuție detaliată a proprietăților parametrilor de rețea ai filmelor de ferită de cobalt vor urma în capitolul 5. Nu se poate exclude complet faptul că trecerea la un parametru de rețea mai mare este indusă de o atmosferă de oxigen scăzută în timpul depunerii. Deoarece în cazul în care avem non-stoichiometrie de oxigen, distribuția cationilor în spinel este foarte posibil să se schimbe și ar avea o influență mare asupra proprietăților magnetice. Pentru aceasta a fost efectuată caracterizarea magnetică a două filme depuse în atmosferă de oxigen având presiunea 5·10⁻² mbar și 5·10⁻³ mbar. Figura 4.5. prezintă ciclurile magnetice de histererezis ale celor două

filme măsurate în planul filmului, cu un magnetometru SQUID. Aici, se subliniază faptul că cele două cicluri sunt aproape identice.

Magnetizarea pentru filmul depus la presiune mare este puțin diferită, ceea ce poate fi explicat prin eroarea în determinarea volumului filmului. Acest lucru indică faptul că scăderea presiunii oxigenului nu are un efect negativ asupra proprietăților magnetice ale filmului. Valoarea de M_s este de aproximativ 220 emu/cm^3 , care este comparabil cu valorile raportate în literatura de specialitate [111, 115, 116, 117]. Detaliile privind proprietățile magnetice ale filmelor de ferită de cobalt vor fi discutate în capitolul următor.

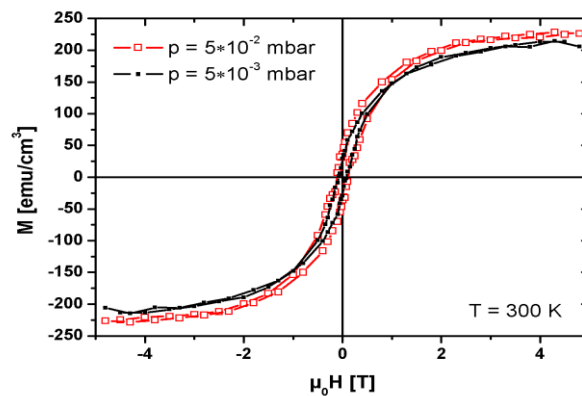


Figura 4.5. Ciclurile magnetice de histerezis pentru ferita de cobalt depusă pe substrat SrTiO₃ la diferite presiuni atmosferice

În concluzie, utilizarea unei presiuni scăzute de oxigen de $5 \cdot 10^{-3}$ mbar este cea mai potrivită deoarece maximul de difracție reprezentativ pentru ferita de cobalt se află în poziția 2θ de $\sim 43.15^\circ$.

4.1.3. Efectul orientării substratului – depunerea pe axa x și axa y

După cum este descris în capitolul 2.3, este posibilă montarea substraturilor, nu numai perpendicular, ci și orizontal pentru depunerea materialului prin ablație laser PLD. Folosirea substratului pe această axă-x, a demonstrat a fi mai avantajoasă decât montarea substratului pe axa-y [118, 119]. În figura 4.6. a) și b) se prezintă difractogramele scanate 2θ - ω în jurul reflexiei 004 a filmului de ferita de cobalt obținut în geometrie "axa-x" și respectiv "axa-y".

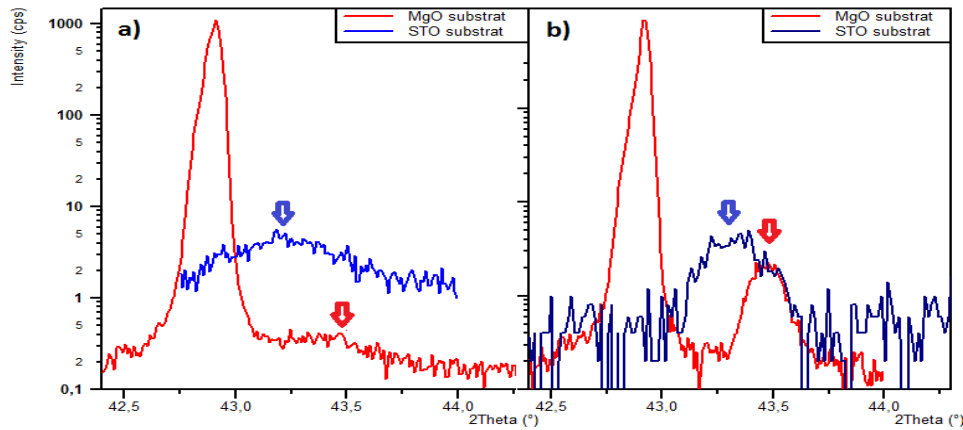


Figura 4.6. Scanarea pe 2theta - omega în jurul valorii de reflecție (0 0 4) pentru filmele de ferita de cobalt crescute pe substrat SrTiO_3 și MgO pe geometrirea "axa-x" și b) "axa-y"

În cazul în care substratul este pe "axa-x", materialul din plasmă nu poate ajunge direct la suprafața substratului. Împrăștierea pe ionii de oxigen este necesară. Acest lucru are în principal două consecințe. În primul rând, ionii din plasmă pierd din energia cinetică și sunt tarlalizați. Acest efect este similar cu creșterea presiunii oxigenului în cazul în care orientarea substratului este pe axa y. În al doilea rând, deoarece particulele mari din plasmă au o masă mai mare, sunt mai puțin influențate de procesele de împrăștiere. Prin urmare, acestea trec pe lângă substrat, fără a fi afectat de presiunea camerei și numărul de picături ar trebui să fie redus. Dezavantajul este că este necesară o presiune mare de oxigen pentru a avea o rată de depunere semnificativă și adesea rezultă o rădăcina pătratică medie a rugozității de suprafață mai mare (a se vedea secțiunea anterioară).

Toate celelalte condiții de depunere s-au păstrat aceleași. Pozițiile maximelor de difracție ale filmelor depuse pe substratele SrTiO_3 și MgO sunt aceleași pentru ambele orientări de substrat. Valorile 2theta ale filmelor de ferită de cobalt depuse pe SrTiO_3 sunt ușor mai mici decât cele crescute pe MgO, efect care a fost, de asemenea, observat pentru toate celelalte filme discutate înainte și este atribuit deformării controlate impusă de diferența între constantele de rețea ale substratului și filmului.

Principala diferență dintre orientări este faptul că grosimea filmelor obținute pe "axa-x" este mult mai mică în comparație cu cele obținute pe "axa-y". Acest lucru poate fi observat în intensitatea maximului de difracție mult mai scăzută. Maximele sunt, de asemenea, foarte largi, acest lucru este frecvent observat în filmele subțiri (similar cu ceea ce găsim în nanoparticule și descrise de formula Deybe-Scherrer). Grosimea mică a filmelor a fost, de asemenea, confirmată prin măsurători de XRR pe probe depuse pe substrat SrTiO_3 reprezentate în Fig. 4.7. Pe axa-x filmul nu prezintă oscilații, ceea ce este specific pentru filme cu o grosime mai mică de 10 nm. Filmul crescut pe axa-y prezintă oscilațiile reprezentate prin săgeți. Grosimea a fost determinată a fi de aproximativ 58 nm. Acest lucru înseamnă că grosimea și de asemenea rata de depunere, este îmbunătățită de cel puțin 6 ori în comparație cu filmul crescut pe axa-x. Așa cum am subliniat la pct. 4.2., o rată de depunere mare este favorabilă pentru creșterea de filme de ferită de cobalt. Prin urmare, "axa-y" a fost folosită pentru depunerea filmelor optimizate.

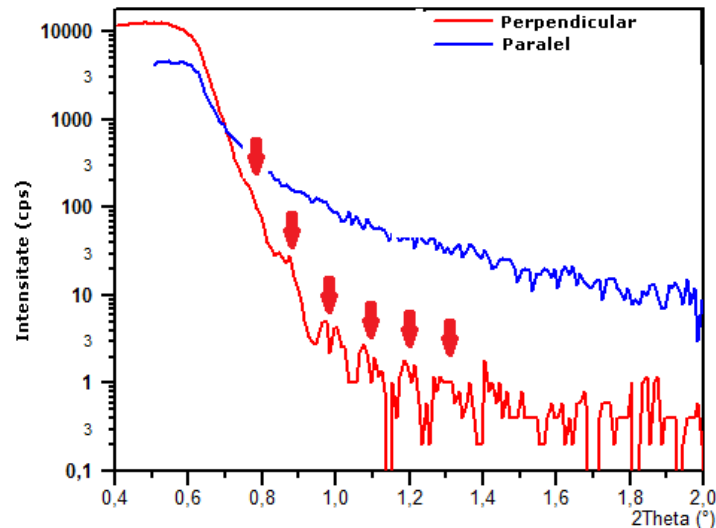


Figura 4.7.Curba de reflexie pentru două filme crescute pe SrTiO₃ având orientarea geometrică pe axele "x" și "y".

4.1.4.Efectul încălzirii substratului și al filmului

A fost raportat faptul că tratarea termică a substratului poate mari calitatea interfeței substrat/film și să conducă la proprietăți structurale îmbunătățite ale filmului [120, 121]. Acest lucru a fost dovedit a fi de o importanță deosebită pentru substratul MgO deoarece acestea tind să lege pe suprafață apa din aer sau din procesul de curățare a substratului. Menținerea substratului pentru o lungă perioadă de timp la temperatura de depunere ar trebui să elimine apa prin evaporare. S-a raportat de asemenea, în oxizi de perovskit, că filmele tratate termic după o creștere în atmosferă de oxigen pur ($\sim 5 \cdot 10^2$ mbar) pentru câteva minute poate îmbunătăți foarte mult calitatea filmului, deoarece filmul este încărcat cu oxigen și densitatea locurilor vacante este redusă. Tratamentul termic al probelor a fost efectuat întotdeauna timp de 15 min, pentru a vedea dacă acesta, după depunere, influențează calitatea filmului din punct de vedere structural.

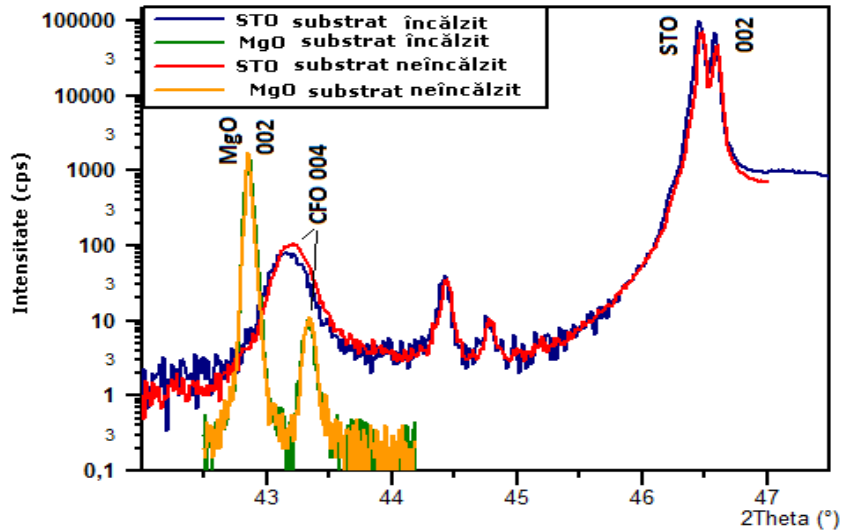


Figura 4.8. Difractograma scanată pe 2theta - omega în jurul valorii de reflecție (0 0 4) ale filmelor de ferită de cobalt depuse pe SrTiO₃ și MgO supuse tratamentului termic timp de o oră la temperatura de depunere înainte de a depune filmul de ferită de cobalt pe substrat și după ce este depus

Figura 4.8 prezintă difractograma scanată pe 2theta - omega în jurul valorii de reflecție (0 0 4) a filmelor de ferită de cobalt depuse pe SrTiO₃ și MgO supuse tratamentului termic la temperaturi de depunere înainte de a crește filmul de ferită de cobalt pe substrat și după ce este depus, menținându-se timp de o oră.

Este evident faptul că pentru ambele substraturi, MgO și SrTiO₃, tratamentul termic are doar un efect marginal. Difracția XRD este aproape neschimbată sau chiar identică.

Concluzii

A fost posibilă găsirea parametrilor optimi de creștere pentru depunerea de filme de ferită de cobalt. S-a demonstrat că rata de depunere este parametrul cheie pentru a produce filme spinelice epitaxiale cu mozaicitate mică.

Al doilea parametru foarte important este presiunea de oxigen și, la fel ca în materialul de volum, parametrul de rețea poate fi obținut doar sub o presiune relativ scăzută de oxigen. Pentru presiune mare de oxigen, parametrul de rețea este mai mic. Se regăsește în literatura de specialitate că, în această condiție inversarea structurii spinelice se abate de la nivelul găsit în materiale de volum.

4.2. Caracterizarea filmelor de ferită de cobalt optimizate depuse pe substrat STO și MgO

4.2.1. Caracterizarea structurală

În figura 4.9. se prezintă spectrul de reflexie al filmului de ferită de cobalt depus pe SrTiO₃, cu un număr relativ mic, de 3000 pulsuri. Un număr regulat de oscilații sunt înregistrate până la valori mari ale lui 2theta și reflectă calitatea bună a filmului. S-a folosit programul software X'pert reflectivity în scopul de a îmbina

datele pentru curbele simulate și pentru a obține informații suplimentare cu privire la proprietățile filmului. A fost obținută o valoare a grosimii de 31.2 nm, cu o densitate de 5.4 g/cm³ și o rădăcină pătratică medie a rugozității suprafeței de 1.1 nm. Densitatea este aproape aceeași ca valoarea ideală de 5.29 g/cm³ pentru ferita de cobalt în material de volum [122], ceea ce indică o calitate bună a filmului. Rădăcina pătratică medie a rugozității este scăzută și de același ordin cu cel al valorilor rugozității RMS determinate prin analiza AFM.

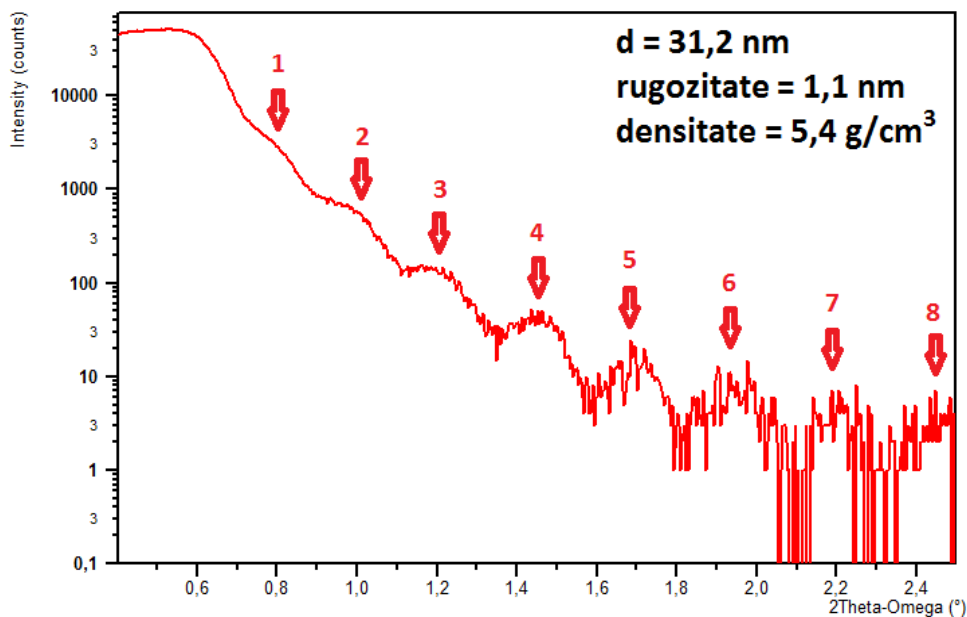


Figura 4.9. X-ray curba reflexiei pentru film subțire de C1 depus pe substrat de SrTiO₃, în condiții de creștere optimizate. Săgețile indică oscilațiile grosimii

În această secțiune se arată că filmele C1 se formează doar în faza de spinel și că filmul crește epitaxial. Parametri de rețea perpendiculari pe plan vor fi de asemenea discutați. Măsurătorile au fost efectuate pe filme groase de aproximativ 100 nm.

Figura 4.10. și 4.11. arată spectrul 2theta - omega de-a lungul direcției de reflexie (0 0 l) și (l 0 l) ale substraturilor MgO (albastru) și respectiv SrTiO₃ (roșu). Toate măsurătorile au fost efectuate cu un monocromator. Monocromatorul cu radiația Cu K α ₁ este manipulat într-un mod în care este lăsată să pătrundă numai radiația Cu K α ₁. Alte linii spectrale care vin de la sursă, cum ar fi K β sau K α _{w, 1}, sunt tăiate. Astfel, lățimea spectrală a fasciculului este semnificativ redusă și rezoluția este îmbunătățită, dezavantajul fiind că intensitatea se reduce drastic.

În figura 4.11. este reprezentat spectrul de maxime de difracție atribuite reflexiei (0 0 l) a substratului sau reflexiile (0 0 4l) ale filmelor de ferită de cobalt cu structura spinel. Nu există alte maxime de difracție prezente. Acest lucru înseamnă că nu există nici o altă fază de ferită de cobalt sau alții compuși diferiți cum ar fi Fe₂O₃ sau CoO. Reținem că, din cauza regulii de extindere, numai vârful (0 0 4l) poate fi observat, deoarece ferita de cobalt de volum are structura (celula unitate) cub cu fete centrate (CFC) De asemenea, datele arată că filmul este monocristalin.

În cazul în care am avea filme policristaline ar apărea vârfuri suplimentare de alte orientări.

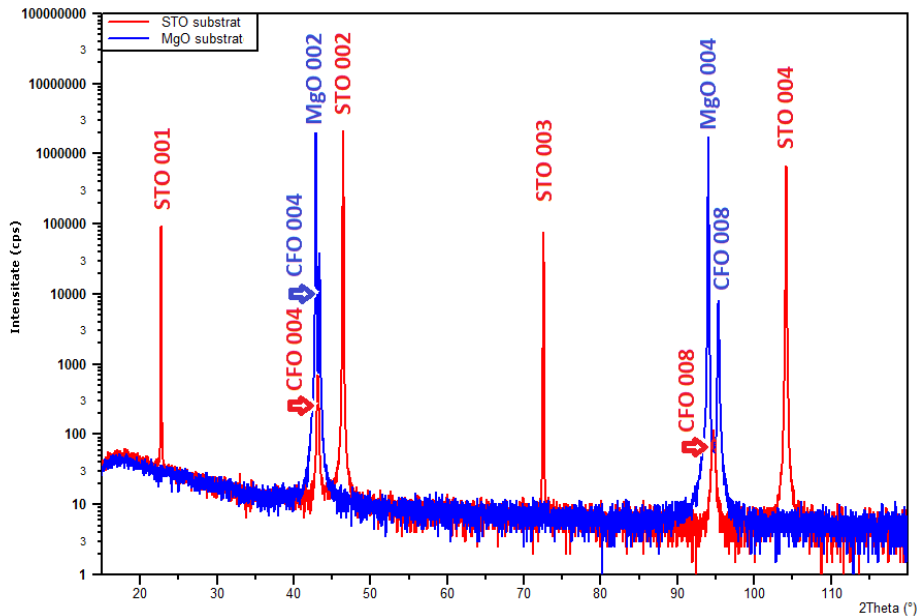


Figura 4.10. Spectrul 2theta-omega pe filme groase de 100 nm de-a lungul reflexiei (0 0 1) ale substratelor SrTiO₃ și MgO

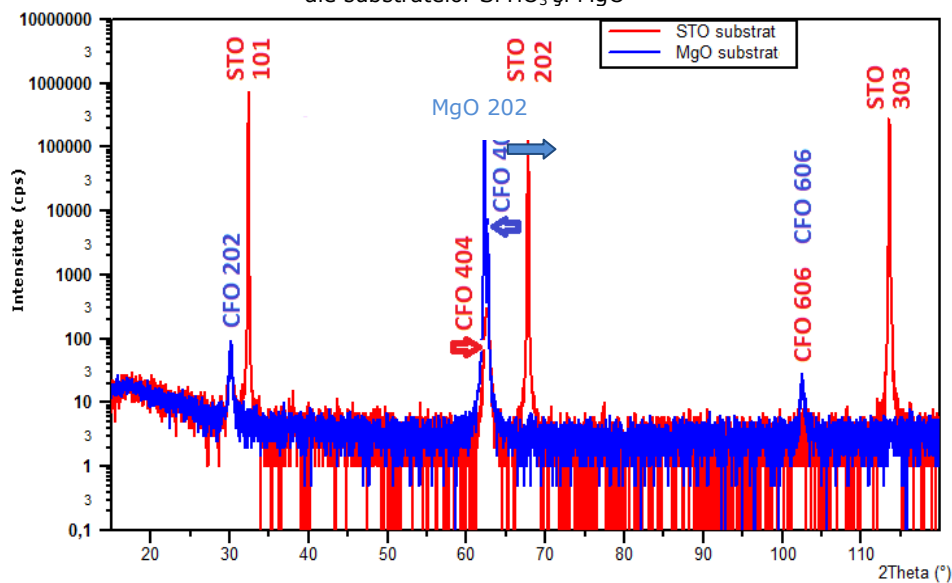


Figura 4.11. Spectrul 2theta-omega pe filme groase de 100 nm de-a lungul reflexiei (1 0 1) ale substratelor SrTiO₃ și MgO

Spectrul scanat perpendicular pe plan presupune că celulele unitate ale filmului monocristalin de ferită de cobalt va avea o orientare fixă pe substrat și nu

sunt înclinate în direcția perpendiculară pe plan (ca în figura 4.12.a)). Acest lucru se referă la epitaxie perpendiculară pe plan, ilustrată în figura 4.12.b).

Orientarea celulei unitate în planul filmului nu poate fi determinată de aceste scanări. Celula unitate a feritei de cobalt se poate alinia în direcția arbitrară și totuși orientarea specifică, ca în exemplul de mai sus, este preferată de-a lungul axei 101 a celulei unitate a substratului.

Astfel a fost efectuat spectrul scanat pe 2theta-omega de-a lungul reflexiei (1 0 1). Toate reflexiile filmului (2l 02l) de ferita de cobalt apar în spectru. Acest lucru este posibil atunci când celula unitate a feritei de cobalt are aceeași orientare în plan ca și celula unitate a substratului de MgO sau SrTiO₃ (a se vedea figura 4.12.c)). Acest fenomen se numește epitaxie "cub pe cub". Dacă celula unitate ar fi rotită în concordanță cu celula unitate a substratului (nici un maxim de difracție nu va apărea), astfel condiția de difracție nu ar fi satisfăcută.

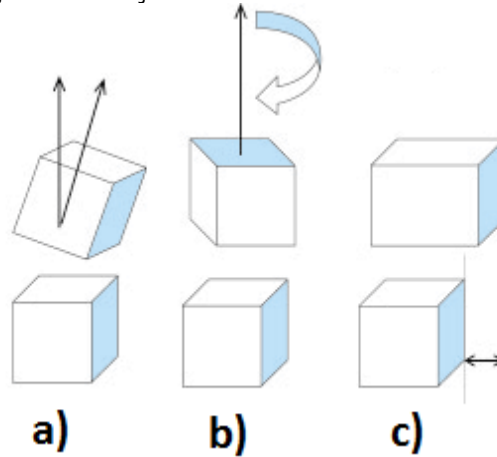


Figura 4.12. Ilustrarea de orientări posibile ale celulei unității de ferită de cobalt, față de rețeaua substratului: a) înclinat față de substrat, b) rotită în planul filmului c) epitaxie cub-pe-cub cu nepotrivire a dimensiunii rețelei substratului

Deoarece parametrul de rețea al feritei de cobalt în material de volum este diferit de cel al substraturilor MgO și SrTiO₃, rețeaua feritei de cobalt nu se va potrivi perfect cu rețeaua substratului. Acest lucru este ilustrat în figura 4.12.c). Ferita de cobalt de volum MgO și SrTiO₃ au un parametru de rețea de 8.39; 4.21 și respectiv 3.905 [123-124]. Astfel, unitatea celulei de ferită de cobalt este aproximativ de două ori mai mare decât cea a substratului. Diferența dintre rețeaua filmului de ferită de cobalt și cea a substratului MgO este foarte mică și pozitivă +0.35%, prin urmare ar trebui să prezinte o deformare de întindere în film, în timp ce diferența relativă (δ) dintre parametrul în plan al substratului SrTiO₃ și parametrul în plan al feritei material de volum este mare și negativă -6.9%, astfel ar trebui să prezinte o deformare de compresiune.

$$\delta = \frac{2 \times a_{sub} - a_{bulk}}{a_{bulk}}$$

4.1

$$\delta_{MgO} = \frac{2 \times 4.421 \text{Å} - 8.39 \text{Å}}{8.39 \text{Å}}$$

$$\delta_{MgO} = +0.35\%$$

$$\delta_{STO} = \frac{2 * 3.905 \text{Å} - 8.39 \text{Å}}{8.39 \text{Å}}$$

$$\delta_{STO} = -6.9\%$$

Figura 4.13.a) - d) prezintă schematic două scenarii posibile pentru fiecare substrat. Filmul poate crește fie tensionat pe substrat, fie relaxat. În primul caz rețeaua adoptă dimensiunea rețelei substratului în planul filmului, ceea ce înseamnă că filmul va prezenta o tensiune de întindere în plan. Ca o reacție elastică a rețelei filmului, acesta se va micșora în direcția perpendiculară pe plan. Deoarece diferența dintre rețeaua filmului de ferită de cobalt și cea a substratului de MgO este pozitivă, filmul de ferită de cobalt va fi sub deformație de întindere în plan (figura 4.13.a). Pe substratul STO filmul ar crește sub o deformație de compresie în plan și s-ar extinde în direcția perpendiculară pe plan (fig. 4.13.b). Celălalt scenariu este că ferita de cobalt are parametrul său de rețea proprie, așa cum este ilustrat în figurile 4.13.c) și d) iar în acest caz, filmul este relaxat și are parametri apropiați de ferita de cobalt material de volum.

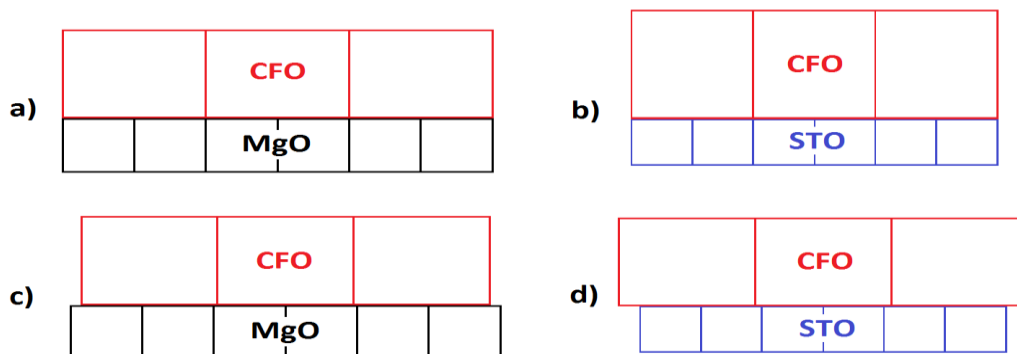


Figura 4.13. Scheme ale celor două scenarii de creștere luate în considerare pe cele două substraturi diferite: a) tensionate prin întindere (coerent) pe MgO, b) creștere tensionată prin compresiune pe SrTiO₃, c) relaxat pe MgO și d) SrTiO₃

Pentru a afla care caz este prezent pentru filmele crescute, determinăm în principal doi factori: diferența dintre parametri de rețea (film și substrat) și grosimea filmului. Cu creșterea grosimii, filmul tinde să se relaxeze, deoarece filmul necesită mai multă energie pentru a-și menține tensiunea. În mod similar, o diferență mai mare dintre parametri de rețea ai filmului și cei ai substratului favorizează relaxarea tensiunilor, deoarece este nevoie de mai multă energie elastică pentru a obține o tensionare coerentă pe substrat. Astfel, se poate preconiza că filmele crescute pe substraturi MgO pot prezenta o creștere mai tensionată decât filmele depuse pe SrTiO₃. Parametrul perpendicular pe planul filmului (c) pentru ferita de cobalt a fost calculat din scanarea XRD θ - 2θ .

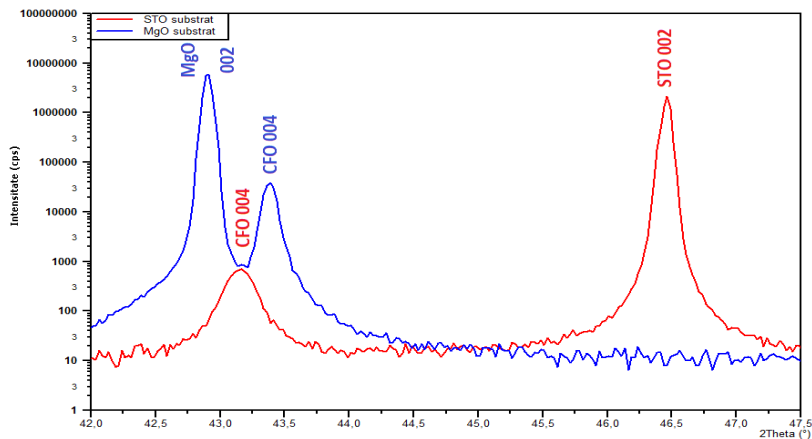


Figura 4.14. Spectrul 2theta-omega scanat în jurul valorii de reflexie (0 0 4) pentru filme ferite de cobalt groase de 100 nm depuse pe SrTiO_3 și MgO în condiții de creștere optimizate

Pentru a determina tipurile de tensiuni prezente în filmele de ferită de cobalt, acestea sunt scanate la unghiurile 2 theta-omega în jurul valorii de reflexie a substratului (0 0 2). Datele sunt prezentate în figura 4.14.

Pentru filmul crescut pe SrTiO_3 , maximul de difracție al feritei de cobalt 004 se află la o valoare 2 theta de 43.15, ceea ce corespunde unui parametru perpendicular pe plan c de 8.378 Å, fiind aproape de valoarea feritei de cobalt material de volum. Prin urmare, se presupune că acest film prezintă tensiuni-relaxate. Cu toate acestea, valoarea maximului de difracție a filmului depus pe substrat de MgO este deplasat spre dreapta într-o poziție 2 theta de 43.38°, ceea ce corespunde la un parametru perpendicular pe planul c de 8.336 Å. Această reducere a parametrului c poate fi de așteptat în cazul în care filmul depus pe substrat MgO adoptă parametrul în plan al substratului (a se vedea figura 4.13 a)).

Cu scopul de a stabili exact parametri în plan ai rețelei filmelor feritei de cobalt, este necesar să se efectueze difracție pe reflexii care au componentă în plan, și anume cel puțin unul dintre indicii Miller h sau k de reflexie (hkl) sa nu fie zero. O abordare foarte directă este de a analiza scanarea în spațiul reciproc RSM deoarece ambii parametri ai rețelei filmului, a și c, pot fi ușor determinați.

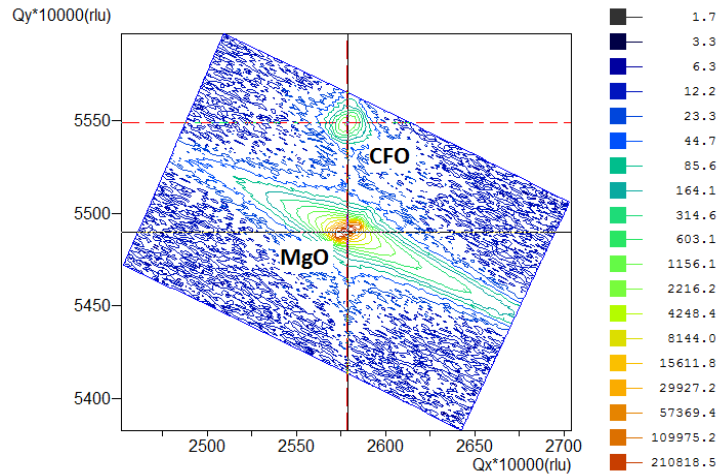


Figura 4.15. Difractograma RSM în jurul reflexiei (1 1 3) a substratului MgO și a reflexiei (2 2 6) a filmului de ferită de cobalt

Figura 4.15. prezintă scanarea RSM în jurul valorii reflexiei (1 1 3) a substratului MgO și reflexiei (2 2 6) a feritei de cobalt a unui film de aproximativ 100 nm grosime. Parametrul de rețea pentru MgO material de volum este cunoscut a fi de 4.212 Å și servește drept referință pentru stabilirea parametrilor c și a ai filmului feritei de cobalt. Din diferența poziției maximului de difracție al feritei de cobalt și cu cel al substratului de MgO poate fi calculată deformarea controlată impusă. Diferența dintre parametri rețelei în plan a , se reflectă pe scara x , în timp ce diferența între parametri perpendiculari pe planul c se găsește pe scara pe y . Maximele de ferită de cobalt și MgO sunt verticale pe aceeași linie și nu există nici o diferență în Q_x . Astfel, diferența parametrilor de rețea este zero ($\delta_a = 0$), ceea ce înseamnă că filmul de ferită de cobalt crește în mod tensionat coerent - strâns pe substratul MgO. Parametrul în plan a al feritei de cobalt este de $2 \cdot 4.212 \text{ Å} = 8.424 \text{ Å}$. Folosind softul X'pert Epitaxy, au fost determinate pozițiile maximelor de difracție ale substratului și filmului, pe axa Q_y , ca fiind de $-1,05 \%$, $\delta_c = -0,0105$. Astfel, parametrul de rețea perpendicular pe planul c al filmului de ferită de cobalt este calculat cu ajutorul ecuației 2.5:

$$2 \cdot (-1,0105) \cdot 4.212 \text{ Å} = 8.336 \text{ Å}$$

Această valoare este în concordanță cu parametrul c determinat prin scanarea $2\theta - \omega$ în secțiunea anterioară. Deformația unui film este dată de diferența dintre parametrul de rețea al filmului și parametrul în material de volum, respectiv relaxat în conformitate cu ecuația 2.9).

Scara este de obicei similară cu cea a parametrului de rețea a materialului, dar poate devia ușor datorită rețelei non-ideale (de exemplu posturi vacante de oxigen). O aproximare medie a valorii tensiunii este valoarea medie a parametrului a și c din filmul tensionat care este reprezentat de ecuația 2.11, în acest caz, $a_{rel} = (8.424 \text{ Å} + 8.336 \text{ Å})/2 = 8.38 \text{ Å}$.

Această estimare este corectă dacă raportul Poisson al materialului, care descrie reacția elastică a unui material de a tensiona, este de $1/3$. Raportul Poisson

pentru ferita de cobalt nu este bine cunoscut încă, dar a fost calculat pentru a fi aproape de $1/3$ [125].

Utilizăm ecuația 2.10 pentru a calcula ce fel de deformare avem în filmul de ferită de cobalt depus pe substratul MgO. Acesta prezintă o deformare $\varepsilon = (8.424 \text{ \AA} - 8.38 \text{ \AA})/8.38 \text{ \AA} = +0.5 \%$.

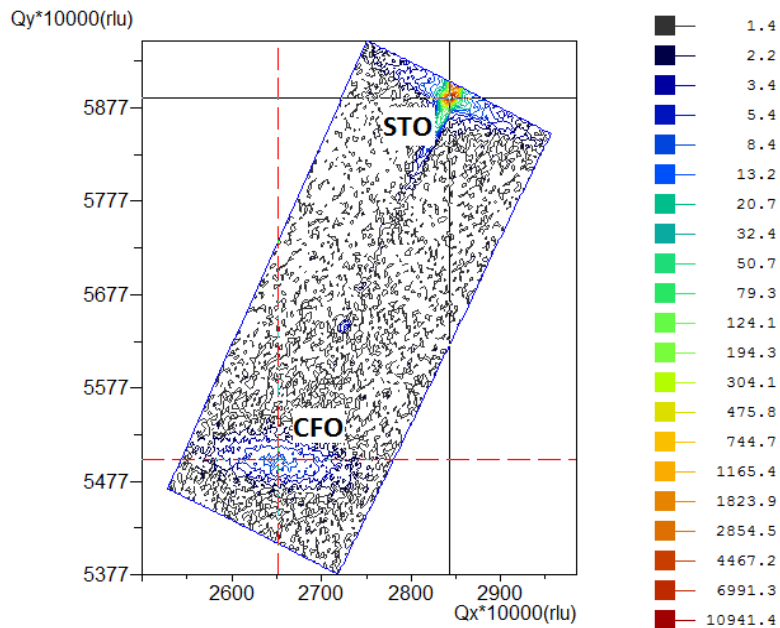


Figura 4.16. Difractograma RSM în jurul reflexiei (1 1 3) a substratului SrTiO_3 și (2 2 6) al filmului de ferită de cobalt

Filmul de ferită de cobalt nu crește în mod coerent pe substrat din moment ce ambele maxime de difracție nu sunt pe aceeași verticală. Diferența dintre rețeaua filmului de ferită de cobalt și cea a substratului a fost determinată cu ajutorul softului pentru parametrul în planul a $\delta_a = 7.3\%$ și perpendicular pe planul c $\delta_c = 7.2\%$. SrTiO_3 are un parametru de rețea în materialul de volum de 3.905 \AA . Prin urmare, parametrii rezultați sunt calculați cu ecuația $2.5a = 2 \cdot (1 + 0.073) \cdot 3.905 \text{ \AA} = 8.380 \text{ \AA}$ și $c = 2 \cdot (1 + 0.072) \cdot 3.905 \text{ \AA} = 8.372 \text{ \AA}$. Ambii parametri de rețea sunt aproape la fel, dar parametrul în plan este puțin mai mare decât parametrul de rețea perpendicular pe plan.

Utilizând aceeași aproximare pentru reacția elastică ca și în cazul creșterii pe MgO, filmul va avea parametrul unității de rețea $a = (8.380 + 8.372)/2 = 8.376 \text{ \AA}$, care este puțin mai mic, dar încă foarte aproape de parametrul feritei de cobalt de volum. Filmul prezintă o deformare de întindere foarte mică în plan ε , care are valoarea $\varepsilon = (8.380 - 8.376 \text{ \AA})/8.376 \text{ \AA} = 0.05\%$ (ecuația 2.10). Acest lucru este surprinzător la prima vedere, deoarece oferă o deformare de întindere în contradictoriu cu ce ne așteptăm datorită parametrului mai mic în plan al substratului SrTiO_3 . Rezultatul poate fi explicat în felul următor: datorită diferenței mari dintre parametri de rețea, ferita de cobalt crește complet relaxat în timpul depunerii ($\varepsilon = 0$). Când filmul se răcește la temperatura camerei, după depunere, rețelele de ferită de cobalt și SrTiO_3 se contractă diferit datorită coeficienților diferiți

de dilatare termică ai materialelor. Expansiunea termică pentru ferita de cobalt ($15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [126]) este mai mare decât cea a SrTiO_3 ($11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [127]) și astfel, o deformare termală de întindere sau rupere este impusă filmului.

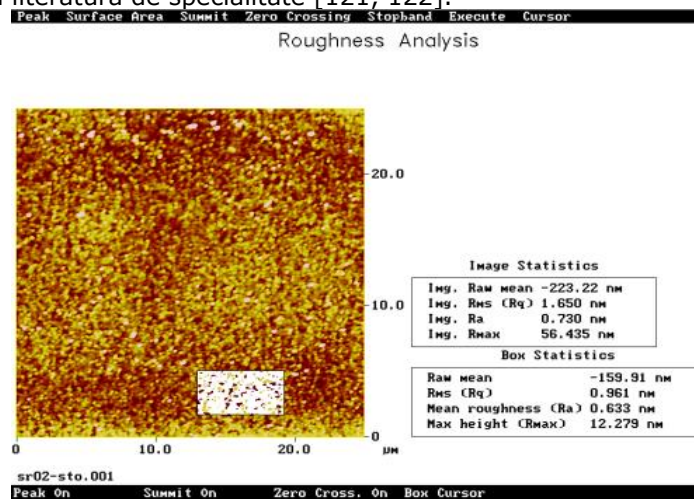
În concluzie, măsurătorile RSM / XRD au arătat că filme groase de ferită de cobalt de $\sim 100 \text{ nm}$ cresc tensionate coerent pe substratul MgO și prezintă o deformare de întindere în plan de $\epsilon=0.5\%$. Dimpotrivă, filme de aceeași grosime, cresc în esență relaxate pe substratul SrTiO_3 și prezintă o deformare de întindere mică de $\epsilon=+0.05\%$. Această circumstanță este o consecință a diferenței mari a parametrilor rețelei substratului SrTiO_3 și a feritei de cobalt. Studiile prin XRD pe filmele cu grosimi diferite relevă faptul că filmele cu o grosime de 300 nm cresc coerente pe MgO ca urmare a diferenței mici dintre constantele substratului, respectiv filmului $+0.4\%$. Filmele crescute pe SrTiO_3 cresc mereu relaxat.

4.2.2 Analiza morfologică

Rădăcina pătrată medie a rugozității suprafeței și microstructurii joacă un rol important pentru proprietățile magnetice ale feritei de cobalt. Modul de creștere cel mai atractiv este cel care ține morfologia suprafeței substratului nealterată. Dimensiunea substraturilor SrTiO_3 și MgO folosite pentru a depune ferita de cobalt este de aprox $0.25 \text{ cm}/0.5 \text{ cm}$. Temperatura de depunere a fost fixată la 650°C , în timpul procesului de depunere. Presiunea de lucru a fost fixată la 0.02 mbar în timpul depunerii feritei de cobalt. Energia folosită în depunerea PLD a fost 230 mJ iar numărul de pulsuri a fost 10.000 cu o frecvență de depunere de 6 Hz .

În scopul de a analiza morfologia de suprafață a filmelor subțiri și de a vedea mecanismul de creștere al feritei de cobalt pe diferite substraturi, am analizat prin AFM filmele depuse în aceleași condiții.

Figura 4.17. (a) ilustrează o imagine AFM a filmului de ferită de cobalt depus pe substrat SrTiO_3 . Imaginea a relevat o suprafață foarte netedă și compactă, cu rădăcină pătrată medie a rugozității (RMS of roughness = root mean square of roughness) având valoarea 0.961 nm cu o distribuție relativ uniformă, similară cu cele găsite în literatura de specialitate [121, 122].



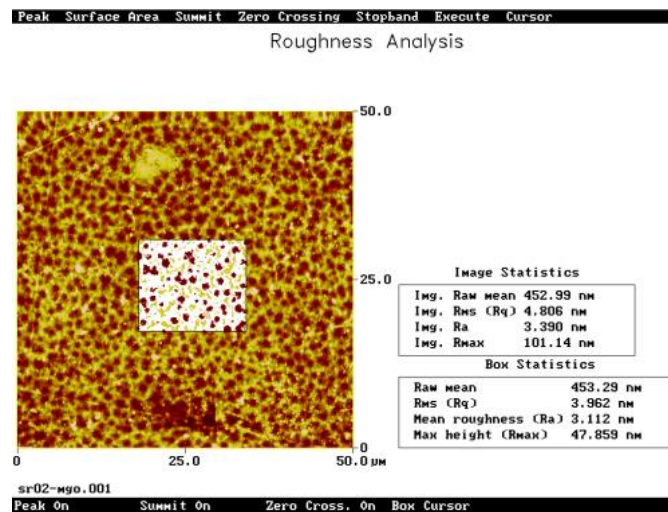


Figura 4.17. Imaginea AFM a filmelor crescute pe substrat SrTiO₃(a) și MgO (b). Zona încadrată din figură ilustrează mărimea imaginii de unde a fost determinată rădăcina pătrată a mediei a rugozității a suprafeței (RMS)

În figura 4.17. (b) se prezintă o imagine AFM a filmului de ferită de cobalt depus pe substratul MgO care prezintă o rădăcină pătrată a mediei a rugozității mai mare de 3.962nm.

Filmele crescute pe substraturi MgO au arătat morfologii diferite pe suprafață. De asemenea, s-a constatat că sunt prezente diferite forme și mărimi granulare. Acest lucru ar putea fi atribuit la modul de creștere insular[128, 129].

4.2.3. Caracterizarea magnetică

În acest capitol vor fi discutate proprietățile magnetice ale filmelor de ferită de cobalt depuse pe substraturile MgO și SrTiO₃ și statutul tensiunilor.

Curba de histereza (M în funcție de H) a fost înregistrată la temperatura camerei. M , momentul magnetic al filmelor a fost măsurat cu un dispozitiv SQUID iar magnetizarea a fost calculată prin împărțirea rezultatului la volumul V magnetic al filmului: $M = m/V = m/(l \cdot L \cdot h)$.

Contribuțiile diamagnetice ale substraturilor au fost determinate din partea liniară a curbei de histerezis în regiunea de câmp înalt - în cazul în care filmul este în esență magnetic saturat și se sustrage din date. Aici trebuie să se constate că, în cazuri specifice, filmul nu se saturează, chiar și în cazul în care se aplică un câmp de 4.8 T. Prin urmare, determinarea contribuției substratului diamagnetic nu poate fi efectuată cu precizie și dă naștere la o incertitudine suplimentară a magnetizării calculate. Când curbele de magnetizare au fost măsurate de-a lungul normalei filmului a fost luată în considerare demagnetizarea. În acest caz, a fost asumat un factor de demagnetizare 1, care este de obicei apropiat pentru filme subțiri. În consecință, valoarea câmpului magnetic aplicat a fost corectată prin câmpul demagnetizare $H_d = -4 \cdot n \cdot M$.

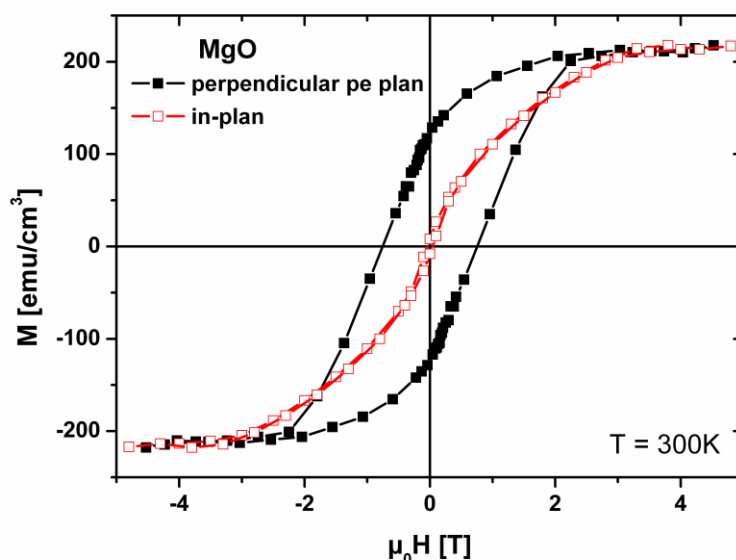


Figura 4.18. Curba de magnetizare în plan și perpendiculară pe planul filmului măsurată la temperatura camerei pentru filmul crescut pe substrat MgO.

În figura 4.18. se prezintă curbele de magnetizare ale unui film gros de 100 nm depus pe un substrat de MgO cu câmpul aplicat în două direcții diferite, în planul filmului și perpendicular pe film.

Magnetizarea de saturație este de aproximativ 220 emu/cm^3 care este o valoare ceva mai mică decât cea raportată pentru ferita de cobalt în materialul de volum, dar similară cu cea raportată în alte studii asupra filmelor subțiri.

Reducerea magnetizației de saturație în filme subțiri a fost explicată înainte de formarea granitelor în antifază sau prescurtat APB (antiphase boundaries = granite în antifază) în faza inițială a creșterii filmului [130]. Un indiciu puternic ce demonstrează că APB joacă un rol dominant și în filmele pregătite aici va fi prezentat mai târziu.

O consecință a APB este faptul că filmul nu poate fi saturat magnetic chiar și în câmpuri înalte aplicate, astfel încât aparenta magnetizație de saturație pare să fie mai mică.

Concluzia principală trasă din curbele de histereză este asupra anizotropiei magnetice a filmului. Curba perpendiculară pe plan este aproape dreptunghiulară, cu o magnetizare remanentă mare. Acest lucru indică faptul că axa ușoară de magnetizare este de-a lungul normalei la film pentru filmul depus pe substrat MgO. Curba de histereză în plan este foarte subțire, cu un câmp coercitiv mic și aproape dispărând magnetizarea remanentă. Filmul are o axă magnetică grea în planul filmului. Din ambele curbe se concluzionează că anizotropia magnetică este perpendiculară pe plan pentru filmul crescut pe MgO ce prezintă tensiuni de întindere. Acest comportament nu poate fi atribuit forme anizotropiei magnetice, deoarece energia de demagnetizare în filme subțiri de obicei forțează magnetizarea să fie în planul filmului.

Ferita de cobalt prezintă magnetostricțiune negativă destul de mare [131]. Aceasta înseamnă că anizotropia provenită din magnetostricțiune va domina toate celelalte contribuții și va duce la o axă ușoară de magnetizare perpendiculară pe plan pentru filmele ce prezintă tensiuni de întindere.

Efectul magnetostricțiunii negative este confirmat atunci când comparăm proprietățile magnetice ale filmului depus pe MgO cu cel depus pe SrTiO₃. Pertsev a calculat că ferita de cobalt prezintă o așa numită reorientare spin de tranziție (SRT), la o deformare de întindere de 0.06% [132], ceea ce înseamnă că magnetizarea remanentă trece destul de abrupt din direcția perpendiculară pe plan la cea în plan când deformarea dintr-un film este redusă sub această valoare. Acest lucru este ilustrat în figura 4.18.

Deoarece deformarea filmului depus pe SrTiO₃ ($\varepsilon = + 0.05\%$) este foarte aproape de această valoare, anizotropia magnetică nu poate să fie bine definită.

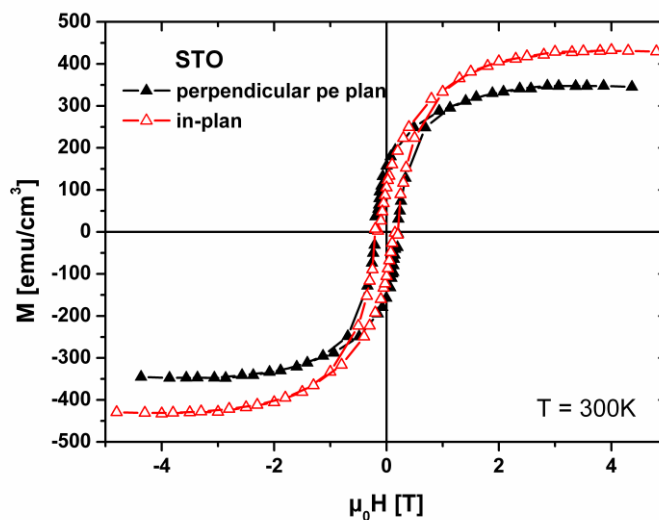


Figura 4.19. Ciclu de histereză magnetică în plan și perpendicular pe plan, la temperatura camerei al unui film depus pe un substrat SrTiO₃

Figura 4.19. prezintă ciclurile de histereză pentru filmul depus pe SrTiO₃. În primul rând, trebuie remarcat faptul că magnetizarea de saturație M_s pare a fi diferită pentru cele două cazuri perpendicular și în plan. Această diferență poate fi atribuită dificultății practice în determinarea M_s , în principal din cauza unor erori în măsurarea dimensiunii filmelor și prin scăderea contribuțiilor diamagnetice ale substratului.

Cu toate acestea, concluzia despre anizotropia magnetică a filmului este dată de forma ciclurilor care sunt foarte asemănătoare, și anume câmpul coercitiv și magnetizarea remanentă sunt ambele mici.

Filmul este într-o stare magnetică mixtă iar axa ușoară și grea de magnetizare nu poate fi identificată cu ușurință. Magnetizarea remanentă este puțin mai mică pentru măsurătorile în plan, ca de altfel și ciclul. Astfel, cea mai mare parte a magnetizării pare a fi încă în direcția perpendiculară pe plan. Acest lucru poate fi atribuit tensiunii mici de întindere al filmului, ca urmare a diferenței energiei termice dintre substrat și film.

Regiunea de tranziție de la magnetizarea în plan și perpendicular pe plan se presupune a fi o deformare de 0.06% calculată de Pertsev [132] (figura 4.20.) și provoacă un nivel comparabil de magnetizare perpendicular și în plan.

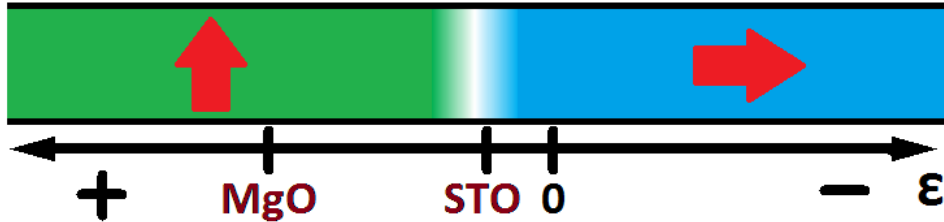


Figura 4.20. Schema ilustrează dependența orientării magnetizării de deformația din film

În concluzie, măsurătorile magnetice pe filmele depuse pe MgO și SrTiO₃ demonstrează că anizotropia magnetică a filmelor de ferită de cobalt poate fi drastic modificată în funcție de deformația din film. Astfel, cu schimbarea stării de deformație a filmului de ferită de cobalt de numai $\epsilon=0.45\%$ (de la 0.5% pentru MgO la 0.05% la SrTiO₃), se modifică magnetizarea în mod clar de la magnetizare perpendiculară pe plan, la magnetizare mixtă. Magnetizarea a fost măsurată cu direcția câmpului în plan.

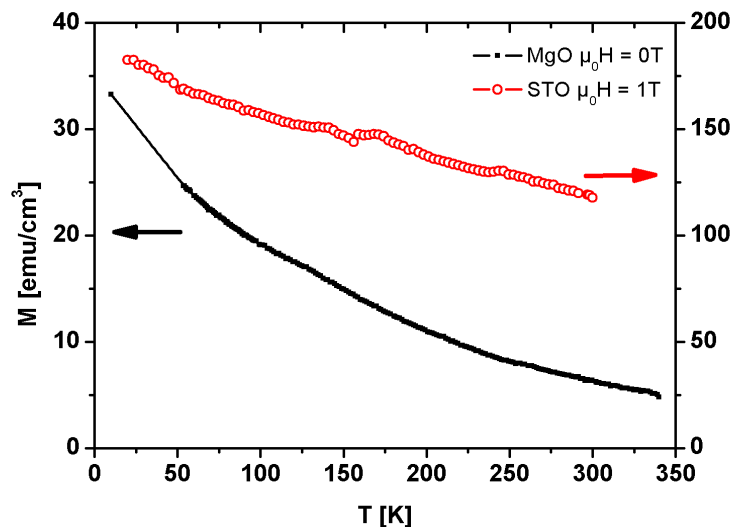


Figura 4.21. Curba dependenței magnetizării de temperatură pentru un film depus pe substrat de MgO (negru) și un substrat SrTiO₃ (roșu)

În cele din urmă, va fi discutată dependența magnetizării de temperatură. În figura 4.21.se arată curbele $M(T)$ pentru două cazuri diferite: un film crescut pe MgO, măsurată în remanență ($\mu_0 H = 0$) și un film depus pe SrTiO₃, măsurată într-un câmp magnetic de $\mu_0 H = 1T$. Probele au fost răcite înainte de măsurare la temperatura camerei într-un câmp de 1T.

Curbele selectate arată că, în ciuda faptului că avem substraturi diferite și condiții diferite, ele prezintă un comportament similar. Magnetizarea scade continuu.

De obicei, într-un film cu o magnetizare ordonată vom observa doar o slabă dependență de temperatură la valori mici ale acesteia și o scădere la zero, la temperatura Curie. Pentru ferita de cobalt, temperatura Curie este cunoscută a fi departe de temperatura camerei, la aproximativ 790 K pentru material în materialul de volum [134]. Prin urmare, este de așteptat ca magnetizarea să fie aproape independentă de temperatură în intervalul măsurat de la 10 K la 350 K. Scăderea continuă a magnetizării a fost raportată înainte pentru ferita de cobalt și alți spineli și explicată prin prezența APB [135, 136].

APB sunt defecte care apar în timpul creșterii filmului și care separă domeniile structurale prin aranjamentul diferit de cationi [130]. Ele sunt o caracteristică intrinsecă a feritei spinelice și nu poate fi evitată prin îmbunătățirea tehnicii de creștere de film. Comportamentul magnetic diferit este deci indus de interacțiunile de schimb dintre domeniile structurale din APB.

4.2.4. Măsurători de transport electric

Ca mulți compuși din clasa materialelor spinelice ferita de cobalt este un izolator în materialul de volum. Cu toate acestea, dopajul și substituția cu ioni, sau devind de la structura perfectă de spinel invers, ar putea aduce schimbări semnificative ale structurii în special într-o rezistivitate electrică redusă.

De exemplu, s-a raportat că în filmele subțiri (<10nm) de NiFe_2O_4 apare o schimbare de comportament, care a fost atribuită la stabilizarea unei faze noi de ferită cu structură de spinel normal datorită efectelor de interfață [136]. În plus, filmele subțiri arată întotdeauna un anumit grad de imperfecțiune fiind consecința unei creșteri non-ideale de film.

Vacanțele de oxigen sunt o problemă bine cunoscută ce apare în creșterea filmelor de oxid și ar putea duce la creșterea conductivității ionice sau electronice. O măsurare a rezistivității filmelor de ferită de cobalt este, prin urmare, un alt mod de a obține informații cu privire la calitatea filmelor obținute.

Rezistivitatea în planul filmelor a fost verificată pentru toate filmele. La temperatura camerei, rezistența a fost prea mare pentru a fi măsurată cu echipamentul folosit pentru toate filmele, ceea ce înseamnă că rezistența a fost de peste 100 M Ω și rezistivitatea este de cel puțin de ordinul a $\text{G}\Omega\text{cm}^{-1}$. Prin urmare, s-a concluzionat că toate filmele sunt extrem de bune izolatoare.

Un film de ferită de cobalt de aproximativ 200 nm grosime a fost depus pe substratul conductor Nb: SrTiO_3 , în scopul de a-i măsura rezistența perpendicular pe planul filmului. S-a constatat chiar și în această geometrie că valoarea rezistenței a fost prea mare pentru a putea fi măsurată cu echipamentul convențional.

De asemenea am verificat comportamentul filmului pentru o temperatură de 10 K dar nu s-a arătat nici o schimbare ceea ce înseamnă că pentru acest film rezistivitatea este de ordinul a $10^{13}\Omega\text{cm}^{-1}$. Un astfel de comportament, de bun izolator, reflectă calitatea bună a probelor. Datorită acestui comportament ferita de cobalt este un candidat foarte promițător pentru aplicații filtru de spin la temperatura camerei [137].

Concluzii

În concluzie, măsurătorile RSM XRD au arătat că filme groase de C1 având grosimea de ~100 nm cresc coerent pe substrat MgO și prezintă o deformare de întindere în plan de $\epsilon=0.5\%$.

Dimpotrivă, filme de aceeași grosime, cresc în esență relaxate pe substratul SrTiO₃ și prezintă o deformare de întindere mică de $\epsilon=+0.05\%$. Această circumstanță este o consecință a diferenței mari a parametrilor rețelei substratului SrTiO₃ și materialului C1.

Studiile XRD pe filmele cu grosimi diferite relevă faptul că filmele cu o grosime de 300 nm cresc sub o tensiune de întindere și coerente pe substratul MgO, ca urmare a diferenței mici dintre constantele substratului, respectiv filmului +0.4%. Filmele depuse pe SrTiO₃ cresc mereu relaxat.

Măsurătorile magnetice pe filmele depuse pe substrat de MgO și SrTiO₃ demonstrează că anizotropia magnetică a filmelor C1 poate fi drastic modificată în funcție de deformația din film, astfel că schimbarea stării de deformație a filmului C1 cu numai $\epsilon=0.45\%$ (de la 0.5% pentru MgO la 0.05% în cazul SrTiO₃) modifică magnetizarea, de la magnetizare perpendiculară pe plan la magnetizarea mixtă.

CAPITOLUL 5.

OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA FILMELOR SUBȚIRI DE FERITĂ DE COBALT (C1), FERITĂ DE COBALT SUBSTITUITĂ (C2 ȘI C3) ȘI DE FERITĂ DE NICHEL (N1)

Filme subțiri de ferită de cobalt nesubstituită și substituită și de ferită de nichel au fost depuse prin tehnica ablației laser (PLD). Trei substraturi diferite au fost utilizate pentru creșterea filmelor de ferită: MgO (001) și SrTiO₃ (001), Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.72}Ti_{0.28}O₃ (001) (PMN-PT). Substraturile au fost spălate înainte de depunere prin ultrasonare folosind acetonă, etanol (C₂H₅OH) și apa distilată. Un laser cu excimer KrF (lungime de undă 248 nm și 23 ns puls lățime, Lambda Physics) a fost folosit pentru ablația țintei C1, cu o densitate de energie de aproape 4 J/cm² și o frecvență de repetiție de 10 Hz. Raza laserului a fost focalizată prin lentile optice la un unghi de aproximativ 45° fata de ținta rotativă și substratul a fost plasat la o distanță de 4 cm de țintă. Înainte de depunere, camera a fost evacuată de aer la presiunea de 0.08 mbar. Filmele au fost depuse, la o temperatură a substratului de 650°C. După depunere, filmele au fost calcinate timp de 15 min și răcite la temperatura camerei, la o presiune de oxigen de aproximativ 0.5 bari. Cristalinitatea și orientarea filmelor subțiri au fost determinate prin analiză de difracție de raze X (XRD) folosind scanarea ω-2θ, φ-scan, și ω-scan (rocking curves), care au fost efectuate de radiații Cu (lungimea de undă 0.154017 nm) utilizând un difractometru PanalyticalX'Pert MRD. Înainte de fiecare măsurare XRD, alinierea probei a fost efectuată pe maxime ale substratului STO (001) MgO (001) PMN-PT (001), în scopul de a evita mișcarea maximului datorită nealinierei probei.

Se așteaptă să se observe schimbări ale anizotropiei magnetice, axa de ușoară magnetizare poate fi perpendiculară pe plan sau în plan, în funcție de tipul tensiunii care se formează în momentul depunerii filmului pe substrat de compresie sau de întindere. O abordare experimentală care demonstrează în mod direct efectul tensiunii asupra proprietăților magnetice ale filmelor oxidice este utilizarea unui substrat piezoelectric ca suport pentru creșterea filmului. Acest lucru permite măsurarea proprietăților magnetice dependente de tipul deformării și separarea clară a efectului deformării de alte contribuții, de exemplu, non-stoichiometria oxigenului, variația microstructurii sau compoziției. Deformarea filmelor poate fi controlată reversibil și uniform prin efectul invers al substratului piezoelectric. În scopul de a utiliza CoFe₂O₄ în dispozitive spintronice, cunoașterea axei de magnetizare ușoară este crucială.

Magnetizarea filmelor subțiri a fost măsurată atât în plan (câmp magnetic aplicat paralel cu filmul) cât și perpendicular pe plan (câmp magnetic aplicat perpendicular pe planul filmului) folosind un magnetometru SQUID Quantum design, MPMS-5 T la temperatura de 300 K. Curbele de histerezis magnetic (curbele M-H) au fost obținute după scăderea contribuției diamagnetice a substratului.

Microscopia de forță atomică (AFM) a fost folosită pentru a investiga suprafața filmelor. Un echipament/aparat DI Nanoscope III AFM în modul tapping a fost folosit în acest scop. Măsurători EDX sunt efectuate cu un spectrometru Jeol JSM 6300. Atunci când un material este depus pe substrat monocristalin filmele epitaxiale pot fi crescute în funcție de compatibilitatea structurii cristalografice dintre film și substrat și orientarea preferențială de creștere a filmului pe substrat.

În cazul creșterii epitaxiale, rețelei cristaline ale filmului îi este permis să se întindă sau să se contracte de-a lungul direcției perpendiculare pe suprafața substratului datorită cuplajului elastic între film și substrat. În consecință, celula unitate a filmului poate fi ușor deformată față de cea a materialului nanocristalin, de exemplu, structura cubică devine pseudocubică sau tetragonală. Această stare tensionată din film este rezultatul tensiunii biaxiale indusă de substrat și de diferența dintre coeficienții de expansiune termică dintre film și substrat. De aceea, o modalitate de a investiga efectul deformării este creșterea filmelor pe diferite substraturi cu parametri de rețea diferiți. Cu toate acestea, stoichiometria de oxigen, defectele din material, omogenizarea și microstructura filmului pot diferi de la un substrat la altul în funcție de tipul de deformare. Efectul direct al deformării biaxiale poate fi măsurat independent de acești parametri folosind un substrat piezoelectric și aplicând o tensiune reversibilă.

5.1. Ferita de cobalt (C1)

5.1.1. Filme subțiri epitaxiale de C1 depuse pe trei substraturi având diferite grosimi: structura, morfologia și magnetismul

Toate filmele de C1 descrise în această lucrare au fost obținute prin ablație laser (PLD). Filmele din C1 au fost crescute pe axa y prin ablație laser de la ținta de CoFe_2O_4 . Probele au fost crescute simultan pe STO, MgO și PMN-PT.

În această secțiune sunt studiate o serie de filme de CoFe_2O_4 (C1), filme crescute pe trei substraturi diferite. Toate filmele au fost depuse sub o presiune de oxigen $p = 0.08$ mbar, la o temperatură a substratului de 650°C și cu o frecvență de puls $f = 10$ Hz, energia laserului fiind de 230 mJ pe un substrat orientat după axa y. Filmele C1 au fost crescute cu 3 grosimi distincte, acestea variind între 30 și 250 nm pe substraturi orientate (001), în scopul de a analiza efectul grosimii asupra proprietăților magnetice. Grosimea filmului a fost determinată ex-situ cu ajutorul reflectometriei de raze X (XRR) pentru filme de grosimi de până la 250 nm. Pentru filmele mai groase XRR nu poate furniza informații suplimentare ca urmare a suprafeței rugoase a filmelor. Grosimea acestor filme a fost estimată prin numărul de pulsuri.

5.1.1.1. Caracterizarea structurală a filmelor de ferită de cobalt

Pentru a analiza epitaxia și structura cristalină a filmelor, s-au efectuat măsurători XRD. În figura 5.1. sunt reprezentate difracțiile de raze X scanate în intervalul unghiular θ - 2θ pentru filmele crescute pe substraturi STO, MgO și PMN-PT. Scanarea θ - 2θ prezintă maxime de difracție în vecinătatea maximului (001) corespunzător substraturilor. De aici se poate concluziona că filmele au aceeași orientare perpendiculară pe suprafața planului, la fel ca și substratul.

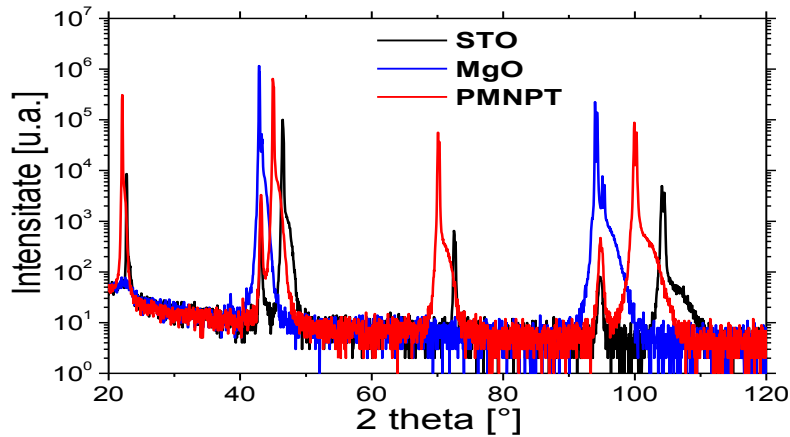


Figura 5.1. Spectrele de difracție de raze X (Bragg-Brentano θ - 2θ) pentru filmele de ferită de cobalt având 250 de nm grosime depuse pe STO (001), MgO (001) și PMN-PT (001)

Nu există maxime corespunzătoare pentru alte faze sau impurități în filmele depuse pe substrat STO, MgO și PMN-PT și, chiar și în scară logaritmică, nu avem nici o urmă de extra maxim de impuritate. Au fost efectuate scanări pe unghiul ϕ ($^{\circ}$) în scopul de a verifica relația epitaxială în plan și simetria cubică a filmelor C1 și sunt reprezentate în figura 5.2.

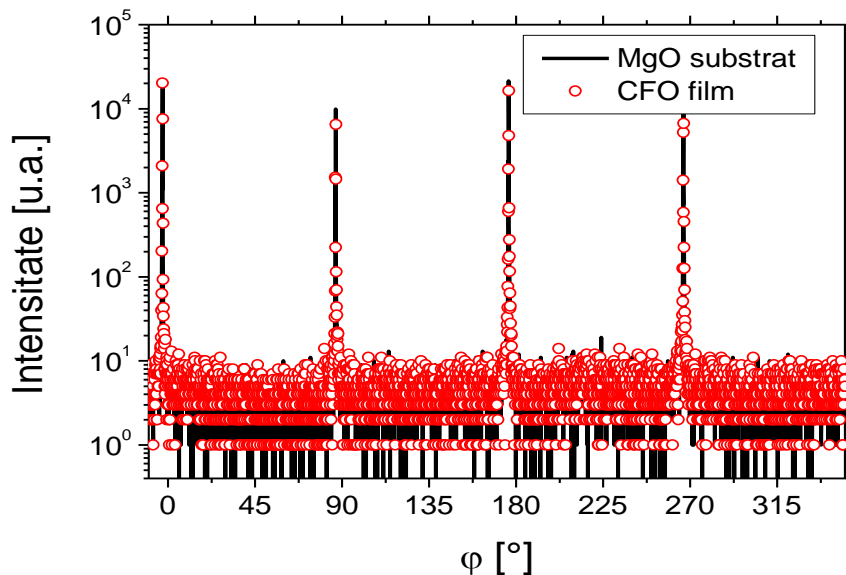
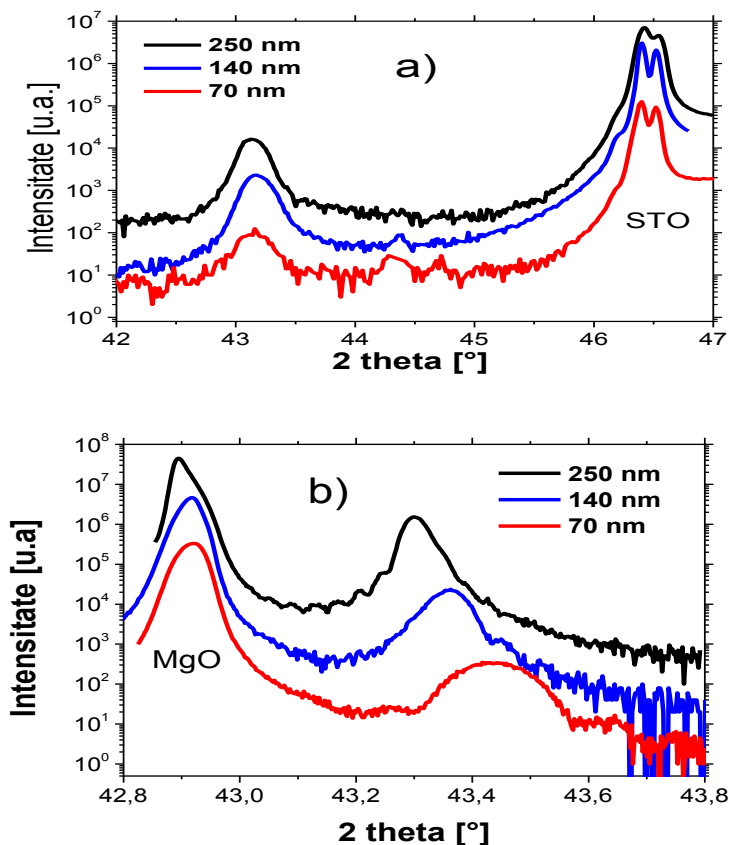


Figura 5.2. Difractograme de raze X cu scanare în unghiul ϕ în planul de rețea (022) al substratului cubic MgO și (044) al filmului de C1 având grosimea de 250 nm

Epitaxia în plan este confirmată de scanarea ϕ rotind proba în planul de rețea (022) și (044) al substratului cubic și respectiv al filmului. Găsim că atât filmul

cât și substratul, prezintă maximuri de 90° care se suprapun. Acest lucru confirmă simetria cubică a rețelei de film de-a lungul acestei reflexii, așa cum este de așteptat pentru structura cubică a fazei spinel. Suprapunerea cu maximele de difracție ale substratului demonstrează excelența epitaxie în plan.

Parametri de rețea ai filmelor au fost determinați prin scanări θ - 2θ în jurul maximului (004) și (044) de filme C1 folosind legea Bragg. Parametri c sau $a \perp$ perpendicularari pe suprafața planului filmelor sunt calculați din scanările simetrice θ - 2θ în jurul maximului (002) al substratului și (004) al filmului C1. Sunt prezentate în figura 5.3. scanările pentru filme cu grosimi diferite crescute pe MgO (a), STO (b) și PMNPT (c). Datorită diferențelor mici dintre parametri de rețea ai substratului MgO (FCC, $2 \times$ parametrul de rețea = 8.42 \AA) și filmul C1, maximele de difracție ale substratului MgO (2 0 0) și filmului C1 (4 0 0) se suprapun unele peste altele în spectrele θ - 2θ . Cu toate ca, în cazul depunerii pe substrat STO, din cauza diferenței mai mari dintre parametri de rețea ai substratului STO (cub primitiv, $2 \times$ parametrul de rețea = 7.81 \AA) [124] și filmului C1, maximele de difracție pentru C1 au fost deviate în mod semnificativ (în comparație cu maximele de difracție de C1 policristalin). Parametrul perpendicular pe plan (C) pentru C1 a fost calculat din XRD θ - 2θ .



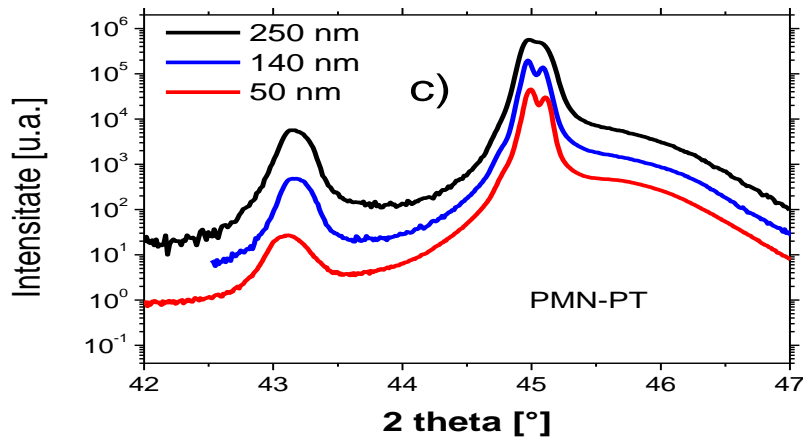


Figura 5.3. Spectrul θ - 2θ în jurul maximului (002) al substratului și (004) al filmului C1 crescut pe SrTiO₃ (a), MgO (b) și PMNPT (c)

Se observă că în cazul depunerii filmului pe substrat MgO, poziția maximului filmului se mută ușor spre stânga cu creșterea grosimii, indicând o creștere a parametrului c și o relaxare a rețelei filmului.

Cu toate acestea, schimbările sunt foarte mici. În cazul depunerii pe substraturile STO și PMNPT, pozițiile maximelor de difracție ale filmelor sunt, în esență, independente de grosime. Aici diferența dintre parametri de rețea ai filmului respectiv ai substraturilor este atât de mare, încât chiar și cele mai subțiri filme sunt deja complet relaxate. Diferența între parametri rețelei filmului C1 și cei ai substratului de MgO este foarte mică (0.49%) și produce o tensiune de întindere în film, în timp ce între C1 și SrTiO₃ și C1 și PMN-PT este mare (-7.48% și -4.25%) și produce o deformație de compresiune. În ciuda mării diferențe, C1 crește epitaxial orientat pe STO și PMN-PT.

Curbele de scanare în jurul reflexiei asimetrice (044) a filmului C1 au fost utilizate pentru a determina parametri de rețea în plan. Pentru a ști dacă creșterea este coerentă, parțial relaxată sau relaxată, în general, pentru a determina parametri de rețea în planul filmelor, au fost înregistrate difractogramele scanate în spațiul reciproc (RSM) în jurul maximului (1 1 3) de substrat și (2 2 6) al filmului pentru filme groase de 250 nm crescute pe STO, MgO și PMN-PT (figura 5.4).

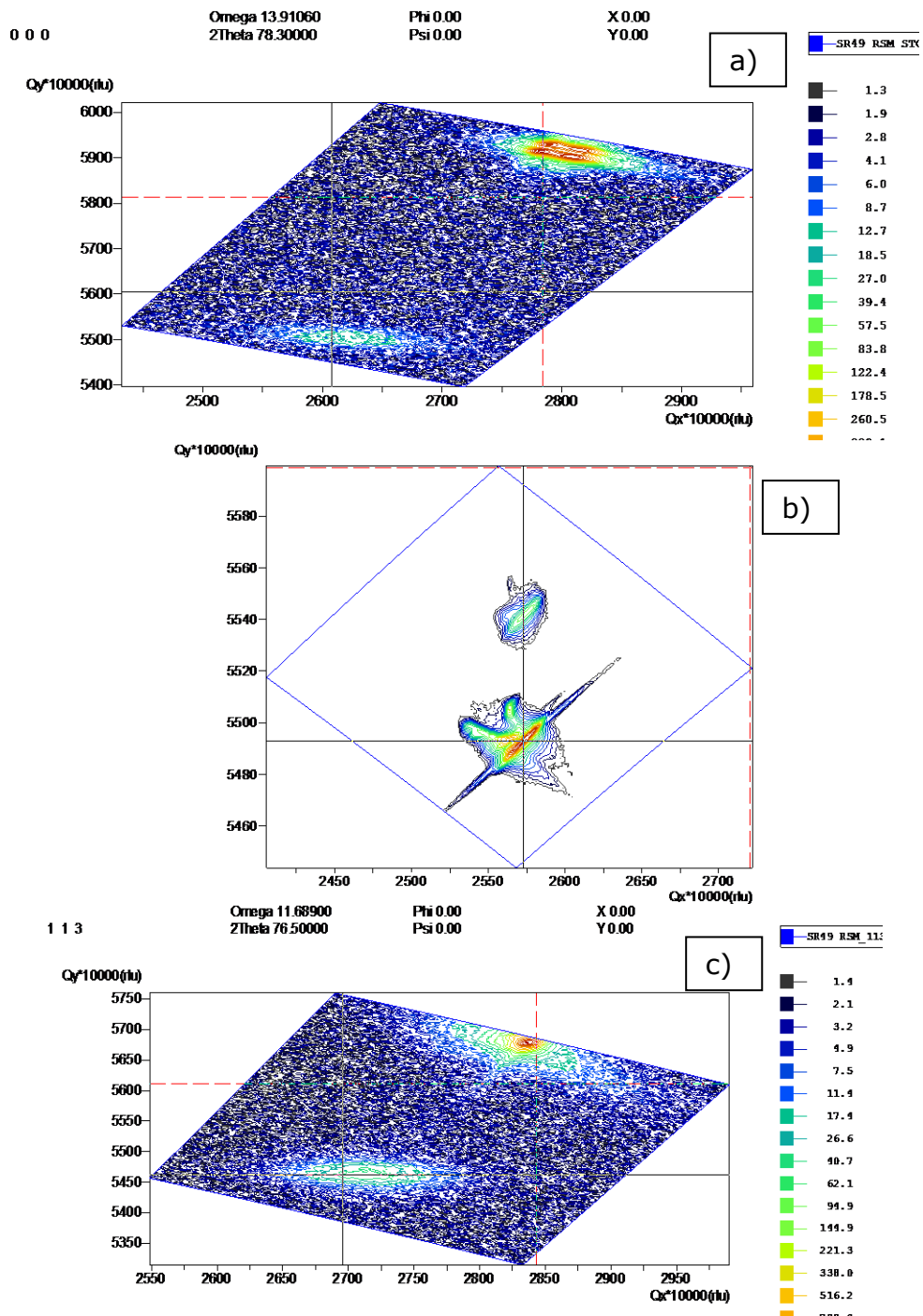


Figura 5.4. Difractograme RSM în jurul reflexiei (113) a substratului pentru 250 nm C1 film depus pe STO (a), MgO (b), PMN-PT (c).

Parametri de rețea sunt calculați și prezentați în tabelul 5.1. Diferența dintre parametrul de rețea perpendicular pe planul filmului și parametrul de rețea în-plan confirmă distorsiunea tetragonală a filmelor. Difractogramele spațiului reciproc (RSM) au fost efectuate pe toate probele.

Tabelul 5.1. Parametrii de rețea în și perpendicular pe plan ai filmelor depuse pe PMN-PT, STO și MgO.

Proba	Substratul	a_{substrat}	$\epsilon = (a_f - a_{\text{bulk}}) / a_{\text{bulk}}$ %	c_{film}	a_{film}
Å	Å	Å		Å	Å
C1 $a_{\text{rel}} = 8.383 \text{ Å}$					
SR10-STO	STO	3.905	0.114	8.367	8.392
SR10-MgO	MgO	4.212	0.507	8.327	8.424
SR56-PMN-PT	PMN-PT	4.022	0.278	8.372	8.406
SR57-STO	STO	3.905	0.018	8.365	8.383
SR57-MgO	MgO	4.212	0.507	8.341	8.424
SR57-PMN-PT	PMN-PT	4.022	0.092	8.356	8.390
SR49-STO	STO	3.905	0.131	8.387	8.394
SR49-MgO	MgO	4.212	0.477	8.349	8.423
SR49-PMN-PT	PMN-PT	4.022	0.167	8.384	8.397

Toate filmele subțiri de C1 se află sub o tensiune de întindere. Datorită diferenței mici a parametrilor de rețea dintre film și substrat, pentru filmele crescute pe MgO, maximele de difracție a filmelor de C1 și maximele de difracție ale substratului pot fi separate cu ajutorul unui difractometru de înaltă rezoluție XRD, dacă este utilizat un monocromator. Filmele sunt crescute epitaxial pe MgO și arată un singur maxim pentru filmul C1 care se află pe linia pseudomorfică a substratului MgO, sugerând că aceste filme sunt complet crescute tensionat pe substratul MgO. Filmele au o structură cubică tetragonal distorsionată cu același parametru de rețea în plan a ca substratul, în timp ce alungirea parametrului perpendicular pe planul filmului c variază ușor cu grosimea. Se observă că până și filmele cu cea mai mare grosime (250 nm) sunt crescute coerent pe substratul MgO, mai exact adoptă parametrul în plan al substratului. Rezultatele obținute în urma studiului feritei de cobalt depuse în filme subțiri epitaxiale pe substrat PMN-PT sunt sintetizate în lucrarea "Thickness dependence of the magnetoelastic effect of CoFe_2O_4 films grown on piezoelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ substrates" publicată în Journal of Applied Physics [138].

Filmele depuse pe STO cresc sub o deformație de întindere mai mică decât filmele depuse pe MgO. Noi presupunem că filmele C1 cresc complet relaxate pe STO, la temperatura de depunere, iar din cauza diferenței mari între parametrii de rețea ai substratului și ai filmului, se obține o deformație de întindere la răcire din cauza diferitelor valori ai constantei dilatării termice al filmului C1 și substratului STO. Substraturile piezoelectrice de PMN-PT au fost, de asemenea, folosite pentru a crește în aceleași condiții 3 filme diferite de C1 având grosimi de 50, 140 și 250 nm. Filmele prezintă o deformație puțin mai mare de întindere, în comparație cu filmele crescute pe substrat STO, însă mai mică decât filmele crescute pe MgO.

5.1.1.2. Microstructura filmelor de ferită de cobalt crescute pe STO, MgO, PMN-PT.

În figura 5.5. sunt prezentate curbele rocking pentru filmele de C1 cu 50 nm (a) și 250 nm (b) grosime crescute pe MgO în jurul reflexiei 004 a filmului (roșu) și 002 a substratului (negru). Relația dintre (FWHM) ale maximelor de difracție ale substratului și filmului oferă o indicație a calității structurale a filmului. Curba rocking a unui film cu o calitate structurală foarte mare este aproape identică cu cea a substratului; iar când maximul de difracție al filmului este mult mai larg decât maximul de difracție al substratului, înseamnă ca avem o calitate structurală minoră.

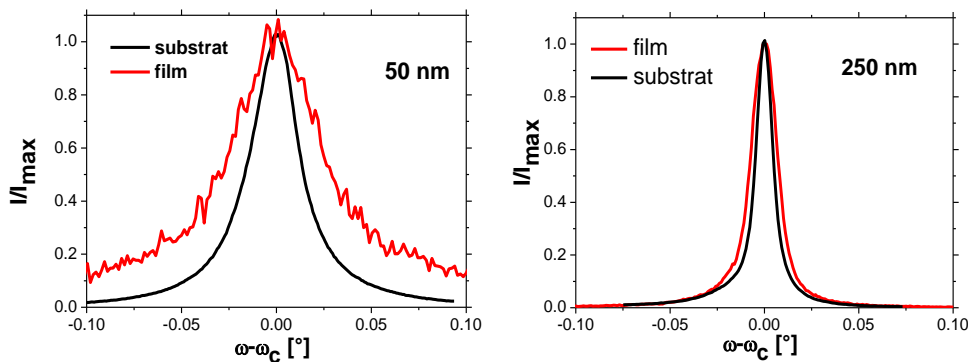


Figura 5.5. Spectrele rocking pentru filme de C1 cu 50 nm (a) și 250 nm (b) grosime crescute pe MgO în jurul reflexiei 004 a filmului (roșu) și 002 a substratului (negru)

S-a observat că filmele de C1 cresc cu calitatea structurală excelentă pe MgO. FWHM (lățimea la jumătatea înălțimii maximului) a filmului de 250 nm este de numai cu 0.0056° mai mare decât cea a substratului și mai bună decât valoarea obținută de D Mukherjee et al [139], 0.076 \AA pentru aceeași grosime și același substrat. Această valoare obținută în acest studiu este cea mai bună valoare raportată de filme C1 de această grosime, ceea ce confirmă o calitate structurală excepțională a filmelor. Valorile tuturor filmelor crescute pe substrat MgO sunt prezentate în tabelul 5.2. Este interesant de remarcat faptul că lățimea maximă FWHM este redusă odată cu creșterea grosimii. Acest lucru este în contradicție cu tendința de obicei de scădere a calității structurale a filmului cu creșterea grosimii.

Tabelul 5.2. Valorile FWHM pentru grosimi ale filmelor de ferită de cobalt de 70 nm, 140 nm și 250 crescute pe substrat de MgO

Proba	Substratul	Grosimea	FWHM _{sub}	FWHM _{film}	Diferența
		A	°	°	°
SR10	MgO	70	0.0303	0.0570	0.0167
SR57	MgO	140	0.0220	0.0340	0.0120
SR49	MgO	250	0.0107	0.0163	0.0056

114 Obținerea și caracterizarea filmelor subțiri de (C1) (C2 ȘI C3) și (N1)

Pentru a confirma prezența elementelor în probă, a fost folosită tehnica EDX. Figura 5.6.(a) și (b) prezintă spectrele EDX a filmelor de ferită de cobalt crescute pe substrat MgO. Analiza elementală confirmă prezența tuturor elementelor. Pentru a observa suprafața filmului utilizat în tehnica EDX am utilizat microscopia electronică de baleiaj - SEM. Se observă că apar goluri datorate iradierii cu electroni (Figura 5.6.b).

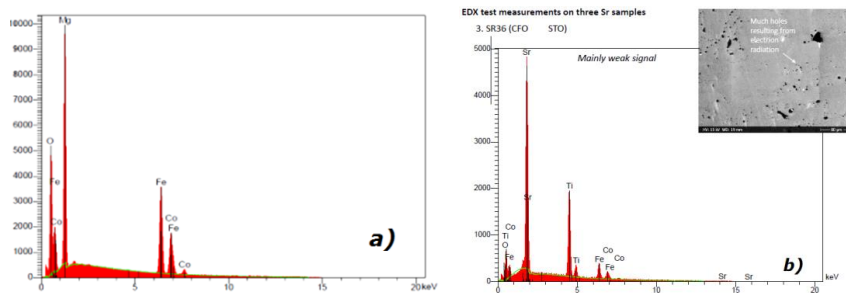


Figura 5.6. Spectrul EDX pentru film depus pe substrat MgO (a) și spectrul EDX cu SEM a unui film C1 de grosime de 110 nm depus pe substrat STO (b)

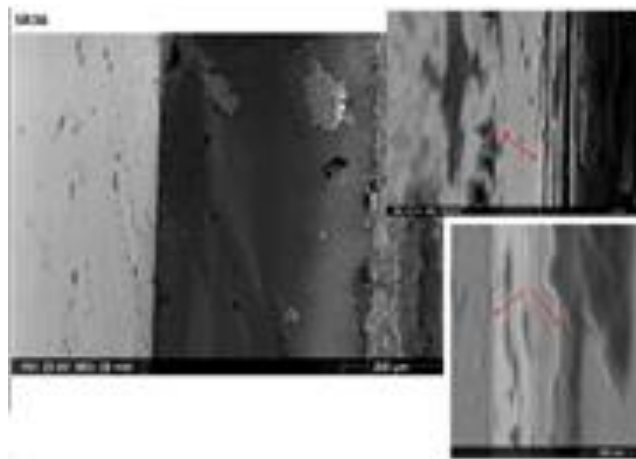


Figura 5.7. Imagine SEM a unui film C1 de grosime de 110 nm depus pe substrat STO

Microscopia de forță atomică (AFM) a fost utilizată pentru a investiga suprafața filmelor. Imaginile AFM prezintă o suprafață de film foarte bună chiar și pentru filmele de grosimi mari. Figura 5.8. prezintă morfologia suprafeței a unui film C1 cu grosimea de 250 nm crescut pe STO, MgO și PMNPT cu o rugozitate estimată efectivă de aproximativ $\sigma = 0.28$, 0.53 și respectiv 0.16 nm.

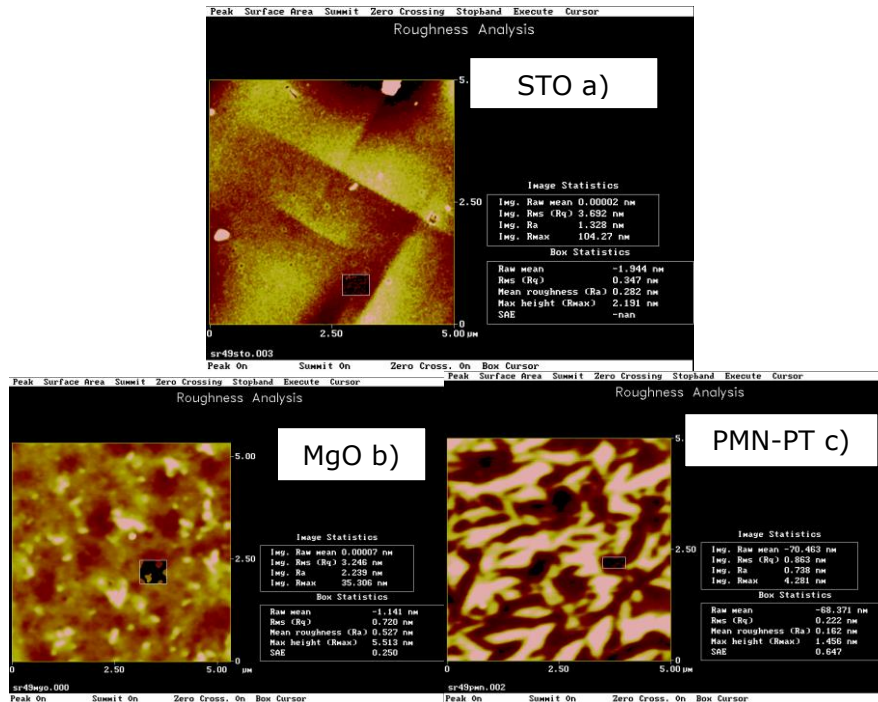


Figura 5.8. Morfologia suprafeței unui film C1 cu grosimea de 250 nm crescut pe STO (a), MgO (b) și PMNPT (c)

Toate filmele cresc într-un mod insular, cu o rugozitate rădăcină medie pătrată (RMS) σ semnificativ mai mică decât 1 nm. Creșterea tip aglomerate este destul de tipică pentru cazul în care este utilizată presiune mare de oxigen în timpul depunerii. Aceste valori prezentate în figura 5.8. demonstrează excelența creștere a filmelor. Figura 5.8. (c) ilustrează o imagine topografică AFM a filmului C1 depus pe substrat PMNPT. Imaginea a relevat o suprafață foarte netedă și compactă, cu o valoare medie a rugozității de (RMS) de 0.222 nm.

5.1.1.3. Proprietățile magnetice ale filmelor de ferită de cobalt C1

În acest subcapitol, proprietățile magnetice ale filmelor C1 crescute pe substraturile PMN-PT, MgO și STO vor fi discutate și legate de starea lor de deformare. Constanta de energie anizotropică magnetocristalină K_1 a feritei de cobalt a fost raportată a fi de ordinul a 10^6 erg/cm³, valoare care este una dintre cele mai mari pentru ferite.

Oscilarea direcției anizotropiei în funcție de condițiile de creștere [140], de substratul ales, de starea de deformare (compresie sau întindere [141-142]), constanta mare de anizotropie magnetocristalină și tendința filmelor de ferită de a crește cu axa ușoară de magnetizare perpendiculară pe substrat, dacă acestea sunt crescute sub deformare de întindere, toate acestea contribuind la formarea unui material atractiv pentru aplicații în înregistrarea magneto-optică [143]. Acest material are, de asemenea, un coeficient de magnetostricțiune foarte ridicat. Autorii R. M. Bozorth [105] au raportat valorile acesteia în intervalul -200×10^6 la -590×10^6 . Magnetostricțiunea mare în ferita de cobalt, împreună cu anizotropia

magnetocristalină mare, îl face un material potrivit pentru integrarea în forme multistrat sau compozite de structuri multiferoice.

Momentul magnetic m al filmelor a fost măsurat cu un magnetometru SQUID și apoi magnetizarea a fost calculată prin împărțirea rezultatului la volumul magnetic V al filmului: $M = m/V = m/(l \cdot w \cdot d)$, unde l , w și d este lungimea, lățimea și grosimea filmului. Contribuțiile diamagnetice ale substraturilor sunt determinate din partea liniară a curbei de histerezis în regiunea înaltă de câmp, unde filmul este în esență saturat magnetic, fiind apoi extrase din datele obținute. Aici trebuie remarcat faptul că, în anumite cazuri, filmul nu se saturează chiar și în cel mai mare câmp aplicat de 4.8 KOe. De aceea determinarea contribuției substraturilor diamagnetic nu poate fi efectuată cu atenție și dă naștere la o eroare suplimentară pentru magnetizarea calculată. Când curbele de magnetizare au fost măsurate de-a lungul axei perpendicular pe film, demagnetizarea a fost luată în considerare. Un factor de demagnetizare 1 s-a presupus în acest caz, care este de obicei adecvat pentru filme subțiri. Prin urmare, valoarea câmpului magnetic aplicat a fost corectată prin câmpul de demagnetizare $H_d = -4 \pi M$. Proprietățile magnetice ale celor 3 grosimi diferite ale filmelor C1 depuse pe STO, MgO și PMN-PT au fost investigate în partea următoare.

În următoarele figuri sunt prezentate curbele de magnetizare versus câmpul aplicat în plan (M-H) obținute la temperatura camerei pentru filmele C1 cu grosimi diferite crescute pe substrat de STO, MgO și PMN-PT. În figura 5.9. este trasată curba de magnetizare în plan normalizată pentru filme de ferită de cobalt având o grosime de 50 și 140 nm. În fig 5.10. sunt prezentate curbele de magnetizare pentru un film cu grosimea de 250 nm având câmpul magnetic aplicat în plan și perpendicular pe planul filmului.

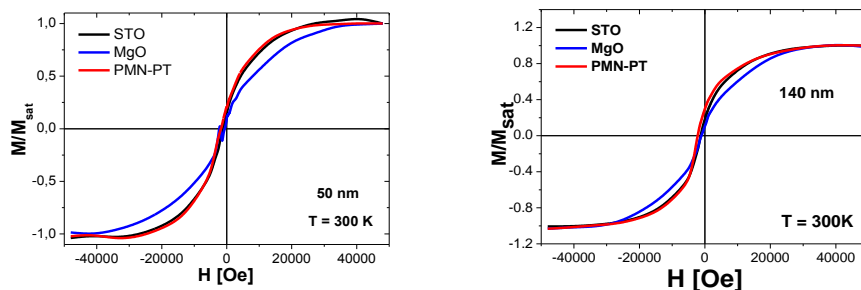


Figura 5.9. Curba de magnetizare normalizată în plan versus câmpul magnetic (M-H) înregistrată la temperatura camerei pentru filmele C1 cu grosimea de 50 și 140 nm depuse pe substraturile STO, MgO și PMN-PT

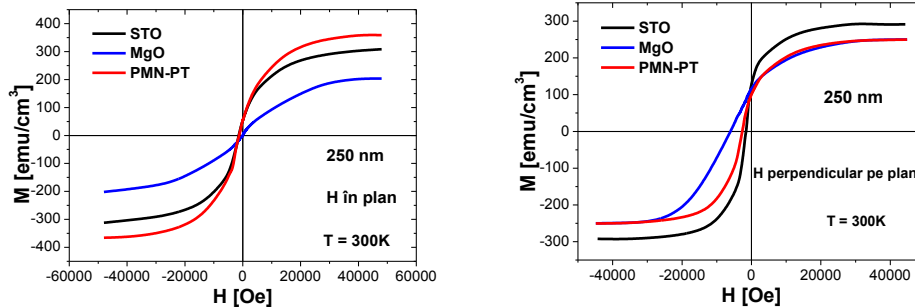


Figura 5.10. Curbele de histereză a filmelor de 250 nm grosime crescute pe substrat PMN-PT, STO și MgO cu câmpul magnetic aplicat în două direcții diferite, în planul filmului și perpendicular pe plan

Din aceste figuri, parametri magnetici importanți, cum ar fi magnetizarea remanentă până la raportul de magnetizare saturație (M_r / M_s), câmpul coerciv (H_c) pentru câmpul magnetic aplicat cu direcția în planul filmului, se pot observa și sunt prezentați în tabelul 5.3.

Tabelul 5.3. Parametrii structurali și magnetici ai filmelor C1.

C1	a [Å]	c [Å]	ϵ	M_r [emu/cm ³]	M_s [emu/cm ³]	M_r/M_s	H_c [Oe]	σ dyne/cm ²	K_a erg/cm ³	H_a [Oe]
PMNPT	8.397	8.384	0.00178	100.0	250	0.400	2665	2.51	$-2.22 \cdot 10^6$	17740
STO	8.394	8.387	0.00138	127.3	293	0.434	1575	1.97	$-1.74 \cdot 10^6$	11890
MgO	8.423	8.349	0.00489	115.5	249	0.464	6055	7.16	$-6.33 \cdot 10^6$	50880

Momentele ionilor de Fe^{3+} sunt presupuse a fi aliniate perfect anti-paralel, deși, în realitate, e posibil ca acestea să nu se regăsească la fel. Cantarea momentelor de la configurația anti-paralelă și schimbul în distribuția cationică între siturile tetraedrice și octaedrice, etc, pot modifica momentul magnetic efectiv total al C1. Acești factori ar putea fi responsabili pentru variația magnetizării în filmele de C1.

De asemenea, magnetizarea de saturație (M_s) a filmelor a fost evaluată. Filmele depuse pe substrat STO prezintă o magnetizare de saturație M_s mai mare decât filmele crescute pe substrat MgO, iar valoarea M_s pentru filmele crescute pe substrat PMNPT este redusă sistematic. Această reducere este atribuită creșterii aglomerate de tip insulă. Momentul magnetic total elemental a fost calculat folosind ecuația (3.2) și se estimează a fi $1.95 \mu_B$ pentru PMNPT, $2.285 \mu_B$ pentru STO și $1.94 \mu_B$ pentru MgO.

Din curbele de magnetizare înregistrate având câmpul magnetic direcționat de-a lungul filmului și perpendicular pe planul filmului se concluzionează că anizotropia magnetică are direcția perpendiculară pe planul filmului pentru filmele deformate prin întindere crescute pe substraturi de PMN-PT, STO și MgO. Acest comportament nu poate fi atribuit anizotropiei magnetice de formă, deoarece energia de demagnetizare în filmele subțiri, de obicei forțează magnetizarea să fie în planul filmului. S-a constatat că filmele de ferită de cobalt de 250 nm crescute pe MgO au o puternică anizotropie magnetică cu axa de ușoară magnetizare situată perpendicular pe plan, mult mai mult decât filmele crescute pe STO și PMNPT.

118 Obținerea și caracterizarea filmelor subțiri de (C1) (C2 ȘI C3) și (N1)

Filmele crescute pe STO și PMNPT prezintă curbe de histerezis similare, în special anizotropii magnetice similare. Atribuim acest comportament la starea de deformație similară a filmelor.

Sunt prezentați în tabelul următor 5.3 toți parametrii obținuți din curbele magnetice de histerezis ale filmelor de 250 nm grosime depuse pe substraturi de MgO, STO și PMNPT. Câmpul a fost aplicat de-a lungul normalei filmului. Se consideră rezonabil a prelua parametri magnetici din această curbă de histerezis deoarece reprezintă axa ușoară de magnetizare pentru filmele de C1 și doar așa se poate atinge, de obicei, magnetizarea de saturație. Câmpul coercitiv al filmului depus pe substrat de MgO este 6.055kOe, semnificativ mai mare decât pentru filmele crescute pe PMNPT (2.665kOe) și STO (1.575kOe).

Menționăm că deformarea reziduală în filme a jucat rolul cel mai important în anizotropia observată. Am estimat anizotropia magnetică a filmelor folosind diferența dintre parametrul de rețea a materialul de volum 8.383 Å și cel al filmului subțire corespunzător 8.397 Å (PMN -PT), 8.394 Å (STO) și 8.423 Å (MgO). Deformația relativă ε obținută datorită diferenței dintre parametrul de rețea materialul de volum și cel din planul filmului depus pe substraturile MgO, PMNPT și STO este calculată cu formula de mai jos:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= (a_{\text{film}} - a_{\text{bulk}}) / a_{\text{bulk}} & (2.9) \\ \varepsilon_{\text{MgO}} &= 8.423 - 8.383 / 8.383 = 0.00489 \\ \varepsilon_{\text{PMNPT}} &= 8.397 - 8.383 / 8.383 = 0.00178 \\ \varepsilon_{\text{STO}} &= 8.394 - 8.383 / 8.383 = 0.00138\end{aligned}$$

S-a calculat tensiunea magnetoelastică pentru filmele de 250 de grosime depuse pe toate substraturile cu formula:

$$\sigma = Y \times \varepsilon \quad (5.1.)$$

având modulul lui Young $Y_{100} = 1.5 \times 10^{12}$ dyne/cm². Tensiunea obținută este 2.50 x 10⁹ dyne/cm² pentru PMNPT, 1.97 x 10⁹ dyne/cm² pentru STO și 7.16 x 10⁹ dyne/cm² pentru MgO. Constanta tensiunii magnetoelastice de anizotropie poate fi estimată prin relația:

$$K_a = (3/2) \times \lambda_{100} \times \sigma \quad (5.2.)$$

unde λ_{100} pentru C1 [145] este de -590×10^{-6} . K_a calculată în acest mod este, 2.217×10^6 erg/cm³ pentru PMNPT, -1.742×10^6 erg/cm³ pentru STO și -6.334×10^6 erg/cm³ pentru MgO.

Această valoare a K_a pentru MgO este mai mare, comparativ cu cea obținută pentru filmul crescut pe STO respectiv PMNPT. Dhakal și colaboratorii [144] obține valori similare pentru filme de C1 crescute pe STO ($K_a = 14.6 \times 10^6$ erg/cm³, $H_a = 59.6$ kOe.), respectiv MgO ($K_a = 10.79 \times 10^6$ erg/cm³, $H_a = 66.8$ kOe). Aceste valori ale constantei de anizotropie sunt în concordanță cu faptul că, tensiunea în planul filmului este mai mare pentru filmul crescut pe MgO decât pentru filmele crescute pe STO și PMNPT. Semnul "-" obținut atunci în calculul anizotropiei magnetice este explicat prin direcția negativă a magnetostricțiunii.

Se calculează câmpul de anizotropie H_a al filmelor crescute pe toate cele trei substraturi folosind formula:

$$H_a = 2K_a / Ms \quad (5.3.)$$

Câmpul de anizotropie este estimat a fi de aproximativ 50.88 kOe pentru filmul crescut pe substrat de MgO, 17.74 kOe pentru filmul crescut pe substrat PMNPT și 11.89 kOe pentru filmul depus pe substrat de STO.

Se observă din aceste valori ca filmul depus pe MgO se saturează la câmp mai mare decât ceea ce putem folosi noi experimental. În special, acesta este motivul pentru Ms pentru filmul depus pe substrat MgO pare să fie mai mică decât pentru STO și PMNPT în condițiile în care curba de histereză este măsurată cu câmpul magnetic aplicat în planul filmului. Prin urmare, atunci când bucla este corectată pentru extragerea părții diamagnetice a substratului, o anumită contribuție a filmului magnetic este, de asemenea, substrasă.

S-a arătat că tensiunea din interiorul filmului este un factor dominant în anizotropia observată pentru filmele mono cristaline subțiri de C1. Filmul cu cea mai mare deformare în plan pe substrat de MgO prezintă și cea mai mare tensiune de anizotropie. Măsurătorile demonstrează că anizotropia magnetică este foarte sensibilă la deformarea filmului. Pentru a observa mai bine anizotropia din filmele C1, s-a măsurat un film crescut pe PMNPT de 250 nm grosime la 20 Kcu câmpul magnetic aplicat în plan și perpendicular pe plan (figura 5.11.a) și s-a efectuat o comparație a curbelor de histereză obținute la 300 Kși 20 K având câmpul magnetic orientat perpendicular pe plan (figura 5.11.b).

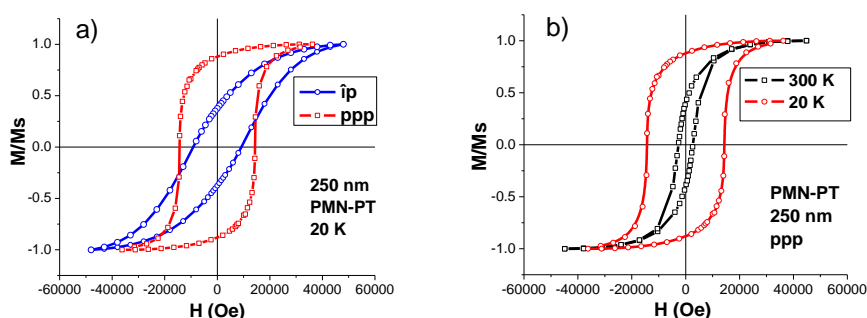


Figura 5.11. Curbele de magnetizare ale filmelor C1 de 250 nm grosime înregistrate la temperatura de 20 K având câmpul magnetic orientat în plan și perpendicular pe plan (a) și curbele de magnetizare înregistrate la două temperaturi 300 K și 20 K având câmpul magnetic orientat perpendicular pe plan (b)

Din aceste măsurători am constatat că magnetizarea filmelor noastre este orientată perpendicular pe planul filmului. Proprietățile magnetice, cum ar fi H_c , M_r sunt puternic influențate de temperatură, iar proprietățile ferimagnetice sunt cel mai pronunțate la temperatură scăzută.

5.1.1.3.1. Temperatura Curie pentru filmele C1

S-a măsurat dependența de temperatură a magnetizării de saturație cu scopul de a investiga temperatura Curie a filmelor. Temperatura Curie este temperatura la care magnetizarea spontană scade la zero și proprietățile feromagnetice sau ferimagnetice sunt pierdute. Este o măsură a puterii de interacțiuni magnetice care guvernează proprietățile magnetice ale materialului. În CoFe_2O_4 comportamentul ferimagnetic și antiferromagnetic este o consecință a interacțiunilor de superschimb între ionii din site-urile A și B ale rețelei.

În figura 5.12. este prezentat momentul magnetic funcție de temperatura pentru filmul C1 crescut pe STO de 250 nm grosime. Măsurătoarea a fost efectuată într-un câmp de 48000 Oe și contribuția diamagnetice de substrat a fost scăzută. Din motive practice, determinarea poate fi efectuată numai sub o temperatură de 330 K. Deoarece temperatura Curie pentru C1 este semnificativ mai mare decât temperatura camerei, temperatura Curie a filmelor nu a putut fi determinată direct din curba $m(T)$. Datele au fost introduse într-o lege exponențială pentru a obține o estimare a temperaturii Curie și a putea compara valorile între filme. S-a folosit aceeași funcție (3.3.) prezentată în subcapitolul precedent.

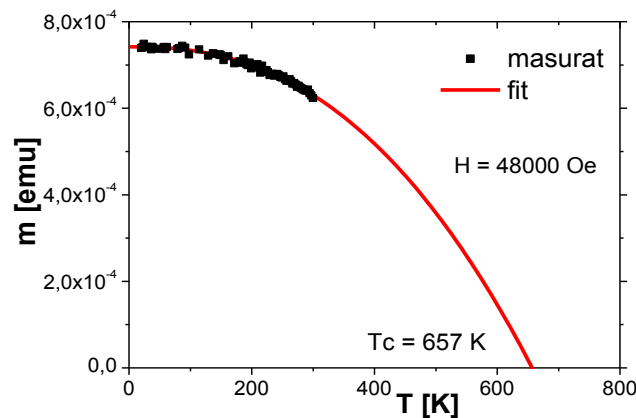


Figura 5.12. Momentul magnetic funcție de temperatură pentru filmul C1 de 250 nm depus pe STO

Rezultatele măsurătorilor sunt prezentate în figura 5.12. unde se observă ca T_c este de 657 K, iar media tuturor filmelor C1 este 632 K. Aceasta este mai mică decât T_c de 790 K, care poate fi explicată aditional față de explicațiile oferite în cazul pudrei de ferită de cobalt și prin apariția de granițe în antifază (APB).

5.1.2. Măsurători de deformare reversibilă

Coexistența ordinelor feroelectric și magnetic duce la efectul magnetoelectric (ME), care este definit ca o polarizare dielectrică indusă într-un material sub un câmp magnetic aplicat și / sau o magnetizare indusă sub un câmp electric extern. O altă abordare alternativă pentru a obține multiferoici este de a produce compozite alcătuite din faze de ferită și piezoelectrice. Controlul deformării reversibile prin substraturi piezoelectrice a devenit din ce în ce mai popular pentru inspectarea proprietăților magnetice dependente de deformarea filmelor subțiri epitaxiale. Deformarea rețelei filmului s-a demonstrat că modifică ordinul parametrului ferroic, momentul magnetic, tranzițiile de fază și configurațiile domeniului [146-151].

În ceea ce privește aplicațiile, maximizarea efectului magnetoelectric (ME), spre exemplu controlul magnetizării de câmpul electric, se află în centrul cercetării actuale. Monocristalele feroelectrice $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ prezintă coeficient piezoelectric foarte mare și sunt utilizate pe scară largă ca substrat [151]. Ferita spinelică CoFe_2O_4 este un oxid de ferimagnetic cu o temperatură Curie mult peste temperatura camerei (T_c 790 K) și coeficienții mari de magnetostricțiune negativi [153].

Park și colab. [154] au constatat o schimbare pronunțată în magnetizarea remanentă de circa 35% în cazul unui câmp electric de $E=10$ kV/cm, ce a fost aplicat perpendicular pe substrat. O valoare similară a fost găsită ulterior de către Kim și colaboratorii [146] folosind aceleași heterostructuri. De altfel, s-a realizat modificarea anizotropiei magnetice având axa de magnetizare ușoară pe direcția planului 110 și poate fi rotită ușor spre direcția 001 [155].

În acest capitol se prezintă un studiu detaliat cu privire la cum modifică deformația proprietățile magnetice ale filmelor C1 crescute pe substrat PMN-PT. Găsim că magnitudinea ME depinde în mod esențial de grosimea filmelor C1. Efectul este constant la grosime mai mare, dar scade semnificativ sub aproximativ 100 nm. Se dovedește că acest comportament nu poate fi explicat printr-o variație a stării de deformație sau a anizotropiei magnetice cu grosimea.

5.1.2.1. Partea experimentală

Filme de C1 au fost depuse pe substraturi monocristaline prin ablație laser utilizând următorii parametri experimentali: temperatura de depunere 650°C , presiunea de oxigen 0.08 mbar. Filmele au fost menținute timp de 15 min în aceste condiții și apoi răcite sub presiune de oxigen de 600 mbar. În timpul măsurătorilor pentru verificarea dependenței de deformația reversibilă, se aplică o tensiune electrică pe substratul PMN-PT între partea superioară și un electrod de argint depus pe partea inferioară, pe suprafețele opuse (001) ale substratului pentru a controla deformarea biaxială a substratului [152].

În această subcapitol, s-au depus 8 filme de C1 de diferite grosimi variind de la 25 la 250 nm crescute pe substraturi monocristaline $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ și prezintă un studiu detaliat al efectelor deformării rețelei în situ induse de substrat pe C1 prin efectul piezoelectric invers. O tensiune $U=350$ V, a fost aplicată asupra substratului PMN-PT în timpul măsurării SQUID pentru a înregistra schimbarea deformației induse de anizotropia filmelor. O compresiune biaxială în-plan de 0.1% la $E=10$ kV/cm a fost raportată când o tensiune de $U=350$ V este aplicată perpendicular pe substrat. Se obține o cuplare magneto-electrică rezultată în principal din interacțiunea magnetică-mecanică-electrică prin tensiunea și/sau deformarea transferată de la un subsistem la altul.

5.1.2.2. Caracterizarea structurală a filmelor de ferită de cobalt

În figura 5.13. a) este prezentată difractograma de raze X θ - 2θ pentru filmul de C1 cu grosimea de 250 nm crescut pe un substrat PMN-PT. Scanarea XRD indică faptul că filmul de C1 este depus în faza pură având structura spinelică. Toate filmele cresc orientate epitaxial. Parametrii rețelei tetragonale a și c sunt determinați prin difracție de raze X sub unghiul θ - 2θ și prin difracția în spațiul reciproc (RSM). Figura 5.13 b) prezintă RSM în jurul maximului (1 1 3) al substratului și (2 2 6) al filmului C1 de 250 nm grosime. Scanarea ariei dezvăluie completa relaxare a filmului C1 datorită unei mari diferențe între parametri de rețea ai filmului și substratului 4.1%. Cu toate acestea, se observă că filmele nu sunt nedeformate, ci cresc sub o deformație de întindere mică în plan (tabelul 5.4). Această observație este atribuită diferenței dintre coeficientul de dilatare termică a filmului și al substratului. Pentru C1 a fost raportată o valoare a coeficientului de dilatare termică medie de $14,9 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ și respectiv PMN-PT de $8 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ [126, 156]. Astfel, este de așteptat o deformație termică suplimentară de aproximativ 0.4% în timpul răcirii de la temperatura de depunere.

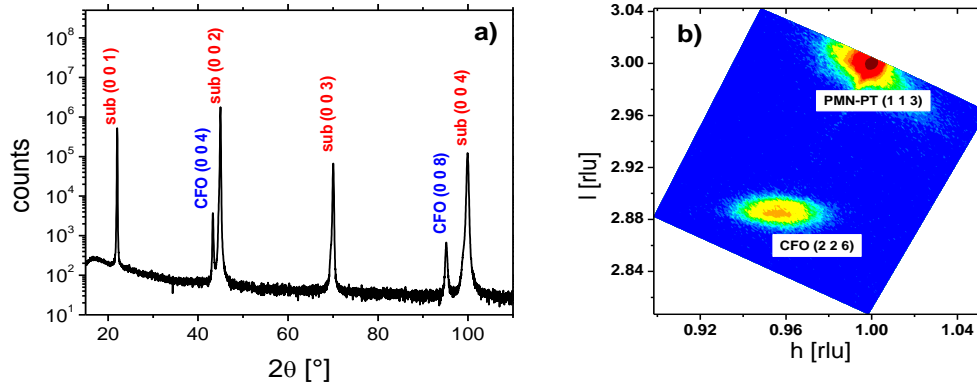


Figura 5.13. a) Difractograma XRD θ - 2θ unui film C1 de 250 nm grosime crescut pe un substrat PMN-PT și b) RSM în jurul reflexiei 1 1 3 a substratului

Tabelul 5.4. În prima parte: parametri de rețea în-plan (a) și perpendicular pe plan (c) ai filmelor C1 distorsiunea tetragonală corespunzătoare (t), definită în text. A doua parte: raportul magnetizării remanente și de saturație (M_R/M_S) în plan/perpendicular pe plan determinat din curbele de histererez măsurate la $T = 300$ K.

Grosimea (nm)	a (Å)	c (Å)	T (%)	M_R/M_S ip	M_R/M_S Ppp
25	8.396	8.371	0.30	0.19	0.24
39	8.405	8.369	0.43	0.18	0.31
53	8.406	8.372	0.40	0.20	0.28
59	8.402	8.370	0.38	0.17	0.23
111	8.404	8.372	0.38	0.20	0.31
142	8.390	8.356	0.41	0.20	0.34
250	8.402	8.374	0.33	0.16	0.30

Parametri rețelei determinați pentru filmele de diverse grosimi sunt enumerați în prima parte a tabelului 5.4. Distorsiunea tetragonală rezultată t, este calculată prin relația:

$$t = 2(a-c) / a + c \quad (5.4)$$

Menționăm că precizia măsurătorilor de difracție de raze X, starea deformației filmelor, sunt în esență independente de grosime, mai precis toate filmele sunt într-o stare de deformație similară.

Pentru a observa variația parametrilor de rețea în timp ce este aplicată o tensiune de până la 400 V asupra substratului pentru un film de 200 nm grosime, s-a înregistrat difractograma în timpul procesului și este prezentată în figura de mai jos.

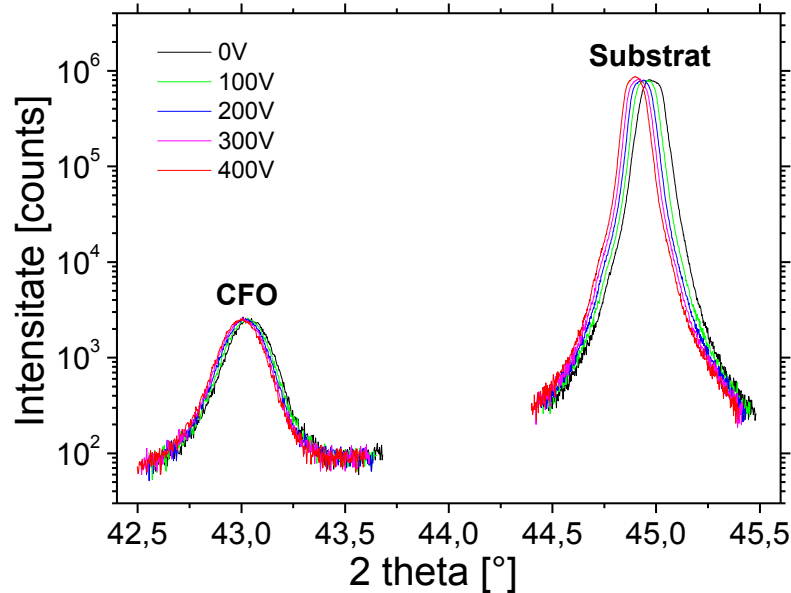


Figura 5.14. Difractograma unui film C1 de grosime 200 nm înregistrată în timpul procesului de compresiune suferit odată cu aplicarea tensiunii pe substrat

Dupa cum se observă în figura 5.14 parametri de rețea scad odată cu compresiunea suferită de substrat în timpul procesului. De asemenea, s-a calculat variația parametrilor filmului și a substratului odată cu aplicarea tensiunii pe substrat și a fost reprezentată în figura 5.15.

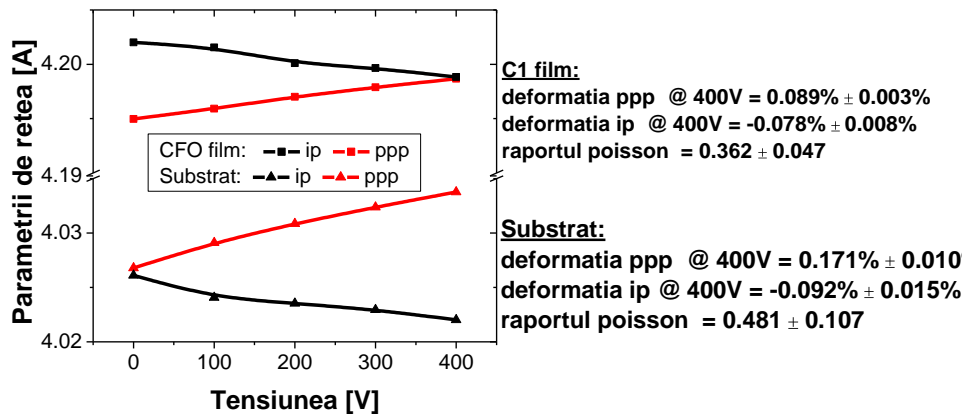


Figura 5.15. Variația parametrilor de rețea ai filmului de C1 și ai substratului sub aplicația tensiunii de până la 400 V

Parametrii de rețea în plan scad odată cu aplicarea tensiunii pe substrat, iar parametri de rețea perpendiculari pe plan cresc atât pentru film, cât și pentru

substrat. Coeficientul lui Poisson sau raportul Poisson este o constantă de material care descrie cât de mult se modifică parametri de rețea perpendiculari pe plan atunci când materialul este comprimat într-un plan și se calculează prin relația descrisă de M. D. Biegalski și colaboratorii săi [157].

5.1.2.3. Dependența proprietăților magnetice de deformăția și grosimea filmelor subțiri epitaxiale de ferită de cobalt

Efectul deformăției reversibile asupra proprietăților magnetice ale filmelor de C1 este studiat prin măsurarea curbelor de histererezis dependente de câmp (MH). Câmpul magnetic și direcția de măsurare a fost fie în planul filmului (ip) sau perpendicular pe planul filmului (ppp). Figura 5.16. prezintă jumătatea curbei MH în plan (a) și perpendiculară pe planul filmului (b) a filmului de C1 de 250 nm grosime măsurată la temperatura de 300 K.

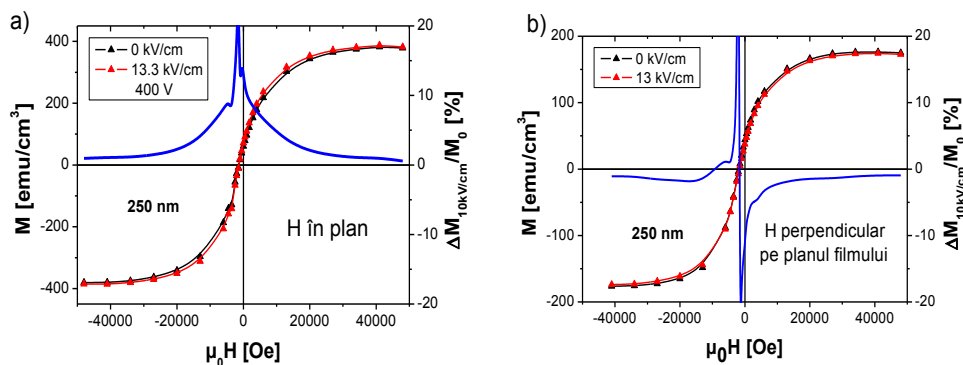


Figura 5.16. Jumătatea curbei MH în plan (a) și perpendiculară pe plan (b) a filmului de 250 nm grosime măsurată la 300 K înregistrată în două stări de deformăție diferite, și anume cu un câmp electric de $E=0$ kV / cm (negru) și 13.3 kV/cm (roșu) aplicat pe substrat PMN-PT. Curba albastră prezintă variația relativă a magnetizării între cele două stări de deformăție

Curbele au fost înregistrate în două stări diferite de deformății, și anume cu un câmp electric E de 0 kV/cm (negru) și 13.3 kV/cm (roșu) aplicat pe substratul PMN-PT. Măsurătorile au arătat că aplicarea unui câmp electric de 10 kV/cm produce în planul substratului piezoelectric o deformăție de aproximativ - 0.09% [152]. În primul rând, se observă că toate filmele prezintă o axă de magnetizare ușoară perpendiculară, cu toate că anizotropia nu este foarte proeminentă. Această observație este în bun acord cu studiile anterioare privind filmele crescute pe diferite substraturi. A fost raportat faptul că filmele nedeformate crescute pe substraturi SrTiO_3 prezintă o stare mixtă având axa ușoară de magnetizare între axa paralelă și axa perpendiculară, iar filmele crescute coerent pe substraturi MgO prezintă o deformăție de întindere mică de circa 0.4% care este suficientă pentru a induce o puternică anizotropie perpendiculară pe planul filmului [132, 158-161].

Pe substratul PMN-PT găsim filmele având o stare de deformăție intermediară și o anizotropie magnetică perpendiculară pe planul filmului slabă. Se subliniază faptul că anizotropia este de fapt independentă de grosime. În tabelul 5.4 este listat raportul dintre magnetizarea remanentă și de saturație (M_R/M_S) în plan și perpendicular pe plan, determinat din curbele de histererezis la E piezo = 0 kV/cm. O variație semnificativă a anizotropiei magnetice cu grosimea stratului ar trebui să se reflecte într-o variație a raportului M_R/M_S . Nu găsim nici o modificare de importanță

majoră a acestui raport pe întregul intervalul de grosime. Curbele albastre din figura 5.16 reflectă variația relativă dintre cele două stări de deformare definite prin formula $M_{10kV/cm}/M_0 = (M_{10kV/cm} - M_0)/M_0$. Valorile înregistrate cu câmpul magnetic direcționat în plan cât și perpendicular pe plan, pot fi explicate în termenii unei mari magnetostricțiuni a materialului C1 și variația aferentă a anizotropiei magnetice cu deformarea. Sub aplicarea câmpului electric deformarea de întindere a filmului astfel crescut este eliberată parțial datorită compresiei în plan a substratului. Prin urmare, anizotropia magnetică perpendiculară pe plan este redusă spre starea magnetică izotropică. Magnetizarea absolută perpendiculară pe plan este de așteptat să scadă, în timp ce magnetizare în plan ar trebui să fie îmbunătățită.

Măsurătorile efectuate arată o creștere a magnetizării absolute în plan, așa cum se vede în figura 5.16 a). Variația relativă atinge maximum aproape de câmpul coercitiv și dispare la câmpuri mari, atunci când filmul se apropie de saturație magnetică. Magnetizarea remanentă este mărită cu circa 13.5%. Magnetizarea absolută perpendiculară pe plan este redusă la aplicarea unui câmp electric (figura 5.16 b). Variația relativă indusă de deformarea reversibilă prezintă un comportament asimptotic când ajunge la câmpul coercitiv. Această comportare este legată de scăderea câmpului coercitiv, care este un rezultat al anizotropiei magnetice reduse. În continuare, va fi prezentată dependența de grosime a efectului deformării asupra magnetizării filmelor C1.

În figura 5.17. se prezintă variația curbei de histerezis în plan indusă de deformarea piezoelectrică a unui film C1 de 110 nm grosime crescut pe substrat PMN-PT. Rezultatele sunt destul de asemănătoare cu cele din filmele mai groase. Variația magnetizării remanente s-a constatat că este puțin mai mică, 11.6% față de 13.5% pentru filmul cu grosimea de 250 nm.

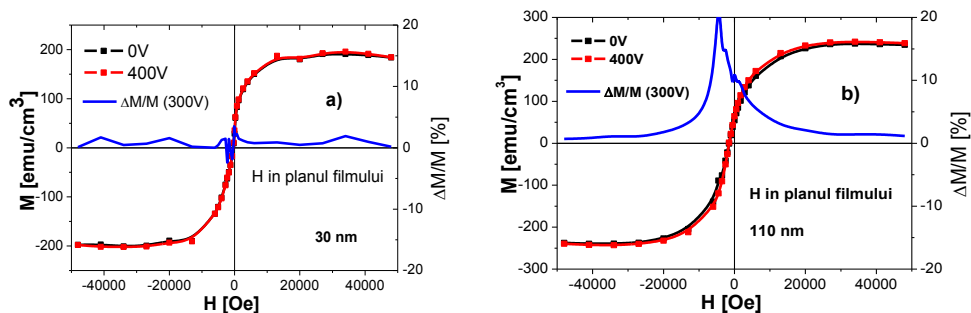


Figura 5.17. Curbele MH având câmpul magnetic direcționat în plan pentru două stări diferite de deformare ($E=0$ și 13.3 kV/cm) pentru un film subțire de C1 de 30 nm a) și 110 nm b) crescut pe PMN-PT. Curba albastră arată variația relativă a magnetizării între cele două stări de deformare înregistrată la temperatura de 300 K

Se observă că pentru filmele subțiri, variația relativă a magnetizației este mai mică de 3%. Experimentul prezintă scattering datorită momentului magnetic mic al filmului. Schema cuplajului dintre filmul magnetic și substratul piezoelectric este prezentată în figura 5.18.

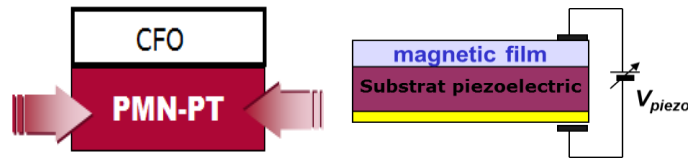


Figura 5.18. Reprezentarea schematică a cuplajului dintre filmul magnetic și substratul piezoelectric

În figura 5.19. am descris variația magnetizării remanente induse de deformație funcție de grosimea filmelor, în plan. Efectul deformației este mai mult sau mai puțin constant la grosime mare, dar scade sub aproximativ 100 nm.

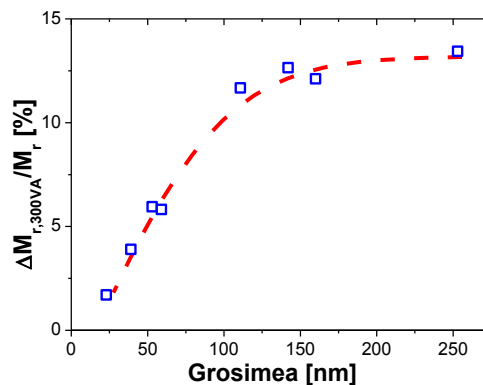


Figura 5.19. Variația magnetizării remanente înregistrată cu câmpul magnetic direcționat în plan indusă de deformație față de grosimea filmelor

În figura 5.20. a) se prezintă variația relativă $\Delta M/M = (M_E - M_0)/M_0$ a magnetizării remanente în plan versus câmpul electric E aplicat pentru filmele de 25 nm, 53 nm și 250 nm grosime. Se observă o reducere clară a efectului de deformație cu reducerea grosimii. Cea mai mare variație, de aproximativ 13.5% la $E = 10$ kV/cm, se găsește pentru filmul mai gros în timp ce un efect mic, de doar 1.7%, este înregistrat pentru film subțire 25 nm.

În figura 5.20. b) variația relativă a magnetizării în plan (roșu) și perpendicular pe plan (albastru) la $E=10$ kV/cm este reprezentată funcție de grosimea filmelor C1.

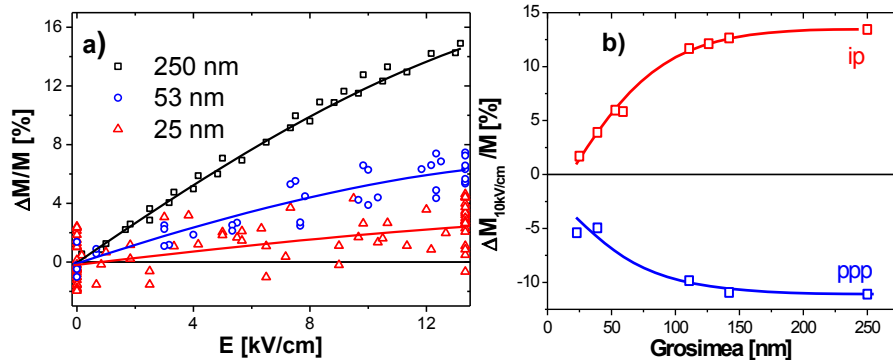


Figura 5.20. Variația relativă a magnetizării remanente definită ca $\Delta M/M = (M_E - M_0)/M_0$ versus câmpul electric E aplicat pentru filme de trei grosimi diferite (a) $\Delta M/M$ la $E = 10$ kV/cm, ca funcție de grosimea filmului (b)

Aceeași tendință se observă pentru magnetizarea perpendiculară pe plan. În primul rând, am subliniat faptul că această dependență de grosime nu este cauzată de o variație a stării de deformare sau anizotropiei magnetice și, așa cum am argumentat, ambii parametri sunt independenți în esență de grosime pentru seria noastră de filme subțiri. Presupunem că originea suprimării efectului de deformare la grosime mică este legată de prezența granițelor în antifază (APB). A fost raportat în literatura de specialitate, că densitatea APB depinde în mod esențial de grosimea filmelor spinel [135, 162, 163].

La grosimi mici, densitatea este mare deoarece formarea APB are loc în etapa inițială de creștere a filmului. Este cunoscut ca, cu creșterea grosimii densitatea totală a APB este redusă. La APB interacțiunile de schimb sunt modificate și, astfel, este afectată nucleația și comutarea de domenii magnetice [130, 164].

Proprietățile magnetice induse de APB sunt dominante pentru filme de grosime mică și influența asupra deformăției este suprimată. În cele din urmă vom compara rezultatele noastre cu studiile anterioare privind fenomenele de deformare bazate pe filme de ferită de cobalt obținute de Park și colaboreatorii [154] și Kim [146]. În ambele cazuri, grosimea filmului a fost de 100 nm. Acesta este în intervalul în care efectul maxim de deformare este aproape atins și unde găsim un efect al deformăției asupra magnetizării remanente de aproximativ 13.5% la o deformare a substratului prin compresiune de 0.1%. Luând în considerare datele deformăției în plan raportate de Park și Kim în lucrări de specialitate, determinăm valori de aproximativ 26% și 20% la o compresiune de 0.1% a substratului. O neconcordanță între date ar putea fi datorită diferitelor stări de deformare ale filmelor astfel crescute. În timp ce filmele noastre sunt sub deformare de întindere slabă, filmele lui Kim sunt aproape nedeformate și filmele investigate de Park sunt crescute sub deformare de comprimare.

Efectul deformăției asupra magnetizării remanente pare să crească cu deformăția de compresiune, iar anizotropia magnetică este modificată pentru a fi în-plan. De asemenea, reținem că o serie de parametri, cum ar fi distribuția spațială și de sarcină a cationilor sau stoichiometria, sunt cunoscuți a fi sensibili la condițiile de depunere [165] și pot modifica constanta de magnetostricțiune a compusului ideal CoFe_2O_4 .

Cu scopul de a determina prezența APB-urilor în filmele de ferită s-a utilizat tehnica de analiză TEM cu ajutorul microscopului Philips CM20T. Filmele de ferită au fost analizate în laboratorul domnului Dietrich Hesse de la Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Weinberg 2 Germany - 06120 Halle, unde s-au preluat imaginile prezentate în figura 5.21.

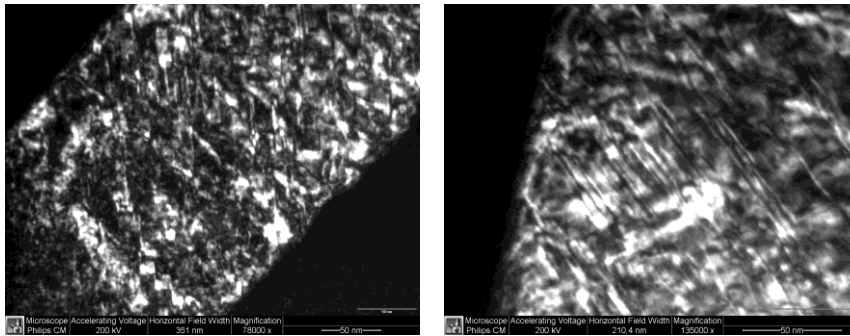


Figura 5.21 Imagini TEM ale filmelor de ferită de cobalt cu grosimea de 200 nm

Se observă liniile negre din prima imagine care pornesc de sus în jos, iar în a doua imagine liniile negre care pornesc din colțul stanga sus până în cel din dreapta jos care reprezintă APB-urile. Domeniile se situează între liniile APB-urilor, iar distanța între linii determină mărimea domeniilor. Calculând distanța dintre domenii s-a obținut dimensiunea domeniilor ca fiind de 5 nm, de unde rezultă o dimensiune de domeniu foarte mică, fapt ce denotă o densitate foarte mare de APB-uri.

5.1.2.4 Concluzii

În acest capitol s-a prezentat un studiu pe o serie de filme de tip C1 epitaxiale de grosimi diferite, crescute pe substraturi piezoelectrice PMN-PT. Toate filmele cresc sub slabă deformație de întindere. S-a demonstrat că anizotropia magnetică a filmelor C1 este modificată în mod eficient de către deformația reversibilă piezoelectrică provenită de la substrat. Cu toate acestea, efectul deformației este în mare măsură dependent de grosime. Variația magnetizării remanente în plan este în esență constantă la grosime mare sub comprimarea controlată a substratului PMN-PT, dar scade semnificativ sub 100 nm. S-a preconizat că acest comportament este legat de prezența APB-urilor și depinde de densitatea acestora în grosimea filmului. Prezența APB a fost confirmată prin analiza TEM, iar densitatea acestora este foarte mare.

5.2. Ferita de cobalt substituită cu Zr (C2)

5.2.1. Filme epitaxiale subțiri de ferită de cobalt substituită cu Zr: structură, morfologie și magnetism

Filmele C2 au fost obținute în aceleași condiții experimentale prin ablație laser de la ținta prezentată în subcapitolul precedent. Probele au fost crescute simultan pe STO, MgO și PMN-PT. Filmele C2 depuse pe cele trei substraturi diferite,

sunt studiate în această secțiune. Filmele au fost depuse în diferite grosimi variind între 30 și aproximativ 270 nm. Grosimea filmului a fost determinată din nou prin măsuratori de reflectometrie cu raze X (XRR) pentru filmele de până la 80 nm și approximate prin numărul de pulsuri pentru filme groase.

5.2.1.1. Structura filmelor epitaxiale subțiri de ferită de cobalt substituită cu Zr

În figura 5.22 sunt reprezentate difractogramele de difracție de raze X θ -2 θ XRD pentru filmul C2 de 110 nm grosime crescut pe substraturile STO, MgO și PMN-PT. Difractogramele θ -2 θ prezintă doar maximele de difracție ale substratului (001) și maximele de difracție care pot fi atribuite reflexelor (004) ale fazei spinelice C2. Nu există maxime corespunzătoare altor faze sau impurităților, iar filmele au aceeași orientare în direcția perpendiculară pe suprafața planului ca și orientarea substratului.

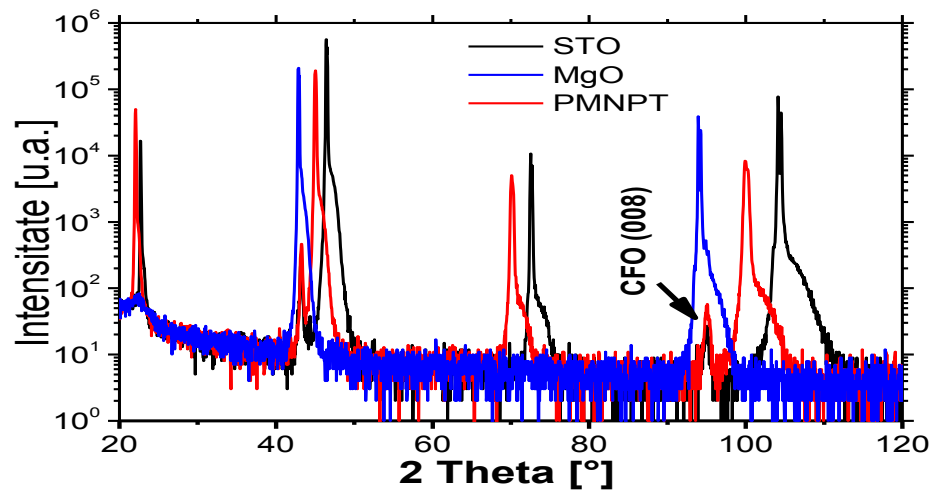


Figura 5.22. Difractogramele de difracție cu raze X (Bragg-Brentano θ -2 θ) ale filmelor de 110 nm grosime depuse pe (a) STO (001), (b) MgO (00L) și (c) PMN-PT (001)

Filmele sunt orientate epitaxial de asemenea și în plan, fapt confirmat prin scanare sub unghiul ϕ în planul (022) al rețelei substratului cubic și, respectiv (044) al filmului. Figura 5.23. prezintă rezultatele măsuratorilor ϕ -scan pentru filmul cu grosimea de 270 nm depus pe substratul MgO. Difractograma arată o simetrie cubica de-a lungul celor 4 direcții ale rețelei cubice, cum era de așteptat pentru structura rețelei spinelice de-a lungul acestei reflexii. Suprapunerea cu maximele de difracție substratului demonstrează epitaxia cub-pe-cub sau cubică.

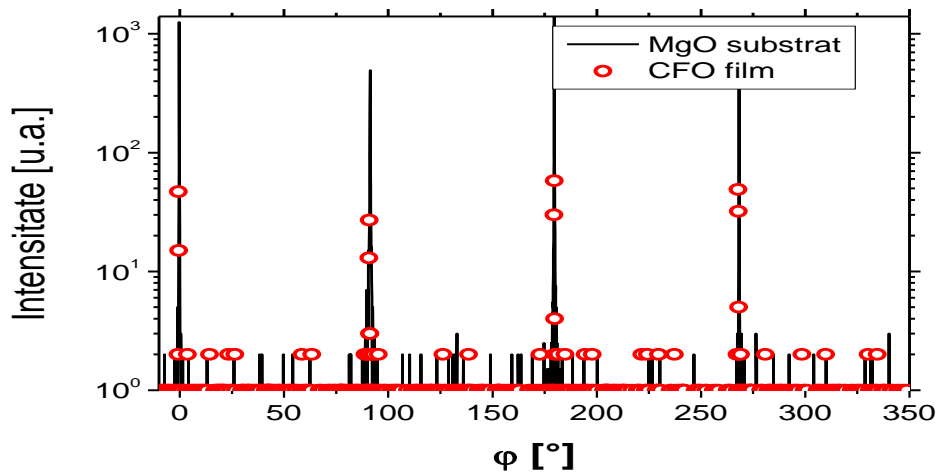


Figura 5.23. Difracție de raze X ϕ -scan la planul de rețea (022) al substratului MgO cubic și (044) al filmului C2 de 270 nm grosime

Difractograma scanată θ - 2θ în jurul maximului (004) al filmelor C2 cu grosimi diferite depuse pe MgO (a), STO (b) și PMN-PT (c), sunt prezentate în figura 5.24. Diferența între parametri de rețea ai filmului C2 și substratul MgO este mică (0.44%) și expune o tensiune de întindere pe film, în timp ce diferența între parametri rețelelor C2 și STO și C2 și PMN-PT este mare (-6.88% și -4.09%) și impune o tensiune de compresiune. Aceasta implică faptul că diferența dintre parametri este atât de mare, încât tensiunea de compresiune impusă de substraturi nu are nici un efect și chiar cele mai subțiri filme sunt deja relaxate. S-a găsit că pozițiile maximului de difracție al filmelor sunt în esență independente de grosime. Pe substratul MgO pozițiile maximelor de difracție sunt deplasate spre dreapta față de poziția feritei material de volum C2.

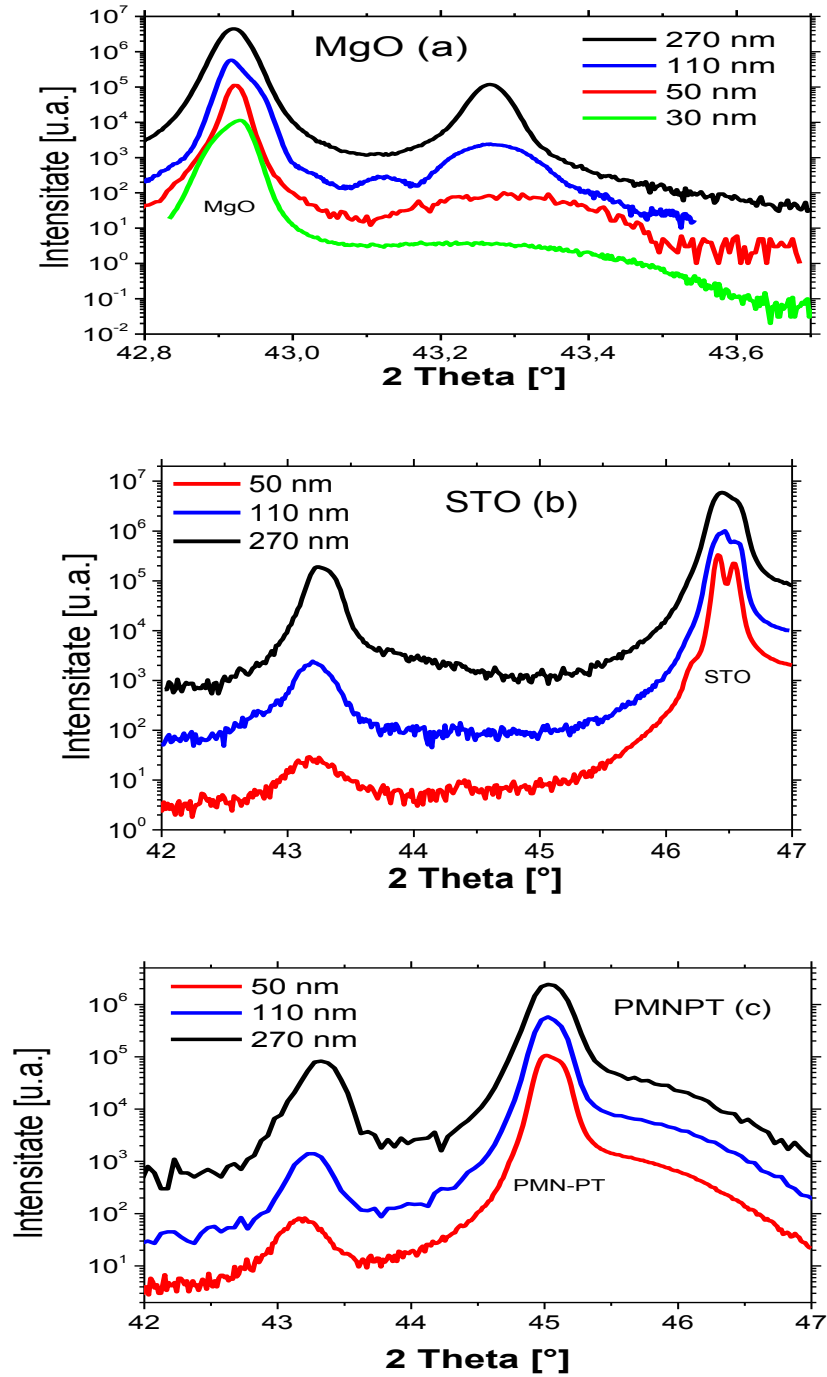


Figura 5.24. Scanarea θ - 2θ în jurul maximului (002) al substratului și (004) al materialului C2 depeș pe MgO (a), STO (b) și PMNPT (c)

132 Obținerea și caracterizarea filmelor subțiri de (C1) (C2 ȘI C3) și (N1)

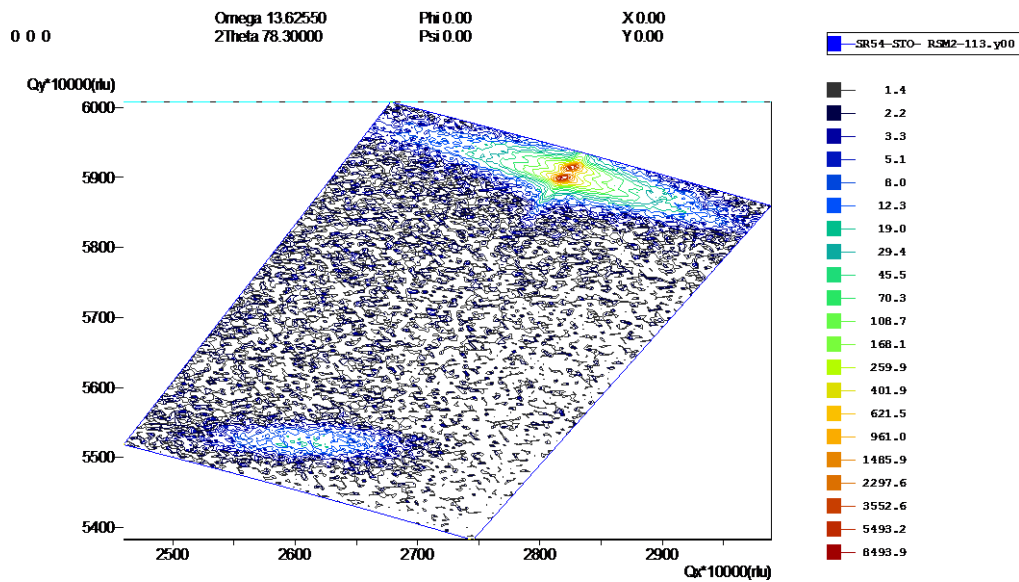
Parametrii în plan ai rețelei au fost determinați din spectrele de difracție înregistrate în jurul reflexiei asimetrice (044) ale filmelor C2 (nerepresentate).

Toți parametrii de rețea în plan și perpendiculari pe plan sunt prezentați în tabelul 5.5. Filmele sunt distorsionate tetragonal de la structura spinelică cubică.

Mai multe informații despre starea de deformație a filmelor este furnizată de difracția (RSM) în jurul maximului substratului (1 1 3) și al filmului (2 2 6). Difracția (RSM) a fost efectuată pe toate probele, iar difractogramele filmelor de 270 nm grosime depuse pe STO, MgO și PMN-PT sunt prezentate în figura 5.25.

Tabelul 5.5. Parametrii de rețea ai filme C2 în plan și în perpendiculari pe planul filmului

Proba	Substratul	a_{substrat}	Deformația	c_{film}	a_{film}
		A	%	A	A
C2					
$a_{\text{rel}}=8.387 \text{ \AA}$					
SR48-STO	STO	3.905	0.204	8.379	8.404
SR48-MgO	MgO	4.212	0.430	8.354	8.424
SR48-PMN-PT	PMN-PT	4.022	0.191	8.377	8.403
SR50-STO	STO	3.905	0.192	8.370	8.403
SR50-MgO	MgO	4.212	0.454	8.360	8.424
SR50-PMN-PT	PMN-PT	4.022	0.250	8.351	8.408
SR54-STO	STO	3.905	0.280	8.367	8.410
SR54-MgO	MgO	4.212	0.440	8.357	8.424
SR54-PMN-PT	PMN-PT	4.022	0.287	8.370	8.411



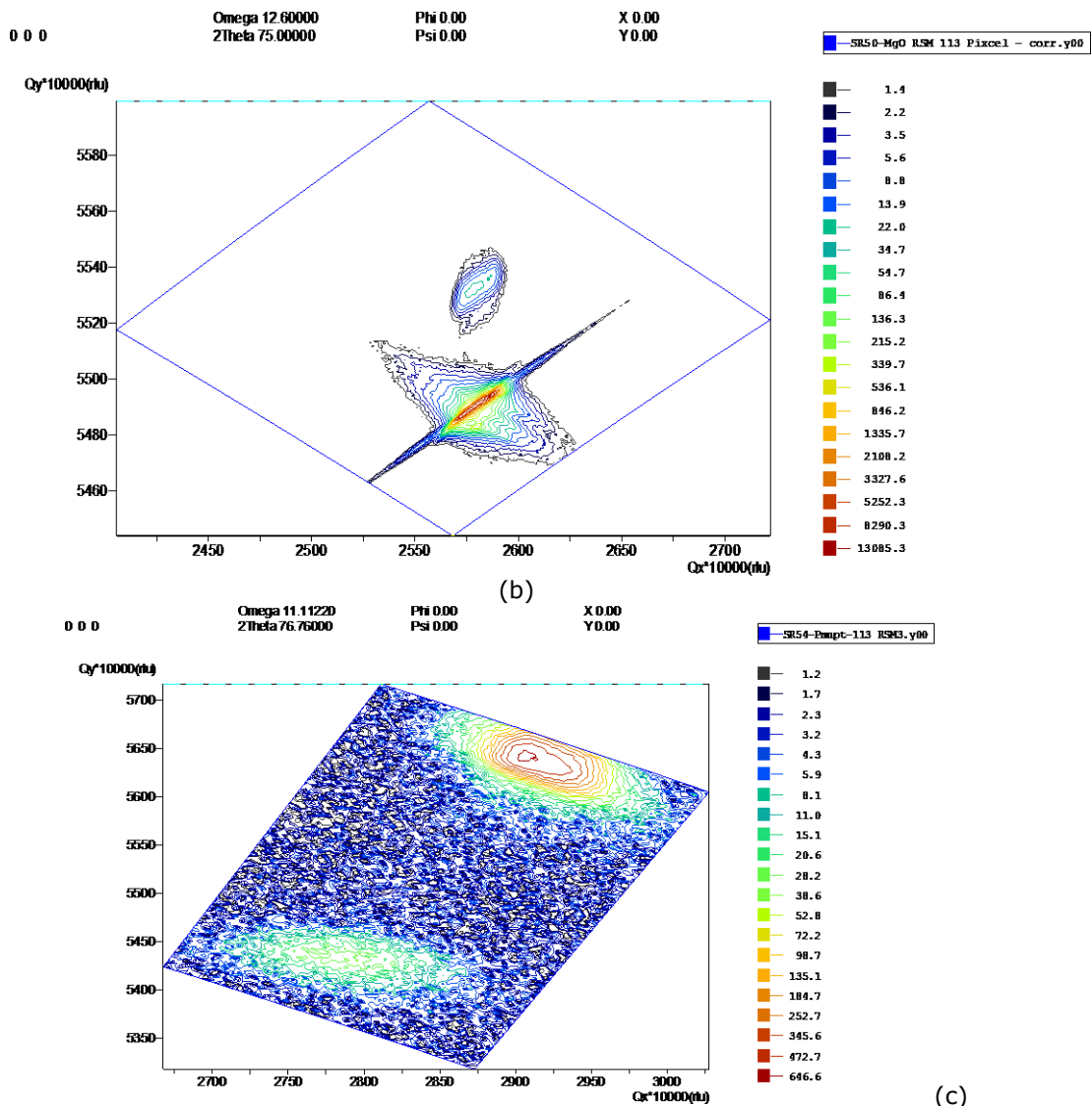


Figura 5.25. RSM în jurul unui reflexiei (113) a substratului pentru un film de 270 nm depus pe STO (a), MgO (b), PMN-PT (c)

Ca și în cazul tuturor filmelor subțiri C1, filmele C2 sunt depuse sub o deformare de întindere. Pentru filmele depuse pe MgO se observă că filmul adoptă parametri în plan ai substratului rezultând o creștere coerentă cu substratul din cauza diferenței mici a parametrilor de rețea dintre film și substrat. Parametrul de rețea în plan este constrâns de substrat să fie mai mare decât cel în materialul de volum, deoarece parametrul de rețea al substratului este mai mare decât cel al feritei din materialul de volum. În consecință, parametrul perpendicular pe planul filmului c este redus. Filmele depuse pe STO cresc deformate prin întindere, această deformare fiind puțin mai mică decât deformarea filmelor depuse pe MgO. Observăm că scenariul este la fel ca pentru filmele C1. Filmele C2 cresc relaxat pe STO la

temperatura de depunere și deformarea de întindere este un rezultat al diferenței coeficienților de dilatare termică între C2 și substratul STO. Filmele depuse pe PMN-PT au deformația puțin mai mare la întindere, în comparație cu filmele crescute pe STO, dar mai mică decât filmele depuse pe substraturi MgO. Întinderea mai mare este cauzată de dilatarea termică mai mică a substratului PMN-PT comparativ cu STO.

În concluzie, se observă că filmele C2 se comportă structural foarte asemănător cu filmele C1, prezentând aceeași deformație de întindere și aproape aceeași parametri de rețea. Calitatea structurală este, în ambele cazuri, foarte bună.

5.2.1.2. Microstructura filmelor C2 crescute pe STO, MgO, PMN-PT

Curbele rocking pe filmele depuse pe MgO dezvăluie o calitate excelentă structurală a filmelor C2, foarte asemănătoare cu filme depuse cu ținta C1. În figura 5.26. sunt prezentate curbele rocking ale unui film subțire (30 nm) și ale unui film gros (270 nm) în jurul planului de reflexie 004 al filmului (roșu) și 002 al substratului (negru). FWHM (lățimea la jumătatea înălțimii) a filmului gros este cu numai 0.0047° mai mare de cea a substratului. Aceasta este una dintre cele mai bune valori raportate vreodată pentru filmele de spinel. Parametrii structurali ai filmelor cu grosimi diferite sunt determinați și notați în tabelul 5.6. Interesant, calitatea structurală este îmbunătățită de creșterea grosimii. Această observație a fost, de asemenea, regăsită pentru filmele C1 și este, probabil, legată de scăderea densității limitelor anti-faza cu creșterea grosimii filmului. Proprietățile structurale sunt de aceeași calitate, comparativ cu proprietățile structurale ale filmelor C1 nesubstituite. Substituția cu ionii de Zr nu pare a distorsiona proprietățile structurale ale filmelor.

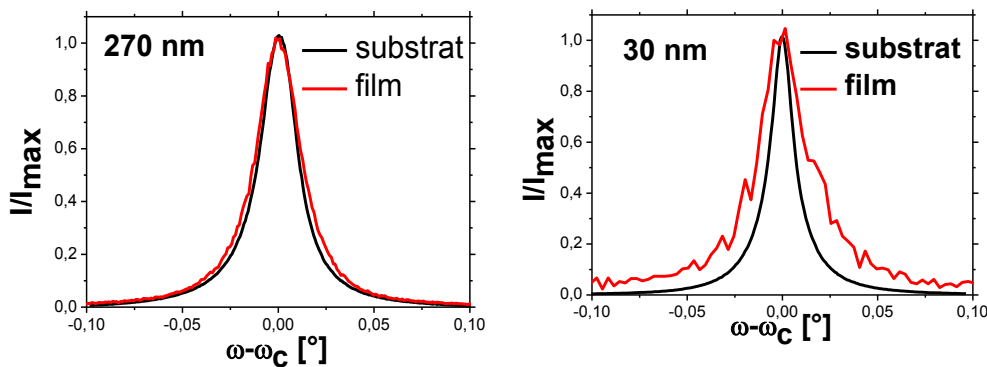


Figura 5.26. Spectrele rocking jurul planului 004 a filmului (roșu) și 002 al substratului (negru) pentru filmele C2 de grosime 30 nm (a) și 270 nm (b) depuse pe MgO

S-a observat că filmele C2 cresc cu o calitate structurală excelentă pe substrat de MgO. FWHM a filmului cu grosimea de 270 nm este cu numai 0.0047° mai mare ca cea a substratului și mai bun decât valoarea obținută în cazul filmelor C1 de 250 nm 0.0056° pentru același substrat. Acest studiu asupra structurii morfologice este pentru prima dată efectuat pentru acest tip de ferită (C2), iar

valorile filmelor depuse pe MgO înregistrate în urma studiului sunt mai bune în comparație cu C1 și sunt prezentate în tabelul 5.6.

Tabelul 5.6. Valorile FWHM ale filmelor C2 având grosimi de 30 nm, 130 nm și 270 nm depuse pe substrat de MgO

Proba	Substratul	Grosimea	FWHM sub	FWHM film	Diferența
		A	o	o	o
SR24	MgO	30	0.0158	0.0300	0.0142
SR08	MgO	130	0.0198	0.0340	0.0142
SR54	MgO	270	0.0235	0.0282	0.0047

Se observă că lățimea maximă este redusă cu creșterea grosimii, efect observat de asemenea în cazul filmelor C1. Pentru a confirma prezența tuturor elementelor în filme, a fost utilizată tehnica spectroscopiei de energie dispersivă EDX. Figura 5.27. prezintă spectrele EDX ale unui film gros de 270 nm depus pe substrat MgO.

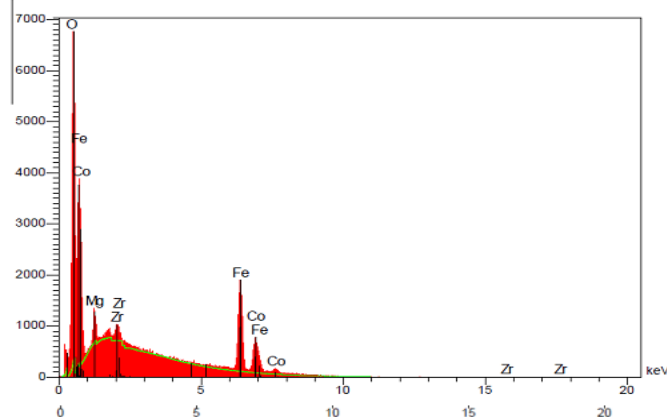


Figura 5.27. Spectru EDX pentru filmul $\text{CoFe}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_4$ depus pe substrat MgO

Microscopia de forta atomică (AFM), relevă o rugozitate bună a suprafeței filmelor. Aglomerarea de tip insulă, o rugozitate rădăcină pătrată medie RMS mai mică de 1 nm este găsită pentru filmul de ferită de cobalt substituită cu Zr având grosimea de 400 nm.

Cea mai bună creștere se realizează pe substraturi PMNPT unde se observă că valoarea rugozității este de 0.452 nm. Figura 5.28. prezintă morfologia suprafeței filmelor C2 de 270 nm depus pe STO, MgO și PMNPT. Comparativ cu filmele nesubstituite C1, filmele C2 au rugozitate similară. Calitatea generală a filmelor este foarte bună.

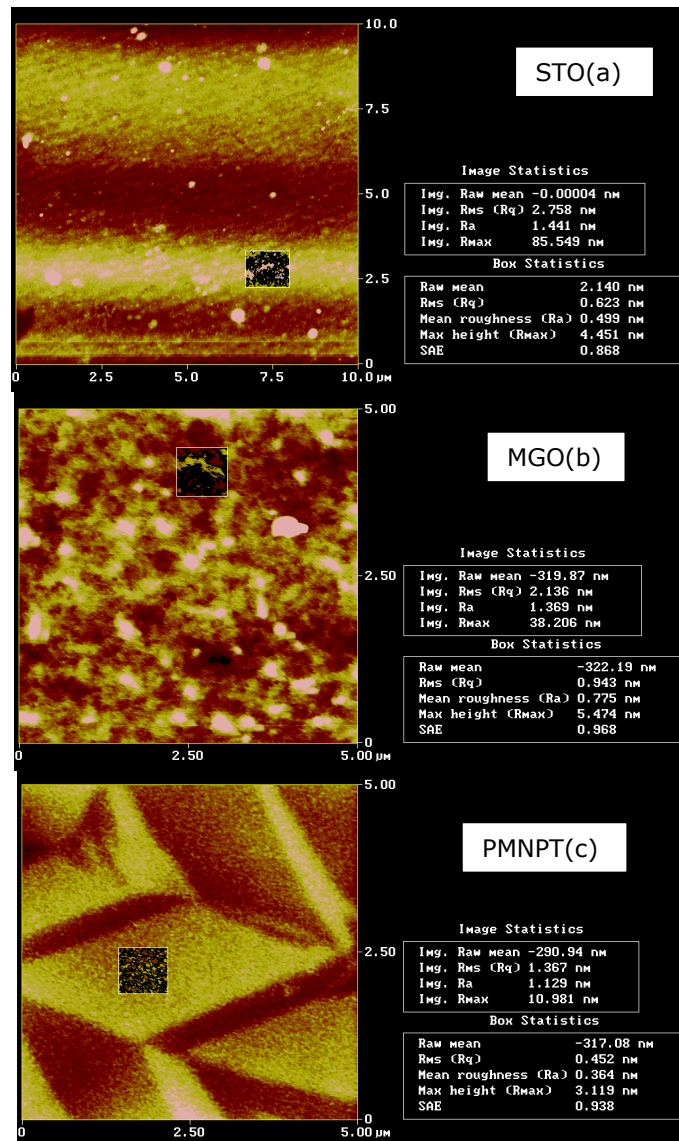


Figura 5.28. Morfologia suprafeței filmelor C2 de 270 nm depuse pe STO, MgO și PMNPT

Se observa ca, calitatea filmului depus pe PMN-PT este mai bună decât a celor crescute pe STO și MgO.

5.2.1.3. Proprietățile magnetice ale filmelor C2 crescute pe STO, MgO, PMN-PT

În următoarea parte au fost investigate proprietățile magnetice ale filmelor C2 depuse pe substraturi de STO, MgO și PMN-PT. Deformația filmelor și proprietățile magnetice sunt corelate. Figura 5.29 prezintă curbele de magnetizare

(M-H) înregistrate cu câmpul magnetic având direcția orientată în plan, la temperatura camerei, pentru filme de C2 de diferite grosimi a) 50 nm și b) 270 nm depuse pe substraturi STO, MgO și PMN-PT. Pentru filmul subțire și cel gros, magnetizarea perpendiculară normalizată este reprezentată grafic, iar pentru filmul de 110 nm grosime este trasată magnetizarea absolută pentru direcția câmpului în-plan și perpendicular pe suprafața planului (figura 5.30).

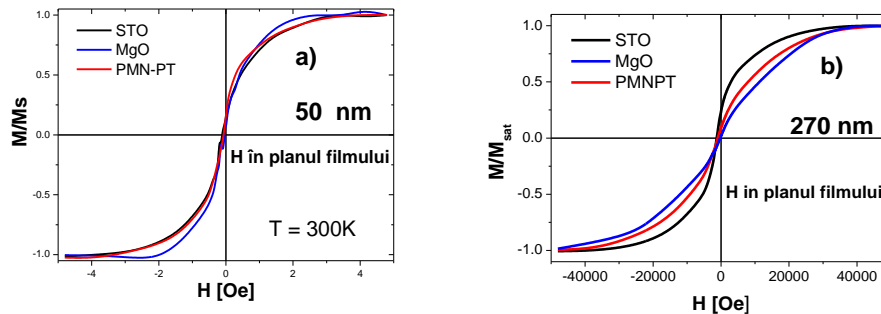


Figura 5.29. Curbele de magnetizare (M-H) înregistrate cu direcția câmpului magnetic în plan, la temperatura camerei, pentru filme cu diferite grosimi de 50 nm (a) și 270 nm (b) depuse pe substraturi STO, MgO și PMN-PT

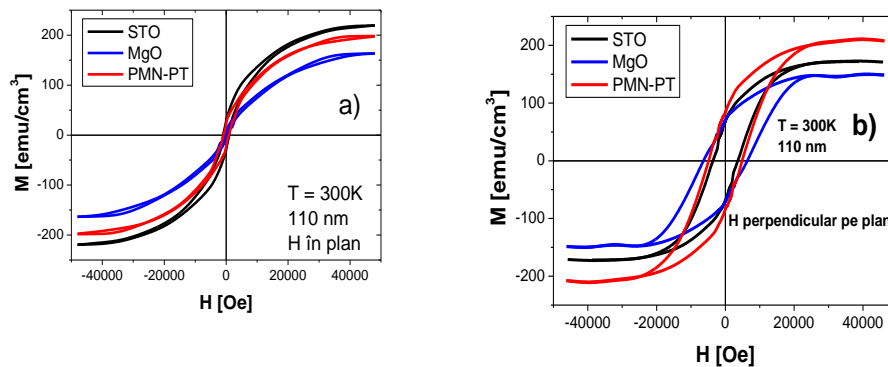


Figura 5.30. Curbele de histerezis pentru un film gros de 110 nm depus pe substraturi PMN-PT, STO și MgO cu câmpul aplicat în două direcții diferite, în planul filmului (a) și perpendicular pe planul filmului (b)

Din figura 5.30 (b), sunt determinați parametri importanți magnetici. Toate filmele prezintă o anizotropie perpendiculară pe plan, ceea ce înseamnă că axa de magnetizare ușoară este de-a lungul normalei filmului. Această concluzie este trasă din comparația dintre curbele de histerezis efectuate pe același film, cu câmpul magnetic H orientat în plan și perpendicular pe planul filmului.

Determinarea histerezei magnetice efectuată cu direcția câmpului perpendiculară pe planul filmului dezvăluie o mai mare remanență și câmpuri coercitive mai mari decât curbele de histerezis în plan. Toate filmele au anizotropie perpendiculară, în acord cu deformația de întindere găsită pentru ele. Datorită magnetostricțiunii mari negative a lui C_1 , deformația de întindere induce o mare tensiune de anizotropie perpendiculară, care este partea dominantă a tuturor

contribuțiilor de anizotropie. O analiză mai detaliată va fi efectuată mai jos. Parametri magnetici ai filmului de 110 nm grosime sunt prezentați în tabelul 5.7. măsurat cu direcția câmpului aplicat perpendicular pe planul filmului.

Tabelul 5.7. Parametrii magnetici ai filmului de 110 nm grosime înregistrați cu direcția câmpului aplicat perpendicular pe suprafața planului

C2	a [Å]	c [Å]	ϵ	Mr [emu/ cm ³]	Ms [emu/ cm ³]	Mr/Ms	Hc [kOe]	σ [dyne / cm ²]	K_a [erg/ cm ³]	H_a [Oe]
PMNPT	8.408	8.351	0.00250	83.3	210.9	0.395	4.554	3.76	-3.32 $\cdot 10^6$	31520
S T O	8.403	8.370	0.00191	68.75	172.2	0.399	3.578	2.86	-2.53 $\cdot 10^6$	29410
M g O	8.424	8.360	0.00441	70.64	148.9	0.474	6.401	6.62	-5.86 $\cdot 10^6$	78660

Am calculat momentul magnetic elementar total folosind ecuația (3.2) și se estimează a fi 1.63 μ_B pentru PMNPT, 1.3379 μ_B pentru STO și 1.156 μ_B pe MgO, momente mai mici decât momentele magnetice obținute pentru filmele subțiri de ferită de cobalt nesubstituită C1. S-a observat că filmele C2 de 110 nm grosime depuse pe MgO prezintă cea mai mare anizotropie magnetică, urmată de filmele depuse pe PMN-PT, iar filmele depuse pe STO prezintă cea mai mică anizotropie. Aceste concluzii sunt obținute din valorile magnetizării remanente și cele ale câmpului coercitiv.

Câmpul coercitiv al filmului depus pe substrat de MgO este 6.40 kOe, mai mare decât cel al filmului depus pe PMN-PT (4.55 kOe) și STO (3.58 kOe). Câmpul coercitiv este mai mare decât cel al feritei de cobalt nesubstituite rezultând că acest material prezintă proprietăți mai bune necesare pentru înregistrarea magnetică precum coercivitate mare pentru evitarea ștergerii accidentale a informației în prezența unor câmpuri magnetice perturbatoare. Se consideră că introducerea substituentului în rețea impune această modificare a câmpului coercitiv. Anizotropia se corelează bine cu statutul deformației filmelor, indicând că din nou tensiunea anizotropiei magnetoelastice este dominantă. Ca și în secțiunea 5.1 estimăm anizotropia magnetică folosind deformația și valorile din literatură ale lui C1 pentru modulul lui Young Y_{100} și a constantei de magnetostricțiune λ_{100} .

Deformația este calculată ca diferență dintre parametrul de rețea al filmului relaxat de 8.387 Å și al filmului subțire corespunzător valorii de 8.408 (PMNPT), 8.403 (STO) și 8.424 (MgO). Pentru tensiunea de anizotropie magnetoelastice K_a calculat s-au obținut valorile -3.32 $\times 10^6$ erg/cm³ pentru filmul depus pe substratul PMNPT, -2.53 $\times 10^6$ erg/cm³, STO și 5.86 $\cdot 10^6$ erg/cm³ și MgO. Câmpul de anizotropie teoretic H_a al filmului crescut pe toate cele trei substraturi este calculat prin formula $H_a = 2K_a/M_s$. Câmpul anizotropiei este estimat a fi de aproximativ 78,66 kOe pentru filmul crescut pe substrat de MgO, 31.52 kOe pentru filmul crescut pe substratul PMNPT și 29,4 kOe pentru filmul depus pe substratul de STO. Pentru filmele crescute pe substrat MgO această valoare H_a este mai mare decât cel mai mare câmp care poate fi aplicat și, de asemenea pentru STO și PMN-PT filmele pot fi cu greu saturate de cel mai mare câmp de 48 kOe, care poate fi atins cu magnetometrul SQUID. Am arătat că tensiunea este un factor dominant în anizotropia observată în filme monocristaline subțiri de C2. Cu cât este mai mare deformația în plan cu atât este mai mare anizotropia.

Am investigat, de asemenea, anizotropia filmelor C2 la temperaturi scăzute. Figura 5.31. prezintă curbe de histeresis magnetice ale filmului având 270 nm grosime măsurat la 20K cu câmpul magnetic aplicat în plan și perpendicular pe

planul filmului. Se confirmă faptul că axa de magnetizare ușoară este perpendiculară pe plan. Cu toate acestea, anizotropia este mai puțin pronunțată decât la temperatura camerei. Direcția în plan reprezintă o axă de magnetizare grea, dar în care câmpul coercitiv și magnetizarea remanentă ajunge aproape de valorile măsurate de-a lungul axei de magnetizare ușoară. Acest lucru este oarecum surprinzător și este diferit de ceea ce a fost găsit pentru filmele C1. Un studiu detaliat al dependenței de temperatură constantă a anizotropie ar fi necesar pentru a înțelege comportamentul observat, dar nu este în domeniul acestei lucrări.

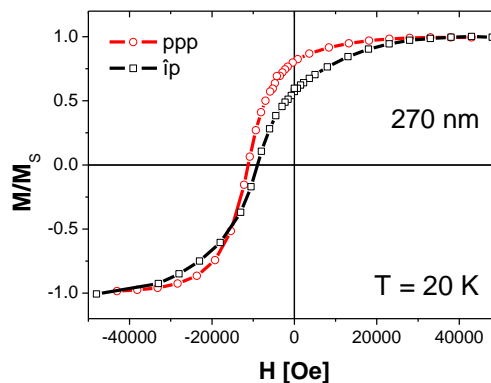


Figura 5.31. Curbe de histerezis magnetice ale filmului având 270 nm grosime, măsurat la temperatura de 20 Kcu direcția câmpului magnetic aplicată în plan și perpendicular pe suprafața planului

5.2.1.3.1. Temperatura Curie pentru filmele C2 crescute pe STO, MgO, PMN-PT.

Dependența de temperatură a momentului magnetic al unui film C2 de 270 nm grosime crescut pe STO este prezentată în figura 5.32. Măsurarea a fost realizată într-un câmp de 48000 Oe. Așa cum s-a explicat în secțiunea 3.2.2.1.1. datele au fost fitate la o lege exponențială pentru a obține o estimare a temperaturii Curie. Curba fitată este trasată cu linie roșie.

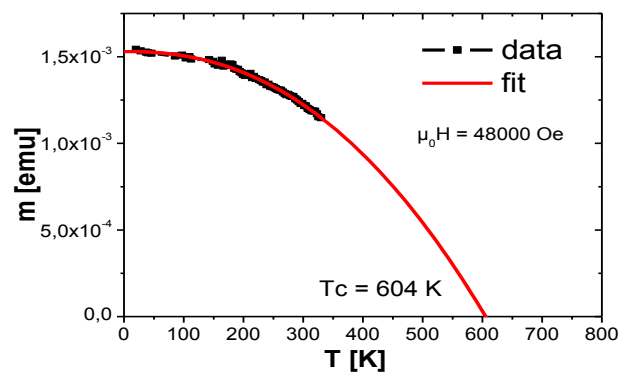


Figura 5.32. Momentul magnetic funcție de temperatură pentru un film C2 de 270 nm crescut pe STO

Temperatura Curie a filmelor C2 este semnificativ mai mare decât temperatura camerei. O temperatură T_c de 604 K este determinată din imaginea prezentată, ceea ce reprezintă o temperatură mai mică decât cea pentru filme C1 de 632 K. Se concluzionează că temperatura Curie este redusă cu substituția Zr. O scădere a T_c cu substituția ionilor nemagnetici este de așteptat, deoarece interacțiunea magnetică între ionii de Co și ionii de Fe este redusă și dezordinea magnetică este intensificată.

5.2.2. Măsurători directe de deformație

Deformația indusă modifică curba histerezei magnetice ca rezultat al magnetostricțiunii mari a filmului C2 și a variației aferente a anizotropiei magnetice cu deformația. După cum s-a discutat, se observă o anizotropie perpendiculară pe plan pentru filme depuse sub deformație de întindere și o schimbare a comportamentului, mai izotrop, cu eliberarea deformației de întindere. Sub deformația de compresiune este de așteptat ca filmele să arate o axă ușoară în plan. Prin urmare, eliberarea deformației de întindere a filmelor depuse pe PMN-PT la aplicarea unui câmp electric va reduce anizotropia magnetică. În aceste condiții, curba de magnetizare $M(H)$ în plan se va deschide și va fi mai plată decât în cazul aplicării tensiunii de 300 V. Momentul magnetic va crește, în special momentul magnetic remanent. Variația relativă a magnetizării remanente este de așteptat să fie pozitivă, așa cum se vede în măsurătorile noastre. În plus, variația relativă a magnetizației arată o comportare asimptotică în câmp coercitiv. Originea acestui comportament este reducerea deformației induse de câmpul coercitiv, ceea ce este de așteptat ca în cazul în care axa ușoară se rotește din direcția de măsurare. Astfel, s-a concluzionat că toate observațiile experimentale pot fi explicate printr-o schimbare semnificativă a anizotropiei magnetice cauzată de deformația de compresiune a substratului piezoelectric.

Măsurători directe ale deformației au fost efectuate pentru filmele depuse pe substraturi PMNPT. În figurile 5.33.-5.35. se prezintă variațiile curbei de histerezis având direcția câmpului în plan induse de deformația piezoelectrică pentru filmele C2 cu grosimea de 50 nm, 110 nm și 270 nm. Curba roșie reprezintă momentul magnetic atunci când se aplică o tensiune de 350 V pe substrat, în timp ce curba neagră reprezintă momentul magnetic atunci când nu este aplicat nici un câmp electric pe substrat. Variația relativă a momentului magnetic între cele două stări de deformație este trasată prin curba albastră.

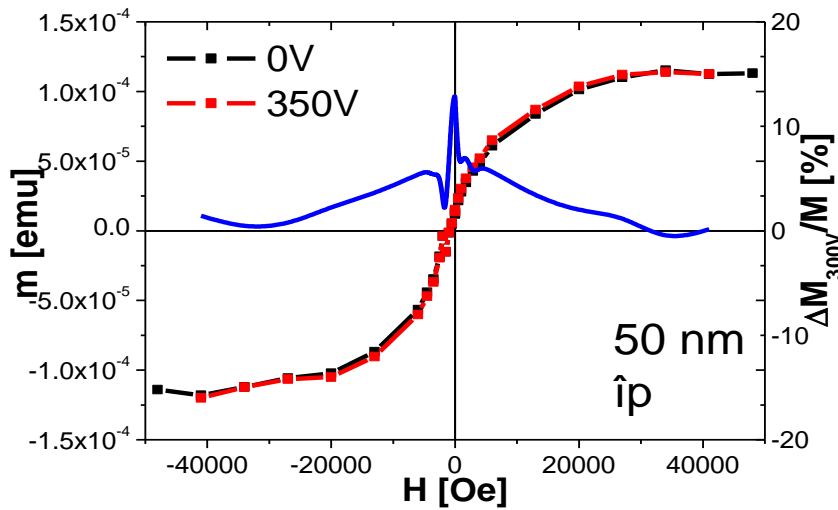


Figura 5.33. Variațiile curbei de histerzis având câmpul magnetic direcționat în plan induse de deformația piezoelectrică între cele două stări de deformație ($E = 0$ și 13 kV / cm) pentru filmul C2 cu 50 nm grosime crescut pe PMN-PT. Curba albastră arată variația relativă a magnetizării între cele două stări de deformație la temperatura 300 K

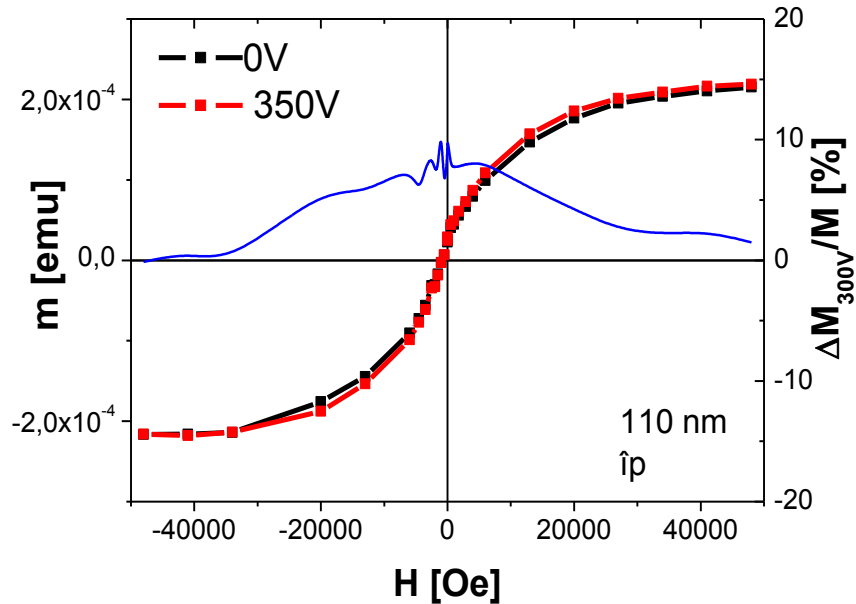


Figura 5.34. Variațiile curbei de histerzis având câmpul magnetic direcționat în plan induse de deformația piezoelectrică între cele două stări de deformație ($E = 0$ și 13 kV / cm) pentru filmul C2 cu 110 nm grosime crescut pe PMN-PT. Curba albastră arată

variația relativă a magnetizării între cele două stări de deformare la temperatura de 300 K

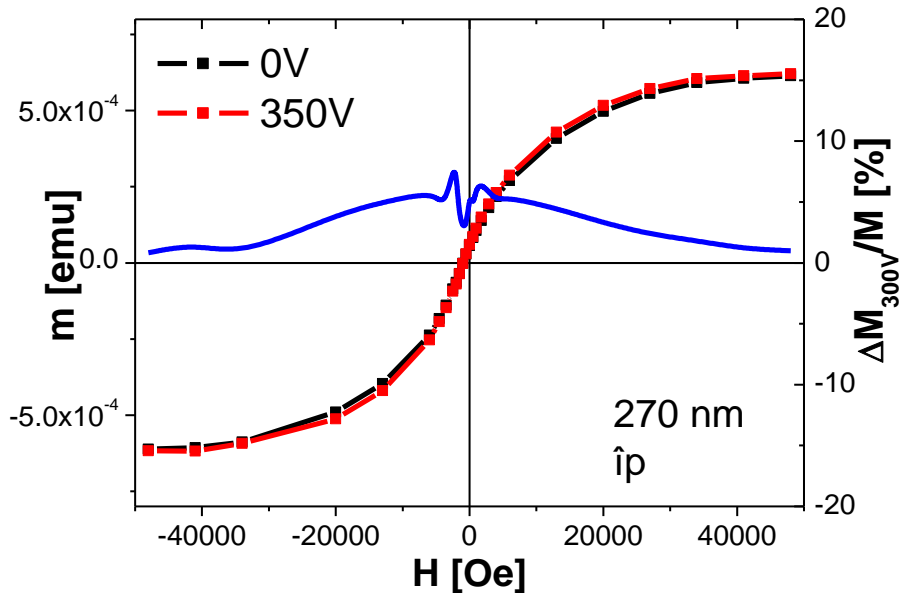


Figura 5.35. Variațiile curbei de histerezis având câmpul magnetic direcționat în plan induse de deformarea piezoelectrică între cele două stări de deformare ($E = 0$ și 13 kV/cm) pentru filmul C2 cu 270 nm grosime crescut pe PMN-PT. Curba albastră arată variația relativă a magnetizării între cele două stări ale deformării la temperatura de 300 K

Filmele sunt sub deformare de întindere și toate prezintă o anizotropie magnetică perpendiculară pe plan. Constrația impusă de substratul PMNPT înseamnă o ușoară eliberare a deformării de întindere. Aceasta este similară cu situația care a fost observată în filme C1 nesubstituite și, prin urmare, este de așteptat de asemenea a se observa o reducere a anizotropiei magnetice perpendiculare pe planul filmului atunci când se aplică tensiune pe substrat și se induce o eliberare a stării deformării de întindere. De fapt, am descoperit că pentru toate filmele C2 măsurate, având direcția câmpului în plan, M_r este în creștere, ceea ce este în acord cu comportamentul așteptat. Filmul cu grosimea de 50 nm prezintă o variație a magnetizării remanente de 5.5% , filmul cu dimensiune intermediară de 110 nm arată o variație relativă a magnetizării remanente de 7% la câmpul magnetic zero, iar în cazul filmului gros de 270 nm, o variație relativă a magnetizării remanente de 4.9% la o aplicare a tensiunii electrice de 300 V.

5.2.2.1 Dependența proprietăților magnetice de deformarea și grosimea filmelor subțiri epitaxiale de C2

Efectul deformării reversibile asupra proprietăților magnetice ale filmelor C2 este studiat prin măsurarea curbei de histerezis dependente de câmp (MH) și trasarea variației relative a magnetizării remanente comparativ cu grosimea pentru toate filmele.

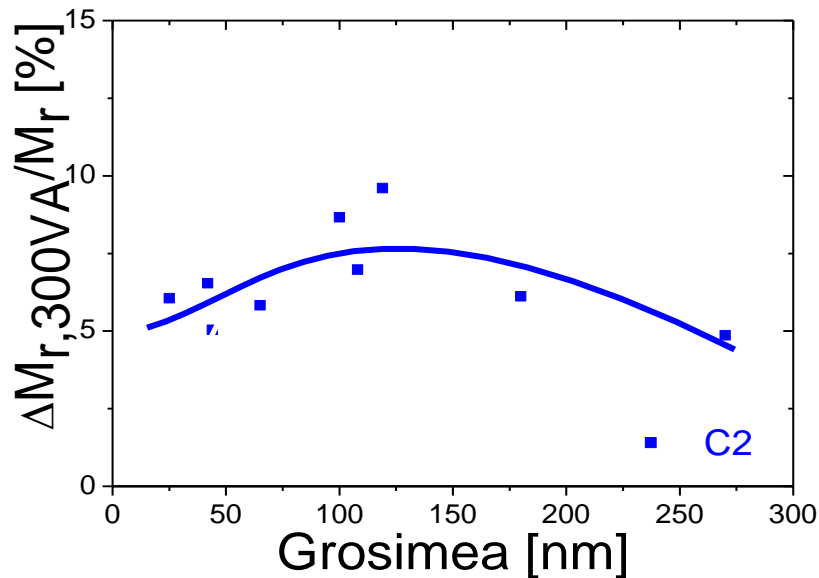
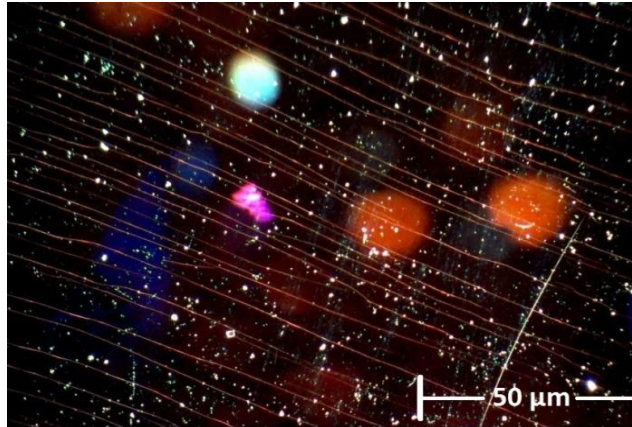


Figura 5.36. Variațiile magnetizării remanente induse de deformare în plan, funcție de grosimea filmelor

Pentru filmul cu grosimea de 25 nm variația relativă a magnetizării remanente în plan, indusă prin aplicarea unei tensiuni de 300 V, este de aproximativ +6.5%. Filmul cu grosimea intermediară de 110 nm arată o schimbare relativă de 7% la câmpul magnetic zero, iar în cazul filmului gros de 270 nm, o variație de 4.9%. Filmul cu grosimea intermediară prezintă cel mai mare efect magnetoelastic. Pentru toate filmele efectul deformației asupra magnetizării este mai mic decât pentru filmele C1, excepție făcând filmele ultrasubțiri de C2 unde se observă că variația magnetizării relative este mai mare decât pentru filmele C1, mai exact 6.1% pentru filmul C2 cu grosimea de 25 nm și 1.7% pentru filmul C1 având aceeași grosime. Spre deosebire de filmele C1, măsurătorile noastre pe filme C2 nu au evidențiat nici o dependență clară a deformației de grosime, cu efect asupra proprietăților magnetice.

Astfel, s-a constatat că cel mai gros film de C2 are un model regulat de fisuri pe suprafață. Fig. 5.37. prezintă o imagine pe o parte a suprafeței probei, observată sub un microscop optic în modul câmp întunecat (Olympus BX 51 m).



50x Magnification

Figura 5.37. Imaginea pe suprafața filmului observată cu ajutorul unui microscop optic în modul câmp întunecat

Nu a fost observată nici o fisură în filmele C1 și C2 depuse pe STO și MgO. Formarea de fisuri în filme depuse pe substraturi PMNPT a fost raportată și în alte lucrări. Se consideră că apariția acestor fisuri depinde de calitatea suprafețelor substraturilor și datorită diferenței mari dintre coeficientul de dilatare termică a substratului și filmului. Este posibil ca un transfer complet al deformației să se piardă atunci când defectele macroscopice se formează la interfața de film-substrat. Această presupunere a fost confirmată recent de către Kim și colaboratorii săi care au studiat reacția elastică a filmelor depuse pe substraturi piezoelectrice cu o diferență mare a constantei de rețea [146]. În acest caz, reducerea efectului asupra magnetizării la grosime mare ar fi pur și simplu cauzat de faptul, că deformația indusă în filmul C2 de către substratul PMNPT este mai mică decât în filme mai subțiri, care nu prezintă fisuri. Mai departe studii suplimentare pe mai multe probe sunt necesare pentru a dovedi această presupunere.

5.3. Ferita de cobalt substituită cu Sn (C3)

5.3.1 Filme epitaxiale subțiri de ferită de cobalt substituită cu Sn: structură, morfologie și magnetism

Filmele C3 au fost depuse în aceleași condiții ca filmele de tip C1 și C2, simultan pe substraturi STO, MgO și PMN-PT. În această secțiune sunt studiate o serie de filme $\text{Co}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (C3) depuse pe cele trei substraturi. Filmele C3 au fost depuse în 3 grosimi variind între 50-400 nm pe substraturi orientate (001) pentru a analiza efectul dependenței grosimii asupra proprietăților magnetice.

5.3.1.1. Structura filmelor epitaxiale de C3 crescute pe substraturi STO, MgO, PMN-PT

Difractogramele de tipul θ -2 θ (figura 5.38) indică faptul că filme de C3 sunt epitaxiale pe STO, MgO și pe PMN-PT, în difractograme fiind prezente doar reflexiile corespunzătoare familiei de plane de tipul (00l). Scanarea θ -2 θ prezintă doar maximele de difracție substratului (001) și maximi care pot fi atribuite reflexiei

(004) a spinelului C3, din care se poate concluziona că filmele au aceeași orientare în direcția perpendiculară pe suprafața planului ca și substratul.

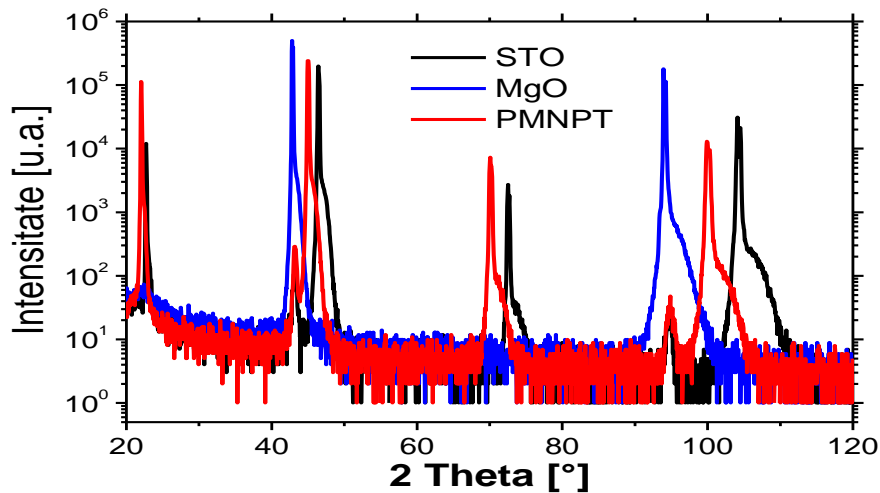
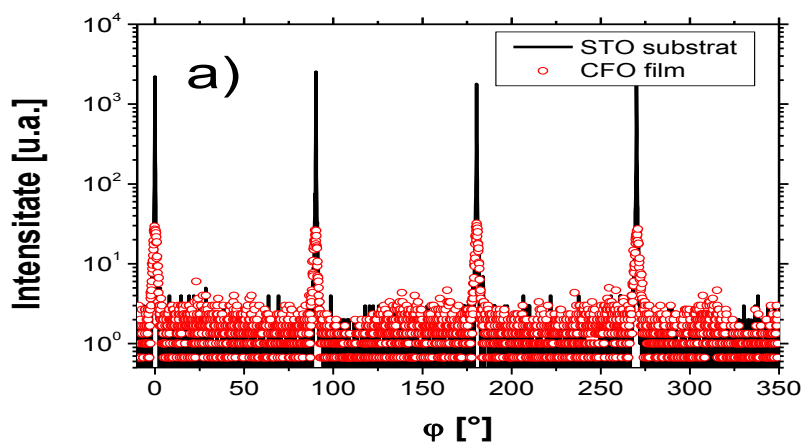


Figura 5.38. Difractograme de difracție cu raze X (Bragg-Brentano θ - 2θ) ale filmelor 130 nm grosime depuse pe substraturi (a) STO (001), (b) MgO (001) și (c) PMN-PT (001)

În spectrul înregistrat în limita de rezoluție a măsurătorilor de difracție de raze X, nicio altă fază nu a fost detectată în filmele depuse pe (a) STO (001), (b) MgO și (c) PMN-PT (001). Filmele sunt, de asemenea, orientate epitaxial în plan, fapt confirmat de ϕ -scan în planul (022) al substratului și (044) al filmului. Figura 5.39. arată rezultatele măsurătorilor pentru filme de grosime 400 nm depuse pe STO și PMNPT. Pentru MgO reflexiile filmului și substratului nu puteau fi separate. Suprapunerea cu maximuri ale substratului demonstrează epitaxia cub-pe-cub.



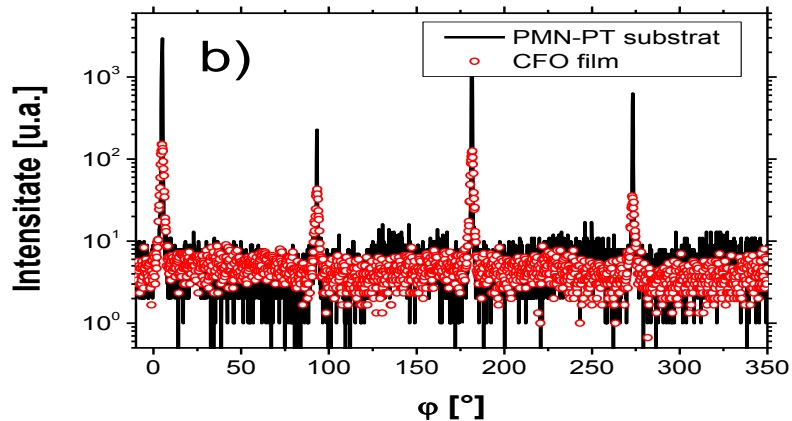
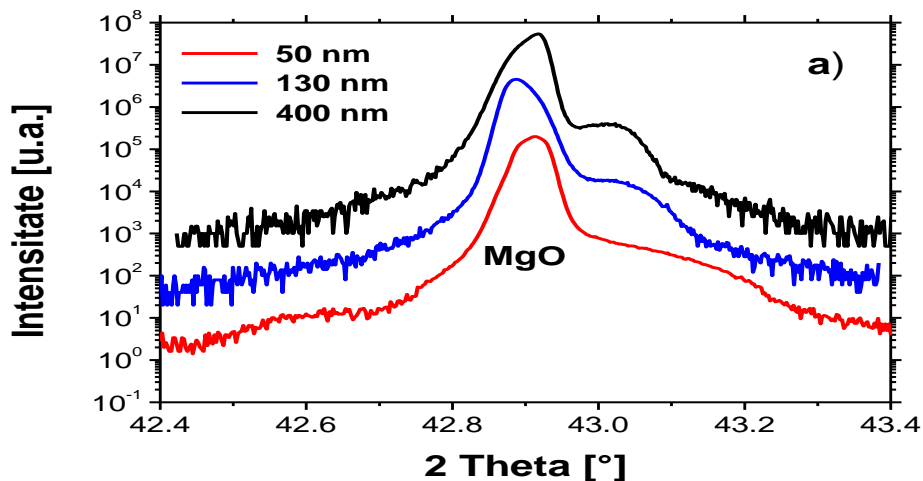


Figura 5.39. Difracție de raze X sub unghiul ϕ pentru planul (022) al substratului și (044) al filmului de 400 nm grosime depus pe substrat STO a) și PMN-PT (b)

Difracția cu raze X scanare θ - 2θ în jurul maximului (004) al filmelor C3 pentru filme cu grosimi diferite depuse pe MgO (a), STO (b) și PMNPT (c), sunt prezentate în figura 5.40. Am găsit că pentru MgO poziția maximului filmului deviază ușor la stânga cu creșterea grosimii ceea ce indică o creștere a parametrului c și o diminuare a parametrului a al rețelei filmului. În cazul filmului depus pe PMNPT maximul de difracție se deplasează spre dreapta ceea ce indică o micșorare a parametrului c al filmului și o creștere a parametrului a . Independența filmelor de grosime în cazul filmelor depuse pe STO se observă prin identificarea maximului de difracție mereu în aceeași poziție. În acest caz diferența parametrului de rețea dintre film și substrat este atât de mare, încât chiar și cele mai subțiri filme sunt deja complet relaxate.



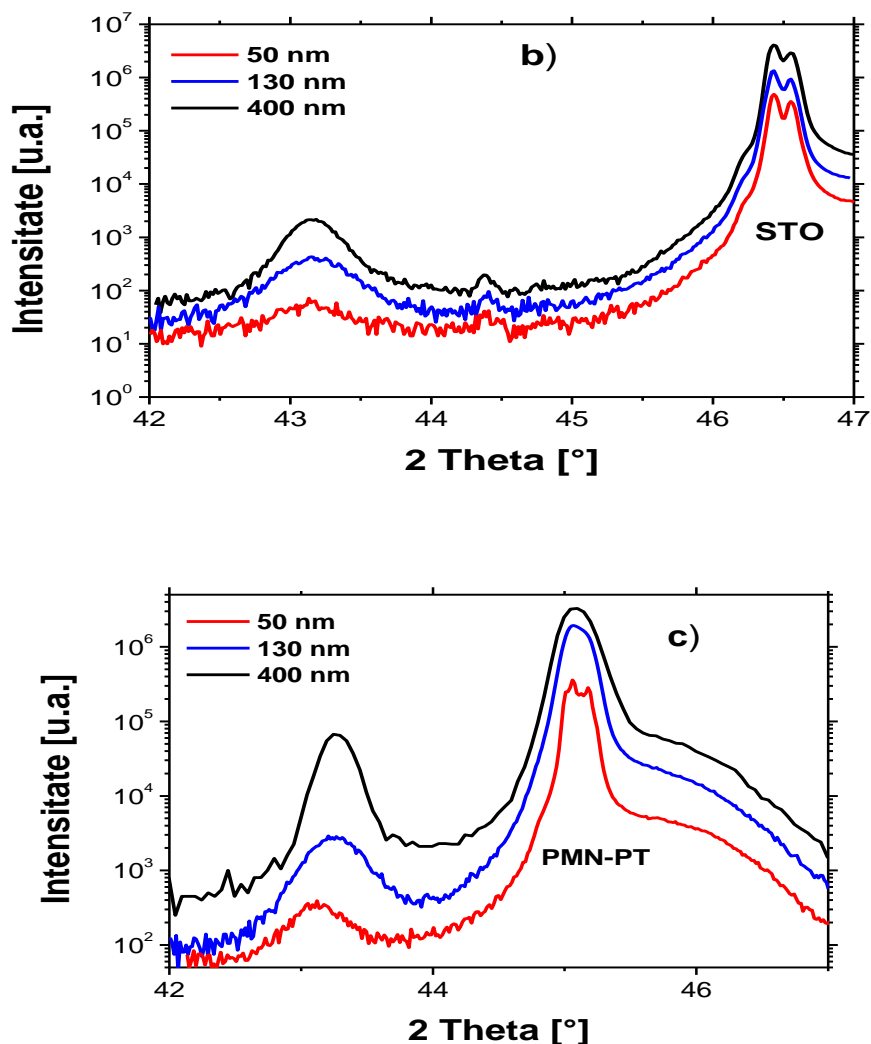


Figura 5.40. Difracție cu raze X scanarea θ - 2θ în jurul maximului (004) al filmelor C3 pentru filme cu grosimi diferite depuse pe MgO (a), STO (b) și PMNPT (c)

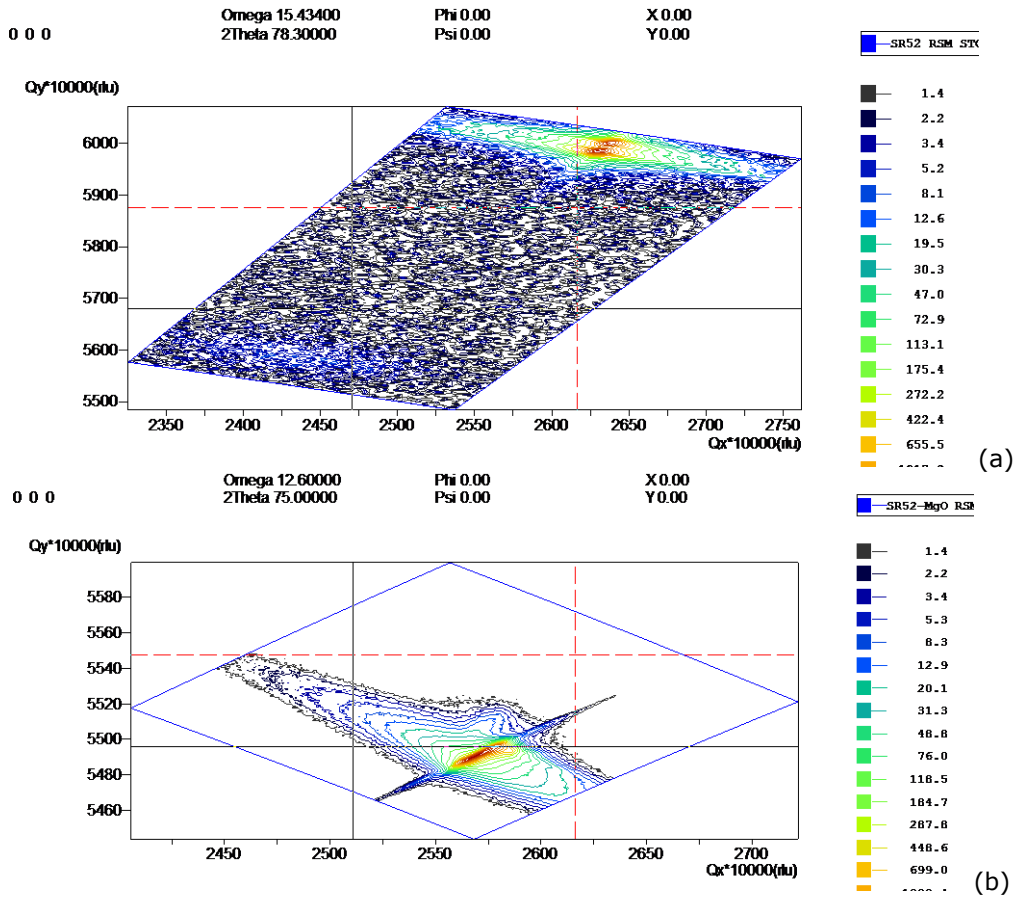
Diferența dintre parametri rețelei filmului C3 și substratul MgO este foarte mică (0.29%) și expune filmul la o tensiune de întindere, în timp ce diferența rețelei dintre C3 și STO și C3 și PMN-PT este mare (-7.68% și -4.45%) și furnizează o tensiune de compresiune. În ciuda mării diferențe a parametrilor filmului și substraturilor C3, crește orientat epitaxial pe STO și PMN-PT.

Parametri rețelei în plan au fost determinați din scanări în jurul reflexiei asimetrice (044) a filmelor C3 (nereprezentate). Toți parametri filmului în plan și parametri de rețea perpendiculari pe plan sunt prezentați în tabelul 5.8. Parametri

148 Obținerea și caracterizarea filmelor subțiri de (C1) (C2 ȘI C3) și (N1)

de rețea în plan și perpendiculari pe planul filmului nu sunt egali. Acest lucru confirmă distorsiunea tetragonală a structurii spinelice cubice a filmelor subțiri.

Pentru a obține mai multe informații despre starea de deformare a filmelor, scanări 2theta omega (RSM), în jurul maximumului (1 1 3) al substratului și (2 2 6) al filmului au fost înregistrate. Difractogramele RSM pentru 130 nm grosime ale filmelor depuse pe substraturi STO, MgO și PMN-PT sunt prezentate în figura 5.41 (abc).



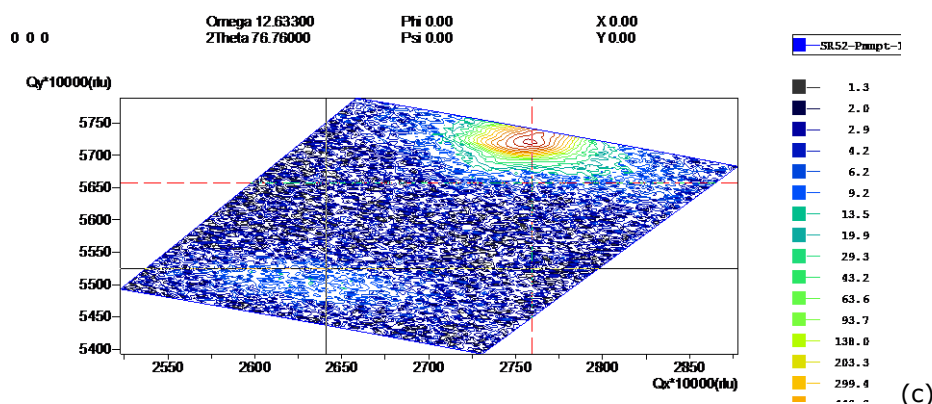


Figura 5.41. (RSM) în jurul maximului (1 1 3) al substratului și (2 2 6) al filmului RSM pentru filme cu grosimea de 130 nm depuse pe STO(a), MgO (b) și PMN-PT(c)

Tabelul 5.8. Parametri de rețea în plan și parametrii de rețea perpendiculari pe plan ai filmelor depuse pe STO, MgO, PMN-PT

Proba	Substratul	a_{substrat}	Deformația	c_{film}	a_{film}
		A			
C3 $a_{\text{rel}}=8.399 \text{ \AA}$					
SR58-STO	STO	3.905	0.183	8.386	8.415
SR58-MgO	MgO	4.212	0.313	8.392	8.424
SR58-PMN-PT	PMN-PT	4.022	0.220	8.397	8.402
SR52-STO	STO	3.905	0.287	8.374	8.422
SR52-MgO	MgO	4.212	0.292	8.399	8.424
SR52-PMN-PT	PMN-PT	4.022	0.394	8.364	8.431
SR59-STO	STO	3.905	0.266	8.375	8.422
SR59-MgO	MgO	4.212	0.313	8.402	8.424
SR59-PMN-PT	PMN-PT	4.022	0.367	8.383	8.429

Toate filmele subțiri C3 sunt sub deformație de întindere. Pentru filmele depuse pe substratul MgO maximele de difracție ale filmelor se suprapun cu maximele de difracție ale substratului deoarece parametrul de rețea al filmului este aproximativ cât parametrul de rețea al substratului și pot fi cu greu separate prin XRD chiar și cu ajutorul monocromatorului. Filmele sunt crescute epitaxial pe MgO și sunt complet tensionate. Parametrul de rețea în-plan este fixat pe substrat, în timp ce parametrul cu direcția perpendiculară planului a variază ușor cu grosimea.

Filmele depuse pe STO cresc cu o deformație la întindere puțin mai mică decât filmele depuse pe MgO. Presupunem că filmele C3 cresc relaxate pe STO la temperatura de depunere, iar deformația de întindere este un rezultat al diferenței mari dintre coeficienții de dilatare termică ai filmului C3 și substratului STO. Această deformație de întindere este mai mare decât cea regăsită în filmele de C1 depuse pe STO. Considerăm că C2 prezintă o dilatare mai mare decât C1.

Filmele crescute pe substrat PMN-PT prezintă o deformație de întindere mai mare, în comparație cu filmele depuse pe STO și similară cu filmele depuse pe

substraturi MgO. Deformația de întindere mai mare este cauzată de dilatarea termică mai mică a substratului PMN-PT, comparativ cu STO.

5.3.1.2. Microstructura filmelor epitaxiale C3 crescute pe STO, MgO, PMN-PT

Calitatea structurală a filmelor a fost studiată prin măsurarea curbelor rocking ale filmelor depuse pe MgO. În figura 5.41. sunt prezentate curbele rocking ale unui film C3 de 130 nm (a) și 400 nm (b) în jurul reflexiei 004 a filmului (roșu) și 002 a substratului (negru). Se observă că filmele C3 dezvoltă o structură calitativă bună pe substratul MgO. FWHM pentru filmele cu grosimea de 130 nm și 400 nm de film este cu numai 0,0153° și 0,0166° mai mare decât cea a substratului respectiv. Valorile sunt notate în tabelul 5.9. Valorile pentru un film mai subțire nu au putut fi determinate deoarece maximul filmului este foarte apropiat de cel al substratului MgO și, astfel, nu puteau fi separate. Comparativ cu filmele C1 (cap 5.1) calitatea structurală este doar puțin mai mică.

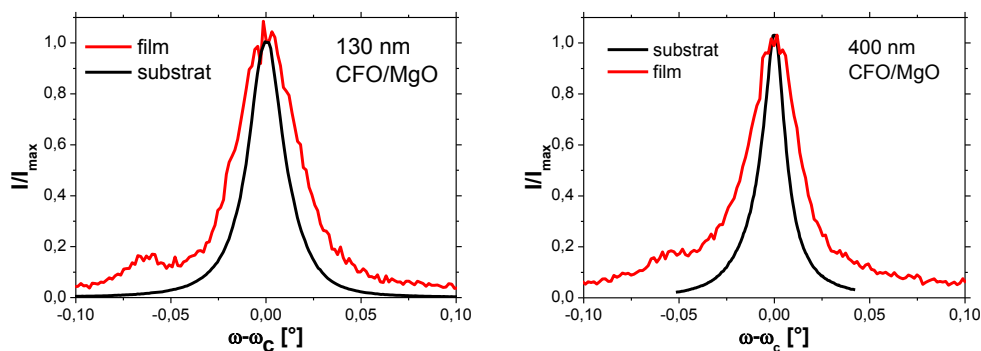


Figura 5.42. Curbele rocking ale unui film C3 de 130 nm (a) și 400 nm (b) în jurul reflexiei 004 a filmului (roșu) și 002 a substratului (negru)

Tabelul 5.9. Valorile FWHM ale unui film C2 de 50 nm, 130 și 400 nm grosime depus pe substrat de MgO

Proba	Substratul	Grosimea	FWHM sub	FWHM film	Diferența
		Å	°	°	°
SR58	MgO	50	0.0164	-	-
SR52	MgO	130	0.0227	0.0380	0.0153
SR59	MgO	400	0.0154	0.0320	0.0166

Pentru a confirma prezența elementelor în probă, a fost folosită tehnica EDX. Figura 5.43 a) arată spectrele EDX al unui film gros de 400 nm depus pe substrat MgO, iar figura 5.43 (b) imaginea SEM a unui film C3 de 100 nm. Analiza confirmă prezența tuturor elementelor compusului C3.

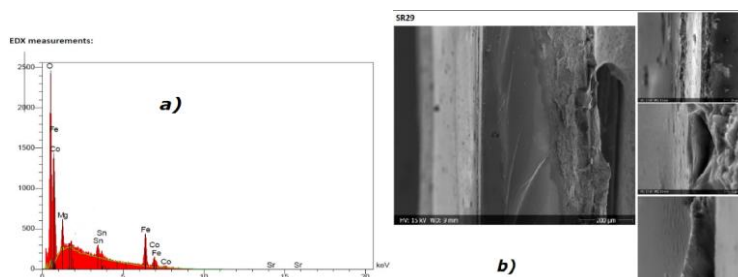


Figura 5.43. Spectru EDX al unui film gros de 400 nm depus pe substrat MgO și imagine SEM a unui film de 100 nm grosime C3

Microscopia de forță atomică (AFM) a fost utilizată pentru a investiga suprafața filmelor. Imaginile AFM arată o suprafață de film cu creșterea tip insula, având o rugozitate bună. Rădăcină medie pătrată a rugozității (RMS) pentru filmele groase de 400 nm nu este mai mare de 3 nm. Cea mai bună creștere se realizează pe substraturi PMNPT. Figura 5.44. prezintă morfologia suprafeței unui film C3 de 400 nm depus pe substraturi STO, MgO și PMNPT. În comparație cu filmele C1 nesubstituite, filmele sunt mult mai dure dar, în ansamblu, calitatea lor este încă destul de bună pentru măsurători suplimentare.

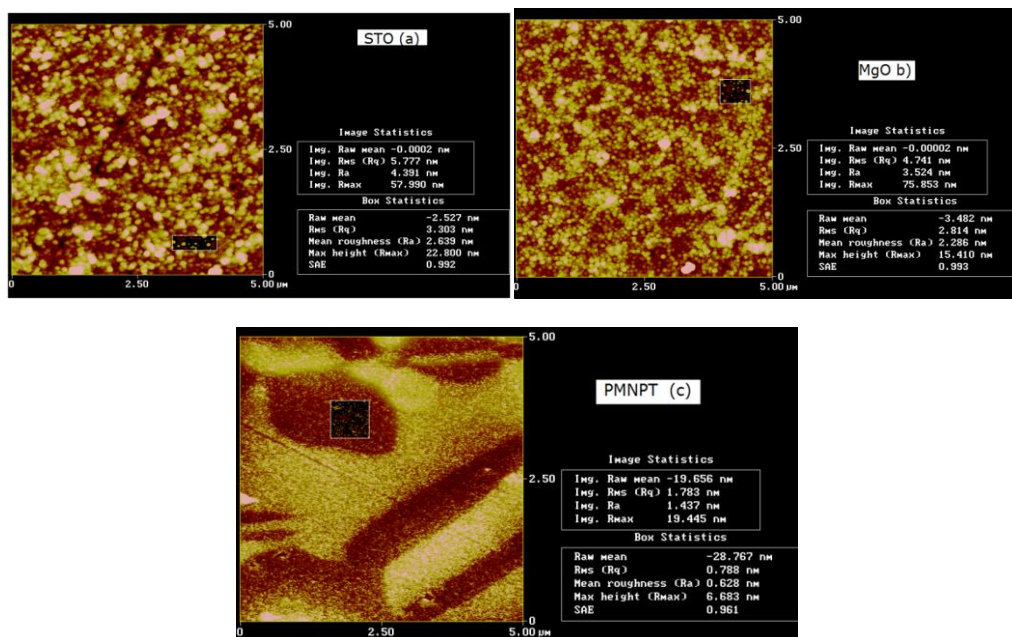


Figura 5.44. Morfologia suprafeței unui film C3 de 400 nm depus pe substraturi STO a), MgO b) și PMNPT c)

5.3.1.3. Proprietățile magnetice ale filmelor epitaxiale C3 crescute pe STO, MgO, PMN-PT

În continuare, proprietățile magnetice ale filmelor C3 cu trei grosimi diferite depuse pe STO, MgO și PMN-PT au fost investigate. Starea de deformare a filmelor

și proprietățile magnetice sunt corelate. Figurile 5.45 și 5.46 prezintă curbele de magnetizare înregistrate cu câmpul magnetic aplicat în plan (M-H), la temperatura camerei, pe filme de diferite grosimi 50 nm, 130 nm și 400 nm depuse pe substratele STO, MgO și PMN-PT. Pentru filmul C3 având grosimea de 130 nm magnetizarea în plan este reprezentată grafic pentru direcția câmpului în plan și perpendicular pe suprafața planului.

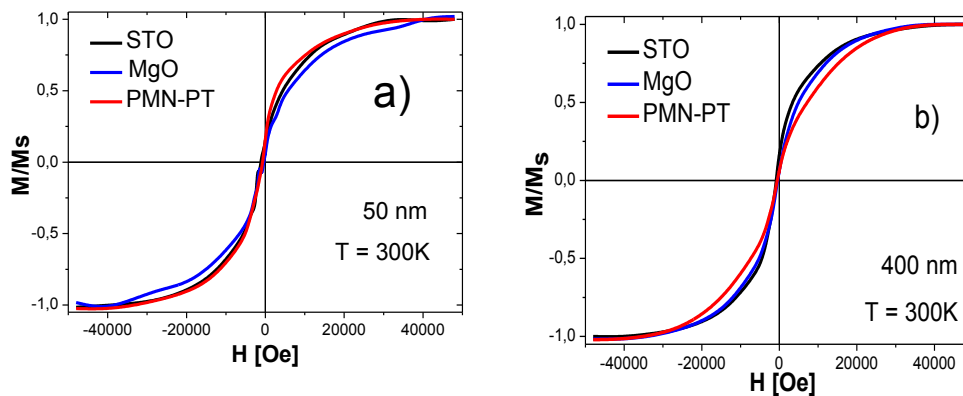


Figura 5.45. Curbele de magnetizare(M-H) ale filmelor de diferite grosimi 50 nm a) și 400 nm b) depuse pe substratele STO, MgO și PMN-PT, înregistrate cu câmpul magnetic aplicat în planul filmului la temperatura camerei

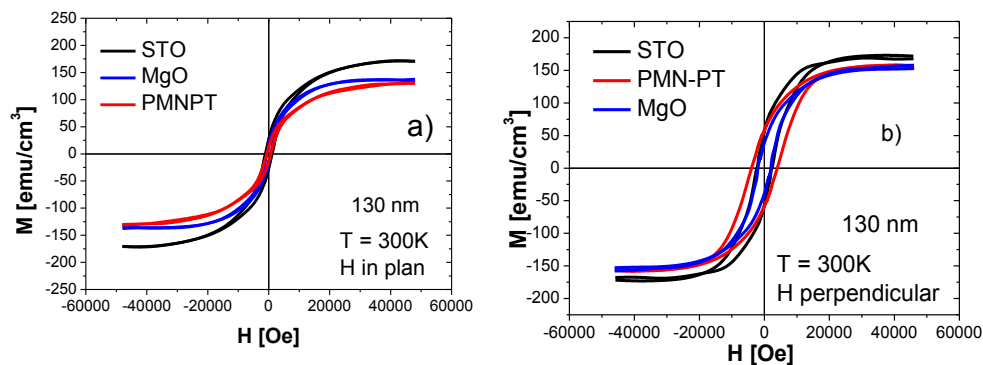


Figura 5.46. Magnetizarea filmului C3 având grosimea de 130 nm având câmpul aplicat în două direcții în-plan (a) și perpendicular pe suprafața filmului (b)

Din aceste figuri, sunt preluați parametri magnetici importanți și prezentați în tabelul 5.10 pentru filmul C3 de 130 nm grosime depus pe substrat PMN-PT, STO și MgO măsurat în direcția axei usoare de magnetizare. Momentul magnetic elementar l-am calculat folosind ecuația (3.2) și se estimează a fi $1.20 \mu_B$ pentru

PMNPT, $1.29 \mu_B$ pentru STO și $1.17 \mu_B$ pentru MgO, mai mic decât cele obținute pentru filmele subțiri de ferită de cobalt nesubstituită.

Sun și colaboratorii săi [166] prezintă același efect datorat substituirii cu Sn în ferită unde filmele subțiri substituie cu Sn ajung la saturație mult mai repede decât cele nesubstituite concludând că magnetizarea de saturație a filmelor subțiri scade cu substituirea de Sn în rețeaua feritei de cobalt.

Tabelul 5.10. Parametri structurali și magnetici ai filmului gros de 130 nm crescut pe PMN-PT, STO și MgO măsurat perpendicular pe suprafața planului în direcția axei de magnetizare ușoară pentru filmul C3

C3	a [Å]	c [Å]	ϵ	Mr [emu / cm ³]	Ms [emu/ cm ³]	Mr/Ms	Hc [kOe]	σ dyne/ cm ²	K_a erg/ cm ³	H_a [Oe]
PMNPT	8.431	8.363	0.00394	58,3	156,04	0.374	3.935	5.72	$-5.06 \cdot 10^6$	64830
STO	8.422	8.371	0.00287	56.4	167.91	0.335	2.259	4.11	$-3.64 \cdot 10^6$	43300
MgO	8.424	8.40	0.00292	39.4	152,74	0.257	2.000	4.67	$-3.95 \cdot 10^6$	51740

Din curbele de magnetizare trasate având direcția câmpului în plan și perpendicular pe planul filmului, se concluzionează că anizotropia magnetică este perpendiculară pe planul filmului pentru filmul deformat la întindere crescut pe substrat PMN-PT, STO și MgO. Acest comportament nu poate fi atribuit anizotropiei magnetice de formă, deoarece energia de demagnetizare în straturi subțiri de obicei forțează magnetizarea să fie în planul filmului. S-a constatat că filmele C3 de 130 nm crescute pe PMN-PT au o anizotropie magnetică puternică cu axa de magnetizare ușoară situată perpendicular pe planul filmului și mai mare decât filmele crescute pe STO și MgO. Pentru STO și MgO anizotropia magnetică este similară. Câmpul coercitiv al filmului crescut pe substrat de PMNPT este 3.94 KOe, mai mare decât filmele crescute pe substrat STO (2.26 KOe) și MgO (2.00 KOe) și mai mare decât câmpul coercitiv al filmului de ferită de cobalt nesubstituită crescut pe substrat de PMNPT, STO. Această proprietate este necesară pentru înregistrarea magnetică pentru evitarea ștergerii accidentale a informației în prezența unor câmpuri magnetice perturbatoare. Ca și în cazul materialului C2, introducerea substituentului în rețea mărește câmpul coercitiv. Obținerea acestor parametri, H_a mic și K_a mare, face ca feritele analizate să prezinte caracteristici magnetice adecvate pentru înregistrarea magnetică.

Anizotropia se corelează bine cu starea deformației filmelor indicând că, din nou, tensiunea anizotropiei magnetoelastice este dominantă. Ca și în secțiunea 5.1, estimăm anizotropia magnetică folosind deformația și ne folosim de valorile din literatura pentru modulul lui Young Y_{100} și λ_{100} și constanta de magnetostricțiune pentru C1. Deformația este calculată din diferența dintre parametrul de rețea a materialului de volum pentru C3 (8.399 Å) și al filmului subțire corespunzător 8.442 Å (PMN-PT) și 8.428 Å (STO) și 8,24 Å (MgO). Pentru anizotropia magnetoelastice K_a calculată în acest fel vom obține -5.06×10^6 erg/cm³ pentru PMNPT, -3.64×10^6 erg/cm³ pentru STO și $3.95 \cdot 10^6$ erg/cm³ pentru MgO. Această valoare a K_a pentru PMNPT este mai mare, comparativ cu cea obținută pentru filmul crescut pe STO respectiv MgO. Aceasta este în concordanță cu faptul că, tensiunile în planul filmului sunt mai mari pentru filmul crescut pe PMNPT decât pentru filmele crescute pe STO

și MgO. Anizotropia magnetică perpendiculară pe suprafața planului este o consecință a magnetostricțiunii negative.

Se calculează câmpul de anizotropie H_a pentru filmele crescute pe toate cele trei substraturi folosind formula $H_a=2K_a/M_s$. Câmpul de anizotropie este de aproximativ 51.740 kOe pentru filmul crescut pe substrat de MgO, 64.830 kOe pentru filmul crescut pe substrat PMNPT și 43.300 kOe pentru filmul depus pe substrat de STO. Se observă din aceste valori că filmele depuse pe MgO și PMN-PT se saturează la câmp mare. Am arătat că tensiunea este un factor dominant în anizotropia observată în filmele C3. Filmul cu deformația cea mai mare în plan pe substratul PMNPT are anizotropia de tensiune mai mare.

Pentru a se observa mai bine anizotropia filmelor C3 s-a măsurat un film depus pe PMNPT de 400 nm grosime la temperatura de 20 K cu câmpul magnetic în plan și perpendicular pe planul filmului (figura 5.47) și un film de grosime 130 nm la 10 K și 300 K măsurat pe direcția câmpului perpendiculară pe planul filmului (figura 5.48). Pentru a observa dacă ferita de cobalt substituită are același comportament pe toate substraturile, am măsurat momentul magnetic pentru un câmp aplicat pe direcția perpendiculară pentru un film de 400 nm grosime depus pe substrat de STO, MgO, PMN-PT la temperatura de 20 și 300 K (figura 5.47).

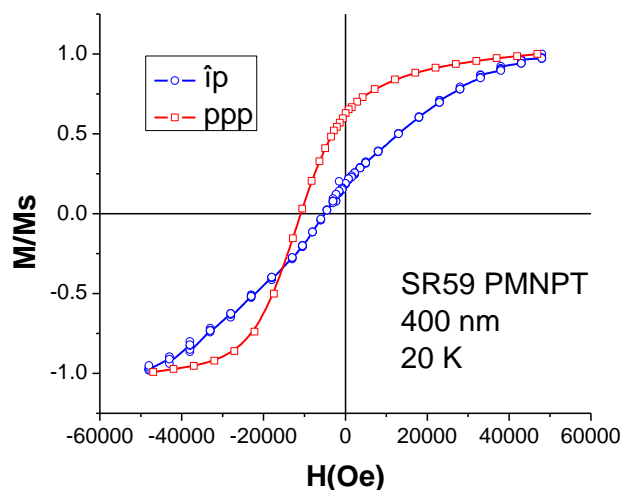


Figura 5.47. Curbele de magnetizare ale filmului de 400 nm grosime măsurată la 20 Kcu câmpul magnetic direcționat în plan și perpendicular pe suprafața planului

Din figura 5.48. se observă că magnetizarea filmelor studiate este perpendiculară pe suprafața planului.

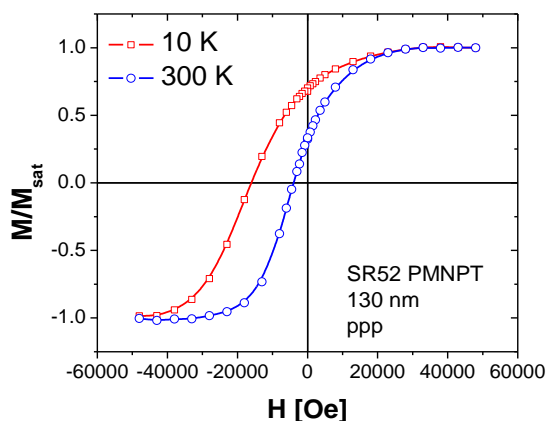


Figura 5.48. Curbe de histerezis magnetic pentru un film de 130 nm grosime măsurat la temperatura de 10 K și 300 K având direcția câmpului magnetic perpendiculară pe suprafața filmului

Prin figura 5.48. am confirmat faptul că proprietățile magnetice, cum ar fi H_c și M_r sunt puternic influențate de temperatură, iar proprietățile ferimagnetice sunt mai pronunțate la temperatură scăzută.

5.3.1.3.1. Temperatura Curie pentru filmele epitaxiale C3

În figura 5.49. este prezentat momentul magnetic al filmului C3 având grosimea de 400 nm crescut pe STO. Determinarea a fost efectuată într-un domeniu de 48000 Oe și contribuția diamagnetică a substratului a fost subtrasă. Substituirea ionilor în siturile A sau B cu ioni nemagnetici poate fi de așteptat să slăbească interacțiunile de schimb și, prin urmare, să reducă temperatura Curie. Deoarece temperatura Curie a lui C1 este semnificativ mai mare decât temperatura camerei, temperatura Curie a filmelor nu au putut fi determinate direct din curba $m(T)$. Așa cum s-a explicat în secțiunea 3.2.2.1.1., temperatura Curie a fost determinată printr-o lege exponențială.

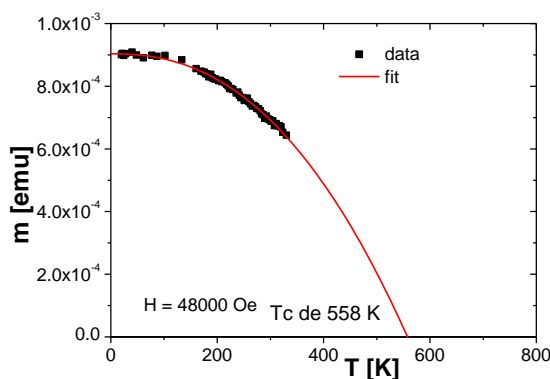


Figura 5.49. Momentul magnetic funcție de temperatura filmului C3 cu grosimea de 400 nm, film crescut pe STO

O temperatură T_c de 558 K este determinată din măsurarea indicată. Media calculată din valorile T_c pentru toate filmele C3 este de 580 K, fiind mai mică decât cea regăsită în filmele nesubstituite de 632 K. Astfel, ca și pentru materialul C2, avem aceeași concluzie, că substituția cu Sn duce la scăderea temperaturii Curie.

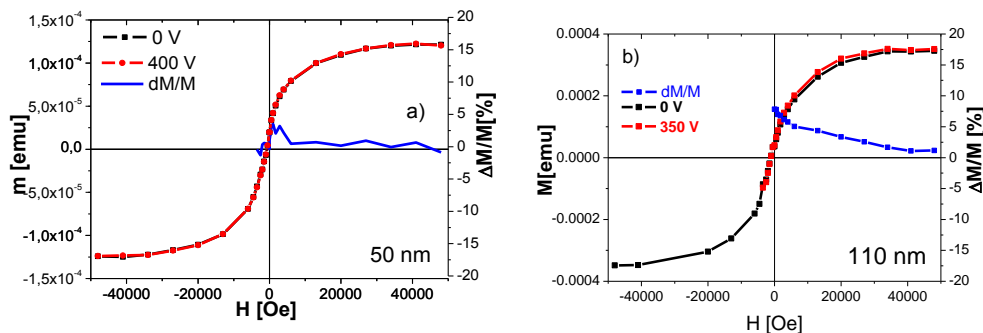
5.3.2. Măsurători directe de deformare pentru filmele epitaxiale C3 depuse pe substrat PMN-PT

Au fost efectuate măsurători tensiometrice sau de deformare la fel ca pe materialele C1 și C2. Din capitolul precedent s-a constatat că C3 crește sub deformarea de întindere pe substratul PMN-PT. În corelație cu deformarea obținută se observă că axa de magnetizare ușoară este perpendiculară pe suprafața planului pentru toate filmele.

Filmele aflate sub deformare de întindere prezintă o anizotropie magnetică direcționată perpendicular pe suprafața filmului, iar contracția provenită de la substratul PMNPT presupune o ușoară eliberare de deformare cu care filmul a crescut pe substrat și care va avea ca rezultat faptul că axa ușoară de magnetizare este perpendiculară pe suprafața planului și se rotește sub un unghi mic față de direcția în plan.

La fel ca în filmele C1 și C2, putem concluziona că anizotropia perpendiculară pe suprafața planului este redusă sub compresia provenită de la substrat în momentul aplicării tensiunii electrice. Pentru toate filmele se observă că M_r crește spre direcția în plan.

Variația curbei de histerezis având câmpul magnetic orientat în direcția planului filmului pentru filmul C3 de 50 nm, 110 nm și 400 nm depus pe PMN-PT sunt prezentate în figura 5.50. S-a observat că pentru filmele subțiri, variația relativă a magnetizării este foarte mică, mai puțin de 3% la o tensiune de 300 V aplicată substratului. Figura 5.50 b. reprezintă variația histerezei indusă de deformarea piezoelectrică a substratului PMN-PT având direcția câmpului magnetic în plan pentru filmul C3 cu grosimea de 110 nm. Valoarea maximă obținută este de 7.8% la o tensiune aplicată asupra substratului de 300 V.



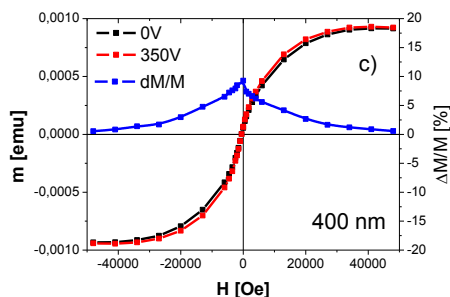


Figura 5.50. Variația curbei de histerezis indusă de deformația piezoelectrică având câmpul magnetic orientat în direcția planului pentru un film C3 de 50 nm a) 110 nm b) și 400 nm (c) depus pe substrat PMN-PT

Determinarea este confuză pentru filmul cel mai subțire și prezintă fluctuații deoarece avem un moment magnetic mic al filmului, împreună cu o histereză subțire și un câmp coercitiv mic. Putem observa că M_r crește la aplicarea tensiunii pe substrat, iar acest lucru confirmă așteptările noastre. Variația relativă a momentului magnetic (curba albastră) prezintă cea mai mare variație atunci când avem un câmp magnetic aplicat aproape de câmpul coercitiv. Similar cu filmele C1, măsurătorile noastre au evidențiat o dependență de grosime a efectului deformației asupra proprietăților magnetice ale filmelor C3.

Cel mai mare efect al deformației este înregistrat pentru filmul gros de 400 nm reprezentat în figura 5.50 c. Variația în magnetizația remanentă este de 9.3% în cazul în care avem o tensiune de 300 V aplicată de-a lungul direcției substratului.

Variația relativă a magnetizării pentru filmele de C1 este mai mare decât pentru filmele C3. Rezultatele analizelor structurale, morfologice și a proprietăților magnetice ale feritei de cobalt substituite și nesubstituite au fost prezentate la Conferința D.P.G. din Regensburg [167] de către Rus și colaboratorii săi. Pentru filmele groase C1 am constatat o variație relativă a magnetizării remanente de 13.5% care este cu aproximativ 45% mai mare decât efectul găsit pentru C3. O explicație posibilă este reducerea coeficientului magnetostricțiunii cu substituția lui Sn. Este cunoscut faptul că ionul de Co joacă un rol cheie în obținerea unei magnetostricțiuni mari a CoFe_2O_4 . În orice caz, substituția cu Sn conduce la o modificare a interacțiunilor magnetice, prin reducerea cantității de ioni magnetici sau prin variația gradului de inversiune spinelică. O contracție a substratului de 0.1% pentru $E=10$ kV/cm induce o variație relativă în momentul magnetic de 9.3% în cazul în care câmpul magnetic aplicat este 300 V pentru filmul gros de 400 nm.

5.3.2.1. Dependența proprietăților magnetice de deformația și grosimea filmelor subțiri epitaxiale de C3

În figura 5.51. am reprezentat variația magnetizării remanente indusă de deformația substratului piezoelectric în funcție de grosime pentru filmele C1, C2 și C3. Se observă că filmele C3 au un comportament similar cu C1, dar schimbare relativă mai mică.

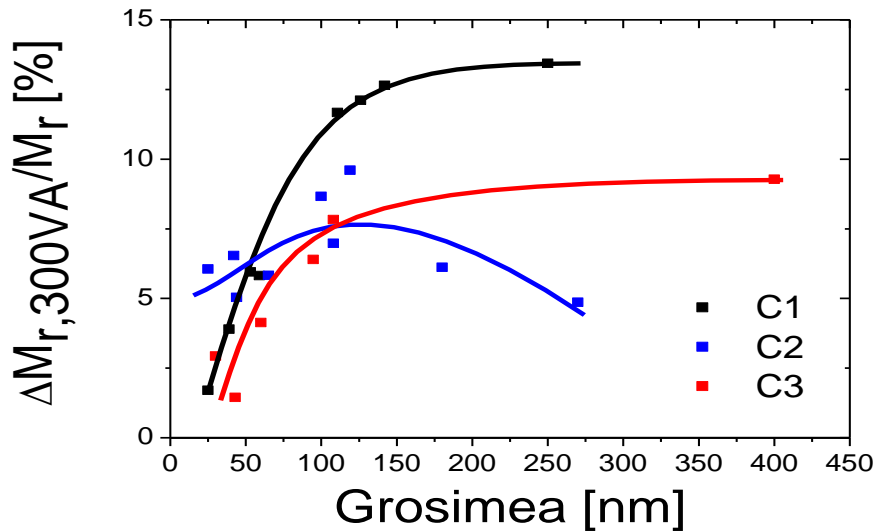


Figura 5.51. Variația magnetizării remanente indusă de deformația substratului piezoelectric în funcție de grosime pentru filmele C1, C2 și C3

În acest moment se poate doar specula de ce efectul deformației este mai mic pentru filmele foarte subțiri. Asta sugerează că acest comportament este legat de prezența APB. A fost raportat că densitatea APB depinde în mod esențial de grosimea filmelor spinelice [135, 162, 163]. La grosimi mici densitatea este mare, deoarece formarea APB are loc în etapa inițială de creștere a filmului. Cu creșterea grosimii densitatea totală a APB este redusă. Menționăm că această observație este în concordanță cu creșterea calității structurale a filmelor noastre pentru filmele mai groase, care a fost demonstrată și discutată anterior pe baza curbelor rocking. Prezența APB conduce la o dezordine magnetică crescută și împiedică nucleația și comutarea domeniilor magnetice. Proprietățile magnetice induse de APB sunt dominante pentru filmele cu grosime mică și influența deformației este redusă.

Aceste rezultate demonstrează posibilitatea prin care se pot studia efectele deformației controlate prin utilizarea efectului piezoelectric invers, păstrând în același timp factorii extrinseci menționați fixați. Rezultatele arată că utilizarea de substraturi piezoelectrice PMN-PT permite deformației biaxiale să fie un parametru cu adevărat independent și extern de bine definit pentru o gamă largă de experimente, chiar și atunci când sunt aplicate pe un electrod de jos. Această metodă permite accesul direct la deformația dependentă de proprietățile magnetice ale feritei, ceea ce o face promițătoare pentru studiul materialelor căutate pentru proprietățile lor de deformație cuplate, cum ar fi multiferoici, magnetoelectrics pe baza de ferite. În acest fel, substraturile piezoelectrice vor sprijini modele ale heterostructurilor funcționale care utilizează sensibilitatea mare la deformație a feritelor complexe.

A fost investigată influența deformației biaxiale reversibile asupra magnetizării filmelor C3 ferimagnetice. Variația magnetizării la o contracție a substratului cu 0.1% din deformația reversibilă pare să fie mai mare pentru filmele mai groase.

5.4. Rezumat și concluzii

În acest capitol au fost studiate efectele deformării epitaxiale și grosimea stratului, structura rețelei, microstructura, magnetizarea și conducția electrică a unor filme subțiri de ferită de cobalt și ferită de cobalt substituită cu zirconiu Zr și staniu Sn, folosind serii de filme cu grosime diferită depuse pe mai multe tipuri de substraturi monocristaline. Alternativ, efectul direct al deformării a fost cercetat folosind un substrat piezoelectric. Tipul de deformare al filmelor epitaxiale crescute sunt controlate dublu: (i) static prin deformarea obținută datorată diferenței parametrilor de rețea ale filmului epitaxial respectiv substratului printr-o alegere corespunzătoare de substraturi și (ii) reversibil prin transferul deformării de la substratul piezoelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ (001) (PMN-PT).

Obținerea și caracterizarea filmelor subțiri de CoFe_2O_4 au fost efectuate în IFW Dresden. Pentru depunerea de straturi subțiri, materialul țintă cu compoziția dorită a fost pregătit la INCEMC Timisoara. Filmele de ferită de cobalt (C1) și ferită de cobalt substituită, au fost crescute prin ablație laser (PLD) pe substraturi de SrTiO_3 , MgO (MgO) și $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ (PMN-PT), care furnizează diferite stări de deformație și în cazul substratului PMN-PT, o deformație controlabilă reversibil.

Seriile de ferită de cobalt dependente de grosime depuse pe SrTiO_3 (STO), MgO (MgO) și $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ (PMN-PT) au fost studiate extensiv și efectul substituentului asupra proprietăților magnetice a feritei de cobalt de diferite grosimi a fost investigat. Parametri de rețea ai filmelor epitaxiale crescute au fost determinate prin măsurători de difracție de raze X (metoda Bragg-Brentano și scanarea în spațiu reciproc).

Pentru condițiile de creștere optimizate, filmele de ferită de cobalt C1 cresc epitaxial cu o bună calitate structurală, magnetizare de saturație mare și rugozitate de suprafață redusă. Difracția de raze X în rețeaua reciprocă (RSM) pe filme crescute pe MgO dezvăluie coerența cu substratul datorită diferențelor mici ai parametrilor de rețea și, astfel, prezența deformației de întindere. Măsurătorile SQUID arată o anizotropie magnetică perpendiculară, direcționată perpendicular pe suprafața planului filmului distinctă. Dimpotrivă, filmele crescute pe STO sunt complet relaxate datorită diferențelor mari ai parametrilor de rețea (~ -7%) și prezintă anizotropie magnetică aproape uniformă.

Măsurătorile XRD au relevat faptul că filmele de ferită substituite cu Zr (C2) crescute pe STO prezintă o deformare de întindere mai mică decât filmele depuse în aceleași condiții pe MgO . Astfel, filmele C1 substituite cu Sn prezintă o deformare mai mare de întindere pe STO. Filmele depuse pe MgO sunt aproape nedeformate, deoarece parametrul rețelei feritei de cobalt C1 substituite cu Sn este aproape identic cu parametrul de rețea dublat al celei unitate MgO .

Măsurătorile magnetice ale filmelor de cobalt substituite cu Zr (C2), care sunt tensionate prin întindere (crescute pe MgO) au o anizotropie magnetică puternică cu axa ușoară de magnetizare situată perpendicular pe plan, în timp ce filmele cu o deformație slabă de întindere crescute pe STO sunt magnetic aproape uniforme. Situația este opusă pentru filmele de ferită de cobalt substituite cu Sn (C3), deoarece stările de tensionare ale filmelor depuse pe substraturile STO și MgO sunt inversate. Magnetizările de saturație (M_s) ale filmelor au fost evaluate. Filmele arată o M_s care este aproape de valoarea magnetizării feritei de cobalt sub formă de pulbere. De asemenea, a fost discutat efectul substituentului.

Substraturi piezoelectrice de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ (PMN-PT) au fost utilizate pentru a efectua măsurători reversibile tensiometrice. Conracțiunile în plan

ale substratului, la aplicarea unui câmp electric au fost utilizate pentru a schimba în mod direct starea de tensionare sau deformația filmelor de ferită și să se studieze influența stării de deformație asupra proprietăților magnetice. S-au prezentat rezultatele privind efectul deformației biaxiale asupra anizotropiei magnetice a filmelor subțiri de CoFe_2O_4 și substituite cu Sn, respectiv Zr. S-a găsit o variație relativă în magnetizare remanentă de 1.7% pentru C1, 6.1% pentru C2 de 25 nm și 3% pentru C3 de 30 nm, la o tensiune aplicată de 300 V la substrat pentru filme de grosimi mici. Se observă că materialul C2 prezintă o variație relativă mai mare decât toate materialele depuse în filme ultrasubțiri ceea ce ne conduce la ideea utilizării acestui material C2 în domeniul filmelor ultrasubțiri unde este necesară obținerea filmelor cu grosimi cât mai mici dar cu o variație a magnetizării remanente cât mai mare. Se poate concluziona că filmele ultrasubțiri de C2 sunt mai indicate pentru aplicații în filme ultrasubțiri.

5.5 Ferita de nichel (N1)

5.5.1 Structura filmelor N1 depuse în diferite grosimi

Filmele N1 au fost crescute prin ablație laser de la ținta NiFe_2O_4 . Probele au fost depuse simultan pe STO, MgO și PMN-PT.

În această secțiune sunt studiate o serie de filme de N1 crescute pe trei suporturi diferite. Parametrii de depunere PLD au fost aleși pentru a fi la fel ca pentru filmele de ferită de cobalt. Filmele au fost depuse pe substraturi orientate (001) într-o serie de diferite grosimi variind între 3-200 nm.

În figura 5.52 sunt prezentate curbele de reflexie RX ale filmelor depuse pe substraturi PMN-PT. Grosimea filmelor se calculează din distanța dintre oscilații. Observarea oscilațiilor grosimii este o indicație pentru aprecierea rugozității filmelor.

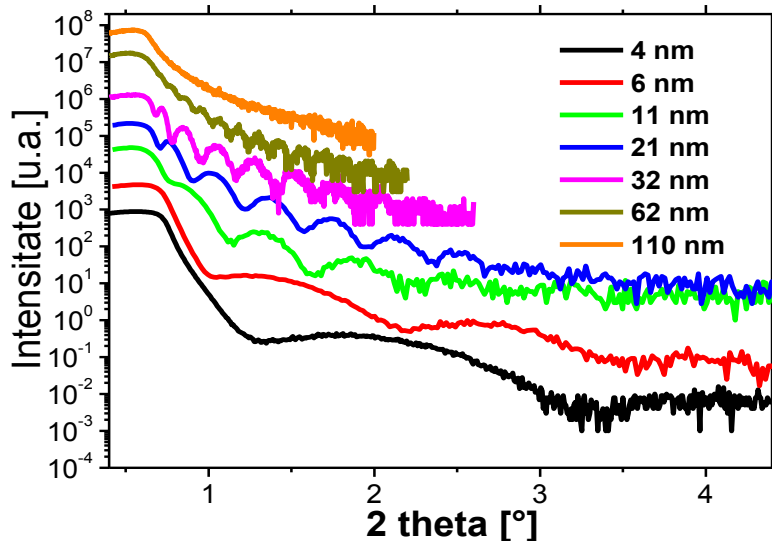


Figura 5.52 curbele de reflexie ale filmelor depuse pe substrat PMN-PT

Difractogramele filmelor depuse pe STO, MgO și pe PMN-PT au fost înregistrate pentru a investiga puritatea și epitaxia filmelor și reprezentate grafic în figura 5.53. Scanarea prezintă numai maximele de difracție ale substratului (001) și maxime de difracție care pot fi atribuite la reflexele (001) ale fazei spinelice.

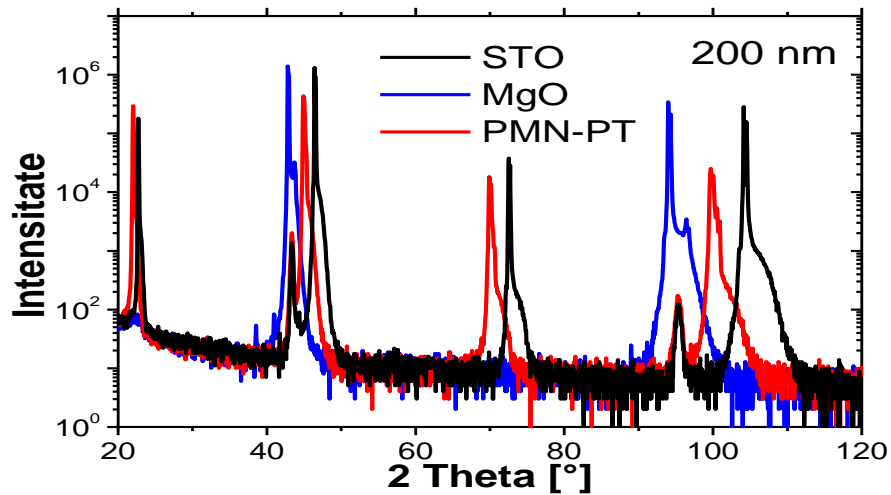


Figura 5.53: Difractogramele de raze X (Bragg-Brentano θ - 2θ) ale filmelor de 200 nm depuse pe STO, MgO și PMN-PT

Astfel, se poate constata că nu există vârfuri corespunzătoare altor faze sau impurităților de filme. În figura 5.54 sunt prezentate difractogramele scanate detaliat θ - 2θ în jurul maximului (004) pentru filmele N1 depuse pe STO (a) și PMNPT (b). Găsim că pozițiile maximului de difracție ale filmelor groase aproape coincid cu parametrul de rețea al materialului de volum NFO. Acest lucru indică faptul că filmele groase sunt în esență relaxate datorită diferenței mari dintre parametri de rețea ai filmului și cei ai substratelor STO și PMN-PT (-6.65% și -3.55%).

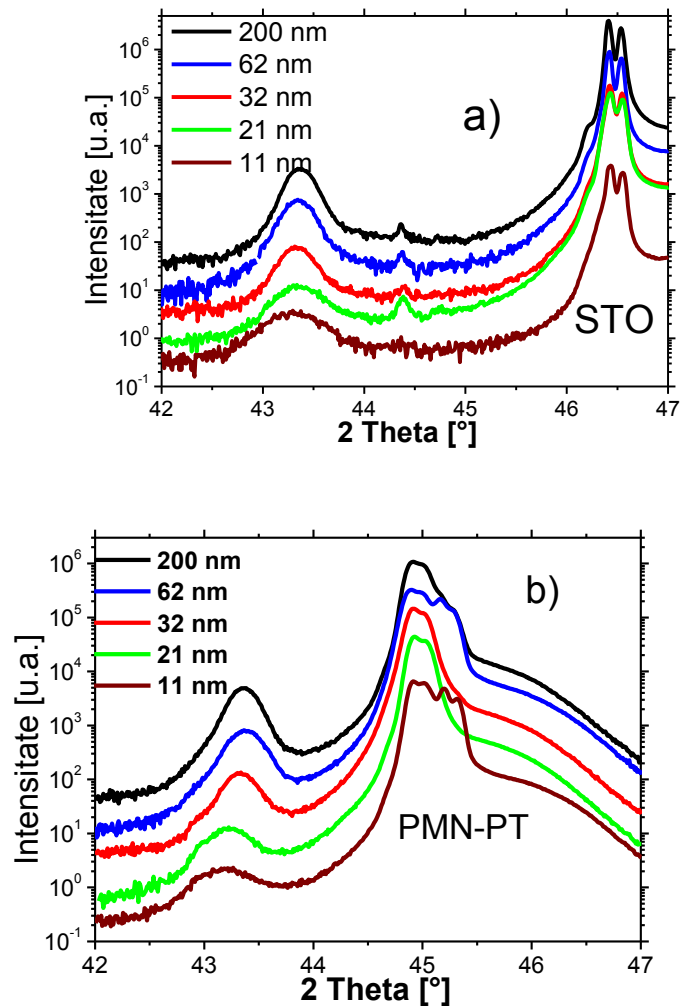


Figura 5.54 Difractogramele detaliate θ - 2θ în jurul maximelor de difracție (004) ale filmelor N1 depuse pe STO (a) și PMNPT (b)

Pentru cele mai subțiri filme depuse pe PMN-PT pozițiile maximelor de difracție sunt ușor deplasate spre stânga. Aici filmele încă prezintă o deformare parțială de la substrat și nu sunt pe deplin relaxate. Scanarea în spațiul reciproc (RSM) s-a înregistrat în jurul maximului (1 1 3) al substratului și (2 2 6) al filmului de 200 nm grosime în scopul de a obține mai multe informații despre statutul deformației filmelor. Difrakțiile RSM pentru filmele de 200 nm grosime depuse pe STO, MgO și PMN-PT sunt prezentate în figura 5.55.

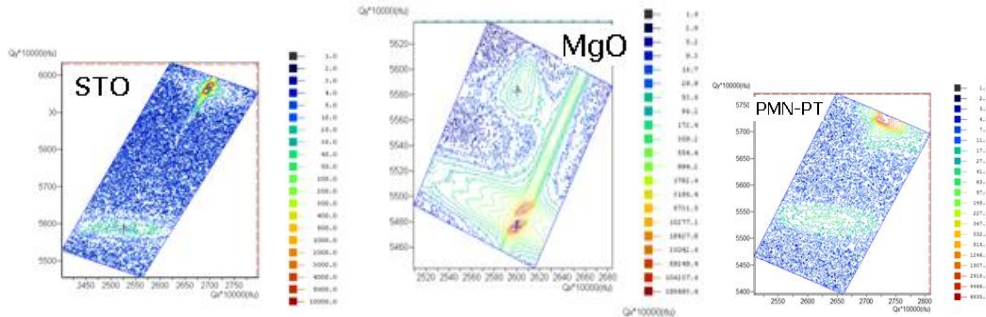


Figura 5.55: Difrakțiile RSM în jurul unui reflexiei (113) a substratului pentru filmele groase de 200 nm depuse pe STO (a), MgO (b) și PMN-PT (c).

Imaginea RSM prezintă filmele depuse pe substratul de MgO care sunt coerente cu substratul, adică filmul este tensionat în plan la rețeaua substratului MgO. Deformațiile rețelei și a parametrilor de rețea au fost determinate din măsurători RSM și prin scanări θ - 2θ în jurul maximului reflexiei (044) a filmelor N1 (nerepresentate). În tabelul 5.11 sunt prezentați parametri de rețea în plan și perpendiculari pe plan, precum și deformația rețelei.

Tabelul 5.11: Parametrii de rețea în plan, perpendiculari pe plan și deformația rețelei

Proba	Substratul	Grosimea	a_{substrat}	Deformația	c_{film}	a_{film}
		nm	Å	%	Å	Å
AH520	STO	22	3.905	-0.053	8.348	8.342
AH517	STO	32	3.905	0.0007	8.346	8.346
AH515	STO	62	3.905	0.120	8.344	8.356
AH516	STO	110	3.905	0.246	8.337	8.348
AH521	STO	200	3.905	0.055	8.341	8.344
AH520	PMN-PT	22	4.022	-0.278	8.389	8.323
AH517	PMN-PT	32	4.022	-0.203	8.376	8.329
AH515	PMN-PT	62	4.022	0.184	8.348	8.362
AH516	PMN-PT	110	4.022	0.218	8.329	8.364
AH521	PMN-PT	200	4.022	0.236	8.324	8.365
AH521	MgO	200	4.212	0.895	8.263	8.421

Cele mai groase filme N1 prezintă o deformație mică de întindere. Această deformație de întindere poate fi explicată prin diferența coeficienților de dilatare termică între film și substrat, așa cum a fost găsit pentru filmele C1 și, de asemenea, din studiile anterioare efectuate de către R. Datta și colaboratorii. În cazul în care aceștia depun ferita de nichel pe STO și PMNPT și obțin deformații similare pentru filme groase de 300 nm [168].

Filmul de ferită de nichel este depus pe MgO coerent pe substrat și, astfel, are o deformație de întindere destul de mare, de aproximativ +0.9%. Cele mai subțiri filme de ferită de nichel depuse pe STO și PMN-PT sunt sub o deformație mică de compresiune, în special filmele depuse pe substratul PMN-PT. Aici, relaxarea nu

este completă și deformația care se impune prin substrat este menținută parțial. Odată cu creșterea grosimii, relaxarea filmelor este prezentă și deformația se transformă din deformație de compresiune în deformație de întindere.

5.5.2 Topografia filmelor ferită de nichel

Microscopia de forță atomică (AFM) a fost utilizată pentru a investiga suprafața filmelor. Imaginile AFM din figurile 5.56 arată o suprafață de film plată (efect găsit în reflectometria XRD a filmelor) dar, de asemenea, un număr mare de picături, care sunt particule mari, formate în timpul procesului PLD și sunt încorporate în film. De obicei, picăturile se formează când densitatea țintei nu este suficient de mare.

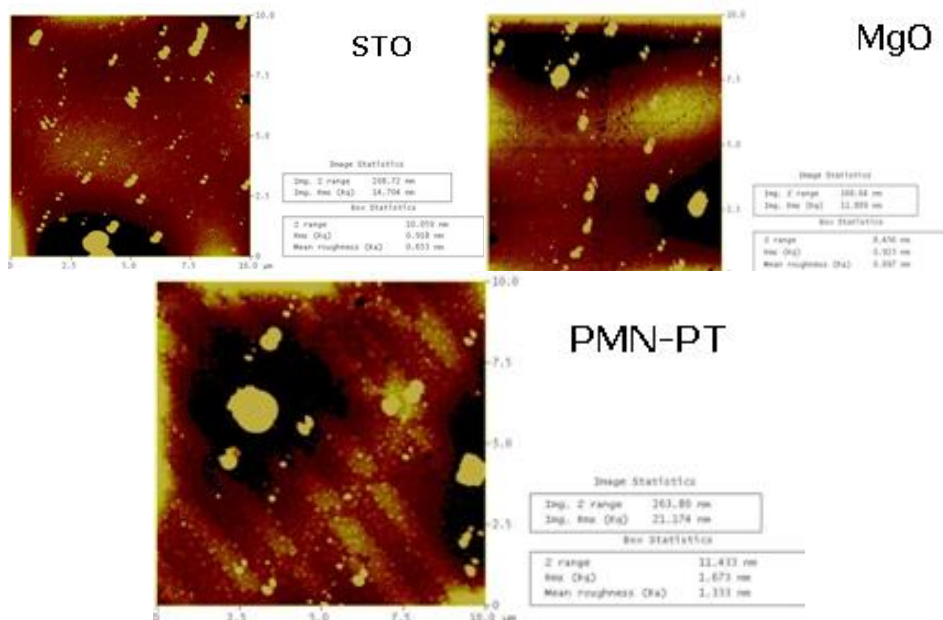


Figura 5.56: Imagini ale morfologiei suprafeței unui film de grosime de 60 de nm de ferită de nichel depus pe STO, MgO, PMN-PT înregistrate prin AFM

5.5.3 Proprietățile magnetice ale filmelor de ferită de nichel

Proprietățile magnetice ale filmelor N1 depuse pe STO, MgO și PMN-PT sunt investigate în această secțiune și vor fi corelate cu stările de deformație regăsite în filme.

În figura 5.57 se prezintă curbele de magnetizare măsurate cu direcția câmpului magnetic în plan M-H, la 100 K pentru filmele N1 de 200 nm grosime. Din curbele MH sunt determinați parametri magnetici precum magnetizarea remanentă, magnetizarea de saturație și coercitivitatea. Pentru filmele de 200 nm parametri sunt prezentați în tabelul 5.12. Magnetizarea de saturație pentru filmele depuse pe cele trei substraturi este în intervalul 130-150 emu/cm³. Magnetizarea obținută este mai mică decât valorile găsite pentru filmele C1, deoarece magnetizarea materialului de volum a NFO este de numai aproximativ 2/3 din magnetizarea C1. Magnetizarea

filmelor este de asemenea mai mică decât valoarea materialului de volum a NFO. Aceasta este o observație experimentală, care a fost adesea raportată pentru filmele de ferită spinelică și atribuită defectelor, cum ar fi limitele de anti-fază (APB).

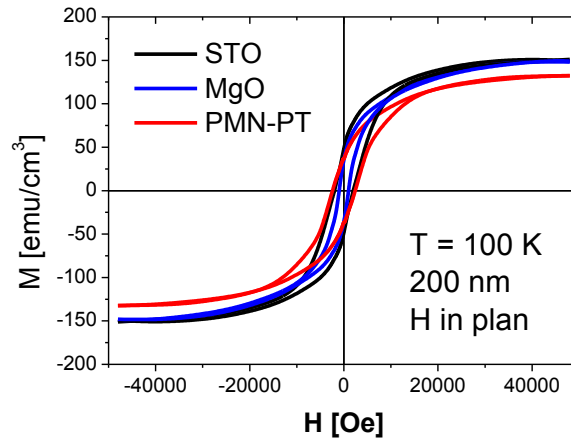


Figura.5.57: Curbele de magnetizare măsurate cu direcția câmpului în plan (M-H), la 100 K pentru filmele NFO de 200 nm grosime depuse pe substraturi de STO, MgO și PMN-PT

Din această figură se pot observa parametri magnetici importanți cum ar fi magnetizarea remanentă, raportul magnetizarilor (M_r/M_s), câmpul coercitiv (H_c) pentru câmpul magnetic aplicat în plan, iar valorile sunt prezentate în tabelul 5.12

Tabelul 5.12 Parametrii magnetici de măsurare în plan ai filmului gros de 200 nm

N1	a [Å]	c [Å]	ϵ [%]	M_r [emu/cm ³]	M_s [emu/cm ³]	M_r/M_s	H_c [Oe]
PMNPT	8.365	8.324	0.236	37.0	131.5	0.281	2360
STO	8.344	8.341	0.055	47.8	150.2	0.318	2070
MgO	8.421	8.263	0.895	35.1	149.1	0.235	980

Momentul magnetic total pe unitatea de formula l-am calculat folosind ecuația (3.2) și se estimează a fi $1.00 \mu_B$ pentru PMNPT, $1.153 \mu_B$ pentru STO și $1.145 \mu_B$ pentru MgO. Pentru toate filmele curbele de histerezis magnetic sunt subțiri, iar raportul M_r/M_s este mic, ceea ce indică faptul că măsurarea magnetizării de-a lungul planului filmului este de-a lungul unei axe de magnetizare grea și că anizotropia magnetică este perpendiculară pe plan. Acest lucru este în acord cu deformația de întindere găsită în filme. Filmul depus pe MgO are cel mai mic câmp coercitiv (980 Oe), în timp ce câmpul coercitiv al filmelor depuse pe STO (2070 Oe) și PMN-PT (2360 Oe) sunt mai mari și de aproximativ aceeași mărime. Această observație se corelează bine cu statutul de deformație din filme, deoarece este de așteptat ca deformația de întindere să sporească anizotropia perpendiculară pe plan și să reducă astfel câmpul coercitiv de-a lungul direcției în plan.

În scopul de a demonstra că anizotropia filmelor este perpendiculară pe planul filmului pentru filmele supuse unei mari tensiuni de întindere, vom arăta în figura 5.58 o comparație între curba de histereză măsurată cu direcția câmpului în plan și perpendicular pe planul filmului pentru filmul de 200 nm depus pe PMN-PT la 100 K. Curba de histereză înregistrată cu direcția câmpului perpendiculară pe plan relevă o magnetizare remanentă mai mare și câmp coercitiv mare, indicând faptul că axa de ușoară magnetizare este de-a lungul normalei filmului pentru acest film.

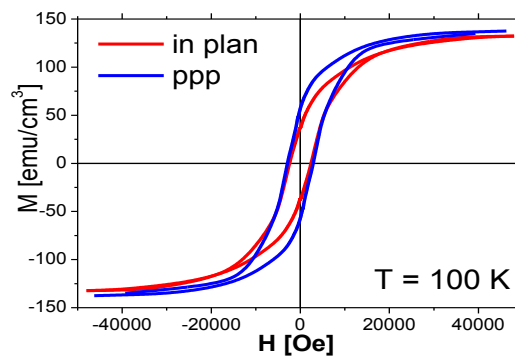


Figura 5.58 Comparație între curba de histereză măsurată cu direcția câmpului în plan și perpendicular pe planul filmului pentru filmul de 200 nm depus pe substrat PMN-PT la 100 K

Pe de altă parte, explicația acceptată în general pentru reducerea magnetizării de saturație pentru filme groase depuse pe PMN-PT este prezența limitelor anti-fază (APB) [169] care ar produce, de asemenea, o creștere a susceptibilității înalte în domeniul filmului. În acest caz, extragerea contribuțiilor diamagnetice ale substratului și a suportului probei din regiunea măsurată în câmp mare a curbei de magnetizare va include o contribuție care decurge din prezența defectelor APB-lui.

Ar putea fi de așteptat ca susceptibilitatea măsurată în câmp să crească atunci când crește concentrația APB-lui. În orice caz, o concentrație mai mare de APB ar putea fi de așteptat în probele depuse pe PMN-PT în comparație cu MgO sau STO, din cauza diferenței mai accentuate între film și structura substratului și, prin urmare, în cadrul modelului APB-lui ar fi de așteptat o M_s inferior pentru filme NFO depuse pe STO decât pe PMN-PT întrucât valorile experimentale a magnetizării de saturație sprijină această imagine. Este demn de menționat faptul că Wakiya și colaboratorii săi [170] au analizat magnetizarea de saturație a straturilor subțiri de spinel. Ei au observat că valorile diferenței dintre rețeaua filmului și substratului trebuiau să fie în intervalul $0 < f < 6.5\%$ pentru a obține o magnetizare completă în timp ce pentru $f > 6.5\%$ o magnetizare redusă a fost întotdeauna obținută. Datele noastre, de asemenea, se încadrează în această imagine. Structura de spinel formează o rețea deschisă, în cazul în care site-urile neocupate pot duce la o semnificativă interdifuzie atomică film/substrat. Eventuala prezență de cationi în rețeaua feritei de nichel ar putea reduce magnetizarea. Filmele epitaxiale de ferită de nichel au fost depuse pe substraturi monocristaline SrTiO_3 , MgO și PMN-PT având orientarea (0 0 1). Am observat că filmele subțiri sunt depuse sub o deformare de compresiune pe STO și PMNPT. Se observă că magnetizarea de saturație este mai mare pentru filmul crescut pe MgO. Acest comportament ar putea fi atribuit formării unei structuri parțial inverse de spinel în timpul creșterii filmului. Cu toate acestea, nu se poate exclude posibilitatea ca efectul dimensiunii contribuie, de asemenea, la

această consecință prin promovarea unui cuplaj antiferomagnetic parțial în rețeaua filmului.

Experimente suplimentare sunt necesare pentru a rezolva definitiv această problemă. Pe de altă parte, filmele groase de ferită de nichel depuse pe toate substraturile sunt sub deformare de întindere. Deși APB este o explicație comună pentru reducerea magnetizării, nu poate fi exclus faptul că interdifuzia cationică dintre film și substrat poate juca, de asemenea, un rol.

5.5.4 Măsurători directe de deformare

Măsurătorile directe dependente de deformare au fost efectuate pe filme de 200 nm depuse pe substrat PMN-PT. În figura 5.59 se prezintă variațiile curbei de histerezis induse de deformarea piezoelectrică având câmpul direcționat în plan (a) și perpendicular pe suprafața planului (b). Spre deosebire de măsurătorile pe filmele C1, curbele de histerezis au fost înregistrate la temperatura de 100 K deoarece la temperatura camerei NFO are un câmp coercitiv mic, ceea ce împiedică o măsurare cu precizie suficientă. Curba roșie reprezintă momentul magnetic al filmului N1 cu o tensiune de 350 V aplicată pe substrat, în timp ce curba neagră reprezintă momentul magnetic fără tensiunea aplicată. Variația relativă a momentului magnetic $\Delta M/M$ este reflectată de curba albastră.

La fel ca și în cazul filmelor de C1 se găsește o creștere a momentului magnetic în plan și o scădere a momentului perpendicular pe plan în momentul comprimării indusă de substratul PMN-PT. În măsurarea direcționată a câmpului perpendiculară pe plan un comportament asimptotic de $\Delta M/M$ este observat la aproximativ -4 kOe, care poate fi pur și simplu atribuit scăderii câmpului coercitiv. Toate datele experimentale indică faptul că anizotropia perpendiculară pe plan este redusă sub comprimare datorată substratului piezoelectric. Această observație este identică cu situația constatată în filme C1 și este legată de magnetostricțiune negativă.

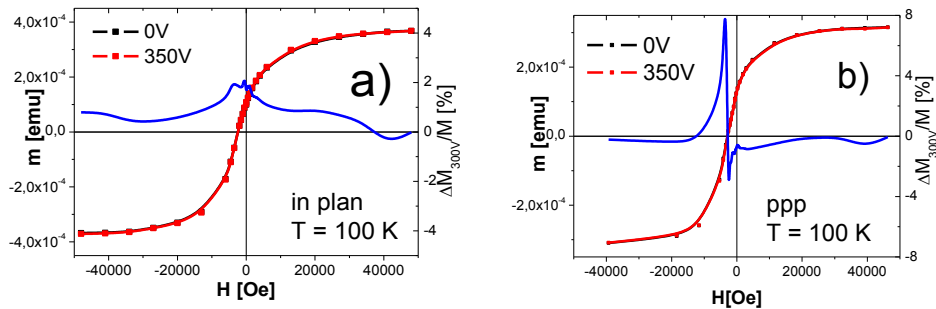


Figura. 5.59 Variația curbei de histerezis induse de deformarea piezoelectrică având câmpul direcționat în plan (a) și perpendicular pe suprafața planului (b) depus pe PMN-PT. Curba albastră prezintă variația relativă a magnetizării între cele două stări de deformare ($E = 0$ și 13.3 kV/cm) la 100 K.

Cu toate acestea, variația magnetizării remanente este semnificativ mai mică decât pentru filme C1. Pentru măsurarea în direcția paralelă a planului găsim o variație relativă a magnetizării remanente de numai aproximativ 2% atunci când este aplicată tensiunea de 300V. Pentru C1 nesubstituită, o variație de 13.5% a fost determinată la temperatura camerei. Astfel, având în vedere că deformarea piezoelectrică se reduce la aproximativ 2/3 din temperatura camerei la 100 K,

168 Obținerea și caracterizarea filmelor subțiri de (C1) (C2 ȘI C3) și (N1)

efectul deformației asupra magnetizării remanente este de aproximativ 4 ori mai mare pentru C1 decât pentru N1. Presupunem că această diferență este cauzată de constantele diferite de magnetostricțiune ale ambelor materiale care, pentru C1 variază între -590×10^{-6} și 220×10^{-6} , în timp ce pentru NFO au fost raportate valori semnificativ mai mici de la -51×10^{-6} la -26×10^{-6} [171].

CAPITOLUL 6. CONCLUZII FINALE

Cercetările efectuate pe parcursul scolii doctorale au urmărit obținerea de filme subțiri epitaxiale de ferită (CoFe_2O_4 nesubstituită și substituită cu Zr sau Sn și a feritei de nichel) prin depunere pe substrat de MgO SrTiO_3 și PMN-PT prin metoda ablației laser, urmărind modificările proprietăților magnetice ale acestora. Pentru a studia schimbările de deformare induse și a proprietăților magnetice, filmele de ferită au fost depuse pe diferite substraturi: **i)** MgO (001) cu constanta în plan dublată mai mare decât a feritei de cobalt, filmele fiind astfel crescute sub deformare la întindere; **ii)** SrTiO_3 (001), care are dublul parametrului de rețea în plan mai mic decât al feritei de cobalt, prin urmare filmele de CoFe_2O_4 vor fi supuse unei deformări de compresiune; **iii)** $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ (PMN-PT) substrat piezoelectric (001) cu parametrul dublat de 8.04 Å, mai mic decât al feritei. Am studiat efectul deformăției induse de diferența dintre parametri de rețea ai filmelor subțiri și substrat asupra proprietăților magnetice ale filmului.

Pentru a obține materialul nanocristalin în vederea realizării filmelor subțiri, am sintetizat feritele prezentate mai sus atât nesubstituite, cât și substituite cu diferite metale prin metoda coprecipitării. Ulterior acestea au fost presate și sinterizate pentru a fi utilizate ca ținte în procesul de depunere prin ablație laser. Materialele obținute și utilizate ca ținte sunt ferita de cobalt (C1), ferita de cobalt substituită cu ioni de Zr (C2), cu ioni de Sn (C3), și ferita de nichel pură (N1). S-a obținut un amestec de faze în cazul feritei de cobalt substituită cu Sn, însă acest lucru nu a influențat depunerea epitaxială a filmelor, acestea prezentând în final o singură fază spinelică. În continuarea acestei etape, am optimizat metoda de depunere a filmelor prin identificarea parametrilor optimi ai procesului de depunere precum temperatura substratului, atmosfera de oxigen și puterea laserului.

Caracterizarea magnetică a filmelor de CoFe_2O_4 pure și substituite s-a făcut prin măsurători magnetice SQUID, în intervalul de temperatură de la 5 la 340 K, într-un câmp magnetic de maxim 4.8 KOe, iar câmpul magnetic a fost aplicat atât în plan (paralel cu suprafața filmului), cât și perpendicular pe suprafața filmului planului (perpendicular pe suprafața filmului).

Obținerea și caracterizarea nanomaterialelor oxidice și a țintelor

Materialele nanocristaline obținute în acest studiu au structura spinelică asemanătoare feritei de cupru. Pentru a stabili metoda optimă de obținere a țintelor, am sintetizat ferita de cupru prin două metode, metoda coprecipitării chimice și cea hidrotermală asistată ultrasonic. Proprietățile structurale, morfologice și magnetice ale feritei de cupru obținute prin coprecipitare au fost superioare celei obținute prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic. Astfel, pentru obținerea feritei de nichel nesubstituită și substituită cu ioni de Pd și Zr și a feritei de cobalt nesubstituită și substituită cu ioni de Pd și Zr, am utilizat metoda coprecipitării chimice. Dintre aceste variante de materiale nanocristaline am selectat ferita de cobalt și ferita de nichel ca ținte, deoarece acestea prezintă coeficienți de magnetostricțiune mari, ce se pretează aplicațiilor proiectate. Am utilizat rezultatele studiilor și experiența anterioară pentru obținerea de ferite substituite și astfel, prin metoda coprecipitării chimice, am obținut ferita de cobalt substituită cu Zr, respectiv Sn. Materialele alese ca ținte au fost feritele spinelice precum ferita de cobalt CoFe_2O_4 nesubstituită și substituită cu Zr și Sn și ferita de nichel. Comparații sistematice au fost realizate

între ferita de cobalt nesubstituită și substituită cu scopul de a scoate în evidență ferita cu proprietăți superioare și care se pretează pentru aplicații ale multiferoicilor. Țintele au fost analizate din punct de vedere morfolo-structural și magnetic.

S-a obținut în principal faza de spinel, dar apar și maxime de difracție care indică o fază CoO și faza SnO_2 în cazul feritei de cobalt substituită cu Sn. Se observă că, având în țintă mai multe faze, asta nu constituie neaparat un dezavantaj pentru obținerea filmelor spinelice cu fază unică deoarece, în timpul procesului de depunere a filmelor subțiri prin metoda PLD, în plasmă acestea sunt descompuse în ioni care se regroupează în forma cea mai stabilă. Distorsiunea rețelei dovedită prin difracție de raze X este observată în cadrul feritei substituite, maximele de difracție fiind deviate spre dreapta, ceea ce indică introducerea de elemente în rețea.

Magnetizarea de saturație atinge o valoare de aproximativ 82 emu/g la 300 K, ceea ce corespunde la aproximativ 435 emu/cm³ (20 K) respectiv 402 emu/cm³ la 300 K. Această valoare este puțin mai mare decât cea găsită pentru C1 65 emu/g la 300 K, această creștere ar putea fi atribuită substituirii ionilor magnetici sau unui grad diferit de inversiune. Variația magnetizării de saturație M_s depinde de distribuția cationilor în rețeaua spinelului. Substituind cu Sn^{2+} , magnetizarea de saturație (M_s) crește de la ~ 65 emu/g pentru ferita de cobalt la ~ 75 emu/g pentru cea substituită cu Sn, obținută la 300 K. Această creștere poate fi atribuită pentru faze magnetice secundare (CoO și SnO_2), în acel caz inversiunea feritei fiind mixtă. Măsurătorile magnetice arată că, odată cu substituirea Staniului cu Cobalt, a crescut magnetizarea de saturație. Magnetizarea țintei de ferită de nichel ajunge la o valoare de aproximativ 40 emu/g în câmp maxim, ceea ce corespunde la aproximativ 210 emu/cm³ pentru o densitate ideală NFO de 5.3 g/cm³. Aceste proprietăți structurale, morfologice și magnetice au fost înregistrate pentru a putea compara mai apoi materialele ce formează ținta cu filmele subțiri depuse din acestea pe diferite substraturi.

Obținerea și caracterizarea filmelor subțiri de ferită de cobalt optimizate depuse pe substrat STO și MgO

În urma stabilirii parametrilor optimi de depunere a filmelor subțiri de ferită de cobalt, am obținut filme cu o calitate structurală și morfologică superioară și proprietăți magnetice foarte bune. Astfel s-a demonstrat că frecvența de depunere a filmului este parametrul cheie pentru a produce filme subțiri din materiale spinelice epitaxiale cu rugozitate mică. Al doilea parametru foarte important, îl constituie presiunea de oxigen și, asemănător cazului materialelor cu volum mare, parametrul de rețea poate fi obținut doar sub o presiune relativ scăzută de oxigen. Prin urmare, "axa-y" a fost utilizată pentru depunerea filmelor subțiri de calitate superioară.

În condițiile de creștere optimizate, filmele de ferită de cobalt au crescut epitaxial cu o bună calitate structurală, magnetizarea de saturație ridicată și rugozitatea de suprafață redusă. Din difractogramele XRD (RSM) ale filmelor de ferită de cobalt crescute pe MgO, se observă că filmele sunt crescute coerent pe substrat (adoptă parametrul de rețea în plan al substratului) datorită diferențelor mici dintre parametri de rețea ai filmului și substratului și astfel prezintă o deformare de întindere.

Măsurătorile SQUID prezintă o anizotropie magnetică situată perpendicular pe suprafața planului filmului. Astfel, filmele crescute pe STO sunt complet relaxate din cauza diferenței mari dintre parametri de rețea și prezintă o anizotropie magnetică aproape uniformă.

Rezultatele obținute în urma caracterizării morfostructurilor și magnetice a filmelor de ferită de cobalt nesubstituită și substituită cu ioni de Zr și Sn, precum și a feritei de nichel

Am studiat influența substituentului, element din grupa metalelor de tranziție, asupra proprietăților structurale, morfologice și magnetice ale feritei sub formă de pulbere și în final a filmelor subțiri. S-a urmărit modificarea proprietăților structurale și magnetice ale filmelor subțiri epitaxiale, odată cu variația sistematizată a parametrilor experimentali, dar și cu inserarea de cationi cu rază ionică diferită în structura de tip spinel.

Diferența relativă între parametri rețelei filmului obținut din probe C1 și a dublului parametrului substratului de MgO este foarte mică și pozitivă (0.49%) și determină o tensiune de întindere în film, în timp ce între filmele din probele C1 și substratul SrTiO₃ și C1 și PMN-PT diferența dintre parametri este mare și negativă (-7.48% și -4.25%) și furnizează o tensiune de compresiune. În ciuda mării diferențe, filmul obținut din proba C1 crește totuși epitaxial orientat pe toate tipurile de substrat.

Măsurătorile XRD au relevat faptul că filmele obținute din C2 crescute pe substratul SrTiO₃ prezintă o deformare la întindere mai mică decât filmele depuse în aceleași condiții pe substratul MgO. S-a observat că filmele din proba C2 se comportă structural foarte asemănător cu filmele din C1, prezentând aceeași deformare de întindere și aproape aceiași parametri de rețea, iar calitatea structurală este foarte bună.

Dimpotrivă, filmele realizate din proba C3 prezintă o deformare mai mare de întindere pe substratul STO, iar cele depuse pe substratul MgO sunt aproape nedeformate, deoarece parametrul rețelei feritei din C3 este aproape identic cu parametrul de rețea dublat al celei elementare MgO. Nu există maxime corespondente pentru alte faze sau impurități de filme pe STO, MgO și PMN-PT și, nici chiar în scară logaritmică nu avem nicio urmă de extra maxim de impuritate.

Filmul de ferită de nichel este depus pe MgO coerent pe substrat și, astfel, are o deformare de întindere destul de mare, de aproximativ +0.9%. Cele mai subțiri filme de ferită de nichel depuse pe STO și în special filmele depuse pe substratul PMN-PT sunt sub o deformare mică de compresiune.

Epitaxia în plan este confirmată pentru toate filmele și materialele prin scanarea ϕ rotind proba în planul de rețea (022) și (044) al substratului cubic și respectiv al filmului.

Au fost evaluate *proprietățile magnetice* ale filmelor. S-a constatat că filmele de ferită de cobalt depuse pe substratul STO prezintă o magnetizare de saturație mai mare decât filmele crescute pe MgO și PMNPT. Momentul magnetic elementar se estimează a fi 1.95 μ_B pentru PMNPT, 2.285 μ_B pentru STO și 1.94 μ_B pentru MgO. Interpretând curbele determinate din măsurători experimentale ale filmelor în câmp magnetic direcționat de-a lungul filmului și perpendicular pe acesta, se concluzionează că anizotropia magnetică este perpendiculară pe plan pentru filmele crescute pe substraturi de PMN-PT, STO și MgO deformate prin întindere. Acest comportament nu poate fi atribuit anizotropiei magnetice de formă, deoarece energia de demagnetizare în filmele subțiri de obicei forțează ca magnetizarea să fie în planul filmului. S-a constatat că filmele de ferită de cobalt cu grosimea de 250 nm crescute pe MgO au o puternică anizotropie magnetică cu axa ușoară de magnetizare situată perpendicular pe plan, mult mai mare decât filmele crescute pe STO și PMNPT care prezintă curbe de histerezis similare, în special anizotropii

magnetice similare. Atribuim acest comportament stării de deformare similare ale filmelor.

Filmele de ferită de cobalt substituite cu Zr realizate din proba C2 depuse pe substrat MgO prezintă o anizotropie magnetică puternică cu axa ușoară de magnetizare situată perpendicular pe plan și se află sub o deformare de întinere, în timp ce filmele cu o deformare slabă de întindere crescute pe STO, sunt magnetic aproape uniforme. Filmele crescute pe substrat PMN-PT se află sub o deformare de întindere situată între cele două filme depuse pe MgO, respectiv STO, anizotropia magnetică fiind perpendiculară pe suprafața filmului. Momentul magnetic elementar se estimează a fi $1.63 \mu_B$ pentru PMNPT, $1.3379 \mu_B$ pentru STO și $1.156 \mu_B$ de MgO, mai mic decât momentele magnetice obținute pentru filmele subțiri de ferită de cobalt nesubstituită.

Situația este opusă pentru filmele de ferită de cobalt substituite cu Sn obținute din proba C3, deoarece stările de tensionare ale filmelor depuse pe substraturile STO și MgO sunt inversate. Momentul magnetic elementar este $1.20 \mu_B$ pentru PMNPT, $1.29 \mu_B$ pentru STO și $1.17 \mu_B$ pentru MgO.

Pentru toate filmele substituite cu metale de tranziție studiate în această lucrare, câmpul coercitiv este mai mare decât cel al feritei nesubstituite, aceasta fiind o bună opțiune în aplicații precum înregistrarea magnetică deoarece câmpul coercitiv mai mare este necesar pentru evitarea ștergerii accidentale a informației în prezența unor câmpuri magnetice perturbatoare.

Anizotropia magnetică este perpendiculară pe plan pentru filmele de ferită de nichel cu grosimea de 200 nm iar pentru aceasta am obținut Momentul magnetic elementar de $1.00 \mu_B$ pentru PMNPT, $1.153 \mu_B$ pentru STO și $1.145 \mu_B$ pentru MgO.

Temperatura Curie pentru ținta de ferită de cobalt nesubstituită și substituită a fost determinată într-un domeniu de 48000 Oe la temperatura de 330 K. Măsurarea prezentată oferă o T_c de 393 K pentru ferita de cobalt, 356 K pentru ferita de cobalt substituită cu Zr, de 360 K pentru ferita de cobalt substituită cu Sn.

Rezistivitatea în plan a fost verificată pentru toate filmele. La temperatura camerei, pentru toate filmele rezistența a fost prea mare pentru a fi măsurată cu echipamentul utilizat, ceea ce înseamnă că rezistența a fost mai mare de $100 \text{ M}\Omega$ și rezistivitatea este cel puțin în ordinul $\text{G } \Omega \text{ cm}^{-1}$. Prin urmare, se poate concluziona că toate filmele sunt extrem de bune izolatoare.

Măsurători reversibile tensiometrice directe

Substraturi piezoelectrice de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ (PMN-PT) au fost utilizate pentru a efectua măsurători reversibile tensiometrice. Conracțiunile în plan ale substratului, la aplicarea unui câmp electric, au fost utilizate pentru a schimba în mod direct starea de tensionare sau deformarea filmelor de ferită substituite și nesubstituite. S-a studiat influența stării de deformare asupra proprietăților magnetice pentru toate materialele. S-au prezentat rezultatele privind efectul deformării biaxiale asupra anizotropiei magnetice a filmelor subțiri de C1, C2, C3 și a feritei de nichel. Menționăm că precizia măsurătorilor XRD, starea deformării filmelor sunt în esență independente de grosime, adică toate filmele cu diferite grosimi sunt într-o stare de deformare similară.

Variația magnetizării remanente în plan este în esență constantă la grosime mare pentru ferita de cobalt nesubstituită sub comprimarea controlată a substratului PMN-PT, dar scade semnificativ sub 100 nm. Acest comportament este legat de prezența APB-urilor și depinde de densitatea acestora în grosimea filmului. Prezența APB a fost confirmată prin analiza TEM, iar densitatea acestora este foarte mare.

În ceea ce privește aplicațiile, maximizarea efectului magnetoelectric (ME), spre exemplu controlul magnetizării prin intermediul câmpului electric, face obiectul cercetărilor actuale. Astfel, pentru filme de grosimi mici, de 25 nm am găsit o variație relativă în magnetizarea remanentă de 1.7% pentru proba C1 și 3% pentru proba C3, la o tensiune aplicată substratului de 300 V. Ceea ce este interesant de observat este că filmul realizat din proba C2 prezintă o variație relativă mai mare, de 6.1%, ceea ce subliniază ideea utilizării acestui material pentru obținerea filmelor ultrasubțiri, cu o mare aplicabilitate practică în înregistrarea magnetică. Concluzionăm că materialul de tip C2 este cel mai indicat pentru obținerea filmelor ultrasubțiri deoarece acestea prezintă proprietăți magnetice superioare pentru diverse aplicații.

În cazul filmelor groase, de 250 nm realizate din probe de tip C1, am constatat o variație relativă a magnetizării remanente de 13.5% care este mai mare decât cea găsită în cazul filmelor realizate din proba C2 (de 4.9%) și mai mare decât efectul găsit pentru filmele realizate din proba C3 (de 9%), respectiv 2% pentru ferita de nichel (200 nm grosime). Presupunem că această diferență este cauzată de constantele diferite de magnetostricțiune ale tuturor materialelor și influenței densității de APB, subliniind astfel faptul că ferita de cobalt depusă pe substrat piezoelectric prezintă un efect magnetoelectric mai mare la grosimi ale filmelor mai mari, în comparație cu celelalte materiale (C2, C3, N1).

Originalitate

- Obținerea nanomaterialelor feritice spinelice de ferită de cobalt substituită cu 0.1 mol de Zr și Sn prin metoda coprecipitării chimice.
- Caracterizarea morfologică și structurală și magnetică a nanomaterialelor feritice spinelice de ferită de cobalt substituită cu 0.1 mol de Zr și Sn obținute prin metoda coprecipitării chimice.
- Efectul introducerii substituentului (Zr, Sn) în rețeaua feritei de cobalt asupra proprietăților structurale, morfologice și magnetice.
- Compararea proprietăților structurale, morfologice și magnetice ale nanomaterialelor feritice spinelice de ferită de cobalt substituită cu 0.1 mol de Zr și Sn obținute prin metoda coprecipitării chimice.
- Studiu complex privind optimizarea parametrilor de depunere ai feritei de cobalt prin procedeul ablației laser în filme subțiri epitaxiale și caracterizarea filmelor depuse pe substrat de MgO și SrTiO₃.
- Depunerea filmelor subțiri epitaxiale de ferită de cobalt substituită cu Zr prin metoda ablației laser pe trei substraturi MgO, SrTiO₃ și Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.72}Ti_{0.28}O₃ (PMN-PT) utilizând parametri optimi de depunere.
- Analiza proprietăților structurale, morfologice și magnetice ale filmelor epitaxiale de ferită de cobalt substituită cu 0.1 mol de Zr depuse pe substraturi MgO, SrTiO₃ și Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.72}Ti_{0.28}O₃ subliniind efectul substituentului asupra proprietăților.
- Depunerea filmelor subțiri epitaxiale de ferită de cobalt substituită cu Sn prin metoda ablației laser pe trei substraturi MgO, SrTiO₃ și Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.72}Ti_{0.28}O₃ (PMN-PT) utilizând parametri optimi de depunere.
- Analiza proprietăților structurale, morfologice și magnetice ale filmelor epitaxiale de ferită de cobalt substituită cu 0.1 mol de Sn depuse pe substraturi MgO, SrTiO₃ și Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.72}Ti_{0.28}O₃ subliniind efectul substituentului asupra proprietăților.
- Compararea proprietăților structurale, morfologice și magnetice ale feritelor substituite cu ferita de cobalt nesubstituită.

- Depunerea filmelor subțiri epitaxiale de ferită de cobalt pe substrat piezoelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ (PMN-PT) prezentând o deformare de întindere și analiza efectului magnetoelectric prin corelarea efectului grosimii și a deformației filmelor cu variația magnetizării remanente (1.7% pentru grosimea substratului de 25 nm și 13.3% pentru o grosime de 250 nm).
- Depunerea de filme subțiri epitaxiale de ferită de cobalt substituită cu Zr cu grosimi diferite pe substrat $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ (PMN-PT) și analiza efectului magnetoelectric prin corelarea efectului grosimii și a deformației filmelor cu variația magnetizării remanente (6.1% pentru o grosime de 25 nm și 8.3% la 110 nm grosime).
- Depunerea de filme subțiri epitaxiale de ferită de cobalt substituită cu Sn cu grosimi diferite pe substrat $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ (PMN-PT) și analiza efectului magnetoelectric prin corelarea efectului grosimii și a deformației filmelor cu variația magnetizării remanente (mai mică de 3% la grosimea de 30 nm, 9.3% la 400 nm).
- Comparații ale efectului magnetoelectric pentru diferite grosimi de filme pentru materialele utilizate în acest studiu evidențiind valorile cele mai mari obținute.
- Depunerea filmelor subțiri epitaxiale de ferită de nichel prin metoda ablației laser pe trei substraturi MgO , SrTiO_3 și $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ (PMN-PT) utilizând parametrii optimi de depunere și analiza proprietăților structurale, morfologice și magnetice.
- Obținerea și caracterizarea nanomaterialelor feritice spinelice de NiFe_2O_4 depuse pe substrat piezoelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ (PMN-PT) studiind dependența proprietăților magnetice de starea de deformare corelată cu grosimea filmului (2% la grosimi de 200 nm).
- Calculul teoretic al constantei magnetice de anizotropie și a câmpului magnetic de anizotropie pentru toate materialele depuse în filme subțiri pe cele trei substraturi MgO , SrTiO_3 și $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$.
- Atestarea prin analiză TEM a granițelor în antifază (APB) prezente în filmele de ferită de cobalt.

PERSPECTIVE

Cercetarile realizate și rezultatele înregistrate în cadrul programului doctoral dedicat elaborării prezentei teze pentru obținerea titlului științific de doctor, au un caracter profund aplicativ într-un domeniu de mare perspectivă pe plan internațional, cel al identificării de noi materiale cu proprietăți magnetoelectrice pentru aplicații în senzorială. Fiind materiale promițătoare pentru astfel de aplicații, implicarea mea ulterioară finalizării tezei se va orienta atât în domeniul dezvoltării acestor nanomateriale cu proprietăți superioare în sensul utilizării lor în scopul propus în teză, cât și pentru noi aplicații care să vizeze alte domenii aplicative precum protecția mediului sau energetică.

Bibliografie

- [1.] D. Becherescu V., Cristea, I. Menessy, F. Winter – “*Chimia - fizică a stării solide*” – vol. **2**, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, (1987);
- [2.] Ch. Kittel– “*Introduction to solid state physics-4th* edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1971);
- [3.] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C.H. Langford– “*Inorganic Chemistry*”-2nd edition, Oxford University Press, Oxford, Melbourne, Tokyo, (1990);
- [4.] I. Safarik and M.Safarikova, “*Mon Chem.*, **133**, 737, (2002),
- [5.] L. V. Calero, C. Rinaldi, M. Zahn, “*Magnetic fluid and magnetic nanoparticle based sensors*”, In Encyclopedia of Sensors, C. A. Grimes, E. C. Dickey, and M. V. Pishko, Eds., American Scientific Publishers, Vol. **5**, pp. 389-401, ISBN 58883056X, (2006)
- [6.] K. Maaz, A. Mumtaz, S. K. Hasanain and A. Ceylan, “*Size-dependent magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared in polyol* ” J. Magn. Magn. Mater. **308** 289 -295; (2007);
- [7.] M. S. Khandekar, R. C. Kambale, J. Y. Patil, Y. D. Kolekar and, S. S. Suryavanshia, “*Effect of calcination temperature on the structural and electrical properties of cobalt ferrite synthesized by combustion method*” J. Alloy Compd. **509**, 1861, (2011);
- [8.] Nuala M. Caffrey, Daniel Fritsch, Thomas Archer, Stefano Sanvito, and Claude Ederer, “ *Spin-filtering efficiency of ferrimagnetic spinels CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4* ” Phys. Rev. B **87**, 024419 (2013)
- [9.] G. Baldia, D. Bonacchia, C. Innocenti, G. Lorenzia, C. Sangregorio, J. Magn. Magn. Mater. **311**, 10, (2007);
- [10.] O. Caltun, I. Dumitru, M. Feder, N. Lupu, H. Chiriac, “*Substituted cobalt ferrites for sensors applications* ” J. Magn. Magn. Mater., **320**, 869, (2008);
- [11.] I. SharifiH. Shokrollahi, S. Amiri, “*Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications* ” Magn. Magn. Mater. **324**, 903–915, (2012);
- [12.] H. Choi, A. Fuller; J. Davis; C. Wielgus; U.S. Ozkan., “*Ce-doped strontium cobalt ferrite perovskites as cathode catalysts for solid oxide fuel cells: Effect of dopant concentration*” Appl. Catal. B: Environmental **127**, 336–341, (2012);
- [13.] S. Feyza. Yardımcı, Mehmet Şenel, Abdülhadi Baykal, “*Amperometric hydrogen peroxide biosensor based on cobalt ferrite-chitosan nanocomposite* Mater. Sci. Eng. C. **32**, 269, (2012);
- [14.] E. Asik, M. Kaya, T. N. Alp, M. Volkan, M. Iscan, “*Cytotoxicity of cobalt ferrite nanoparticles on breast cancer cell lines*” Toxicol Lett, **211S**, S33–S29, (2012);
- [15.] Y.S. Fu, H.Q. Chen, X.Q. Sun, X. Wang, “*Combination of cobalt ferrite and graphene: High-performance and recyclable visible-light photocatalysis* ” Appl. Catal. B, **111–112**, 280, (2012);
- [16.] A. M. Cojocariu, M. Soroceanu, L. Hrib, Nica V, F. O. Caltun, “ *Microstructure and magnetic properties of substituted (Cr, Mn) – cobalt ferrite nanoparticles* ”Mater. Chem. Phys., **135**, 728, (2012);
- [17.] C. Guo, W. Zhang, R. Ji , Y. Zeng , “*Effects of In^{3+} substitution on the structure and magnetic properties of multi-doped YIG ferrites with low saturation magnetizations* ” J. Magn. Magn. Mater., **323**, 611, (2011);
- [18.] J. Slama, A. Gruskova, M. Usakova, E. Usak and R. Dosoudil, “*Contribution to analysis of Cu-substituted NiZn ferrites*” J. Magn. Magn. Mater., **321**, 3346, (2009);

- [19.] S. Noor, M. A. Hakim, S. S. Sikder, S. M. Hoque, K. H. Maria, P. Nordblad, "Magnetic behavior of Cd^{2+} substituted cobalt ferrites" J. Phys. Chem. Solids., **73**, 227, (2012);
- [20.] A. B. Salunkhe, V.M. Khot, M.R. Phadatare, S.H. Pawar, "Combustion synthesis of cobalt ferrite nanoparticles Influence of fuel to oxidizer ratio" J. Alloy Compd. , **514**, 91– 96, (2012);
- [21.] Yuksel Koseoglu, Mousa Ibrahim Oleiwi Oleiwi, Resul Yilgin, Abdullah N. Kocbay, "Effect of chromium addition on the structural, morphological and magnetic properties of nano-crystalline cobalt ferrite system" Ceram. Int., **38**, 6671 (2012);
- [22.] M. Kooti, A.N. Sedeh "Glycine-assisted fabrication of zinc and manganese ferrite nanoparticles", Sci Iran, Transactions F: Nanotechnology, **19(3)**, 930, (2012)
- [23.] Sunghyun Yoon, "Temperature dependence of magnetic anisotropy constant in cobalt ferrite nanoparticles" J. Magn. Magn. Mater., **324**, 2620–2624, (2012)
- [24.] Y. M. Abbas, S. A. Mansour, M. H. Ibrahim, Shehab. E. Ali " Structural and magnetic properties of nanocrystalline stannic substituted cobalt ferrite " J. Magn. Magn. Mater., **324**, 2781–2787, (2012);
- [25.] S. D. Corte, S. Bechstein, A. R. Lokanathan, J. Kjemis, N. Boon, R.L. Meyer, "Comparison of bacterial cells and amine-functionalized abiotic surfaces as support for Pd nanoparticle synthesis" Colloid Surface B, **102**, 898-904, (2013);
- [26.] K. K. Senapati, S. Roy, C. Borgohain, P. Phukan, "Palladium nanoparticle supported on cobalt ferrite: An efficient magnetically separable catalyst for ligand free Suzuki coupling J Mol Catal A-Chem., **352**, 128– 134, (2012);
- [27.] S. Darshane, I.S. Mulla, "Influence of palladium on gas-sensing performance of magnesium ferrite nanoparticles" Mater. Chem. Phys. **119**, 319–323, (2010);
- [28.] S. Amiri, H. Shokrollahi, "The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science" Mat Sci. Eng C, **33**, 1, (2013);
- [29.] J. Balavijayalakshmi, N. Suriyanarayanan, R. Jayaprakash, "Influence of copper on the magnetic properties of cobalt ferrite nano particles" Mater Lett, **81**, 52, (2012);
- [30.] L. Oniciu, E. Grunwald, "Galvanotehnica", Ed. Șt.și Encicloped., Buc., 1980;
- [31.] A. Goldman, *Modern Ferrite Technology* New York: Van Nostrand Reinhold, 1990;
- [32.] **S. F. Rus** "Oxidic nanomaterials with selective sensing properties", Workshop-ul nr 1 Interdisciplinaritatea și managementul cercetării 24-25 noiembrie 2011, Universitatea Politehnica din Timisoara
- [33.] Ovidiu Florin Călțun "Ferite de cobalt magnetostrictive", Ed. Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, ISBN978-973-703-414-4, 2009;
- [34.] M.M. Rashad, R.M. Mohamed, M.A. Ibrahim, L.F.M. Ismail, E.A. Abdel-Aal, "Magnetic and catalytic properties of cubic copper ferrite nanopowders synthesized from secondary resources" Adv Powder Tech., **23**, 315, (2012);
- [35.] B. S. Randhawa, H.S. Dosanjh, Manpreet Kaur, " Preparation of spinel ferrites from citrate precursor route—A comparative study "Ceram. Int. **35**, 1045, (2009);
- [36.] Anjali Vermaa, M.I. Alama, Ratnamala Chatterjee, T.C. Goel, R. G. Mendiratta, "Development of a new soft ferrite core for power applications" J. Magn. Magn. Mater., **300**, 500, (2006)

- [37.] M. Tada.; Kanemaru T.; Hara, T.; Nakagawa T.; Handa H.; Abe M., "Synthesis of hollow ferrite nanospheres for biomedical applications". J. Magn. Magn. Mater., **321**, 1414 (2009);
- [38.] G. Jyotsnendu, P. Palla, S. Vaibhav, C. Hitesh, Shreerang Chhatrea, Rinti Banerjeeb, Dharendra Bahadura, " Synthesis and characterizations of water-based ferrofluids of substituted ferrites [$Fe_{1-x}B_xFe_2O_4$, $B=Mn, Co (x=0-1)$] for biomedical applications" J. Magn. Magn. Mater.,**320**, 724, (2008);
- [39.] E. Calderón-Ortiz, O. Perales-Perez, P. Voyles, G. Gutierrez, M. S. Tomar, "Mn_xZn_{1-x}Fe_{2-y}R_yO₄ (R=Gd, Eu) ferrite nanocrystals for magnetocaloric applications", Microelectronics Journal **40**, 677, (2009);
- [40.] Vincent G. Harris, Anton Geiler, Yajie Chen, Soack Dae Yoon, Mingzhong Wu, Aria Yang, Zhaohui Chen, Peng He, Patanjali V. Parimi, Xu Zuo, Carl E. Patton, Manasori Abe, Olivier Acher, Carmine Vittoria, "Recent advances in processing and applications of microwave ferrites" J. Magn. Magn. Mater., **321**, 2035, (2009);
- [41.] O. Caltun, I. Dumitru, M. Feder, N. Lupu, H. Chiriac, "Substituted cobalt ferrites for sensors applications", Journal J. Magn. Magn. Mater., **320**, e869–e873, (2008);
- [42.] Tanaka Toshiyuki, Shimazu Ryuichi, Nagai Hironori, Tada Masaru, Nakagawa Takashi, Sandhu Adarsh, Handa Hiroshi, Abe Masanori, "Preparation of spherical and uniform-sized ferrite nanoparticles with diameters between 50 and 150 nm for biomedical applications " J. Magn. Magn. Mater., **321**, 1417–1420, (2009);
- [43.] A. Chapelle, F. Oudrhiri-Hassani, L. Presmanes, A. Barnabé, Ph. Tailhades, "CO₂ sensing properties of semiconducting copper oxide and spinel ferrite nanocomposite thin film" Appl. Surf. Sci., **256**, 4715,(2010);
- [44.] A. M. Sánchez, L. Akaslompolo, Qi Hang Qin, and Sebastiaan van Dijken, "Toward All-Oxide Magnetic Tunnel Junctions: Epitaxial Growth of SrRuO₃/CoFe₂O₄/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ " Cryst. Growth Des., **12**, 954, 2012
- [45.] Trilayers Ding Chen, Hong-yan Liu, " One-step synthesis of nickel ferrite nanoparticles by ultrasonic wave-assisted ball milling technology" Mater. Lett., **72**, 95-97, (2012);
- [46.] **F. S. Rus**, P. Vlazan, I.Grozescu, D. Novaconi "Influence of precursors on structure and magnetic properties of CuFe₂O₄ obtained by coprecipitation" Proceedings of The 17th Int. Symp. on Analytical and Environmental Problems, ISBN: 978-963-315-066-5 Szeged, 19 Septembrie, (2011)
- [47.] St. Fischer, C. Michalk, W. Töpelmann, H. Scheler, "Investigation into phase formation of Nickel–Zinc ferrites by hydroxide coprecipitation "Ceram. Int., **18**, 317, (1992);
- [48.] R. Dehghan, S.A. Seyyed Ebrahimi, A. Badiei, "Investigation of the effective parameters on the synthesis of Ni-ferrite nanocrystalline powders by coprecipitation method ", J. Non-Cryst. Solids, **354**, 5186, (2008);
- [49.] A. Gedanken, "Ultrasonic Processing to Produce Nanoparticles", Encyclopedia of Materials: Science and Technology (2003);
- [50.] Dehong Chen, Dairong Chen, Xiuling Jiao, Yuting Zhao, Maoshuai He, "Hydrothermal synthesis and characterization of octahedral nickel ferrite particles", Powder Technol., 133, 247-250, (2003), ISSN 0032-5910;
- [51.] P. Vlazan, **S. F. Rus**, I Grozescu, E. Vasile, "Effect of the substitution element In in CoFe_{2-x}In_x O₄ on morphology, magnetic and optical properties " Phys. Scr. T **157** 01404 (2013) **Factor de impact 1.032.**

- [52.] **S. F. Rus**, P. Vlazan, S. Novaconi, P. Sfarloaga, I. Grozescu, "Synthesis and characterization $CuFe_2O_4$ nanoparticles prepared by the hydrothermal ultrasonic assisted method " *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **14**, (2012) **Factor de impact 0.52**;
- [53.] Jin-Ho Lee, Chan-Kong Kim, Shunsaku Katoh, Riichi Murakami, "Microwave-hydrothermal versus conventional hydrothermal preparation of Ni- and Zn-ferrite powders " *J. Alloy Compd.* , **325**, (1-2), 276-280, (2001);
- [54.] Chan-Kong Kim, Jin-Ho Lee, Shunsaku Katoh, Riichi Murakami, Masahiro Yoshimura, "Synthesis of Co-, Co-Zn and Ni-Zn Ferrite Powders by the Microwave-Hydrothermal Method" *Mat. Res. Bull.*, 36, 2241-2250, (2001);
- [55.] Sridhar Komarneni, "Nanophase materials by hydrothermal microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods" *J. Nanosci. Nanotechnol*, **85 (12)**, 1730 (2003).
- [56.] A. Douglas Skoog, F. James Holler, R. Stanley Crouch, "Principles of Instrumental Analysis". **6th** ed., 173, (2006), ISBN-13: 978-0495012016
- [57.] Prabhakar Misra and Mark Dubinskii, Editors, Marcel Dekker "Ultraviolet Spectroscopy and UV Lasers", , New York, (2002), ISBN: 0-8247-0668-4
- [58.] C. P. Stemmet, J. C. Schouten, T.A. Nijhuis, "In situ UV-Vis spectroscopy in gas-liquid-solid systems *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 267, (2010);
- [59.] M. Beekes, P. Lasch, D. Naumann, " Analytical applications of Fourier transform-infrared (FT-IR) spectroscopy in microbiology and prion research" *Vet. Microbiol.*, **123**, 305, (2007)
- [60.] I. Lazău, C. Păcurariu, R. Ianoș, Radu-Ioan Lazău, Silvana Borcănescu "Metode moderne de analiză și caracterizare a micro și nanomaterialelor"; ISBN 978-606-554-575-2, Ed Politehnica Timișoara (2012)
- [61.] B.E. Warren, "X-ray Diffraction, (Classic x-ray physics book) (1990), ISBN: 0486663175;
- [62.] B.D. Cullity, " Elements of X-ray Diffraction Addison Wesley Mass. ", ISBN 0-201-01174-3, (1978)
- [63.] D. Keith Bowen and Brian K. Tanner, " High Resolution X-ray Diffractometry and Topography", Taylor & Francis, Ltd., (1998), ISBN-10:0850667585;
- [64.] H. Brumberger, "Modern Aspects of Small-Angle Scattering", Editor, Kluwer Academic Publishers, (1993), ISBN 0-7923-3251-2;
- [65.] Jan Drenth, "Principles of Protein X-ray Crystallography", Ed. **3rd** (2006), ISBN-13: 978-0387333342
- [66.] David P. Norton, "Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials " *Mater. Sci. & Eng. R* **43**, 139-247 (2004)
- [67.] I. Mihalca, A. Ercuta, "Structural relaxation in $Fe_{70}Cr_{10.5}P_{11.5}Mn_{1.5}C_{6.5}$ amorphous alloy " *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **5**, 245 (2003),
- [68.] P. R. Willmott, " Deposition of complex multielemental thin films " *Prog. Surf. Sci.* **76**, 163 – 217 (2004)
- [69.] H. Karl, B. Stritzker, "Reflection high-energy electron diffraction oscillations modulated by laser-pulse deposited $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ " *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2939 (1992)
- [70.] Paul F. Fewster, " X-ray scattering from semiconductors", **2nd** edition, Imperial College Press, London (2003)
- [71.] Paul F. Fewster, "Reciprocal space mapping" *Crit. Rev. Solid. State.*, **22**: 2, 69–110 (1997)
- [72.] A. Barone and G. Patern, "Physics and applications of the Josephson effect". John Wiley & Sons, Inc., New York, 1982. pp.1-24, 383-424

- [73.] Efimenco Anna, "Effects of static and reversible strains in $La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_3$ - based superlattices", Master thesis;
- [74.] P. Vlazan, P. Sfarloaga, **S. F. Rus**, A. Segneanu, St. Novaconi, I Grozescu "Microstructure and magnetic properties of spinel ferrites nanocrystalline obtained by sol gel method " Octombrie 03-05, Caciulata, Valcea, Romania. (2012)
- [75.] **S. F. Rus**, P. Vlazan, S. Novaconi, E. Vasile, I. Grozescu, "Fast hydrothermal synthesis and magnetic properties of Pd substituted $CoFe_2O_4$ nanoparticle " 6th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP) Chisinau, Republica Moldova 11-14 Septembrie p 180, ISBN 978-9975-66-290-1, (2012)
- [76.] Takahiro Ibusuki, Seijyu Kojima, Osamu Kitakami, Yutaka Shimada, "Magnetic anisotropy and behaviors of Fe nanoparticles" *IEEE Trans. Magn.*, **37**, 2223-2225, (2001);
- [77.] K. Maaz et al. "Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) nanoparticles prepared by wet chemical route " *J. Magn. Mater.* **308**, 289-295, (2007);
- [78.] S. S. Shinde, "Physical and Magnetic Properties of Si doped Co-Zn ferrite" *J. Biomedical and Bioengineering*, **1**, 15-20, ISSN: 0976 - 8084 & E-ISSN: 0976-8092, (2010);
- [79.] F. H. S. Vermaas and E. R. Schmidt "Beitrage zur Mineralogie und Petrographic", Bd. **6**, S. 219--232 (1959);
- [80.] C. Doroftei, E. Rezlescu, N. Rezlescu, P.D. Popa, "Microstructure and humidity sensitive properties of $MgFe_2O_4$ ferrite with Sn and Mo substitutions prepared by selfcombustion method" *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **8**, 1012, (2006);
- [81.] O. Caltun, H. Chiriac, N. Lupu, I. Dumitru, B. Parvatheeswara Rao, "High magnetostrictive doped cobalt ferrite" *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **9**, 1158 - 1160, (2007);
- [82.] Polina Yaseneva, Michael Bowker and Graham Hutchings, " Structural and magnetic properties of Zn-substituted cobalt ferrites prepared by coprecipitation method " *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 18609-18614, (2011);
- [83.] I. C. Nlebedim, N. Ranvah, Y. Melikhov, P. I. Williams, J. E. Snyder, A. J. Moses, and D. C. Jiles, " Effect of temperature variation on the magnetostrictive properties of $CoAl_xFe_{2-x}O_4$ " *J. Appl. Phys.* **107**, 09A936 (2010);
- [84.] H. Ji, Z. Lan, Z. Yu, K. Sun, L. Li, " Influence of Sn-substitution on temperature dependence and magnetic disaccommodation of manganese-zinc ferrites" *J. Magn. Mater.*, **321**, 2121 (2009);
- [85.] Zhiyong Xu, Zhong Yu, Ke Sun, Lezhong Li, Haining Ji, Zhongwen Lan, "Microstructure and magnetic properties of Sn-substituted MnZn ferrites " *J. Mag. Mater.* **321** 2883-2889 (2009);
- [86.] F. Liu, T. Li, H. Zheng. Structure and magnetic properties of $SnFe_2O_4$ nanoparticles " *Phys Lett A* **323**:305.; 2004;
- [87.] A. Znidarsic, M. Drofenik, "Influence of oxygen partial pressure during sintering on the power loss of MnZn ferrites " *IEEE Trans. Magn.* **32 (3)** 1941, (1996);
- [88.] N. Rezlescu, C. Doroftei, E. Rezlescu, P.D. Popa, "Structure and humidity sensitive electrical properties of the Sn^{4+} and/or Mo^{6+} substituted Mg ferrite ", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **115**, 589-595, (2006);

- [89.] A. R. Das, V. S. Ananthan, D.C. Khan, " *Lattice parameter variation and magnetization studies on titanium-, zirconium-, and tin-substituted nickel-zinc ferrites*" J. Appl. Phys. **57** (1),4189, (1985)
- [90.] G. C. Jain, B. K. Das, S. Kumari, " *Effect of Doping in a Mn-Zn Ferrite with GeO_2 and SnO_2* ", IEEE Trans. Magn. **16** (6),1428, (1980)
- [91.] Y.M. Abbas, S. A. Mansour, M. H. Ibrahim, Shehab E. Ali, " *Microstructure characterization and cation distribution of nanocrystalline cobalt ferrite*" J. Magn. Mater. **323** (2011) 2748–2756.
- [92.] F.X. Liu, T.Z. Li, " *Synthesis and magnetic properties of SnFe_2O_4 nanoparticles*", Materials Letters, Volume 59, Issues 2–3, , 194-196, ISSN 0167-577X 2005
- [93.] P. Vlazan, **S. F. Rus**, I Grozescu, E. Vasile " *Effect of substitution element In in $\text{CoFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ on morphology, magnetic and optical properties*" The 3rd International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices ICOM Belgrade, Serbia 3-6 Septembrie, ISBN:978-86-7306-116-0 p264 2012
- [94.] N. Gupta, A. Verma, S. C. Kashyap, D. C. Dube., " *Microstructural, dielectric and magnetic behavior of spin-deposited nanocrystalline nickel–zinc ferrite thin films for microwave applications*", J. Magn. Mater., **308**, 137, (2007)
- [95.] M. Sedlar, V. Matejec, T. Grygar, J. Kadlecova, " *Sol-gel processing and magnetic properties of nickel zinc ferrite thick films*" Ceram. Int., 507, **26**, (2000)
- [96.] A. M. Abdeen " *Electric conduction in Ni–Zn ferrites*. J. Magn. Mater., **185** 199 (1998).
- [97.] J. L. Dorman, D. Fiorani (Eds.), " *Magnetic Properties of Fine Particles*", Amsterdam, North-Holland, 1992.
- [98.] G. Dube, V. Darshane, " *Decomposition of 1-octanol on the spinel system $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CuMnO}_4$* " J. Mol. Catal. **79** 285 (1993).
- [99.] C. V. Gopal Reddy, S. V. Manorama, V. J. Rao, " *Semiconducting gas sensor for chlorine based on inverse spinel nickel ferrite*", Sens. Actuators B **55** 90 (1990).
- [100.] S. Chikazumi, " *Physics of Ferromagnetism*", Oxford University Press, New York, 1997.
- [101.] Lee E W., " *Magnetostriction and Magnetomechanical Effects*" Rep. Prog. Phys. **18**, 184–229, (1955);
- [102.] Kneller Ekhart, " *Ferromagnetismus*", ISBN-10:3-540-02864-1/3540028641, (1962);
- [103.] D. Sander, " *The correlation between mechanical stress and magnetic anisotropy in ultrathin films*", Rep. Prog. Phys. **62**, 809–58, (1999);
- [104.] D. C. Jiles and D. L. Atherton., " *Theory of the magnetisation process in ferromagnets and its application to the magnetomechanical effect*" J. Phys. D: Appl. Phys. **17**, 1265, (1984);
- [105.] R. M. Bozorth, E. F. Tilden and A. Williams, " *Anisotropy and Magnetostriction of Some Ferrites*" J Phys. Rev., **99**, 1788,(1955);
- [106.] N. Ranvah, I. C. Nlebedim, Y. Melikhov, J. E. Snyder, D. C. Jiles, A. J. Moses, P. I. Williams, F. Anayi and S. H. Song., " *Temperature dependence of magnetostriction of $\text{Co}_{1+x}\text{Ge}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ for magnetostrictive sensor and actuator applications*", IEEE Trans. Magn., **44**, 3013, (2008);

- [107.] J. A. Paulsen, A. P. Ring, C. C. H. Lo, J. E. Snyder and D. C. Jiles., "Manganese-substituted cobalt ferrite magnetostrictive materials for magnetic stress sensor applications " *J. Appl. Phys.*, **97**, 044502, (2005);
- [108.] Y. Chen, J. E. Snyder, K. W. Dennis, R. W. McCallum and D. C. Jiles., "Temperature dependence of the magnetomechanical effect in metal-bonded cobalt ferrite composites under torsional strain " *J. Appl. Phys.*, **87**, 5798, (2000);
- [109.] M. Inoue, S. Yamamoto, N. Fujita and T. Fujii., "Local detection of magneto-surface-acoustic-wave in highly magnetostrictive amorphous film by light-probing technique " *IEEE Trans. Magn.*, **23**, 3334, (1987);
- [110.] G. A. Sawatzky, F. Van der Woude, A. H. Morrish, "Cation Distributions in Octahedral and Tetrahedral Sites of the Ferrimagnetic Spinel CoFe_2O_4 " *J. Appl. Phys.*, **39**, 1204, (1968);
- [111.] M. Pan, G. Bai, Y. Liu, S. Hong, V. P. Dravid, A. K. Petford-Long, "Effect of deposition temperature on surface morphology and magnetic properties in epitaxial CoFe_2O_4 thin films deposited by metal organic chemical vapor deposition " *J. Appl. Phys.* **107**, 043908 (2010);
- [112.] J. Smit, H. P. J. Wijn, "Ferrites", Wiley, New York, (1959);
- [113.] A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul, H. Y. Hwang, "Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices " *Nature* **419**, 378-380, (2002);
- [114.] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz, Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, Springer Material, ISBN: 978-3-540-66781-0, **41**, (2000);
- [115.] H. Yanagihara, K. Uwabo, M. Minagawa, E. Kita, N. Hirota, "Perpendicular magnetic anisotropy in $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ films epitaxially grown on $\text{MgO}(001)$ " *J. Appl. Phys.*, **109**, 07C122, (2011);
- [116.] W. Huang, J. Zhu, H. Z. Zeng, X. H. Wei, Y. Zhang, Y. R. Li, "Strain induced magnetic anisotropy in highly epitaxial CoFe_2O_4 thin films " *Appl. Phys. Lett.* **89**, (2006) 262506
- [117.] A. Lisfi, C. M. Williams, "Magnetic anisotropy and domain structure in epitaxial CoFe_2O_4 thin films" *J. Appl. Phys.* **93**, 8143, (2003);
- [118.] K. Kaemmer, B. Holzapfel, H. Huelz, W. Haessler, L. Schultz "Off-axis laser deposition and characterization of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin films", *Ferroelectrics*, **201**, S. 65-74, (1997);
- [119.] M. Siegert, W. Zander, J. Lisoni, J. Schubert, Ch. Buchal, " Off-axis pulsed laser deposition system for epitaxial oxide growth on substrates up to 2 inches in diameter *Appl. Phys. A*, **69**, S779-S781, (1999);
- [120.] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, H. Koinuma, "Atomic surface modification and characterization of SrTiO_3 single crystal, *Science*, **266**, 1540-1542, (1994);
- [121.] M. E. Zvanut, S. Jeddy, E. Towett, G. M. Janowski, C. Brooks, D. Schlom, "An annealing study of an oxygen vacancy related defect in SrTiO_3 substrates", *J. Appl. Phys.*, **104**, 064122, (2008);
- [122.] E. Tremolet de Lacheisserie, "Magnetisme", Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble, (1999);
- [123.] K. Hirata, K. Moriya and Y. Waseda, "High temperature thermal expansion of ThO_2 , MgO and Y_2O_3 by X-ray diffraction *J. Mater. Sci.*, **12**, 838, (1977);
- [124.] Meyer G M, Nelmes R J and Hutton J, "Ferroelectrics", **21**, 461, (1978);

- [125.] M. Foerster, M. Iliev, N. Dix, X. Martí, M. Barchuk, F. Sánchez, J. Fontcuberta, "The Poisson Ratio in CoFe_2O_4 Spinel Thin Films", *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 4344–4351, (2012);
- [126.] L. Iyengar, B. R. Prasad and B. Qadri, "Thermal Expansion of Cobalt Ferrite and Cobalt-Zinc Ferrite" *Curr. Sci.* **42**, 534, (1973)
- [127.] Dominique de Ligny and Pascal Richet, "High-temperature heat capacity and thermal expansion of SrTiO_3 and SrZrO_3 perovskites" *Phys. Rev. B* **53**, 3013, (1996);
- [128.] W. Huang, J. Zhu, H. Z. Zeng, X. H. Wei, Y. Zhang and Y. R. Li., "Strain induced magnetic anisotropy in highly epitaxial CoFe_2O_4 thin films" *Appl. Phys. Lett.* **89**, 262506, (2006);
- [129.] W. Huang, L. X. Zhou, H. Z. Zeng, X. H. Wei, J. Zhu, Y. Zhang and Y. R. Li, "Epitaxial growth of the CoFe_2O_4 film on SrTiO_3 and its characterization" *J. Cryst. Growth* **300**, 426, (2007);
- [130.] D. T. Margulies, F. T. Parker, M. L. Rudee, F. E. Spada, J. N. Chapman, P. R. Aitchison, and A. E. Berkowitz, "Origin of the Anomalous Magnetic Behavior in Single Crystal Fe_3O_4 Films" *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 5162, (1997);
- [131.] V. A. M. Brabers, "Handbook of Magnetic Materials", **8**, 189 – 324, (1995);
- [132.] N. A. Pertsev, "Giant magnetoelectric effect via strain-induced spin reorientation transitions in ferromagnetic films" *Phys. Rev. B* **78**, 212102, (2008);
- [133.] L. Bouet, P. Tailhades, A. Rousset, "Relations between magneto-optical properties and reactivity in cobalt-manganese ferrite thin films and powders" *J. Magn. Magn. Mater.*, **153**, 389, (1996);
- [134.] F. C. Voogt, T. T. M. Palstra, L. Niesen, O. C. Rogojanu, M. A. James, T. Hibma, "Superparamagnetic behavior of structural domains in epitaxial ultrathin magnetite films" *Phys. Rev. B* **57**, R8107, (1998);
- [135.] R. Datta, S. Kanuri, S. V. Karthik, D. Mazumdar, J. X. Ma, A. Gupta, "Formation of antiphase domains in NiFe_2O_4 thin films deposited on different substrates" *Appl. Phys. Lett.* **97**, 071907, (2010);
- [136.] F. Rigato, J. Geshev, V. Skumryev, J. Fontcuberta, "The magnetization of epitaxial nanometric $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ layers" *J. Appl. Phys.* **106**, 113924, (2009);
- [137.] A.V. Ramos, M.-J. Guittet, J.-B. Moussy, R. Mattana, C. Deranlot, F. Petroff and C. Gatel "Room temperature spin filtering in epitaxial cobalt-ferrite tunnel barriers" *Appl. Phys. Lett.* **91**, 122107 (2007).
- [138.] **S. F. Rus**, A. Herklotz, R. Roth, L. Schultz, and K. Dörr, "Thickness dependence of the magnetoelastic effect of CoFe_2O_4 films grown on piezoelectric substrates" *J. Appl. Phys.*, **114**, 043913 (2013), **Impact factor 2.21**.
- [139.] D. Mukherjee, R. Hyde, P. Mukherjee, H. Srikanth, and S. Witanachchi, "Role of epitaxy in controlling the magnetic and magnetostrictive properties of cobalt ferrite–PZT bilayers" *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 485001, (2010);
- [140.] P. D. Thang, G. Rijnders, and D. H. A. Blank, "Stress-induced magnetic anisotropy of CoFe_2O_4 thin films using pulsed laser deposition" *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 2621, (2007);
- [141.] Y. Suzuki, G. Hu, R. B. van Dover, and R. J. Cava, "Magnetic Anisotropy of Epitaxial Cobalt Ferrite Thin Films," *J. Magn. Magn. Mater.* **191**, 1, (1999);
- [142.] G. Hu, J. H. Choi, C. B. Eom, V. G. Harris, and Y. Suzuki, "Structural Tuning of the Magnetic Behavior in Spinel Structure Ferrite Thin Films," *Phys. Rev. B*, **62**, R779, (2000);

- [143.] A. Goldman, "Modern Ferrite Technology", 2nd ed. Springer, New York, (2006);
- [144.] T. Dhakal, D. Mukherjee, R. Hyde, P. Mukherjee, M. H. Phan, H. Srikanth and S. Witanachchi, "Magnetic anisotropy and field switching in cobalt ferrite thin films deposited by pulsed laser ablation" J. Appl. Phys., **107**, 053914, (2010);
- [145.] R. M. Bozorth and J. G. Walker "Magnetostriction of Single Crystals of Cobalt and Nickel Ferrites" Phys. Rev. **88**, 1209–1209 (1952)
- [146.] J. Y. Kim, L. Yao, and S. van Dijken, "Coherent piezoelectric strain transfer to thick epitaxial ferromagnetic films with large lattice mismatch" J. Phys. Condens. Mat., **25**, 082205, (2013);
- [147.] K. Dorr, O. Bilani-Zeneli, A. Herklotz, A. D. Rata, K. Boldyreva, J.W. Kim, M.C. Dekker, K. Nenkov, L. Schultz and M. Reibold, "A model system for strain effects: epitaxial magnetic films on a piezoelectric substrate " European Physical Journal B, **71**, 361 (2009);
- [148.] A. Herklotz and et al. "Magnetism of the tensile-strain-induced tetragonal state of SrRuO₃ films," submitted to Phys. Rev. B, (2013);
- [149.] M. Liu, J. Hoffman, J. Wang, J. Zhang, B. Nelson Cheeseman, and A. Bhattacharya, "Non-volatile ferroelastic switching of the Verwey transition and resistivity of epitaxial Fe₃O₄/PMN-PT (011). "Sci. Rep. **3**, (2013).
- [150.] T. Brintlinger, S.-H. Lim, K. H. Baloch, P. Alexander, Y. Qi, J. Barry, J. Melngailis, L. Salamanca-Riba, I. Takeuchi, and J. Cumings, " In Situ Observation of Reversible Nanomagnetic Switching Induced by Electric Fields " Nano Lett., **10**, 1219 (2010).
- [151.] C. J. Hsu, J. L. Hockel, and G. P. Carman, "Magnetolectric manipulation of domain wall configuration in thin film Ni/[Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃]_{0.68}-[PbTiO₃]_{0.32}(001) heterostructure" Appl. Phys. Lett., **100**, 092902 (2012).
- [152.] A. Herklotz, J. D. Plumhof, A. Rastelli, O. G. Schmidt, L. Schultz, and K. Dorr, "Electrical characterization of PMN–28%PT(001) crystals used as thin-film substrates " J. Appl. Phys. **108**, 094101 (2010);
- [153.] D. Fritsch and C. Ederer, "First-principles calculation of magnetoelastic coefficients and magnetostriction in the spinel ferrites CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄ " Phys. Rev. B, **86**, 014406, (2012).
- [154.] J. H. Park, J.-H. Lee, M.G. Kim, Y. K. Jeong, M.-A. Oak, H. M. Jang, H. J. Choi, and J. F. Scott, " In-plane strain control of the magnetic remanence and cation-charge redistribution in CoFe₂O₄ thin film grown on a piezoelectric substrate "Phys. Rev. B, **81**, 134401 (2010);
- [155.] Z. Wang, Y. Wang, W. Ge, J. Li, and D. Viehland "Volatile and nonvolatile magnetic easy-axis rotation in epitaxial ferromagnetic thin films on ferroelectric single crystal substrates" Appl. Phys. Lett. **103**, 132909 (2013);
- [156.] R. Wongmaneerung, R. Guo, A. Bhalla, R. Yimnirun, and S. Ananta, "Thermal expansion properties of PMN-PT ceramics," J. Alloy Compd. , **461**, 565 (2008);
- [157.] M. D. Biegalski, K. Dörr, D. H. Kim and H. M. Christen "Applying uniform reversible strain to epitaxial oxide films Appl. Phys. Lett., **96**, 151905 (2010)
- [158.] A. Lisfi, C. M. Williams, L. T. Nguyen, J. C. Lodder, A. Coleman, H. Corcoran, A. Johnson, P. Chang, A. Kumar, and W. Morgan , " Reorientation of magnetic anisotropy in epitaxial cobalt ferrite thin films" Phys. Rev. B. **76**, 054405 (2007);

- [159.] X. S. Gao, D. H. Bao, B. Birajdar, T. Habisreuther, R. Mattheis, M. A. Schubert, M. Alexe, and D. Hesse, "Switching of magnetic anisotropy in epitaxial CoFe_2O_4 thin films induced by SrRuO_3 buffer layer" *J Phys D Appl Phys*, **42**, 175006, (2009);
- [160.] M. Pan, G. Bai, Y. Liu, S. Hong, V. P. Dravid, and A. K. Petford-Long, "Effect of Deposition Temperature on Surface Morphology and Magnetic Properties in Epitaxial CoFe_2O_4 Thin Films Deposited by MOCVD," *J. Appl. Phys.*, **107**, 043908, (2010);
- [161.] P. Thang, G. Rijnders, and D. Blank, "Stress induced magnetic anisotropy of CoFe_2O_4 thin films using pulsed laser deposition," *J. Magn. Magn. Mater* **310**, 2621, (2007);
- [162.] W. Eerenstein, T. T. M. Palstra, T. Hibma, and S. Celotto, "Origin of the increased resistivity in epitaxial Fe_3O_4 films" *Phys. Rev. B.*, **66**, 201101 (2002);
- [163.] J. B. Moussy, S. Gota, A. Bataille, M.-J. Guittet, M. Gautier-Soyer, F. Delille, B. Dieny, F. Ott, T. D. Doan, P. Warin, et al. "Thickness dependence of anomalous magnetic behavior in epitaxial Fe_3O_4 (111) thin films: Effect of density of antiphase boundaries" *Phys. Rev. B*, **70**, 174448, (2004);
- [164.] S. Celotto, W. Eerenstein and T. Hibma, "Characterization of anti-phase boundaries in epitaxial magnetite films" *Eur. Phys. J. B.*, **36**, 271, (2003);
- [165.] D. Fritsch and C. Ederer, "Epitaxial strain effects in the spinel ferrites CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 from first principles" *Phys. Rev. B*, **82**, 104117 (2010);
- [166.] K. Sun, Z.W Lan, Z. Yu, X.L Nie, LZ Li, CY Liu; "Magnetic properties of Sn-substituted NiZn ferrite thin films" *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**, 1180–1183, (2008).
- [167.] **S. F. Rus**, A. Herklotz, I. Grozescu, K. Dörr „Strain-induced changes of magnetic anisotropy in epitaxial spinel-type cobalt ferrite films" Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (D.P.G.) Regensburg, Germania 10-15 Martie 2013 ISSN: 0420-0195
- [168.] R. Datta, B. Loukya, N. Li, A. Gupta, "Structural features of epitaxial NiFe_2O_4 thin films grown on different substrates by direct liquid injection chemical vapor deposition" *J. Cryst. Growth*. 345 (2012) 44.
- [169.] F. Rigato, S. Estrade, J. Arbiol, F. Peiro, U. Luders, X. Martı́, F. Sanchez, J. Fontcuberta, "Strain-induced stabilization of new magnetic spinel structures in epitaxial oxide heterostructures" *Mat Sci. Eng. B.*, **144** 43 (2007)
- [170.] N. Wakiya, K. Shinozaki, N. Mizutani, "Stress-induced magnetization for epitaxial spinel ferrite films through interface engineering" *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1199, (2004).
- [171.] K. Kamala Bharathi J. Arout Chelvane, G. Markandeyulu "Magnetoelectric properties of Gd and Nd-doped nickel ferrite", *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**, 3677 (2009)