

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI Facultatea de Fizică Școala Doctorală de Fizică



# Claudiu-Iulian LOCOVEI

# Controlul magnetismului în sisteme nanofazice prin fenomene de interfață

Rezumatul Tezei de doctorat

Conducător științific C.Ş.I Dr. Victor KUNCSER

București, 2023

# Mulțumiri

În primul rând, mulțumesc conducătorului de doctorat C.Ș.I Dr. Victor Kuncser pentru îndrumarea, disponibilitatea și bunăvoința acordată. Discuțiile rezultate din întrebările și nelămuririle pe care le-am avut în cadrul variatelor tematici din subiectul tezei au fost prezentate clar, fără economie de cuvinte, pentru a-mi putea însuși cu un randament optim răspunsurile oferite. De asemenea, mulțumiri alese doresc să transmit către membrii comisiei de îndrumare: Conf. Dr. Sorina Iftimie, Prof. Dr. Ștefan Antohe și C.Ș. III Dr. Bogdana Borca pentru ajutorul lor necondiționat și sfaturile utile date la nevoie. Adițional acțiunii de îndrumare pe care au desfășurat-o continuu, toate informațiile arătate în diferitele studii în care am colaborat mi-au lărgit paleta de cunoștințe. În continuare, mulțumesc membrilor comisiei de evaluare: Prof. Dr. Lucian Ion, C.Ș.I Dr. Nicoleta Lupu și Prof. Andrei Manolescu pentru sfaturile utile și disponibilitate.

În al doilea rând, un set complet de mulțumiri transmit colegilor din cadrul Laboratorului de Magnetism și Supraconductibilitate pentru sprijinul acordat, în particular: Dr. Gabriel Schinteie, Dr. Nicușor Iacob, Dr. Anda Stanciu, Andrei Alexandru-Dinu, Dr. Petre Badica, Dr. Alina Ionescu și Ing. Aurel Leca. Tuturor colegilor din INCDFM, Facultatea de Fizică și INFLPR cu care am colaborat le adresez mulțumiri pentru ajutorul oferit în formarea mea profesională, cu mențiuni speciale pentru: Dr. Iuliana Pasuk, Cristian Radu, Dr. Andrei Kuncser, Conf. Dr. Vlad-Andrei Antohe, Conf. Dr. Anca Dumitru și Flaviu Băiașu.

Mai mult, doresc să mulțumesc Laboratorului de Magnetism și Supraconductibilitate, precum și Departamentului de Electricitate, Fizica Stării Solide și Biofizică pentru facilitățile și infrastructura dedicate cercetării pe care am putut să le utilizez în scopul desfășurării studiilor doctorale.

În continuare, mulțumiri deosebite transmit părinților mei pentru încrederea acordată neîncetat. Mulțumiri alese adresez și persoanelor care m-au călăuzit spre alegerea direcțiilor corespunzătoare, precum și celor care mi-au arătat sensul rigurozității științifice și importanța acesteia.

În final, mulțumesc în special soției și fiului nostru pentru înțelegerea și timpul liber acordate, fără de care scrierea acestei teze ar fi fost efectuată cu o altă eficiență.

# Cuprins

| 1.   | INTRODUCERE  |
|------|--|
| 2.   | STUDIUL ANIZOTROPIEI UNIDIRECTIONALE LA INTERFATA NANOSTRUCTURILOR 1D DE TIP                             |
| NAN  | OTUBURI CONCENTRICE HIBRIDE NI/NIO   |
| IN   |  |
| M    |  |
| C/   | ARACTERIZARE MOREO-STRI ICTI IRALĂ ȘI MAGNETICĂ  |
| C.   |  |
| _    |  |
| 3.   | CONTROLUL MAGNETISMULUI ȘI PARTICULARITAȚI DE MAGNETO-TRANSPORT IN                                       |
| NAN  | OSISTEME 2D DE TIP FExGD1-x. INFLUENȚA GROSIMII ȘI A COMPOZIȚIEI FILMULUI15                              |
| IN   | TRODUCEREA PROBLEMEI   |
| Μ    | ETODE DE PREPARARE ȘI CARACTERIZARE  |
| A    | VALIZA STRUCTURALĂ   |
| PF   | ROPRIETĂȚI MAGNETICE ȘI MAGNETO-OPTICE   |
| Co   | DNCLUZII   |
| 4.   | MAGNETISM CONTROLAT PRIN AUTO-ASAMBLAREA DE CLUSTERI MAGNETICI ÎN MATRICE                                |
| MET  | ALICĂ CONDUCTOARE. RELAȚIA DINTRE AUTO-ASAMBLAREA CLUSTERILOR MAGNETICI ȘI                               |
| FORM | MAREA FAZEI 4H HCP A MATRICEI DE AU ÎN FILME SUBȚIRI NANOFAZICE DE AU <sub>x</sub> FE <sub>1-x</sub> 25  |
| IN   |  |
|      |  |
|      |  |
|      | ANACIENIZARE MIORPO-SINUCIONALA  |
|      | ASURANI MAGNETICE  |
|      |  |
|      |  |
| 5.   | CONTROLUL MAGNETISMULUI IN NANOSTRUCTURILE DE FE ȘI FECO DEPUSE PE NANOȘABLON                            |
| 1D D | E MO   |
| IN   | TRODUCERE  |
| М    | ETODE DE PREPARARE ȘI CARACTERIZARE  |
| CA   | ARACTERIZARE MORFOLOGICĂ   |
| Re   | ZULTATELE MĂSURĂRILOR MAGNETICE  |
| Co   | DNCLUZII   |
| 6.   | STUDIUL CONTROLULUI MAGNETIZĂRII PRIN FENOMENE LA INTERFATĂ ÎNTR-UN STRAT SUBTIRE                        |
| DE C | ARUO₃  |
| IN   | troducere  |
| VA   | ARIAȚIA MAGNETIZĂRII ÎN STRATURI EPITAXIALE DE CARUO₃ ÎN FUNCȚIE DE MODIFICAREA PARAMETRILOR DE REȚEA 50 |
| 0    | PTIMIZAREA PARAMETRILOR STRUCTURALI ÎN FILME SUBȚIRI DE CARUO₃ ÎN RAPORT CU SCĂDEREA GROSIMII            |
| Сс   | DNCLUZII   |
| 7.   | CONCLUZII GENERALE   |
| 8    | BIRLIOGRAFIE   |

| 9. | LISTA CONTRIBUȚIILOR PROPRII     | 69 |
|----|----------------------------------|----|
|    |                                  | 60 |
|    |                                  |    |
|    | LUCRARI PREZENTATE LA CONFERINȚE |    |
|    | Conferințe internaționale        | 69 |
|    | Conferințe naționale             |    |
|    | Cărți                            | 70 |

# 1. Introducere

Subiectele prezentate în această teză tratează diferite situații în care efecte magnetice sunt evidențiate în diverse tipuri de nanomateriale unde magnetizarea este controlată prin fenomene de interfață. În funcție de dimensiunea, compoziția, organizarea și arhitectura nanosistemelor magnetice se obține un comportament magnetic specific dat de interacțiunea momentelor magnetice. În sisteme magnetice nanofazice momentele magnetice de la interfața dintre faze se cuplează prin diferite mecanisme (ex. interacțiune feromagnetică, antiferomagnetică, Dzyaloshinskii–Moriya etc.) energetic favorabile. Astfel, configurațiile magnetice locale sunt modificate și pentru că în sisteme nanofazice suprafața interfeței este cel puțin de ordinul suprafeței specifice a întregului sistem comportamentul magnetic macroscopic este variat de stările de la interfață. Din aceste considerente, în studiile actuale focalizate pe prelucrarea informației (diversele direcții fiind exemplificate în figura 1.1), se folosesc sisteme nanofazice cu diferite arhitecturi pentru a opera eficient cu fluxul de informație.





Astfel, în cadrul tezei se vor discuta sisteme magnetice nanofazice în care comportamentul magnetic (configurația și modul de relaxare a momentelor magnetice, rotația magnetizării sau diferite tipuri de interacțiuni) este controlat prin fenomene de interfață. Prin varierea parametrilor de depunere a sistemelor nanofazice se modifică stările de la interfața fazelor magnetice, ceea ce induce schimbări în structura de spin a rețelelor magnetize, modul de organizare și tipurile de cuplaj a momentelor magnetice. Prin urmare, controlul magnetizării prin fenomene de interfață se realizează versatil si eficient.

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Raquel Vaz et al. Nanoscale Adv., 2020, 2, 5106–5129

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Songlin Yang et al. Chemosensors 9, 211 (2021)

<sup>&</sup>lt;sup>c</sup> Zhidong Du et al. Sci Rep 7, 13513 (2017)

<sup>&</sup>lt;sup>d</sup> Chandreswar Mahata et al. Nanomaterials 10, 2069 (2020)

Datorită faptului că s-a obținut reproductibilitate în sintetiza nanomaterialelor de diferite tipuri (ex. cristale fotonice, metamateriale etc.), dimensionalități (0D, 1D, 2D), compoziții și structuri (aliaje Heusler, compuși supraconductori, semiconductori dopați, etc.) aceste sisteme și-au găsit aplicații directe în variate tehnologii actuale<sup>e</sup>. În același raționament, precizia ridicată a tehnicilor de caracterizare oferă oportunități noi și captivante de a evidenția efectele specifice apărute în nanosisteme. Spre exemplu, s-a arătat că prin variația proprietăților morfo-structurale ale nanomaterialelor se modifică comportamentul acestora la aplicarea unui stimul extern<sup>f.g</sup>. În alte cazuri, studiul interdisciplinar amănunțit ale unor materiale provenite din situri arheologice poate sa conducă la concluzii clare asupra unor ipoteze prealabile<sup>h</sup>.

Efectele specifice diferitelor tipuri de nanomateriale sunt legate de dimensionalitatea sistemelor utilizate. Dacă pornim de la reducerea dimensiunii pe cele 3 direcții spațiale, la nivelul cel mai redus de dimensionalitate obținem sistemele 0-dimensionale (0D). Aici regăsim nanoparticulele care, prin confinarea spațială pot deveni emitori de unde electromagnetice în spectrul vizibil (quantum dots) sau care, prin comportamentul superparamagnetic pot să fie optim folosite ca agent de contrast în Rezonanța Magnetică Nucleară. Sistemele de tip 1D sunt utilizate ca senzori datorită ariei suprafeței specifice ridicate prin comparație cu straturile 2D. În final, filmele subțiri 2D au un caracter aplicativ extrem de extins, de la acoperiri protectoare pentru diverse componente, până la dispozitive de stocare și procesare a informației.

Scopul este de a studia în detaliu unele sisteme nanofazice cu proprietăți magnetice. După cum s-a evidențiat în multiple lucrări anterioare, cercetarea nanomaterialelor nu se limitează doar la efectele date de caracteristicile unui anumit tip de material. Pentru a obține proprietăți exotice din analiza cărora să se extragă rezultate semnificative, majoritatea eforturilor din prezent sunt orientate către fenomenele de la interfața nanomaterialelor. Stările specifice stabilizate la interfața nanosistemelor prezintă caracteristici speciale care conduc la aplicații deosebite, descrise de formalisme teoretice complexe. Prin urmare, sistemele nanofazice cu proprietăți magnetice sunt un mediu optim pentru studiul controlului magnetizării prin fenomene la interfață. Deoarece manipularea magnetizării se realizează în prezent în special prin aplicarea câmpurilor magnetice externe, metode compacte capabile de controlul magnetizării localizat și eficient energetic sunt de interes complementar și vor putea fi și ele asimilate în funcționalitatea componentelor electronice și tehnologia informației.

Structura acestui rezumat abordează contribuțiile proprii din cadrul tematicii tezei care sunt discutate pe larg în cinci capitole bazate pe cinci nanosisteme diferite, cu problematici specifice vizând controlul magnetizării și al magneto-funcționalităților implicate. În final va fi un capitol compact alcătuit din concluzii generale și o secțiune de bibliografie.

<sup>&</sup>lt;sup>e</sup> Rai, A. et al. Inorganics 10, 220 (2022)

<sup>&</sup>lt;sup>f</sup> Claudiu Locovei et. al. Sci Rep 11, 5055 (2021)

<sup>&</sup>lt;sup>g</sup> Lascu, et al. Int. J. Mol. Sci. 23, 11230 (2022)

<sup>&</sup>lt;sup>h</sup> P. Badica. et al. Sci Rep 12, 15864 (2022)

# 2. Studiul anizotropiei unidirecționale la interfața nanostructurilor 1D de tip nanotuburi concentrice hibride Ni/NiO

#### Introducerea problemei

Nanostructurile magnetice prezintă un interes continuu datorită numărului vast de aplicații care se bazează pe procesele fizice deosebite observate în acestea. În prezent, paleta largă de domenii în care nanomaterialele magnetice au rol principal se întinde de la spintronică [1], dispozitive de stocare și unități de procesare [2], la biosenzori [3] și nanoparticule funcționalizate pentru tratarea cancerului [4]. Din nanostructurile magnetice sintetizate în ultimele decenii se distinge importanța practică și teoretică a sistemului bistrat care constă în cuplarea unui strat antiferomagnetic (AF) cu un strat feromagnetic (F), astfel formându-se o valvă de spin unde se pot exploata efecte specifice ca magneto-rezistența gigant. Majoritatea cercetărilor pe structuri multistrat s-au efectuat pe sisteme 2D datorită depunerii versatile, precum și caracterizării facile a acestora. În contrast cu potențialul tehnologic pe care îl au sistemele 1D, acestea nu beneficiază de suficientă atenție încât să se creeze condițiile necesare dezvoltării de aplicații inovative și eficiente. Studiul unor structuri 1D complexe constă în procese ample de preparare și ulterior analizarea lor implică instrumente care permit o caracterizare precisă atât la nivel local, cât și la scară macroscopică [5].

Deși nanofirele multistrat cu interfața de tipul F/AF perpendiculară pe axa firului reprezintă o alegere uzuală, anizotropia unidirecțională indusă va fi limitată fiind proporțională cu aria interfeței. O altă abordare prin care se poate mări semnificativ energia de anizotropie este sinteza unei interfețe F/AF cilindrice pe întreaga suprafață a unui ansamblu de nanotuburi (NT). În plus, în comparație cu nanofirele, diametrul tubului concentric interior reprezintă un parametru de formă suplimentar prin care se pot modula proprietățile magnetice. Din cauza dificultății de preparare a unor astfel de sisteme, studiile sistematice pe ansambluri de nanotuburi sunt restrânse.

Pentru realizarea probelor de nanotuburi s-a ales ca material feromagnetic nichelul (Ni) datorită simplității de manipulare a acestuia, abundenței naturale și proprietăților catalitice. De asemenea, Ni poate fi convertit cu eforturi minime în oxid de nichel (NiO) care este antiferomagnetic cu temperatura Néel de ~525 K [6]. Toate aceste argumente conduc la alegerea sistemului Ni/NiO ca fiind reprezentativ în aplicații care necesită o bună organizare structurală și o cantitate de defecte minimă la interfață [7]. În acest studiu se va evidenția influența proprietăților geometrice ale nanotuburilor bistrat hibrid feromagnetic/antiferomagnetic, unde anizotropia unidirecțională poate fi influențată de grosimea filmului subțire de oxid de nichel. Proprietățile magnetice specifice acestor sisteme hibrid vor fi corelate cu parametrii morfo-structurali și geometrici, alături de simulări micromagnetice corespunzătoare.

### Metode de sinteză și analiză

În prepararea probelor s-a utilizat substraturi de siliciu (Si) pe care s-a depus prin magnetron sputtering o succesiune de straturi după cum urmează Ti/Au/Ti/Al cu grosimi 5 nm/50 nm/5 nm/1000 nm. Stratul ultra-subțire de titan asigură adeziunea straturilor metalice de Au, respectiv Al la substratul de Si. Aluminiu va fi fost folosit pentru fabricarea unei membrane nanoporoase de oxid de aluminiu anodizat suportat pe Si și electrodul nobil de aur este utilizat datorită proprietăților electrice. Depunerea acestor straturi s-a efectuat în regim DC, utilizând gazul de lucru Ar și cu substratul menținut la o temperatură de

15°C. Ulterior, substratul prelucrat a fost transferat într-o celulă electrolitică unde prin procese de sinteză chimice stratul de aluminiu va fi anodizat, apoi se va iniția prepararea nanotuburilor. Pentru oxidarea aluminiului s-a indus la nivelul suprafeței substratului o temperatură stabilă de 2°C. Procesul de anodizarea se efectuează într-o soluție de 0.3M acid oxalic prin aplicarea a 60V între electrozi, moment în care se formează o barieră de oxid superficială urmată de apariția nucleelor nanoporilor. Acest proces continuă până când porii ajung la stratul conductor de aur. În final, nanoporii sunt lărgiți într-o soluție de 0.5 acid sulfuric la o temperatură de 40°C pentru 2 ore.

Următoarea etapă presupune creșterea de nanofire cu nucleu din cupru și înveliș de nichel în porii formați anterior. Depunerea electrochimică din care vor rezulta nanofirele se face cu o configurație de trei electrozi, potențialul fiind aplicat pe stratul de Au, într-o soluție de  $0.04M \operatorname{Ni}(H_2 NSO_3)_2 \cdot 4H_2 O$ , 0.005MCuSO<sub>4</sub>· 5H<sub>2</sub>O și  $0.1M H_3 BO_3$ . Procesele se desfășoară la temperatura camerei și pentru fiecare probă s-a fixat un potențial catodic de reducere diferit în scopul de a obține grosimi diferite ale straturilor de Ni. În figura 4.1 se evidențiază etapele de formare ale nanotuburilor de Ni pentru cele patru probe selectate în acest studiu.



**Figura 4.1.** Reprezentare schematică a procesului de sinteză pentru nanotuburile de Ni aliniate vertical pe substrat (adaptat după [1] din lista de contribuții proprii).

În final, nucleul nanofirelor de cupru este înlăturat electrochimic folosind aceeași configurație experimentală la un potențial de +0.2 V aplicat pe substrat. Deoarece nichelul este pasivat în soluția de sulfamat, doar cuprul se va dizolva în acest proces, rezultând în formarea nanotuburilor de Ni orientate vertical pe substratul de Si în interiorul nanoporilor membranei de oxid de aluminiu anodizat. După curățarea probelor în apă deionizată, nanotuburilor de Ni au fost lăsate în atmosferă normală pentru a forma pasiv stratul intern ultra-subțire de oxid de nichel concentric la cel de nichel.

Pentru caracterizarea morfologică s-a utilizat un microscop electronic prin scanare (SEM) Carl Zeiss Evo 50 XVP care a necesitat să se dizolve membrana de oxid de aluminiu anodizat în scopul de a obține imagini clare ale probelor la măriri semnificative. Din imaginile SEM s-au obținut parametrii geometrici ai nanotuburilor concentrice de Ni/NiO. Analiza structurală a probelor a fost efectuată prin difracție de raze X (XRD) cu un difractometru Bruker D8 Discover utilizând o sursă de radiație CuK<sub>a</sub> ( $\lambda_{Ka}$ =1.54 Å). Datele au fost colectate în geometrie simetrică în intervalul 2 $\theta$  = 35° – 70° în condiții ambientale.

Măsurările magnetice au fost realizate în magnetometrie Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) unde s-au achiziționat curbe de histerezis la temperatura de 10K și 300K cu orientarea câmpului magnetic în geometrie paralelă și perpendiculară pe axa nanotuburilor. Ulterior, valorile magnetizării în funcție de temperatură au fost colectate într-un câmp magnetic aplicat de 2000 Oe din care s-a observat un comportament similar cu cel al Ni metalic. Pentru a se păstra orientarea perpendiculară pe planul substratului al nanotuburilor șablonul nanoporos de alumină nu a fost dizolvat.

## Caracterizare morfo-structurală și magnetică

În figura 4.2 se observă pozele SEM ale celor patru probe obținute la valori diferite ale potențialului catodic de reducere, unde orientarea verticală a nanotuburilor față de substrat este reținută după înlăturarea membranei nanoporoase. În toate situațiile sunt prezente suprafețe extinse acoperite omogen cu nanotuburi, cu o creștere calitativă a proprietăților morfologice proporțională cu grosimea de perete a nanotubului. Astfel, proba S1 prezintă un număr relativ ridicat de nanotuburi cu forme neregulate și proba S2 arată aglomerări sub formă de colaps local al nanotuburilor. În contrast, S3 și S4 au o distribuție superficială superioară cu nanotuburi regulate și o densitate scăzută a defectelor morfologice. În orice caz, aspectul ondulat al peretelui nanotuburilor evidențiat în fiecare din cele patru probe este cauzat de iregularitățile care se formează în timpul sintezei nanofirelor nucleu/înveliş de Cu/Ni, unde particule de Cu pătrund în stratul de Ni apoi în procesul de dizolvare a cuprului se creează această morfologie ondulatorie a secțiunii nanotuburilor de Ni.



**Figura 4.2.** Imagini SEM ale probelor: a) S1, b) S2, c) S3 și d) S4 după dizolvarea membranei nanoporoase de oxid de aluminiu anodizat. În inset este prezentată o porțiune a imaginii SEM achiziționată cu o mărire mai ridicată (bara de scală: 100 nm) (adaptat după [1] din lista de contribuții proprii).

Caracteristicile geometrice ale nanotuburilor (ex. grosimea peretelui, diametru și distanța centru-lacentru) prezentate în tabelul 4.1 au fost estimate dintr-o serie de imagini SEM achiziționate la diverse măriri din puncte diferite de pe suprafața probelor. În figura 4.3 se arată dependența liniară dintre valoarea medie a grosimii de perete a nanotubului în funcție de potențialul catodic de reducere, ceea ce confirmă controlul grosimii stratului de Ni din potențialul aplicat. Variația distanței centru-la-centru provine din folosirea unor substraturi din loturi diferite, care chiar dacă au fost preparate în condiții identice, variații sub limita de control a instrumentelor apărute în timpul preparării straturilor subțiri și a șablonului nanoporos pot induce mici modificări în parametrii geometrici ai nanoporilor șablonului de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Parametrii geometrici extrași din analiza SEM vor fi folosiți în caracterizarea magnetică pentru a estima grosimea stratului de Ni și a celui de NiO.



Figura 4.3. Reprezentare grafică a dependenței liniare dintre grosimea de perete a nanotuburilor și potențialul de reducere catodic (adaptat după [1] din lista de contribuții proprii).

| Probe<br>Parametri geometrici  | S1       | S2      | <b>S</b> 3 | S4        |
|--------------------------------|----------|---------|------------|-----------|
| Grosime perete (nm)            | 6.1±0.72 | 7.3±0.6 | 9.1±0.55   | 10.9±0.73 |
| Distanță centru-la-centru (nm) | 87±13.4  | 96±20.4 | 119±18     | 138±12.6  |
| Diametru exterior (nm)         | 64±8     | 73±7.8  | 82±8.5     | 96±6.4    |

Tabel 4.1. Parametri geometrici ai nanotuburilor de Ni

 Valorile parametrilor geometrici au fost obținute din analiza SEM și în calcularea deviației standard au fost luate în considerare n=20

Rezultatele XRD arătate în figura 4.4 evidențiază structura bine definită a electrodului de Au cu maximul caracteristic de difracție pe planul cristalografic (111). În toate probele stratul de Ni a cristalizat în lungul direcției planului de difracție (111). Acest rezultat este atribuit atât faptului că planul (111) are cea mai mică energie de formare în structura cubică cu fețe centrate, cât și din alegerea parametrilor de depunere împreună cu textura structurală a stratului de Au. Stratul concentric intern de NiO nu prezintă planuri cristaline în caracterizarea XRD din două posibile cauze: peak-ul corespunzător planului cristalin

(111) al Au este suficient de larg încât să acopere semnalul provenit de la planul de difracție (111) al NiO sau în procesul de oxidare pasivă a nanotuburilor cationii de nichel și anionii de oxigen nu au fost suficient de energetici încât să declanșeze procesul de cristalizare. De asemenea, se observă o îmbunătățire structurală proporțională cu creșterea potențialului catodic de reducere, comportament similar cu cel evidențiat în SEM. Semnalul zgomotos al probei S4 în comparație cu datele XRD obținute pentru S3 arată o scădere a proprietăților structurale care poate fi cauzată de potențialul catodic de reducere în imiscibilitatea dintre cationii de Ni și Cu și creează defecte în stratul de Ni sub forma de aglomerări de Cu. Acestea fiind înlăturate ulterior vor destabiliza structura nichelului.



**Figura 4.4.** Caracterizarea XRD a nanotuburilor de nichel după înlăturarea membranei nanoporoase de oxid de aluminiu anodizat (adaptat după [1] din lista de contribuții proprii).

Comportamentul magnetic al probelor a fost sondat prin intermediul magnetometriei SQUID la temperaturi de 300K și 10K, cu câmpul magnetic aplicat perpendicular și paralel pe nanotuburi. În figura 4.5 sunt prezentate curbele de histerezis achizitionate la 300K, unde se observă în cazul orientării perpendiculare a câmpului magnetic o saturație în magnetizare în jurul valorii de 2000Oe și această saturație nu depinde de grosimea de perete a nanotuburilor. Cu toate că inițial magnetizarea de saturație variază aparent independent de grosimea peretelui nanotuburilor, ulterior discuția proprietăților magnetice se va face în raport cu cantitatea reală a fazei F si AF, respectiv. Din cauză că în toate cele patru situații se obțin valori ale magnetizării de saturație ( $M_r$ ) mai mici în comparație cu cea a Ni metalic, formarea pasivă a unui strat de NiO este o opțiune viabilă pentru explicarea acestui efect. Dar, argumentarea existenței stratului AF de oxid de nichel va fi făcută prin compararea datelor experimentale cu cele teoretice calculate prin simulări micromagnetice pe sisteme similare. Din figura 4.5 valorile câmpului coercitiv  $H_c$ variază între 20 Oe și 140 Oe, cu valori mai ridicate în cazul geometriei paralele, de la 30 Oe la 200 Oe, însă forma histerezisului nu are diferențe majore de la un caz la celălalt. În studii anterioare s-a arătat că în geometrie perpendiculară prin variația câmpului de la o saturație a magnetizării (pozitive) la cea opusă (negativă) trebuie să se obțină o inversare liniară a magnetizării cauzată de anizotropia uniaxială în lungul axei cilindrului care induce o rotație coerentă a momentelor magnetice ale nichelului. În același raționament, la orientarea paralelă a câmpului magnetic curba de histerezis va avea o formă rectangulară





**Figura 4.5.** Curbele de histerezis ale probelor a) S1, b) S2, c) S3 și d) S4 achiziționate la 300K cu câmpul magnetic aplicat perpendicular (linie neagră cu puncte) și paralel (linia roșie cu pătrate) pe axa nanotuburilor (adaptat după [1] din lista de contribuții proprii).

În scopul de obține mai multe informații asupra comportamentului magnetic a nanotuburilor de Ni sau realizat simulări micromagnetice pe sisteme similare celor realizate experimental. Spațiul generat a constat din celule de 2×2×2 nm pentru situația în care câmpul magnetic a fost aplicat paralel cu nanotubului, respectiv 2×2×3 nm pentru geometria perpendiculară. Factorul de aspect (lungime/rază) utilizat este egal cu 10 pentru a simula cazul unui nanotub suficient de lung pentru a obține anizotropia de formă corespunzătoare. Evoluția magnetizării a fost urmărită în două situații: nanotuburi cu diametru constant și diferite valori ale grosimii de perete în intervalul 4 –10 nm, respectiv diametru variat de la 40 la 66 nm și grosimea de perete fixată. În figura 4.6 sunt arătate curbele specifice de histerezis alături de o reprezentare tridimensională a câmpurilor coercitive extrase în geometrie paralelă. Se poate observa din estimările teoretice obținute pe baza simulărilor sistemelor de nanotuburi de Ni cu parametrii geometrici incluși în intervalul celor determinați experimental că se obțin cicluri de histerezis similare cu cele din cazurile nanofirelor unde în geometrie perpendiculară histerezisul nu deschide câmp coercitiv și în orientarea paralelă curba de histerezis este rectangulară. De asemenea, câmpul coercitiv descrește cu grosimea de perete și de asemenea cu diametrul.

Discrepanța dintre valorile mult mai mici obținute pentru câmpul coercitiv în simulările micromagnetice în comparație cu cele determinate experimental, alături de similitudinea formei curbelor de histerezis experimentale în ambele direcții geometrice conduc la raționamentul unei interacțiuni magnetice adiționale în probele studiate. Pentru a elimina interacțiunea dintre nanotuburi ca fiind cauza majoritară a fenomenelor observate s-a efectuat o simulare pe un sistem de patru nanotuburi distanțate la 200 nm centru-la-centru. După cum este prezentat în figura 4.6g doar în geometrie paralelă există o

influență sensibil detectabilă. În cazul geometriei perpendiculare curba de histerezis poate fi deformată de lipsa unei alinieri verticale a nanotuburilor la substrat. Însă, gradul ridicat de similitudine dintre curbele de histerezis în cele două orientări geometrice necesita o abatere de la verticalitate care ar fi fost observată în analiza SEM.



Figura 4.6. Curbele de histerezis obținute din simulări micromagnetice pe nanotuburi de Ni cu următorii parametri geometrici: 3 valori diferite ale diametrului interior a) 40 nm, b) 52 nm şi c) 60 nm la grosimea constantă de perete de 8 nm; 3 valori diferite ale grosimii de perete a) 4 nm b) 6 nm şi c) 8 nm pentru acelaşi diametru interior de 56 nm; g) un sistem de 4 nanotuburi de Ni cu grosimea de perete egală cu 14 nm, diametru interior de 66 nm şi distanța centru-la-centru de 200 nm. h) Reprezentare 3D a valorilor H<sub>c</sub> extrase din simulările teoretice în funcție de grosimea de perete şi diametru interior (adaptat după [1] din lista de contribuții proprii).

Prin urmare, pentru a determina cauza parametrilor magnetici experimentali s-au caracterizat probele la SQUID la temperatura de 10 K (vezi Figura 4.7). Această situație se distinge prin deplasare negativă pe care o au curbele de histerezis pe axa câmpului magnetic. Valoarea deplasării este cunoscută sub denumirea de câmpul cuplajului de schimb (exchange bias) H<sub>ex</sub> și împreună cu o creștere a câmpurilor coercitive, prin comparație cu un material feromagnetic lipsit de interacțiuni la interfață, conduc la detectarea anizotropiei unidirecționale corespunzătoare cuplajului la interfață între stratul feromagnetic și cel antiferomagnetic. Câmpul de exchange bias poate fi observat doar sub o anumită temperatură caracteristică numită temperatură de blocare, care în general este mai mică decât temperatura Néel a stratului AF. Investigarea cantitativă a cuplajului de schimb la interfața celor două straturi cilindrice concentrice Ni/NiO poate fi efectuată dacă se cunoaște cu o precizie suficientă grosimea straturilor implicate. Determinarea grosimilor se poate realiza presupunând că stratul de Ni va avea o contribuție la magnetizarea de saturație egală cu cea teoretică a nichelului metalic și stratul de NiO nu are contribuție. Astfel, din valorile magnetizării de saturație împreună cu parametrii geometrici extrași din imaginile SEM



s-au calculat grosimile straturilor de Ni, apoi grosimea stratului de NiO a fost determinată scăzând grosimea de perete a nanotuburilor de nichel din cea totală observată la SEM.

**Figura 4.7.** Curbele de histerezis ale probelor a) S1, b) S2, c) S3 și d) S4 achiziționate la 10K cu câmpul magnetic aplicat perpendicular (linie neagră cu puncte) și paralel (linia roșie cu pătrate) pe axa nanotuburilor (adaptat după [1] din lista de contribuții proprii).

Reprezentarea grafică a grosimilor de perete aferente componentelor AF și F din nanotuburile concentrice este prezentată în figura 4.8 cu grosimea totală crescătoare de la S1 la S4. Cele patru situații care se disting sunt: i) probele S1 și S2 cu grosimi similare a stratului F [ $\sim$ 2.3(2) nm], dar cu grosimi diferite ale stratului AF [ $\sim$ 3.6(3) nm și  $\sim$ 5.1(3) nm], ii) probele S3 și S4 cu grosimi apropiate ale stratului de Ni [ $\sim$ 6.0(3) nm], însă cu grosimi diferite de NiO [ $\sim$ 3.6(3) nm și 5.1(3) nm], iii) probele S1 și S3 cu grosimi similare de strat AF [ $\sim$ 3.6(3) nm], dar cu grosimi diferite ale straturilor F [ $\sim$ 2.3(2) nm și  $\sim$ 6.0(3) nm] și iv) probele S2 și S4 cu grosimi apropiate ale straturilor de NiO [ $\sim$ 5.1(3) nm], dar cu grosimi diferite ale stratului de Ni [ $\sim$ 2.3(2) nm și 6.0(3) nm].



**Figura 4.8.** Grosimile straturilor de Ni și NiO calculate utilizând parametrii geometrici și diferența dintre magnetizările de saturație experimentale față de cea teoretică (adaptat după [1] din lista de contribuții proprii).

Parametrii magnetici specifici efectului de anizotropie unidirecțională determinați din curbele de histerezis sunt reprezentați în figura 4.9. În cazul sistemelor bidimensionale cu interfețe AF/F s-au raportat în studii experimentale și teoretice că în geometrie paralelă fenomenul de exchange bias este declanșat de o grosime critică a stratului AF ( $t_{AF}$ ), apoi amplitudinea rămâne constată la creșterea  $t_{AF}$ . Însă, câmpul de exchange bias este invers proporțional cu grosimea startului F,  $H_{ex} \propto 1/t_F$ . În geometria perpendiculară nu sunt raportate dependențe sistematice din ce am găsit până în prezent din căutările efectuate în literatură.

Astfel, rezultatele obținute pe nanotuburile concentrice de Ni/NiO arată caracteristici diferite ale câmpului de exchange bias în funcție de parametrii geometrici. Prin comparația probelor S1 și S2 cu grosimi similare ale stratului F se observă ca  $H_{ex}$  crește cu  $t_{AF}$  în ambele direcții geometrice, similar se întâmplă și în cazul probelor S3 cu S4 dar creșterea nu este atât de pronunțată. În cazul orientării paralele,  $H_{ex}$  scade cu  $t_F$  similar cu dependența  $H_{ex} \propto 1/t_F$ . În privința valorilor câmpului coercitiv, acestea sunt mai mari la 10K față de cele la 300K și variația lor este în strânsă legătură cu variația câmpului de exchange bias, ceea ce confirmă anizotropia unidirecțională indusă de cuplajul la interfață dintre nanotuburile concentrice de Ni și NiO. La temperatura de 300K  $H_c$  crește cu grosimea totală a nanotuburilor, cât și cu grosimea stratului de Ni, fapt contradictoriu cu rezultatele teoretice. Toate aceste considerente arată că efectele anizotropiei unidirecționale se manifestă asupra câmpului coercitiv și peste temperatura de blocare.



Figura 4.9. Parametrii magnetici obținuți din măsurările SQUID (adaptat după [1] din lista de contribuții proprii).

## Concluzii

În concluzie, studiul prezentat demonstrează prepararea facilă a nanotuburilor de Ni/NiO cu parametrii geometrici ajustabili și posibilitatea oxidării pasive a stratului de nichel pentru a induce anizotropia uniaxială dată de fenomenul de exchange bias de la interfața nanotuburilor concentrice hibrid AF/F. În acest context, magnetizarea poate fi controlată prin variația parametrilor geometrici ai nanotuburilor sau/și prin modificarea grosimii stratului antiferomagnetic. Raționamentele făcute asupra efectelor observate sunt susținute de rezultate experimentale și date teoretice care arată clar prezența stratului de NiO creat prin oxidarea pasivă a suprafeței interioare a nanotuburilor de Ni. Un alt factor care poate fi abordat într-un studiu viitor constă din modul de oxidare care conduce la proprietăți morfo-structurale diferite. Datorită versatilității de obținere a nanotuburilor hibrid AF/F, depunerea electrochimică reprezintă o soluție optimă pentru studierea sistemelor unidimensionale cu potențial în aplicații eficiente. Pentru o imagine mai completă a dependențelor parametrilor magnetice de proprietățile geometrice și morfo-structurale sunt necesare studii adiționale pe alte seturi de probe sistematizate.

# 3. Controlul magnetismului și particularități de magnetotransport în nanosisteme 2D de tip Fe<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub>. Influența grosimii și a compoziției filmului

#### Introducerea problemei

Progresul recent din domeniul tehnologiei informației necesită îmbunătățirea capacității de stocare și procesare a unei cantități de date covârșitoare [8-10]. Începând cu dezvoltarea de aplicații complexe precum algoritmii de inteligență artificială [11, 12], o rețea multidimensională de date a crescut continuu pentru a putea susține trendul crescător al progresului [13, 14]. După cum bine se știe, arhitectura dispozitivelor electronice din prezent are limitări fizice care vor fi atinse într-un timp foarte scurt [15]. Pentru a depăși aceste bariere tehnologice, cercetătorii depun eforturi imense pentru a dezvolta tehnologii alternative precum: nanostructuri fotonice [16, 17], memristori [18, 19], memorii magneto-electrice [20, 21], și dispozitive care permit schimbarea magnetizării prim stimuli optici [22, 23]. În orice caz, asemenea tehnologii moderne implică o schimbare în paradigmă [24], dar și sisteme inovative bazate pe nanostructuri și materiale fiabile. Avansarea capabilităților metodelor de preparare și a tehnicilor complexe de investigare a făcut posibilă obținerea aplicațiilor multifuncționale precum circuite fotonice neuromorfice [25] și a dispozitivelor care controlează starea de magnetizare în materiale ferimagnetice prin input optic [26].

Datorită comportamentului magnetic specific, compușii de tip metal de tranziție (TM) – pământ rar (RE) au fost studiați pentru posibile aplicații în dispozitive magneto-optice [27] sau elemente spintronice [28]. O parte din cercetări a fost concentrată pe materiale intermetalice TM-RE care prezintă cuplaj antiferomagnetic dat de proprietățile care apar din hibridizarea orbitalilor 5*d* ai pământului rar cu orbitalii 3d ai metalului de tranziție și de cuplajul magnetic dintre electronii 4*f*-3*d*, respectiv [29, 30]. Alt aspect foarte important este structura cristalină a acestor materiale, aceasta având o contribuție considerabilă la proprietățile de anizotropie magnetică ale sistemului [31]. Mai mult, la scală nanometrică efectele dimensiunii devin dominante în majoritatea materialelor și în final vor determina comportamentul magnetic al nanosistemului. Într-un compus amorf de tip TM-RE distribuția configurațiilor atomice locale cauzează o variație spațială a câmpului cristalin local care conduce la o orientare aleatorie a axelor de ușoară anizotropie magnetică locală [31]. Astfel, nanostructurile TM-RE oferă oportunitatea de a modifica caracteristicile magnetice într-un domeniu spațial foarte restrâns prin pulsuri lase ultra-scurte dependent/independent de polarizarea fasciculului [32].

În acest studiu va fi prezentată o abordare sistematică de analiză a dependenței proprietăților magnetice și magneto-optice cu grosimea și raportul elemental, respectiv, în filme subțiri amorfe de Fe<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub>. În primul rând, un set cuprinzător de probe a fost sintetizat prin magnetron sputtering, apoi proprietățile structurale au fost investigate prin XRD. Comportamentul magnetic și magneto-optic al stratului este ulterior discutat în detaliu pe baza datelor achiziționate la magnetometrie MOKE și SQUID, respectiv, și în final rezultatele sunt corelate cu caracteristicile spectrale investigate prin Spectroscopie CEM <sup>57</sup>Fe (CEMS). Prin urmare, se arată că aceste nanosisteme de Fe<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub> sunt corespunzătoare pentru aplicații magneto-optice, de asemenea filmele subțiri de Fe<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub> prezintă alte funcționalități magnetice datorită cuplajului antiparalel dintre momentele magnetice ale Gd cu cele ale Fe, care oferă stări magnetice stabile și bine definite [33]. Dacă se consideră momentul orbital nul atomilor de Gd, formarea structurilor sperimagnetice este evitată împreună cu contribuția magneto-optică a sub-rețelei magnetice a pământului rar. În consecință, comportamentul magnetic și magneto-optic global al filmelor subțiri de

Fe<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub> poate fi controlat facil prin modificarea raportului compozițional dintre Fe și Gd dat de diferența efectivă dintre ratele de depunere sau prin variația grosimii stratului.

### Metode de preparare și caracterizare

Straturile subțiri de  $Fe_xGd_{1-x}$  au fost sintetizate prin magnetron sputtering în co-depunere dintr-o țină de Fe (99.99%) și una de Gd (99.9%) pe substrat monocristalin de siliciu (Si) <100> tip n. Înaintea fiecărei depuneri camera principală de depunere a fost vidată până la valoarea presiunii de  $9.10^{-9}$  mbar si regimul presiunii de lucru de 7.7 · 10<sup>-3</sup> mbar a fost atins prin introducerea gazului de lucru (Ar) de înaltă puritate. Puterea electrică pe ținta de Fe a fost aplicată de la o sursă care operează în regim de radiofrecvență (RF) și pentru ținta de Gd a fost utilizată o sursă de putere electrică în regim de curent continuu (DC). Probe de compoziții variate și grosimi similare au fost preparate prin modificarea valorii puterii electrice aplicate pe ținta de Gd în timp ce s-a menținut constantă puterea electrică pe ținta de Fe. Mai mult, straturi de FexGd<sub>1-x</sub> de grosimi diferite și concentrații aproximativ identice au fost obținute prin variația timpului de depunere la valori egale ale puterii electrice aplicate pe ținta de Fe și pe cea de Gd, respectiv. Grosimea straturilor de FexGd1-x a fost evaluată prin interferență de contrast utilizând un microscop Zeiss AXIO. În tabelul 5.1 sunt prezentați succint parametrii de depunere alături de codurile probelor (grosimea în nm este indicată pentru fiecare probă prin numărul de la sfârșitul codului; de asemenea, numerele din formula din indice reprezintă procente atomice, at.%, estimate din Spectroscopie de Energie Dispersivă a Radiației X cu eroare de 1%, în acord cu calibrările precedente a ratelor de depunere pentru fiecare țintă).

| Coduri probe                          | Putere depunere<br>ținta Fe<br>(W) | Putere depunere<br>ținta Gd<br>(W) | Timp depunere<br>(min) | Grosime*<br>(nm) |
|---------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------|------------------|
| Fe80Gd20_40                           | 150W                               | 20W                                | 9                      | 40               |
| $Fe_{80}Gd_{20}_{60}$                 | 150W                               | 20W                                | 13                     | 60               |
| Fe <sub>80</sub> Gd <sub>20</sub> _90 | 150W                               | 20W                                | 17                     | 90               |
| Fe <sub>78</sub> Gd <sub>22</sub> _40 | 150W                               | 25W                                | 9                      | 60               |
| Fe <sub>71</sub> Gd <sub>29</sub> _60 | 150W                               | 30W                                | 8                      | 60               |

Tabel 5.1. Parametrii de depunere și grosimile straturilor subțiri de Fe<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub>

\* Eroarea în determinarea grosimii ±3 nm

Caracterizările structurale au fost efectuate cu un difractometru Bruker D8 Advance echipat cu anod de Cu (radiație CuK<sub>a</sub>;  $\lambda_{K\alpha}$ = 0.154 nm) în geometrie simetrică la temperatura camerei. Datele au fost colectate pe intervalul 20=25°-65° cu pasul unghiular de 0.04°. Proprietățile magneto-optice a straturilor de Fe<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub> au fost investigate prin magnetometrie vectorială MOKE la temperatura camerei în geometrie longitudinală. Anizotropia magnetică în plan a fost studiată din curbele de histerezis achiziționate la unghiuri azimutale de 0°, 45° și 90° prin aplicarea câmpului magnetic orientat paralel cu substratul.

Parametrii magnetici au fost analizați prin magnetometrie SQUID în geometrie paralelă unde câmpul magnetic este aplicat paralel cu planul substratului și în geometrie perpendiculară cu orientarea câmpului magnetic perpendicular pe planul filmului subțire. De asemenea, în ambele orientări ale câmpului magnetic extern curbele de histerezis au fost achiziționate la temperatura de 10K și 300K, respectiv. Mai mult, dependența magnetizării cu temperatura a fost înregistrată în geometrie paralelă și perpendiculară cu un câmp magnetic aplicat în valoare de 500 Oe.

CEMS <sup>57</sup>Fe a fost implicată pentru a studia configurațiile atomice locale și interacțiile magnetice dintre entitățile de Fe în filmele subțiri la diferite grosimi și compoziții. Spectrele de CEMS <sup>57</sup>Fe au fost achiziționate la temperatura camerei utilizând o sursă de <sup>57</sup>Co (matrice de Rh) cu proba montată într-un suport home-made sub flux continuu de gaz. Datele au fost prelucrate cu programul NORMOS bazat pe metoda celor mai mici pătrate [34] și valorile relative ale deplasării de izomer au fost raportate la α-Fe.

#### Analiza structurală

Rezultatele caracterizării XRD sunt prezentate în figura 5.1, unde fiecare set de date pornind de la proba  $Fe_{80}Gd_{20}_{60}$  a fost deplasat în sus pentru a permite analizarea comparativă a datelor. Doar peak-ul substratului de Si se evidențiază în rezultatele XRD ale probelor, indiferent de compoziția și grosimea acestora, ceea ce indică un caracter amorf al filmelor subțiri de  $Fe_xGd_{1-x}$ . Într-un studiu anterior s-a arătat că în cazul straturilor care aveau un raport elemental apropiat de punctul de compensare magnetică au fost detectate două peak-uri largi de intensitate mică care corespundeau cu poziția planelor cristalografice (002)  $\alpha$ -Gd și  $\alpha$ -Fe (110) sugerând două configurații locale diferite. Însă, în situația respectivă analiza XRD a fost efectuată în geometrie razantă a fasciculului incident (GIXRD) și parcursul fotonilor de raze X în filmul subțire a fost maximizat. Oricum, în ambele cazuri filmele subțiri de Fe<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub> prezintă o structură amorfă și posibil configurații locale mai probabile în funcție de distribuția Poisson se pot arăta prin tehnica locală de investigare CEMS.



**Figura 5.1.** Caracterizarea XRD a filmelor subțiri de Fe<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub> depuse prin magnetron sputtering (adaptat după [3] din lista de contribuții proprii).

### Proprietăți magnetice și magneto-optice

Curbele de histerezis înregistrate la MOKE sunt prezentate în figura 5.2, cu ordonare descrescătoare a raportului de compoziție Fe/Gd al filmelor subțiri de la stânga la dreapta și a grosimii straturilor de jos în sus, respectiv. Câteva aspecte netriviale pot fi abordate din aceste rezultate. În primul rând, curbele de magnetizare sunt inversate pentru probele cu o cantitate mai mare de Gd, astfel la câmpul magnetic pozitiv aplicat unghiurile Kerr sunt detectate la valori negative (figura 5.2 dreapta). Atomii de Gd au moment orbital local zero, prin urmare un cuplaj spin-orbită neglijabil (precum și o putere de rotație magneto-optică neglijabilă) va fi asociat acestui tip de atomi magnetici, astfel doar momentele magnetice de fier rotesc planul de polarizare al fasciculului laser incident. În consecință, se vor obține curbe de histerezis inversate atunci când momentul magnetic al sub-rețelei de Gd depășește momentul magnetic al sub-rețelei de Fe, ținând cont de alinierea antiferomagnetică dintre ele și de orientarea momentului

magnetic net al Gd în lungul câmpului aplicat. În toate cazurile, curbele de magnetizare arată câmpuri coercitive mici (H<sub>c</sub>). Valorile H<sub>c</sub> cresc cu grosimea filmului pentru un raport elemental fixat (de exemplu, Gd 20at.% în acest caz). Efectul de anizotropie magnetică în plan este vizibil în principal în filmul Fe<sub>80</sub>Gd<sub>20</sub> 60, cu cea mai apropiată compoziție de punctul de compensare în regimul de înghețare magnetică. La acest raport elemental particular, sunt prezente două faze magnetice, așa cum sugerează cele două componente ale curbei de histerezis colectate cu câmpul magnetic orientat corespunzător fată de o axă de usoară de magnetizare. Schimbarea drastică a curbei de histerezis la o formă aproape liniară atunci când câmpul este orientat perpendicular pe axa de usoară magnetizare poate sugera că saturația este realizată prin rotație de spin liniară și coerentă, în contrast cu o deplasare rapidă a pereților de domeniu. Cadrul potrivit care poate descrie această situație este dat de formarea a două compoziții atomice medii puțin diferite, ambele apropiate de punctul de compensare, cu una puțin mai bogată în Fe fată de cealaltă, în comparație cu compoziția specifică de compensare. Luând în considerare efectele cumulate ale competiției dintre momentele magnetice Fe<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub>, diferențele dintre valorile absolute ale integralelor de schimb  $(J_{Fe-Fe} > J_{Fe-Gd} > J_{Gd-Gd})$ , precum și valoarea negativă a lui  $J_{Fe-Gd}$ , este de așteptat o reorientare ulterioară în câmp pentru acea fază magnetică mai aproape de punctul de compensare și caracterizată prin urmare printr-un moment magnetic net mai mic datorat momentelor de Fe necompensate. În cazul probei cu Gd 29 at.%, formarea a două faze magnetice (de data aceasta cu o concentrație puțin mai ridicată în Gd) ar putea fi susținută doar de deplasările sensibil diferite ale curbelor de histerezis colectate sub diferite orientări ale câmpului magnetic în raport cu o axă din plan, amintind posibile efecte de cuplaj de schimb datorat fenomenelor de interfață.



**Figura 5.2.** Curbele de magnetizare achiziționate la MOKE pe straturile subțiri amorfe de Fe<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub> la unghiuri azimutale de 0° (negru), 45° (roșu), și 90° (verde) (adaptat după [3] din lista de contribuții proprii).

Dependența magnetizării cu temperatură a fost studiată prin intermediu curbelor M(T) a filmelor subțiri amorfe Fe<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub> achiziționate în geometrie paralelă cât și în orientare perpendiculară a câmpului aplicat (vezi figura 5.3). Pentru proba Fe<sub>80</sub>Gd<sub>20</sub> 40, contribuția momentelor magnetice ale Fe o depășește pe cea a sub-rețelei de Gd pe întreg domeniu de temperatură în ambele orientări ale câmpului magnetic. Luând în considerare variațiile termice ale momentelor magnetice de Fe și Gd pe unitatea de formulă (f.u.) la creșterea temperaturii, maximul magnetizării este explicat în termenii unei relaxări magnetice mai rapide a sub-retelei de Gd (ca sub-retea magnetică mai putin dominantă) cu orientarea opusă celei de Fe până la temperatura la care se atinge maximul. Această temperatură corespunde relaxării complete a subrețelei magnetice de Gd (moment magnetic net zero al Gd pe f.u.). La temperaturi mai ridicate, doar relaxarea sub-rețelei magnetice de Fe poate fi luată în considerare, ceea ce duce la o scădere a momentului magnetic total cu temperatura. Valoarea maximă a magnetizării se realizează la temperaturi distincte în ceea ce privește geometria de măsurare datorită efectelor de dimensiune și difuzie anizotropă la interfața fazelor magnetice [35]. În comparație, filmul subțire Fe<sub>80</sub>Gd<sub>20</sub> 90 prezintă un minim în curbele M(T) atât în geometria paralelă, cât și în cea perpendiculară. Aceasta reprezentare a temperaturii de compensare se datorează momentului magnetic mai mare asociat sub-retelei de Gd în comparatie cu cel al Fe la cea mai scăzută temperatură și o relaxare magnetică mai rapidă a sub-rețelei de Gd. Prin aplicarea aceluiași raționament ca în cazul precedent, forma curbelor M(T) este legată în principal de o mică modificare a raportului general Fe/Gd, conducând în regimul înghețat magnetic la dominanța fie a sub-retelei magnetice de Fe sau de Gd, respectiv. Deci, aceste rezultate implică că la cresterea grosimii, raportul elemental Fe/Gd scade, chiar dacă puterea aplicată pe țintele de pulverizare este menținută constantă. În plus, posibila formare a două faze magnetice în aceste probe poate introduce caracteristici suplimentare în curbele M(T), conform raționamentului prezentat în [96]. O interfață mixtă, în stratul de grosime mai mare, în comparație cu o interfață mai netedă a celor două faze magnetice în proba  $Fe_{80}Gd_{20}$  40, conduce la o contribuție mai mare a integralelor de schimb  $J_{Fe-Gd}$  la interfață. Mecanismul independent de relaxare a sub-rețelelor magnetice de Fe și Gd sugerat de

 $J_{Fe-Fe} > J_{Gd-Gd}$  face posibilă convergența valorilor magnetizării nete către o temperatură de compensare care depinde de raportul elemental Fe<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub> [36]. Temperatura de compensare va fi mai mică cu un minim mai pronunțat dacă interfața este bine definită și momentele magnetice de Fe și Gd sunt distribuite uniform. Prin urmare, diferențele în mecanismele de relaxare ale sub-rețelelor magnetice vor fi mai bine evidențiate.

Stratul subțire Fe<sub>71</sub>Gd<sub>29</sub>\_60 prezintă curbe M(T) comune, unde magnetizarea scade liniar cu temperatura datorită unei contribuții mai mari a sub-rețelei magnetice de Gd peste cea de Fe, pe întreg intervalul de temperatură. În cele din urmă, filmul subțire Fe<sub>78</sub>Gd<sub>22</sub>\_60 cu raportul elemental în regim de înghețare magnetică între straturile menționate anterior prezintă o rată ridicată de scădere la temperaturi mici și atinge valori aproape constante la temperatura camerei. La această compoziție se poate observa concurența strânsă dintre sub-rețelele magnetice ale Fe și Gd, respectiv. De asemenea, magnitudinea sensibil mai mare a momentelor magnetice de Gd în comparație cu cele ale Fe se evidențiază pe întreg intervalul de temperatură.



**Figura 5.3.** Dependențele magnetizării cu temperatura ale filmelor subțiri amorfe de Fe<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub> la grosimi și concentrații diferite. Datele au fost achiziționate în geometrie paralelă (linia roșie cu puncte) și perpendiculară (linia neagră cu pătrate) (adaptat după [3] din lista de contribuții proprii).

Curbele de histerezis înregistrate în geometrie paralelă și perpendiculară la temperatura de 300K și 10K prin magnetometrie SQUID sunt prezentate în figura 5.4. Se poate observa că toate probele prezintă o anizotropie magnetică în plan, cea mai pronunțată fiind la proba cu cel mai mare conținut de Gd,  $Fe_{71}Gd_{29}_{-60}$ . În plus, câmpurile coercitive mari observate în geometria perpendiculară în condițiile unui câmp magnetic aplicat de-a lungul unei direcții de grea magnetizare sugerează o inversare a magnetizării prin deplasarea pereților de domenii. Aceștia pot fi de tip Néel, pentru care deplasarea se face cu dificultate în câmpuri orientate perpendicular. Astfel, curbele de histerezis corespunzătoare la geometria perpendiculară arată două componente magnetice la probele cu conținut ridicat de Gd, cel mai evident fiind pentru proba  $Fe_{71}Gd_{29}_{-60}$ , unde două câmpuri coercitive foarte diferite sunt evidențiate la ambele temperaturi de 10K și 300K. Valorile magnetizării de saturație (M<sub>s</sub>) cresc la straturile de grosimi egale, dar cu conținut mai mare de Gd peste punctul de compensare, de exemplu  $Fe_{78}Gd_{22}_{-60}$  și  $Fe_{71}Gd_{29}_{-60}$ , așa cum era de așteptat din cauza necompensării a mai multor momentelor magnetice.



**Figura 5.4.** Curbele de histerezis achiziționate la SQUID pe filmele subțiri de Fe<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub> măsurate în geometrie paralelă (linie roșie cu puncte) și perpendiculară (linie neagră cu pătrate) la temperatura de 300K și 10K (adaptat după [3] din lista de contribuții proprii).

Spectrele Mössbauer de Electroni de Conversie pe <sup>57</sup>Fe colectate la temperatura camerei pe trei probe sunt prezentate în figura 5.5. Probele cu cel mai mare conținut de Fe (80 at.%) și de diferite grosimi au fost prelucrate cu o singură distribuție de câmp magnetic hiperfin corespunzătoare unei structuri amorfe, în acord cu analiza XRD. Raportul R23 (între aria peak-ului de emisie doi(cinci) și trei (patru)) a fost fixat la 4, în concordanță cu forma spectrală generală și cu anizotropia magnetică situată în planul filmelor subțiri arătată anterior. Un număr de 40 de pași a fost luat în considerare în distribuție cu un increment a câmpului hiperfin de 1T pornind de la 0T și 0,4 mm/s lățime de peak pentru fiecare sextet elementar. Nu au fost impuse constrângeri în probabilitatea câmpului hiperfin la frontierele domeniului de câmp magnetic hiperfin considerat. Corectarea cuadrupolului a fost lăsată să varieze liber, obținându-se valori foarte mici (aproape de 0,01 mm/s). Deplasarea medie de izomer este foarte aproape de zero, așa cum era de așteptat într-un astfel de compus intermetalic, dovedind și lipsa oxidării în straturi cu diferite concentratii de RE. Două maxime locale au fost evidențiate în distribuțiile câmpului magnetic hiperfin pentru Fe<sub>80</sub>Gd<sub>20</sub>90 și Fe<sub>80</sub>Gd<sub>20</sub>60, indicând două configurații atomice locale diferite în fază amorfă. Cele mai probabile câmpuri hiperfine corespunzând la cele două maxime sunt destul de diferite (de aproximativ 25 T si respectiv 9 T) asa cum era de asteptat de la entitătile de Fe cu un număr mediu de 2-3 atomi de Gd între cei 12 vecini (25 T) și un număr crescut de Gd, ex. 4-5 (9 T), respectiv. Cu toate acestea, contributiile relative ale componentei de câmp hiperfin mai mic (9 T) în distribuția probabilității este sub 12%, prin urmare doar o configuratie atomică medie poate fi luată în considerare pentru aceste filme în raport cu comportamentul magnetic general. Câmpul magnetic hiperfin mediu al probei Fe<sub>80</sub>Gd<sub>20</sub> 60 are valori puțin mai mari decât cele ale stratului Fe<sub>80</sub>Gd<sub>20</sub> 90 (de ex. 25 T în comparație cu 22 T), ceea ce indică o modificare a compoziției fazelor magnetice între straturile subțiri de diferite grosimi. Colapsarea sextetului larg la proba care contine mai mult Gd, Fe<sub>71</sub>Gd<sub>29</sub> 60, se datorează scăderii interacțiunilor medii de schimb și nu efectelor îmbunătățite de relaxare magnetică. Astfel, nu a fost luată în considerare nicio contribuție dominantă paramagnetică/superparamagnetică în spectrele CEM (după cum demonstrează saturația rapidă obținută în MOKE longitudinal și curbele de histerezis magnetic). Prin urmare, în ciuda raportului semnal/zgomot relativ slab și a punctelor experimentale dispersate, spectrul CEM al esantionului  $Fe_{71}Gd_{29}$  60 a fost prelucrat cu cel mai mare succes prin utilizarea a două distribuții diferite de câmp hiperfin. O distribuție a început de la 0 T cu 10 pași și increment de 1T (0,22 mm/s lătime de linie pentru sextetul elementar), și a doua a început de la 20 T cu 9 pași și 0.3T increment (0,22 mm/s lătime de linie pentru sextetul elementar). Nu au fost impuse constrângeri la cele două limite ale intervalului de câmp hiperfin. Relatia liniară dintre deplasarea izomerului si câmpul hiperfin pentru fiecare sextet conduce la un coeficient cu un ordin de mărime mai mare pentru prima distribuție (0,03 mm/s) decât pentru a doua (0,001 mm/s), implicit la o formă asimetrică a distribuției câmpului magnetic hiperfin la câmpuri hiperfine scăzute. Cele două distribuții de câmp hiperfin au fost localizate de data aceasta pe intervale mult înguste de câmpuri magnetice hiperfine (de la 0T la 10 T și de la 20T la 23 T), reflectând rezultatele magnetice care au indicat prezența a două configurații medii mult mai bine formate în structura amorfă a acestei probe. Cele două componente spectrale ale câmpurilor medii de aproximativ 5 T și 21 T prezintă contribuții relativ apropiate de 55% și 45%, respectiv, alături de efecte comparabile în curbele de histerezis magnetic. Cu toate acestea, componenta cu câmpul hiperfin mediu de 21 T este mult mai apropiată în compoziție de punctul de compensare, în timp ce cea de 5 T are un conținut Gd mult mai mare decât cel corespunzător punctului de compensare. Fiind dominantă, această ultimă configuratie cauzează și curba de histerezis inversată evidentiată de MOKE.



**Figura 5.5.** Spectrele CEM <sup>57</sup>Fe măsurate la temperatura camerei pe probele a) Fe<sub>80</sub>Gd<sub>20</sub>\_90, b) Fe<sub>80</sub>Gd<sub>20</sub>\_60 și c) Fe<sub>71</sub>Gd<sub>29</sub>\_60. Distribuțiile de câmp magnetic hiperfin sunt prezente în partea dreaptă a fiecărui spectru (adaptat după [3] din lista de contribuții proprii).

### Concluzii

Un set reprezentativ de filme subțiri FexGd<sub>1-x</sub> a fost pregătit prin co-depunere prin magnetron sputtering. S-a studiat efectul variației grosimii și a compoziției stratului în proximitatea punctului de compensare asupra caracteristicilor magnetice și magneto-optice ale filmelor subțiri. Caracterul amorf al straturilor a fost arătat în analiza XRD. Cu toate acestea, investigațiile CEMS au oferit o imagine mai detaliată asupra configurațiilor atomice, fiind în concordanță cu prezența a două configurații locale medii în filmele investigate cu influență directă asupra comportamentului magnetic și magneto-optic. În anumite cazuri, o singură configurație medie devine dominantă și impune comportamentul magnetic general. De asemenea, curbele de histerezis magnetic colectate la 10 K și 300 K în geometrie paralelă și perpendiculară indică formarea a două faze magnetice cu contribuții diferite, majoritar în funcție de raportul elementar Fe/Gd. Analiza MOKE a arătat inversarea curbelor de histerezis în probele cu raportul de compozitie Fe/Gd care depăseste punctul de compensare si configuratiile atomice locale specifice au fost evidentiate de CEMS. Influența grosimii și compoziției straturilor a fost arătată și în curbele M(T), care își schimbă drastic tendințele generale în funcție de astfel de parametri. Prin simpla schimbare a grosimii filmului în condiții similare de depunere, este indusă o ușoară diferență în compoziția filmului, totuși suficientă pentru a schimba comportamentul general al curbelor M(T) colectate în geometrie paralelă sau perpendiculară. Un astfel de comportament a fost susținut, de asemenea, de rezultatele preliminare CEMS.

# 4. Magnetism controlat prin auto-asamblarea de clusteri magnetici în matrice metalică conductoare. Relația dintre auto-asamblarea clusterilor magnetici și formarea fazei 4H hcp a matricei de Au în filme subțiri nanofazice de Au<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>

#### Introducerea problemei

Într-o perioadă foarte scurtă, cercetarea în domeniul nanomaterialelor a evoluat rapid datorită fenomenelor noi cu eficiențe energetice ridicate care stau la baza funcționalității acestor sisteme [37-39]. Una din provocările din prezent este fabricarea unei nanostructuri multifuncționale prin combinația proprietăților specifice din diferite nanosisteme [40-42]. În acest scop, variate nanomateriale au fost sintetizate pentru proprietățile lor catalitice [43], optoelectronice, biomedicale [4] și stocare de energie [44]. Mai mult, un sistem compus din două sau mai multe elemente care nu sunt miscibile va conduce la o structură nanofazică cu caracteristici comune materialelor constituente, dar uneori proprietăți noi pot apărea din diferite interacțiuni [45]. Asemenea caracteristici provin în mod obișnuit din interacțiunea la interfață dintre nanomateriale și efectul poate consta din potențarea unor parametri precum: câmp coercitiv, temperată Curie și anizotropie unidirecțională [46, 47] în materiale magnetice sau alte proprietăți ca: eficiență catalitică, conductivitate și structura cristalină [48].

Modul în care un material răspunde la un stimul optic, electric sau magnetic este majoritar dictat de structura cristalină care influențează densitatea de stări electronice și în consecință stările energetice permise pentru electroni [49]. Unele studii au raportat cum banda interzisă și poziția benzii de conducție, respectiv a benzii de valență, se pot modifica cu variația parametrilor structurali în anumiți semiconductori [50]. De asemenea, în cazul metalelor, structura cristalină are un rol important în proprietățile electrice, magnetice, optoelectronice, și catalitice [51]. Astfel, prin metode specifice de sinteză s-a realizat structura hexagonal compactă metastabilă a nichelului (hcp Ni) în nanoparticule și starturi subțiri, unde s-a observat că rezistivitatea avea valori cu aproximativ un ordin de mărime mai mare prin comparație cu structura stabilă fcc Ni în sisteme asemănătoare [52]. Mai mult, magnetizarea de saturație măsurată era semnificativ mai mică, însă proprietățile catalitice au fost îmbunătățite [53]. Însă, modificare structurii la metale nobile grele și obținerea unui polimorf al acestora este mult mai dificilă și cu atât mai provocator este prepararea unui nanomaterial multifunctional stabil care să conțină acest polimorf, după cum se observă din literatură. Structura hexagonal compactă a aurului (hcp Au) a fost sintetizată în nanosisteme doar pe substrat de germaniu sau grafenă prin metode chimice, și respectiv epitaxie în flux molecular [54-56]. Din cauza dificultății ridicate în prepararea hcp Au, această fază cristalină a Au este observată în situații foarte restrânse. Prin urmare, interactiunea dintre hcp Au și alte nanofaze constituente ale sistemului este un domeniu neexplorat.

În acest studiu, se vor discuta metodele de preparare cu succes prin magnetron sputtering în regim de radio-frecvență (rf magnetron sputtering) a unor straturi subțiri nanofazice de (Au<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>) cu grosimi variate, și respectiv diferite rapoarte compoziționale. După cum s-a raportat și într-un studiu anterior, la anumiți parametri de depunere atomii de Fe se auto-organizează în clusteri dispuși în forme lamelare 2D perpendiculare pe planul substratului în matricea de Au. Astfel, sisteme similare au fost sintetizate prin variația parametrilor de depunere pentru a efectua un studiu sistematic asupra proprietăților acestor sisteme, cu o analiză detaliată asupra caracteristicilor structurale. Imaginile de microscopie prin transmisie de electron (TEM) și de microscopie prin scanare cu transmisie de electron în modul dark field (STEM-DF) în secțiune evidențiază modificările proprietăților morfologice ale probelor la variația grosimii și a raportului elemental. Mai mult, analiza structurală de difracție de raze X (XRD), și respectiv

de difracție de electroni pe o arie selectată (SAED), împreună cu un set complet de măsurări magnetice arată variațiile apărute în proprietăților straturilor subțiri nanofazice depuse de  $Au_xFe_{1-x}$  la diferiți parametri. Datele experimentale evidențiază o dependență strânsă între trei fenomene: efectul de anizotropie uniaxială, auto-asamblarea clusterilor de Fe în lamele 2D și formarea structurii 4H hcp Au. Pentru a obține o caracterizare mai detaliată a acestor sisteme, măsurări de magneto-rezistivitate (MR) au fost efectuate pe două probe reprezentative.

#### Metode de preparare și caracterizare

Probele au fost preparate prin co-depunerea în regim de radio-frecvență (rf) la magnetron sputtering utilizând două ținte distincte, una de Fe și cealaltă de Au, cu diametrul de 5 cm și puritate 99,99%. Înainte de fiecare preparare camera de depuneri a fost evacuată la presiunea de  $7 \cdot 10^{-9}$  torr, apoi pentru a se atinge presiunea de lucru de  $5.8 \cdot 10^{-3}$  torr s-a folosit argon de înaltă puritate. Straturile subțiri nanofazice Au<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub> au fost sintetizate la temperatura camerei pe substrat de siliciu (Si) de tip *n* cu orientarea < 100 > curățat la baia de ultrasunete în alcool etilic. Compoziția elementală a probelor a fost variată prin modificare valorii puterilor electrice aplicate pe ținte și grosimea a fost controlată din timpul de depunere. Atât compoziția, cât și grosimea probelor au fost verificate prin spectroscopie a energiei dispersive a radiației X (EDX) și interferometrie totală de contrast (TIC), respectiv. Denumirile probelor alături de parametrii de depunere sunt arătați în tabelul 6.1.

| Proba                                 | Putere de depunere (W) | Timpul de depunere<br>(min.) | Grosime (nm) |
|---------------------------------------|------------------------|------------------------------|--------------|
| Au <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub> _70 | Fe(100W)-Au(25W)       | 21-21                        | 70           |
| Au <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub> _17 | Fe(100W)-Au(25W)       | 5-5                          | 17           |
| Au <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub> _6  | Fe(100W)-Au(25W)       | 1.5-1.5                      | 6            |
| Au <sub>20</sub> Fe <sub>80</sub> _70 | Fe(100W)-Au(10W)       | 29-29                        | 70           |
| Au <sub>80</sub> Fe <sub>20</sub> _70 | Fe(100W)-Au(40W)       | 13-13                        | 70           |

Tabel 6.1. Parametrii de depunere prin rf magnetron sputtering a sistemelor nanofazice

 Indicii din codul probelor semnifică compoziția în procente atomice (eroare 1%); de asemenea sufixul conține valoarea grosimii în nm (1-2 nm eroare).

Imaginile de Microscopie în Transmisie cu Electroni (TEM) și prin Scanare în Transmisie cu Electroni (STEM) în modul dark field (STEM-DF) au fost achiziționate la un microscop JEM ARM-200F care operează la tensiunea de 200kV, echipat cu un corector pentru aberația de sfericitate și un detector "annular dark field" pentru electronii împrăștiați inelastic de atomii din probă. Modelele de difracție de electroni pe o arie selectată (SAED) au fost colectate cu același microscop, unde lungimea camerei este de 80 cm.

Adițional analizei SAED, caracterizarea structurală s-a efectuat prin difracție de raze X (XRD) folosind un difractometru Bruker D8 Advance care operează cu radiație CuK<sub>a</sub> ( $\lambda$ K<sub>a</sub>=0.154 nm). Datele XRD au fost colectate în geometrie simetrică în intervalul 2 $\theta$ =35°-90° la temperatura camerei cu un pas unghiular de 0.04°. În cazurile reprezentative, datele asociate maximului de difracție au fost analizate în detaliu pentru a obține dimensiunea de cristalit ( $D_{ef}$ ), micro-stresul ( $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ ) și constantele de rețea (a și c). Anizotropia magnetică în planul substratului a fost analizată prin efect Kerr magneto-optic (MOKE) unde curbele de histerezis au fost achiziționate la diferite unghiuri azimutale. De asemenea, s-a efectuat Spectroscopia Mössbauer a Electronilor de Conversie (CEMS) pe Fe<sup>57</sup> la temperatura camerei utilizând o instalație home-made, unde planul substratului a fost orientat perpendicular cu sursa de radiație Co<sup>57</sup>, astfel fotonii  $\gamma$  au avut o direcție perpendiculară la suprafața probei. Calibrarea s-a făcut prin intermediul spectrului unei probe de  $\alpha$ -Fe metalic.

Comportamentul magnetic a fost investigat și prin magnetometrie la Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) în două temperaturi distincte de 270K și 10K unde câmpul magnetic a fost orientat paralel cu planul substratului. Procedura de colectare a valorilor magnetizării după răcirea probei în câmp zero și în câmp magnetic aplicat de 1000e, respectiv, a fost realizată pentru ulterioare clarificări ale comportamentului magnetic.

Curbele de magneto-rezistență (MR) au fost înregistrate la o instalație PPMS prin metoda celor patru puncte coliniare, unde curentul electric de excitație este aplicat pe cele două puncte externe, apoi tensiunea este colectată pe contacte interne dispuse în linie. Dependența rezistivității de câmpul magnetic aplicat a fost analizată în geometrie paralelă și perpendiculară pentru o direcție paralelă a curentului electric în raport cu axa de ușoară anizotropie.

### Caracterizare morfo-structurală

În figura 6.1 sunt prezentate imaginile STEM-DF și TEM achiziționate în secțiunea straturilor subțiri depuse prin rf magnetron sputtering. Pentru proba Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_70 ambele imagini din figura 6.1.a arată formarea lamelelor 2D dată de auto-asamblarea clusterilor de Fe în matricea de Au. Chiar dacă din imaginile colectate în secțiune se observă doar un plan perpendicular pe direcția de periodicitate a lamelelor din planul filmului, ulterior analizele magnetice vor aduce dovezile necesare în scopul de a determina forma 2D a lamelelor magnetice. De asemenea, imaginile TEM evidentiază compactitatea stratului si orientarea perpendiculară a lamelelor 2D pe planul substratului. De la figura 6.1.a la figura 6.1.c se observă modificările morfologice date de variația grosimii stratului subțire nanofazic la un raport compozițional constant. Imaginile TEM corespunzătoare probelor Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_70 - Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_6 arată că la scăderea grosimii gradul de auto-asamblare a clusterilor de Fe în forme lamelare 2D se diminuează, dar straturile rămân compacte fără defecte morfologice evidente. Variația morfologiei cu raportul compozitional poate fi observată prin comparația imaginii din figura 6.1.a cu cea din figura 6.1.d. Prin urmare, formele lamelare 2D date de clusterii magnetici auto-organizați din proba Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_70 aproape dispar în proba Au<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>\_70 unde concentrația de Fe a fost variată de la 30% at. la 20% at. Acest comportament a fost raportat într-un studiu anterior pentru o concentrație de 15% at. Fe și 85% at. Au. Grosimile straturilor subțiri din tabelul 6.1 pot fi verificate prin utilizarea barei de scală din imaginile TEM.



**Figura 6.1.** Imagini TEM ale probelor a) Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_70; b) Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_17, c) Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_6, d) Au<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>\_70. În inset la a) este imaginea STEM-DF pentru proba Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_70 (adaptat după [5] din lista de contribuții proprii).

Imaginile SAED din figura 6.2.a,b arată distanțe interplanare care nu se potrivesc cu cele din structura bcc Fe sau fcc Au. Însă, distanțele calculate au valori apropiate cu cele corespunzătoare fazei 4H hcp Au cu valorile teoretice de a = 2.866 Å și c = 9.662 Å. În această situație, pentru compoziția stratului Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> inelele de difracție sunt bine conturate la grosimea filmului de 70 nm, dar la grosimea de 17 nm este un singur inel difuz. În orice caz, faza 4H hcp Au se păstrează pentru stratul de 30% at. Fe și 70% at. Au cu 17 nm grosime. În situația probei Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_6 se prezintă un inel de difracție care indică o fază fcc Au foarte distorsionată din cauza faptului că parametrii de depunere oferă condiții nefavorabile condensării atomilor pe substrat în faza 4H hcp Au. În final, analiza SAED a stratului Au<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>\_70 evidențiază clar structura fcc Au cu o sensibilă modificare in valoarea constantei de rețea dată de prezența Fe.



Figura 6.2. Imagini SAED pentru probele a) Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_70; b) Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_17, c) Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_6, d) Au<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>\_70 (adaptat după [5] din lista de contribuții proprii).

Rezultatele caracterizării XRD a probelor din figura 6.3 arată existența unor faze cristaline diferite în funcție de compoziția probelor. În proba Au<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>70 se observă structura cubică cu fețe centrate (fcc) a Au cu orientarea preferențială pe planul cristalin (111) și în cazul stratului subțire  $Au_{20}Fe_{80}$  70 se evidențiază planul de difracție (110) al Fe cu structura cubică cu volum centrat (bcc) datorită concentrației mare de fier din probă. În contrast, probele Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_70 și Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_17 au cristalizat în structura 4H hexagonal compact (hcp) a Au, care este o formă structurală metastabilă pentru acest element. Anterior, sau publicat puține studii despre sinteza structurii hcp Au la scală nanometrică în condiții speciale de preparare, dar până în prezent nu am găsit studii raportate despre formarea structurii 4H hcp Au în sisteme nanofazice cu proprietăți magnetice. Astfel, în figura 6.3 se arată prezența fazei 4H hcp Au pentru probele Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_70 și Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_17 prin detectarea planului cristalin (102), similar cu rezultatele analizei SAED. Mai mult, cu scăderea grosimii stratului subțire se observă o diminuare a intensității semnalului provenit de la planul de difracție (102) și o deplasare spre unghiuri mai mici a maximului de difracție. Acest comportament indică o corelație între stabilitatea structurii 4H hcp Au si ordonarea clusterelor de Fe, după cum s-a văzut în imaginile TEM. Prin urmare, gradul de dispersie a Fe în probă este invers proporțional cu integritatea structurală a fazei metastabile 4H hcp Au. La limita inferioară a grosimii din setul de filme subțiri preparat, datele XRD ale probei Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_6 indică un început de cristalizare a unei faze foarte distorsionate de fcc Au.



**Figura 6.3.** Caracterizarea XRD a filmelor subțiri nanofazice Au<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub> (adaptat după [5] din lista de contribuții proprii).

Pentru a investiga parametrii structurali au fost efectuate măsurări XRD în geometrie simetrică cu pas unghiular de 0.008°, în jurul planelor de difracție cu intensitatea maximă care evidențiază orientarea preferințială a structurilor din probe. În figura 6.4 sunt prezentate datele experimentale, împreună cu profilul teoretic obținut prin prelucrarea datelor cu funcția Voigt, și respectiv reziduu dintre datele experimentale și cele teoretice. Tabelul 6.2 prezintă valorile obținute pentru dimensiunea de cristalit  $(D_{ef})$ , micro-stres ( $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ ), și constante de rețea (a și c) prin utilizarea lărgimii la semiînălțime a componentelor Gaussiene și Lorentziene din funcția Voigt. Din probele cu raport elemental fixat și grosime variabilă s-a determinat o valoare maximă a dimensiunii de cristalit, și respectiv a micro-stresului pentru proba Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_70 cu grosimea de 70 nm. Acești doi parametri structurali scad cu diminuarea grosimii stratului subțire, ceea ce indică o relaxare structurală proporțională cu scăderea dimensiunii de cristalit. În alte cazuri s-a arătat că micro-stresul poate fi diminuat prin intermediul unor factori externi care să restrângă abaterea distanțelor interplanare spre intervale de lungimi echidistante. Proba Au<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> 70 prezintă lungimi ale coerenței cristaline relativ mari alături de o valoare mică a microstresului prin comparație cu proba Au70Fe30 70 de aceeași grosime, datorită parțial stabilității structurii fcc Au. Însă în acest caz deplasarea ridicată a centrului profilului corespunzător planului de difracție (111) indică o structură fcc distorsionată de prezența Fe. De asemenea, stratul Au<sub>20</sub>Fe<sub>80</sub>\_70 conține faza bcc Fe cu constanta de retea modificată de atomii de Au. Pentru planul de difractie (110) bcc Fe valoarea dimensiunii de cristalit este mai mică față de proba Au<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> 70, și respectiv micros-stresul este mai mare. Acest rezultat arată influența semnificativă pe care o are Au asupra cristalizării Fe la un raport elemental Fe/Au egal cu cel Au/Fe din proba Au<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>\_70, din cauza faptului că energia superficială a planului cristalin (110) bcc Fe este de aproximativ 1.5 ori mai mare în comparație cu energia superficială a planului (111) fcc Au [57, 58].



**Figura 6.4.** Datele XRD corespunzătoare: planului de difracție (102) 4H hcp Au pentru probele a) Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_70 și b) Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_17; (111) fcc Au la proba c) Au<sub>20</sub>Fe<sub>80</sub>\_70; și (110) bcc Fe d) Au<sub>20</sub>Fe<sub>80</sub>\_70. Datele experimentale au fost prelucrate cu funcția Voigt și reziduul asociat este arătat în partea de jos a fiecărui grafic (adaptat după [5] din lista de contribuții proprii).

| Proba                         | $D_{ef}$ (nm) | $<\varepsilon^2>^{1/2}$ | a (Å) | c (Å) |
|-------------------------------|---------------|-------------------------|-------|-------|
| $Au_{70}Fe_{30}_{70}^{(102)}$ | 17            | 7.0·10 <sup>-3</sup>    | 2.890 | 9.823 |
| $Au_{70}Fe_{30}_{17}^{(102)}$ | 9             | 1.3·10 <sup>-3</sup>    | 2.894 | 9.816 |
| $Au_{80}Fe_{20}_{70}^{(111)}$ | 39            | 2.6·10 <sup>-3</sup>    | 3.974 | -     |
| $Au_{20}Fe_{80}_{70}^{(110)}$ | 17            | 4.6.10-3                | 2.905 | -     |

Tabel 6.2. Parametrii structurali obținuți din prelucrarea datelor experimentale XRD.

# Măsurări magnetice

Caracterul magnetic anizotropic din planul probei a fost sondat prin magnetometrie vectorială MOKE. Din proprietățile ciclurilor de histerezis colectate succesiv la diferite unghiuri azimutale dintre câmpului magnetic aplicat și o direcție stabilită din planul probei se pot determina eventuale axe de ușoară anizotropie în planul filmului. Astfel, o curbă de histerezis cu un câmp coercitiv ridicat și o valoare semnificativă a magnetizării remanente ia o formă rectangulară indicând direcția unei axe de ușoară anizotropie. Analog, un ciclu de histerezis liniar unde inversia magnetizării se face gradual arată o abatere de la direcția de ușoară anizotropie. Prin urmare, reprezentările grafice din figura 6.5.a,b,c prezintă dependența dintre unghiul azimutal discretizat cu un pas de 15° și câmpul coercitiv relativ,  $H_c^* = \frac{H_c}{H_{cmax}}$ , alături de magnetizarea remanentă relativă,  $M_r^* = \frac{M_r}{M_{rmax}}$ , respectiv. Anizotropia magnetică uniaxială observată la probele Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>70 și Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>17 susține formarea lamelelor 2D prin auto-asamblarea clusterilor de Fe în matricea de Au. Mai mult, deoarece analiza structurală a probelor nu a arătat prezența Fe metalic se conclude că orientarea anizotropiei magnetice uniaxială este în lungul direcției preferențiale de auto-asamblare a clusterilor metalici magnetici.



Figura 6.5. Rezultatele magnetometriei MOKE în reprezentare polară (în inset sunt introduse curbele de histerezis achiziționate la unghiuri azimutale de 0° și 90°) a probelor a) Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> 70, b) Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> 17 și c) Au<sub>20</sub>Fe<sub>80</sub> 70 ; ciclurile de histerezis prezente în d) sunt colectate pe straturile subțiri Au<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> 70 și Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> 6 (adaptat după [5] din lista de contribuții proprii).

Figura 6.5.b evidențiază un grad de dispersie mai ridicat al probei Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_17 prin comparație cu forma mai bine determinată a lobilor separați din figura 6.5.a aferentă stratului Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_70, ceea ce indică că la scăderea grosimii de la 70 nm spre 17 nm, la compoziție fixă, se diminuează și integritatea formei lamelelor magnetice. În cazul filmului subțire Au<sub>20</sub>Fe<sub>80</sub>\_70 reprezentarea grafică din figura 6.5.c arată o distribuție aproape sferică a câmpului coercitiv relativ, precum și a magnetizării remanente relativă în funcție de unghiul azimutal, prin urmare la compoziția de 80% at. Fe se formează clusteri de dimensiuni mari, cu defecte create de atomii de Au, dispersați aleatoriu în volumul stratului a căror structură de bcc Fe poate fi detectată la XRD. Rezultatele magnetometriei MOKE a probelor Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_6 și Au<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>\_17 sunt prezentate în figura 6.5.d unde se observă ca forma ciclurilor de histerezis rămâne constantă la modificarea unghiului dintre orientarea câmpului magnetic aplicat și o direcția de referință din planul probei. Curbele de histerezis din ambele situații sunt compuse dintr-o primă componentă centrală pentru care magnetizarea este inversată brusc la valori specifice ale câmpului magnetic și o a doua componentă în care magnetizarea continuă să se rotească liniar. În timp ce prima componentă este
alcătuită din clusteri interconectați, a doua componentă poate fi atribuită momentelor magnetice dispersate în matricea de Au la distanțe suficient de mari încât interacțiunea dintre ei este neglijabilă.

Curbele de histerezis arătate în figura 6.6 au fost achiziționate prin magnetometrie SQUID unde orientarea câmpului magnetic aplicat este paralelă cu planul filmului subțire și în lungul axei de ușoară anizotropie. Forma curbei de histerezis din figura 6.6.a indică prezența a două faze magnetice ce au fost atribuite imperfecțiunilor morfologice ale lamelelor magnetice. Astfel, pozițiile la care există discontinuități ale lamelelor 2D conduc la variații în integralele de schimb ale momentelor magnetice din clusterii de Fe auto-asamblați în forme diverse (de la 0D la 2D), dar și interacțiuni de tip 3D date de interacțiunea de schimb dintre lamele prin intermediul clusterilor de Fe dispersați. Interacțiunea de schimb asociată lamelelor 2D unde integrala de schimb este finită doar în planul lamelei este responsabilă pentru inversia rapidă a magnetizării din centrul curbei de histerezis, apoi magnetizarea aferentă interacției 3D va fi saturată în câmpuri mult mai mari, aceasta fiind orientată perpendicular pe direcția de ușoară anizotropie. Prin urmare, atât magnetometria MOKE, cât și măsurările SQUID arată că filmul subțire Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> 70 conține lamele 2D magnetice dispuse perpendicular pe planul substratului unde interacțiunea dintre momentele magnetice de tip 2D Ising persistă până la temperatura camerei.



**Figura 6.6.** Cicluri de histerezis colectate la SQUID pentru probele a) Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_70, b) Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_17, c) Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_6, d) Au<sub>20</sub>Fe<sub>80</sub>\_70, și e) Au<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>\_70. În inset sunt arătate curbele ZFC-FC pentru fiecare dintre filmele subțiri discutate (adaptat după [5] din lista de contribuții proprii).

De asemenea, curbele de histerezis ale probei Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> 17 din figura 6.6.b suportă prezența a două componente magnetice. Similar cu situația anterioară, interacția de tip 2D Ising a clusterilor din corpul lamelelor este asociată cu partea centrală a histerezisului, în timp ce o a doua componentă responsabilă pentru rotația liniară a magnetizării în câmpuri mari se datorează clusterilor de Fe dispersați în filmul subțire care sunt superparamagnetici peste temperatura de 70K. Cantitatea semnificativ mai ridicată de clusteri dispersați din proba Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> 17 prin comparație cu stratul Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> 70 este cauzată de micșorarea grosimii filmului care conduce la modificarea proprietăților morfo-structurale ce induc variația comportamentului magnetic. Stratul Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> 6 cu grosimea minimă de 6 nm aferentă acestui set

de probe arată un comportament superparamagnetic la temperatura camerei cu temperatura de blocare în jurul valorii de 70K. Sub temperatura de 70K, măsurarea ZFC-FC din inset al figurii 6.6.c prezintă o scăderea magnetizării la o rată foarte mică, ceea ce indică un anumit grad de ordonare a clusterilor de Fe. Mai mult, curba de histerezis colectată la temperatura de 20K prezintă o valoare ridicată a câmpului coercitiv care arată existența unei direcții de ușoară anizotropie caracterizată de interacția de tip 2D Ising dintre momentele magnetice a clusterilor ordonați filiform în această situație unde grosimea este comparabilă cu dimensiunea unui cluster.

În final, curbele de magnetizare ale probei  $Au_{20}Fe_{80}$  70 din figura 6.6.d prezintă caracterul specific soft-magnetic al clusterilor mari de Fe peste care se suprapune comportamentul antiferomagnetic, evidențiat prin câmpul de exchange bias, al unei faze magnetice dezordonate dat de adiția interstițială a atomilor de Au în matrice de Fe. De asemenea, rezultatele probei  $Au_{80}Fe_{20}$  70 din figura 6.6.e sugerează formarea clusterilor de Fe cu dimensiuni cuprinse într-un interval extins și dispersați în volumul stratului.

Spectrele obținute în urma achiziționării datelor la CEMS pe starturile subțiri de Au<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub> sunt arătate în figura 6.7. Spectrul CEM al probei Au20Fe80\_ 70 prezintă un sextet magnetic larg ce confirmă formarea fazei bcc Fe. Acesta a fost prelucrat cu două componente i) o distribuție de câmpuri magnetice hiperfine cu maximul probabilității centrat la 33T și ii) o a doua distribuție de câmpuri magnetice hiperfine cu valoarea cea mai probabilă egală cu 6T. Apariția diferitelor maxime în distribuția de probabilitate a câmpurilor magnetice hiperfine este cauzată de variate forme de faze magnetice distorsionate precum: clusteri mari de Fe cu distanta interplanară variată, clusteri de Fe cu impurităti de Au si clusteri de Au cu impurități de Fe. Momentele magnetice ale Fe prezente in clusteri fcc Au au un comportament antiferomagnetic și pot fi responsabile pentru câmpul de exchange bias observat în cazul probei Au<sub>20</sub>Fe<sub>80</sub>\_ 70. Rezultatele CEMS pentru filmul subțire Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> 70 sunt similare cu cele din cazul probei Au<sub>20</sub>Fe<sub>80</sub> 70. Însă, în situația curentă cantitatea de Fe este mult mai mică și pentru a se obține o prelucrare corespunzătoare a datelor experimentale pe lângă componenta distribuției de câmpuri hiperfine s-a introdus componenta unui dublet central paramagnetic care a luat în considerare prezența clusterilor de Fe cu impurități de Au superparamagnetici dispersați în volumului stratului. Același raționament a fost aplicat cu succes și pentru proba Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> 17 unde o cantitate aproape dublă de Fe se regăsește sub forma clusterilor de Fe dispersați superparamagnetici. Pentru proba Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> 6 în datele CEMS se observă clar prezența unui singur dublet central asociat momentelor magnetice ce nu interacționează la temperatura camerei, după cum s-a discutat anterior. În final, în spectrul CEMS al stratului Au<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> 70 s-a utilizat o distributie de câmpuri hiperfine asociată clustetrilor de Fe în interactiune si o componentă centrală superparamagnetică, similar cu cazurile deja discutate. Dar, în această situație raportul dintre linia 2 și 3 caracterizat prin parametrul hiperfin R23 este aproape de 1, ceea ce sugerează o distribuție unghiulară tridimensională a momentelor magnetice. Prin comparație probele Au<sub>20</sub>Fe<sub>80</sub> 70, Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> 70 și Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> 17 au parametrul R<sub>23</sub> egal cu 4 indicând că orientarea anizotropiei magnetice este în planul probei.



**Figura 6.7.** Rezultatele CEMS pentru probele a) Au<sub>20</sub>Fe<sub>80</sub>\_70, b) Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_70, c) Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_17, d) Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_6, și e) Au<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>\_70. În partea dreaptă este arătată distribuția de probabilitate a câmpurilor magnetice hiperfine (adaptat după [5] din lista de contribuții proprii).

## Analiza proprietăților de magneto-transport

În figura 6.8 se arată curbele de magneto-rezistivitate achiziționate pe proba Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> 70 în geometrie perpendiculară și paralelă a direcției câmpului magnetic aplicat raportat la planul substratului, și respectiv la două temperaturi diferite cu direcția curentului de excitare în lungul axei de ușoară magnetizare. În măsurarea rezistivității stratului subțire la orientarea paralelă a câmpului magnetic extern cu planul substratului si perpendicular pe axa de usoară magnetizare s-a obtinut curba MR din figura 6.8.a care prezintă, la ambele temperaturi de măsură, o creștere monotonă a rezistivității cu o pantă constantă de la valorile ±30kOe până în jurul valorii de zero a câmpului magnetic când apare un maxim ascuțit. În contrast, pentru orientarea perpendiculară a câmpului magnetic fată de planul substratului în curbele MR din figura 6.8.b se evidentiază o crestere a rezistivității cu o pantă constantă la variația câmpului magnetic de la -30kOe spre valori mai pozitive, apoi panta se modifică sesizabil la valoarea de aproximativ -7kOe unde începe să se contureze un maxim larg centrat în proximitatea valorii de zero a câmpului magnetic. Pentru valori pozitive ale câmpului magnetic forma curbei MR este simetrică. Astfel, datele din figura 6.8 înregistrate la temperatura de 300K și 150K arată efectul standard de magneto-rezistență care poate fi explicat în contextul fenomenului de magneto-rezistență anizotropă. Prin urmare, în figura 6.8.a se observă că pornind cu valoarea câmpului magnetic de la -30kOe spre +30kOe rezistivitatea crește monoton până când aproape câmpul magnetic schimbă semnul, deoarece inițial momentele magnetice sunt orientate majoritar în lungul câmpului magnetic extern, deci perpendicular pe direcția curentului electric, și în această situație rezistivitatea este minimă. Pe parcurs ce câmpul magnetic variază spre zero momentele magnetice se reorientează spontan pe axa de ușoară magnetizare, care este paralelă curentului

electric, astfel electronii de conducție se vor împrăștia cu o probabilitate mai mare de electronii 3*d* localizați și va rezulta o rezistivitate maximă în acest caz. Maximul larg din figura 6.8.b se datorează majoritar anizotropiei puternic uniaxială în planul substratului evidențiată de curbele de histerezis înregistrate la MOKE. Alături de anizotropia uniaxială din planul stratului subțire intervine și efectul dat de dispersia orientării momentelor magnetice din clusterii de Fe care nu sunt conținuți în lamelele 2D împreună cu cele din atomii de Fe asimilați în structura Au. Din această cauză, nici în câmpuri magnetice de ±30kOe nu se observă o saturație bine definită a valorii rezistivității. Astfel, la variația câmpului magnetic de la -30kOe la aproximativ -7kOe momentele magnetice din exteriorul lamelelor 2D sunt gradual reorientate în funcție de dimensiunea lor, apoi de la -7kOe la un câmp magnetic aproximativ nul rezistivitatea crește cu o pantă diferită din cauza anizotropiei uniaxială din planul stratului subțire. În jurul valorii de zero a câmpului magnetic majoritatea momentelor magnetice s-au reorientat în lungul axei de ușoară magnetizare, care coincide cu direcția curentului electric, și această stare corespunde rezistivității maxime.



**Figura 6.8.** Curbele de magneto-rezistivitate ale probei Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_70 achiziționate cu direcția curentului electric în lungul axei de ușoară magnetizare, și câmpul magnetic orientat a) paralel, și respectiv b) perpendicular pe planul substratului.

Pentru a investiga în detaliu proprietățile de transport ale acestor tipuri de sisteme nanofazice s-a măsurat stratul subțire  $Au_{70}Fe_{30}$ \_17 în aceleași condiții de temperatură și câmp magnetic aplicat ca cele din proba anterioară, însă acum curentul electric a fost aplicat în lungul axei de ușoară magnetizare și perpendicular pe aceasta (în ultimul caz câmpul magnetic a fost orientat perpendicular pe planul substratului și paralel cu acesta, dar în lungul axei de ușoară magnetizare). Figura 6.9 arată rezultatele obținute din măsurări efectuate la parametri identici cu cei din situația anterioară când curentul electric este aplicat paralel cu axa de ușoară magnetizare. Curbele MR achiziționate în aceste situații sunt similare la ambele temperaturi din figura 6.9.a și figura 6.9.b, respectiv. Totuși, din figura 6.9.b se poate observa un peak mult mai larg prin comparație cu cel din figura 6.8.b. Acest comportament este susținut de rezultatele CEMS care au arătat o dispersie mai mare a clusterilor de Fe în matricea de Au. Mai mult, curbele de histerezis înregistrate la MOKE evidențiază o anizotropie uniaxială în plan mai puțin pronunțată prin comparație cu proba Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_70.



**Figura 6.9.** Curbele de magneto-rezistivitate ale probei Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_17 achiziționate cu direcția curentului electric în lungul axei de ușoară magnetizare, și câmpul magnetic orientat a) paralel, și respectiv b) perpendicular pe planul substratului.

În figura 6.10 sunt prezentate curbele MR în care curentul electric a fost aplicat perpendicular pe axa de ușoară magnetizare, cu câmpul magnetic extern orientat perpendicular pe planul substratului și respectiv paralel atât cu acesta, cât și cu axa de ușoară magnetizare. Prin urmare, în figura 6.10.a se observă creșterea rezistivității cu modificarea câmpului magnetic de la valori mari spre zero, dar în jurul valorii zero se evidențiază o scădere spontană a rezistivității. Acest fenomen numit reentrant magnetism este cauzat de orientarea locală a momentelor magnetice în unghi de 90°, care macroscopic sunt orientate în lungul axei de ușoară magnetizare cu o anumită abatere. Prin corelația acestor rezultate cu informațiile din imaginile TEM se confirmă că la această grosime a stratului subțire nanofazic, gradul de organizare a clusterilor de Fe este sesizabil mai mic și distribuția direcțiilor momentelor magnetice se desfășoară pe un interval mai larg în lungul direcției de ușoară magnetizare. Astfel, minimul local al rezistivității într-un câmp magnetic aproximativ nul apare datorită unei abateri de la orientarea perfect paralelă între câmpul magnetic extern, axa de ușoară magnetizare și direcția curentului electric. În momentul în care câmpul magnetic atinge valori suficient de mici, momentele magnetice se reorientează majoritar în lungul axei de ușoară magnetizare și direcția curentului electric. Această geometrie favorizează apariția unui minim local în rezistivitatea măsurată.



**Figura 6.10.** Curbele de magneto-rezistivitate ale probei Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_17 achiziționate cu direcția curentului electric perpendicular pe axa de ușoară magnetizare, și câmpul magnetic orientat a) transversal, și respectiv b) perpendicular pe planul substratului; c)datele de magneto-rezistivitate înregistrate la valori mici ale câmpului magnetic orientat perpendicular (unghiul de 4° din dreptul curbei albastre reprezintă înclinarea direcției câmpului magnetic față de planul substratului.

Pentru a obține mai multe informații, în figura 6.10.b se arată curbele MR pentru orientarea perpendiculară a câmpului magnetic când direcția curentului electric este paralelă cu axa de ușoară magnetizare. În primul rând, datele de magneto-rezistivitate achiziționate la temperatura de 150K, prin comparație cu cele de la temperatura de 300K, confirmă dispersia majoră a clusterilor de Fe în matricea de Au și fragmentarea lamelelor 2D, care conduce la diminuare efectului de anizotropie uniaxială în planul substratului și la accentuarea comportamentului paramagnetic din probă. Din această cauză, în figura 6.10.b se observă că pentru orientarea perpendiculară dintre direcția curentului electric și axa de ușoară magnetizare la temperatura de 150K efectul de anizotropie în planul probei este sesizabil în curba de MR. După cum se arată din curbele de histerezis de la MOKE, raportul dintre axa de ușoară magnetizare si cea de grea magnetizare este puternic diminuat prin comparatie cu proba  $Au_{70}Fe_{30}$  70, astfel în geometrie paralelă a direcției curentului pe axa de grea magnetizare împrăstierea electronilor de conducție pe electronii localizați este mai sensibilă la reorientarea momentelor magnetice dispersate în jurului axei de anizotropie. Mai mult, figura 6.10.c arată regiunea centrală a curbelor de MR din figura 6.10.b, unde se evidențiază un mic salt în rezistivitate după atingerea minimului central. Acest efect poate fi cauzat de apariția unui domeniu magnetic la intersecția celor două orientări locale la unghiul de 90° a momentelor magnetice, cu magnetizarea orientată în lungul direcției curentului electric.

## Concluzii

În concluzie, prin co-depunere în rf magnetron sputtering a fost sintetizat cu succes un set substanțial de straturi subțiri nanofazice de Au<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub> cu diferite grosimi și concentrații. Analiza morfo-structurală detaliată a evidențiat variații în proprietățile probelor atât cu modificarea grosimii, cât și cu cea a raportului compozițional. Mai mult, modificările apărute în structura matricei de Au evidențiate de rezultatele XRD și SAED conduc la variații ale comportamentului magnetic dat de diferitele tipuri de interacțiuni dintre clusterii magnetici, după cum s-a arătat din măsurările MOKE și SQUID. Pentru un interval restrâns a parametrilor de depunere s-a evidențiat auto-asamblarea clusterilor de Fe în forme lamelare 2D perpendiculare pe planul substratului în matricea de Au, alături de cristalizarea structurii 4H hcp Au. De asemenea, interconexiunea dintre integritatea morfologică a lamelelor magnetice 2D și condensarea atomilor de Au în faza 4H hcp Au a fost prezentată pe baza caracterizării morfo-structurale împreună cu datele de magnetometrie și concluzionată de spectrele <sup>57</sup>Fe CEMS. Curbele de histerezis colectate la MOKE au arătat anizotropia uniaxială în planul probei pentru probele Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_70 și Au<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>\_17. În final, măsurările rezistivității în funcție de câmpul magnetic aplicat au evidențiat proprietăți de magneto-transport specifice acestui tip de sistem magnetic nanofazic.

# 5. Controlul magnetismului in nanostructurile de Fe și FeCo depuse pe nanoșablon 1D de Mo

## Introducere

Pentru a depăși unele dintre limitările dispozitivelor electronice din prezent s-au investit resurse considerabile în dezvoltarea aplicațiilor spintronice împreună cu materialele în care se evidențiază efecte prin intermediul cărora spinii pot fi manipulați [59, 60]. Sisteme nanodimensionale precum straturi subțiri, nanofire și nanoparticule permit controlul diverșilor parametrii magnetici: magnetizarea de saturație, energia de anizotropie magnetică, orientarea relativă a axei de ușoară anizotropie, coercitivitatea etc. cu un cost energetic redus [61,62].

În funcție de tipul aplicației, anizotropia magnetică trebuie sa fie orientată în plan sau în afara planului. Spre exemplu, un strat subțire cu anizotropie în plan dintr-o joncțiune magnetică de tunelare unde magnetizarea este manipulată cu ușurință între configurația paralelă și antiparalelă poate fi utilizat ca un memristor [63]. În acest caz, valoarea minimă și maximă a rezistenței electrice aferentă configurației paralele și antiparalele a spinilor se poate obține din controlul orientării magnetizării prin trecerea unui curent electric polarizat în stratul subțire. Modificarea anizotropiei magnetice poate fi indusă din condițiile de preparare (ex. poziția substratului [64], temperatura de depunere [65], aplicarea unui câmp electric sau magnetic la substrat [66] etc.) care vor schimba aspectele morfo-structurale ale materialului studiat [67]. Astfel, anizotropia magnetică uniaxială în plan este creată prin intermediul unor structuri topografice bine-definite care conduc la depunerea materialului magnetic în nanosisteme liniare de forma unor nanofire sau benzi cu spațiere constantă [68-70]. Aceste sisteme pot fi implementate într-o varietate de aplicații în domeniul electronicii, fotonicii, termo-electronicii etc [71, 72]. Una din metodele de sinteză a nanofirelor orientate în planul substratului este bazată pe utilizarea unui șablon prefabricat care să ghideze depunerea materialului magnetic în structuri topografice 1-dimensionale [73, 74]. Prin această tehnică se realizează grupări ordonate de nanofire într-un interval restrâns al valorilor de diametru și cu periodicitatea controlată de condițiile de sinteză ale șablonului.

În studiul ce urmează a fi prezentat s-a utilizat un șablon de molibden (Mo) cu suprafața nanostructurată de forme liniare bine-definite pentru a modela caracterul magnetic al unor straturi de fier (Fe) și compus fier-cobalt (FeCo). Șablonul de Mo a fost depus pe un substrat monocristalin de oxid de aluminiu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) și parametrii geometrici au fost fixați prin controlul temperaturii substratului în timpul depunerii șablonului [75]. Prin urmare, nanofire magnetice de Fe și FeCo orientate în planul substratului au fost obținute prin depunerea materialului magnetic în interiorul șablonului prefabricat de Mo, în scopul de a controla proprietățile magnetice ale sistemului prin efecte de formă și raport elemental al compusului [76, 77]. În final, prin depunerea unor straturi magnetice de grosime mai mare decât înălțimea canelurilor din șablon s-au obținut straturi subțiri continue și ondulatorii care prezintă o distribuție a direcției axei de ușoară magnetizare.

#### Metode de preparare și caracterizare

Probele au fost preparate folosind substrat monocristalin de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> orientat pe panul cristalografic (11-20) prin magnetron sputtering și incinta de depunere a fost vidată la o presiune de bază egală cu  $1 \cdot 10^{-9}$  Torr. Grosimea straturilor depuse a fost estimată in-situ de o microbalanță cu un cristal de quartz,

apoi valorile au fost verificare ex-situ prin măsurări de interferometrie și profilometrie. Parametrii de depunere care au fost optimizați pentru obținerea structurile dorite au constat în presiunea gazului de lucru (argon), valoarea puterii aplicate pe ținte în regim RF sau DC, temperatura substratului din timpul sintezei sau tratamentul termic ulterior efectuat in-situ. Șablonul de Mo cu două configurații geometrice diferite ale suprafeței a fost preparat utilizând două intervale de temperaturi 500°C-280°C pentru primul strat de Mo, respectiv 300°C-180°C în cazul stratului al doilea de Mo. În ambele seturi de probe, unul cu strat magnetic de Fe depus peste șablonul de Mo și celălalt set preparat cu un film subțire de FeCo, a fost depus un strat de 2-3 nm de Mo peste întreaga structură pentru a preveni procesul de oxidare. Filmele subțiri magnetice au fost preparate pe șabloane de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mo(300°C)/Mo(180°C) la temperatura de 175°C, cu grosimea nominală fixată la 3 nm utilizând o sursă de putere în regim DC la puterea electrică de 20W în cazul stratului de Fe și 15W pentru stratul de FeCo, respectiv. De asemenea, stratul subțire de FeCo a fost depus folosind condițiile anterioare și pe substrat de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mo(500°C)/Mo(280°C). În final, un film subțire de FeCo cu grosimea de 15 nm a fost sintetizat la puterea electrică de 7W pe șablonul de Mo(500°C)/Mo(280°C) preparat pe substrat monocristalin de oxid de aluminiu.

Caracterizările morfo-structurale și elementale sau fost realizate prin intermediul microscopului de forță atomică (AFM), respectiv a microscopului electronic prin transmisie (TEM). Măsurări ale magnetizării la aplicarea câmpului magnetic pe diferite direcții în planul substratului au fost efectuate la temperatura camerei cu magnetometru prin efect Kerr magneto-optic vectorial (MOKE). Dependența proprietăților magnetice cu temperatura s-a studiat cu ajutorul magnetometriei SQUID la temperaturi între 10K și 300K unde câmpul magnetic a fost aplicat transversal, longitudinal și perpendicular pe planul substratului.

#### Caracterizare morfologică

Şablonul de molibden a fost preparat în condiții similare cu cele descrise în [73, 74], astfel un film subțire de aproximativ 5 nm de Mo a fost depus pe substratul monocristalin de oxid de aluminiu și tratat termic in-situ pentru a obține o suprafață omogenă. Peste acest strat s-au preparat nanostructurile 1dimensionale prin depunerea unui al doilea film subțire de Mo și auto-asamblarea acestuia în caneluri condusă de variația temperaturii de depunere. Șablonul propriu-zis de Mo are o grosime de 15 nm și a fost obținut prin scăderea pasivă a temperaturii de la o valoare maximă stabilită anterior. În cazul tuturor probelor straturile magnetice de Fe și FeCo au fost sintetizate pe această structură constând din benzile liniare formate în stratul superior de Mo.

Imaginile AFM și TEM alături de reprezentări schematice ale probelor sunt prezentate în figura 7.1. Suprafața substratului de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este arătată în figura 7.1a și respectiv morfologia primului strat de Mo peste care se depune șablonul nanostructurat este evidențiată în figura 7.1b. Modelul structurat liniar care se poate observa in figura 7.1a provine de la formarea unor terase cu periodicitatea fixată la aproximativ 35 nm după cum se evidențiază în figura 7.1c. Acest rezultat se obține ca efect al tratamentului termic care a fost aplicat în timpul depunerii de Mo. Alături de profilul topografic al suprafeței substratului de oxid aluminiu prezentat în figura 7.1c se arată și profilul topografiei primului strat de molibden, unde se observă ca atomii de Mo preiau morfologia substratului și periodicitatea teraselor.



**Figura 7.1.** Imagini AFM ale a) suprafeței substratului de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> orientat pe planul cristalografic (11-20) în care se arată periodicitatea canelurilor de 35 nm; b) primului strat de Mo care preia morfologia suprafeței Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; c) reprezentarea profilului topografic a celor două suprafețe prezente în imaginile AFM, unde se evidențiază periodicitatea teraselor și înălțimea lor; d) imaginea TEM în secțiunea probei și analiza elementală spectroscopică unde stratul superior de Mo depus peste Fe are rolul de a opri procesul de oxidare al materialului magnetic (adaptat după [6] din lista de contribuții proprii).

După depunerea unui strat de Fe în formele 1-dimensionale ale șablonului de Mo, proba a fost caracterizată la TEM pentru a se evidenția sistemul preparat și imaginea în secțiune, alături de analiza elementală spectroscopică, sunt prezentate în figura 7.1d. În imaginea TEM preluată în secțiunea probei se observă că grosimea stratului de Fe este de aproximativ 3 nm, respectiv înălțimea canelurilor de 7 nm cu o periodicitate constantă de 15 nm. De asemenea, din analiza elementală spectroscopică se arată că atomii de Fe au format aglomerări majoritar în interiorul șablonului, însă urme de depuneri ale Fe sunt evidențiate și pe partea superioară a formelor liniare.

#### Rezultatele măsurărilor magnetice

Curbele de histerezis din figura 7.2.a,b au fost achiziționate la SQUID pe proba ce conține stratul de Fe cu câmpul magnetic orientat longitudinal și transversal pe direcția canelurilor, și perpendicular pe substrat, respectiv, la diferite temperaturi. După cum se observă proprietățile magnetice sunt dependente atât de direcția câmpului aplicat, dar și de temperatura la care s-au achiziționat datele. În discuția rezultatelor magnetometriei SQUID se va neglija valoarea magnetizării de saturație din cauza variațiilor apărute în valoarea acesteia prin specificul procedeului de măsură. Din comparația curbelor de histerezis din figura 7.2.a se observă că i) forma și valoare câmpului coercitiv sunt similare în geometrie longitudinală și transversală (câmp magnetic orientat în planul probei) și ii) în geometrie perpendiculară magnetizarea atinge rapid valoarea de saturație fără prezența unui câmp coercitiv finit. Astfel, comportamentul magnetic corelat cu analiza morfologică indică formarea unui strat magnetic aproape continuu cu o morfologie ondulatorie a suprafeței unde aglomerări de Fe de aproximativ 3-5 nm interacționează pe cele trei direcții. Din aceste considerente, comportamentul magnetic în acest caz este dat de combinația dintre interacțiunea la distanțe mari prezentă în filmul cuasi-continuu și de dispersia unor nanoparticule



Figura 7.2. Caracterizarea prin magnetometrie SQUID a nanosistemului de Fe în a) geometrie longitudinală, transversală și perpendiculară la temperatura de 10 K; b) în geometrie longitudinală în funcție de temperatură; și c) Curbele de ZFC-FC colectate în geometrie longitudinală la un câmp magnetic aplicat de 200 Oe (adaptat după [6] din lista de contribuții proprii).

În figura 7.2.b se arată curbele de histerezis colectate în geometrie longitudinală la temperatura de 10 K, 100K și 300K. Prin creșterea temperaturii se observă că valoarea câmpului coercitiv scade, ceea ce indică diminuarea interacției la distanțe mari dintre clusterii din caneluri. Astfel, nanoparticule de mici dimensiuni care mediau interacția magnetică dintre clusterii masivi devin progresiv, în funcție de dimensiunea lor, superparamagnetice la creșterea temperaturii. De asemenea, acest comportament se evidențiază în curbele ZFC-FC din figura 7.2.c unde momentul magnetic crește cu temperatura până la o valoare aproximativă a temperaturii de blocare de 136 K corespunzătoare maximului curbei ZFC. Modul în care variază momentul magnetic și mărimea intervalului de temperatură până la atingerea temperaturii de blocare de pinde de distribuția mărimii nanoparticulelor magnetice. Din variația lentă a momentului magnetic peste temperatura de blocare se deduce existența unei distribuții largi a dimensiunii nanoparticulelor de Fe.



**Figura 7.3.** Caracterizarea prin magnetometrie SQUID a nanosistemului de FeCo cu grosimea de 3 nm în a) geometrie longitudinală, transversală, oblică (45°) și perpendiculară la temperatura de 10 K; b) în geometrie longitudinală în funcție de temperatură; și c) Curbele de ZFC-FC colectate în geometrie longitudinală la un câmp magnetic aplicat de 200 Oe (adaptat după [6] din lista de contribuții proprii).

Pentru a studia dependenta proprietăților magnetice la variația compoziției stratului magnetic a fost depus un sistem nanofazic de FeCo cu grosimea stratului magnetic egală de 3 nm pe un sablon similar de Mo. În figura 7.3.a,b sunt arătate ciclurile de histerezis măsurate la diferite temperaturi și variate direcții geometrice, respectiv. Comportamentul magnetic al probei cu câmpul magnetic orientat în planul canelurilor (transversal si longitudinal si oblic, care este echivalent cu înclinare la 45°) este similar cu cel prezentat la proba anterioară. Valoarea câmpului coercitiv sensibil mai scăzută în această situație indică formarea unor nanoparticule aplatizate în caneluri. Prin urmare, la temperatura de 10K în geometrie perpendiculară susceptibilitatea magnetică a sistemului (strat magnetic cu morfologie ondulatorie cuasicontinuu și nanoparticule de FeCo dispersate) este neglijabilă. Din curba ZFC achiziționată în geometrie longitudinală prezentată în figura 7.3.c s-a determinat o valoare a temperaturii de blocare egală cu 157 K, însă scăderea lentă a momentului magnetic peste temperatura de blocare arată prezența unei distribuții largi a dimensiunii clusterilor magnetici, similar cu situația anterioară. Cu toate acestea, valoarea mai ridicată a temperaturii de blocare alături de creșterea sensibilă a câmpului coercitiv în geometrie longitudinală demonstrează condensarea unor nanoparticule elipsoidale orientate în lungul canelurilor care conduc la formarea unei axe de usoară anizotropie în planul probei. În aceste considerente, un strat de FeCo a fost depus în aceleași condiții pe un șablon de Mo cu o periodicitate mai mare a canelurilor pentru a se diminua interacțiunea dipolară dintre clusterii magnetici.



Figura 7.4. Caracterizarea prin magnetometrie SQUID a nanosistemului de FeCo cu grosimea de 3 nm depus pe şablon de Mo cu periodicitate ridicată în a) geometrie longitudinală, transversală şi perpendiculară la temperatura de 10 K; b) în geometrie longitudinală în funcție de temperatură; şi c) Curbele de ZFC-FC colectate în geometrie longitudinală la un câmp magnetic aplicat de 200 Oe (adaptat după [6] din lista de contribuții proprii).

În continuare, posibilitatea de a controla suplimentar proprietătile magnetice ale stratului de FeCo a fost luată în considerare prin depunerea nanosistemului de FeCo în aceleași condiții pe un substrat de Mo sintetizat la un gradient de temperatură mai mare (500°C - 280°C) care conduce la o periodicitate ridicată a canelurilor în comparație cu probele discutate anterior. În figura 7.4 se arată ciclurile de histerezis achizitionate la temperatura de 10K în variate direcții ale câmpului magnetic raportate la planul substratului, alături de curbele de histerezis colectate la diferite temperaturi pentru o geometrie stabilită, precum și datele de ZFC-FC. După cum se observă în figura 7.4.a curbele de histerezis în geometrie longitudinală și transversală sunt asemănătoare cu cele din situația anterioară, însă o diferență considerabilă se evidențiază în geometrie perpendiculară. Deoarece rotația magnetizării depinde de configurația geometrică a nanoparticulelor de FeCo dispersate în volumul probei care la temperaturi scăzute au momentele magnetice blocate participând la interacțiunea magnetică la distanțe lungi aferentă filmului subtire magnetic curba de histerezis se va abate de la forma rectangulară și va avea un câmp coercitiv de valoare mai mare. Acest comportament magnetic poate fi sustinut de formarea unor insule cuasi-bidimensionale sau nanoparticule sferice deformate pe părțile laterale ale canelurilor, astfel un câmp magnetic aplicat perpendicular pe filmul subtire ondulat va fi în acelasi timp la un unghi mic cu planul insulelor cuasi-bidimensionale. Prin creșterea temperaturii, clusterii de FeCo dispersați vor deveni superparamagnetici si medierea interactiunii dintre nanoparticulele mari deformate va fi întreruptă. Prin urmare, câmpul coercitiv dat de insulele de FeCo dispersate va scădea cu creșterea temperaturii datorită diminuarea interacțiunii dintre insulele magnetice cuasi-bidimensionale. Curbele ZFC-FC din figura 7.4.c evidențiază o temperatură de blocare peste 300K ceea ce sugerează condensarea unor nanoparticule magnetice mai aplatizate prin comparație cu cazul precedent.



Figura 7.5. Caracterizarea prin magnetometrie SQUID a nanosistemului de FeCo cu grosimea de 15 nm depus pe şablon de Mo cu periodicitate ridicată în a) geometrie longitudinală, transversală şi perpendiculară la temperatura de 10 K; b) în geometrie longitudinală în funcție de temperatură; şi c) Curbele de ZFC-FC colectate în geometrie longitudinală la un câmp magnetic aplicat de 200 Oe (adaptat după [6] din lista de contribuții proprii).

În final, pentru a completa studiul s-a preparat un film de FeCo cu o grosime de aproximativ 5 ori mai mare (15 nm) în comparație cu celelalte probe pe șablonul de Mo sintetizat la un gradient de temperatură cuprins între 500°C-280°C unde periodicitatea canelurilor este mai ridicată. Similar cu situația anterioară, curbele de histerezis colectate la 10K în diferite orientări ale câmpul magnetic și la temperaturi variate în geometrie fixată, precum și caracterizarea ZFC-FC sunt prezentate în figura 7.5. O diferență sesizabilă a ciclurilor de histerezis la temperatura de 10K în geometrie longitudinală și transversală în cazul prezent și cel anterior este evidențiată în figura 7.5.a unde H<sub>c</sub> este de 800 Oe, în timp ce pentru stratul de FeCo cu grosimea de 3 nm s-a observat un H<sub>c</sub> în valoare de 200 Oe. Astfel, anizotropia magnetică în planul probei dată de filmul continuu de FeCo devine dominantă peste contribuția provenită de la nanoparticulele deformate dispersate. Mai mult, în geometrie perpendiculară spinii aferenți stratului magnetic ondulat sunt dificil de manipulat și necesită valori mari ale câmpului magnetic pentru a-i roti înafara planului. În figura 7.5.b se evidențiază că la creșterea temperaturii nanoparticulele devin superparamagnetice și rămâne doar contribuția dată de momentele

magnetice din filmul subțire ondulat de FeCo. Din curbele ZFC-FC se poate estima o valoare a temperaturii de blocare peste 300 K mai ridicată decât în situația precedentă, ceea ce indică condensarea unor insule cu o constantă de anizotropie mai mare.



**Figura 7.6.** Curbele de histerezis achiziționate la MOKE pe nanosistemul de FeCo cu grosimea de 15 nm depus pe șablon de Mo cu periodicitate ridicată la diferite unghiuri azimutale raportate la direcția canelurilor alături de reprezentarea dependenței unghiulare a câmpului coercitiv normat și a parametrului  $M_r/M_s$  (adaptat după [6] din lista de contribuții proprii).

Datorită grosimii efective mai mari a nanosistemului de FeCo, anizotropia magnetică în planul probei a fost caracterizată în detaliu la temperatura camerei utilizând magnetometria MOKE. În figura 7.6 se observă modificarea drastică a formei ciclurilor de histerezis care au fost achiziționate la diferite unghiuri ale câmpului magnetic raportate la direcția canelurilor. Mai mult, reprezentarea grafică a câmpului coercitiv normalizat împreună cu raportul M<sub>r</sub>/M<sub>s</sub> în funcție de unghiul de rotație al probei (unghiul azimutal) arată un comportament oscilatoriu periodic cu valori minime distanțate la 180° și respectiv maxime, ceea ce sugerează prezența anizotropiei uniaxială dată de condensarea majoritară a nanosistemului de FeCo în canelurile șablonului de Mo.

## Concluzii

Nanosisteme magnetice complexe de Fe și FeCo au fost sintetizate pe șablon 1-dimensional de Mo preparat in-situ pe substrat monocristalin de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Proprietățile magnetice au fost modificate prin intermediul formei, compoziției și a grosimii sistemelor. Filmele subțiri neomogene compuse din nanoparticule deformate dispersate sub formă de insule aplatizate ce alcătuiesc fie cuasi-șiruri 1D sau cuasi-straturi 2D cu anizotropie în planul probei au fost obținute în toate cazurile. Prin creșterea temperaturii s-a observat că nanoparticulele de mici dimensiuni devin superparamagnetice și limitează interacțiunea la distanțe lungi dintre insulele aplatizate. Astfel, la temperatura camerei rotația magnetizării se realizează ca în situația unor nanofire poziționate în lungul canelurilor. Comportamentul magnetic, precum și anizotropia magnetică la temperatura au fost controlate prin intermediul compoziției, a formei și a dimensiunii sistemelor studiate.

# 6. Studiul controlului magnetizării prin fenomene la interfață într-un strat subțire de CaRuO<sub>3</sub>

### Introducere

Din capitolele anterioare s-a arătat că manipularea comportamentului magnetic al unui nanosistem se poate realiza prin modificarea proprietăților interfeței în acord cu geometria și caracteristicile ansamblului de nanostructuri. Acest fapt este valabil atât timp cât dimensiunile interfeței sunt comparabile cu dimensiunile sistemului magnetic. Cu alte cuvinte, pentru ca stările de la interfață să inducă schimbări considerabile asupra magnetizării, deci efectele fenomenelor de la interfață trebuie să se propage cu intensitate sesizabilă peste momentele magnetice din întreg volumul, arhitectura probei va necesita o deosebită atenție astfel încât sinteza nanosistemului să fie reproductibilă și facil de caracterizat. Spre exemplu, dacă se va prepara un sistem multistrat funcțional care conține electrozi prin intermediul cărora se va aplica o diferență de potențial în probă și electrozii se depun cu ajutorul unei măști, atenția și metoda prin care se fixează poziția măștii față de probă va avea o pondere extrem de ridicată în reproductibilitatea și abilitatea de măsură a nanosistemului studiat. Cu atât mai mult, dacă peste suprafața electrozilor se interpune un alt set de straturi depus cu măști la poziții bine stabilite care să conducă la o suprapunere parțială între aria electrozilor și straturile respective. Prin urmare, controlul magnetizării în nanosistemele de diferite dimensiuni discutate în capitolele precedente s-a făcut in-situ prin intermediul parametrilor de depunere care au condus la variația proprietăților interfeței fazelor magnetice.

Rezultatele obtinute până acum pot fi utilizate în fabricare diverselor dispozitive precum senzori sau memorii non-volatile. Mai mult, atât arhitectura sistemelor cât si cadrul teoretic în care s-au discutat caracterizările efectuate oferă direcții aparte de utilizat spre optimizarea dispozitivelor curente. Însă, o evoluție considerabilă în modul de funcționare al dispozitivelor actuale ar consta în realizarea controlului magnetizării localizat prin aplicarea unui stimul extern într-un sistem compact și robust, în cicluri repetitive si reproductibile. În acest scop majoritatea cercetărilor s-au focalizat pe nanostructuri în care controlul magnetizării se efectuează cu ajutorul unui câmp electric. După cum s-a discutat în capitolul 2.5, dacă se aplică un câmp electric foarte intens unui strat feromagnetic ultra-subțire densitatea de electroni în vecinătatea nivelului Fermi poate fi modificată, ceea ce va impune o variație în magnetizarea probei. În funcție de compoziția și geometria probei controlul magnetizării prin intermediul acțiunii unui câmp electric este susținut de schimbări în starea chimică a suprafeței materialului feromagnetic sau de hibridizarea orbitalilor la nivelul interfetei. O abordare comună a acestor tipuri de sisteme utilizează materiale multiferoice sau feroelectrice pentru a sintetiza nanostructuri multistrat epitaxiale pe care se aplică câmpuri electrice de intensitate ridicată. Cu toate acestea, în cazurile respective controlul magnetizării se realizează via variații structurale care la rândul lor modifică densitatea de stări electronice. Chiar dacă se evidențiază unele efecte asupra momentelor magnetice în aceste probe, variațiile structurale repetitive alterează stabilitatea unui eventual dispozitiv și viteza cu care se face controlul magnetizării va depinde de parametrii histerezisului câmpului electric al stratului dielectric.

Prin urmare, acest capitolul va expune rezultatele adunate pe sisteme ce vizează controlul magnetizării al unui strat subțire metalic de CaRuO<sub>3</sub> (CRO). În cazuri specifice, stratul de CRO poate avea comportament feromagnetic sau paramagnetic în funcție de parametrii de structură ai acestuia. Astfel, se va arăta dependența parametrilor de rețea în raport cu magnetizarea probei la diferite tipuri de straturi peste care s-a preparat CRO. Mai mult, după prezentarea acestor rezultate se va discuta un set cuprinzător de probe care a fost sintetizat pentru a optimiza depunerea stratului de CRO la grosimi foarte mici în scopul de a depune un nanosistem multistrat în care prin aplicarea unui câmp electric asupra stratului de CRO foarte subțire să fie influențată magnetizarea acestuia.

# Variația magnetizării în straturi epitaxiale de CaRuO<sub>3</sub> în funcție de modificarea parametrilor de rețea

Din multiplele studii în care s-a caracterizat oxidul metalic CaRuO<sub>3</sub> a fost observat un comportament paramagnetic unde electronii puternic corelați nu pot fi descriși în termenii teoriei lichidului Fermi (FL) [78]. În contrast, SrRuO<sub>3</sub> (SRO) este un metal feromagnetic iso-structural analog CRO, cu temperatura Curie de aproximativ 165 K și compatibil cu formalismul FL [79]. Recent, în straturi subțiri metalice de CaRuO<sub>3</sub> s-a evidențiat modificarea comportamentului magnetic pentru anumite valori ale parametrilor de rețea [80, 81]. Cu alte cuvinte, dacă prin intermediul parametrilor de depunere inducem valori corespunzătoare ale stresului asupra constantelor de structură a, b și c, electronii liberi din CRO vor deveni purtători de moment magnetic diferit de zero și interacțiunea de schimb la distanță va fi mediată de acești electroni de conducție. Pe lângă faptul că acest feromagnetism de bandă a fost detectat în straturi de CRO la temperatura camerei, deoarece CRO este un oxid metalic cu structura electronică puternic corelată este un candidat optim pentru a evidenția controlul stimulat al magnetizării.

Prima etapă a acestui studiu o reprezintă analiza dependenței parametrilor de rețea cu magnetizarea unor straturi de CRO la o grosime stabilită și suficient de mare pentru ca stările de la interfată să aibă influentă neglijabilă asupra comportamentului magnetic. În acest rationament, un film subtire de CRO cu grosimea de 130 nm a fost depus succesiv pe substrat de SrTiO<sub>3</sub> (STO) acoperit cu un strat de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (YBCO) și separat pe un alt substrat de STO peste care s-a sintetizat YBCO urmat de un strat buffer de STO. În ambele cazuri substratul monocristalin de STO este orientat <001> și stratul de YBCO are grosimea de 200 nm. În cel din urma caz stratul buffer de STO a fost depus la grosimea de 5 nm. Pentru a completa setul de probe, după finalizarea analizelor s-a efectuat un tratament termic ex-situ asupra probelor inițiale în aer la temperatura de 550°C pentru 15 ore, apoi sistemele au fost caracterizate în aceleasi condiții. Alegerea acestor sisteme s-a bazat pe relația bună de epitaxie pe care o are substratul cu straturile sintetizate  $(001)CRO \parallel (001)YBCO \parallel (001)STO$ . Din aceste considerente, putem caracteriza în detaliu dependența parametrilor de rețea în raport cu proprietățile magnetice ale filmului subțire de CRO fără să avem contribuții majoritare de la alți factori. Astfel, patru seturi de valori ale constantelor de rețea au fost obținute cu precizie pentru CRO alături de curbele de magnetizare în funcție de câmp aplicat colectate la temperatura camerei pe fiecare probă. Toate preparările au fost făcute prin PLD utilizând un laser cu KrF la lungimea de undă de 248 nm cu energia de aproximativ 1.7 J/cm<sup>2</sup> din ținte solide compozite, în flux de O<sub>2</sub> la presiunea de 0.25 mbar și temperatura în valoare egală cu 700°C. Pentru a se asigura stoichiometria probelor s-a realizat un tratament termic in-situ la temperatura de 550°C si presiunea de O<sub>2</sub> în valoare de 680 mbar. Prin urmare, diferentele observate atât în comportamentul magnetic cât și în parametrii structurali după efectuarea tratamentului termic ex-situ sunt asociate transferului de energie termică care a cauzat o reorganizare structurală. Pentru a facilita următoarele discutii, probele au fost delimitate în trei categorii în raport cu etapele de preparare: i) I-a sistemul de referință STO/YBCO și II-a STO/YBO/STO; ii) II-a este STO/YBCO/CRO și II-b reprezintă proba STO/YBCO/STO/CRO care contine stratul buffer de 5 nm de STO ce separă YBCO de CRO; iii) III-a și III-b sunt probele II-a și II-b după efectuarea tratamentului termic ex-situ. Probele de referință I-a si I-b au fost analizate în aceleași condiții cu sistemele II-a, II-b, III-a și III-b care conțin stratul de CRO pentru a se determina eventuale cauze provenite de la aceste sabloane de referință care ar interveni în modificarea magnetizării straturilor de CRO.

În figura 8.1 se arată imaginile SEM achiziționate pe toate sistemele sintetizate. Din pozele probelor I-a și I-b se observă că suprafața nu este perfect netedă și uniformă din cauza formării unor aglomerări de dimensiuni de la zeci de nanometri până la sute de nm. Ulterior, depunerea stratului de CRO acoperă majoritatea aglomerărilor create anterior, însă unele defecte sub formă de găuri se pot vedea pe suprafața probelor indiferent de tratamentul termic. În orice caz, stratul buffer de STO îmbunătățește semnificativ uniformitatea filmului subțire de CRO.



**Figura 8.1.** Imaginile SEM ale probelor preparate prin PLD alături de schițe reprezentative ale acestora (pe primul rând sunt probele I-a, II-a și III-a, apoi pe rândul al doilea se evidențiază probele I-b, II-b și III-b) (adaptat după [4] din lista de contribuții proprii).

Pentru a se caracteriza comportamentul magnetic al probelor s-a utilizat magnetometria SQUID la temperatura camerei și în figura 8.2 sunt prezentate curbele de histerezis colectate. Din măsurările magnetice se evidențiază proba II-a cu magnetizarea de peste 30 emu/cm<sup>3</sup> în comparație cu proba II-b unde magnetizarea are valoarea sub 4 emu/cm<sup>3</sup>. O altă observație este faptul că după tratamentul termic magnetizarea probei II-a scade considerabil, dar în cazul sistemului II-b magnetizarea crește. Astfel, morfologia suprafeței în aceste situații dată de imaginile SEM are efect neglijabil asupra proprietăților magnetice.



**Figura 8.2.** Ciclurile de histerezis măsurate la SQUID la temperatura camerei pe sistemele studiate. În inset se arată curbele ZFC-FC colectate pe proba II-a (adaptat după [4] din lista de contribuții proprii).

De asemenea, caracteristicile supraconductoare ale stratului de YBCO nu influențează rezultatele măsurărilor magnetice pentru că temperatura de măsură a fost cu mult peste valoarea temperaturii critice supraconductoare (vezi figura 8.3). Prin urmare, cauza modificării drastice a comportamentului magnetic este independentă de: morfologia suprafeței, tratamentul termic ex-situ și de tipul stratului peste care s-a depus CRO.



**Figura 8.3.** Curbele m(T) achiziționate pe toate probele la un câmp magnetic extern în valoare de 1 mT (adaptat după [4] din lista de contribuții proprii).

În continuare se vor discuta rezultatele caracterizărilor XRD prezentate în figura 8.4 și figura 8.5. Substratul de STO are o structură cubică de perovskite unde constanta de retea este a = 3.905 Å, însă CRO are o structură ortorombică cu a = 5.532 Å, b = 7.664 Å și c = 5.356 Å ce poate fi aproximată cu o structură pseudo-cubică  $a_{pc} \approx a_{ort}/\sqrt{2} \approx b_{ort}/2 \approx c_{ort}/\sqrt{2}$ . În final, structura de interes pentru YBCO este ortorombică cu constantele de retea a = 3.818 Å, b = 3.885 Å si c = 11.682Å. Discrepanța dintre cele două structuri de STO și CRO, respectiv, în relația de epitaxie este de 1.66% în timp ce între YBCO și STO este de 2.25% în lungul axei a și 0.57% pentru axa b. Datele XRD în geometrie  $2\theta$ - $\omega$  au fost înregistrate după alinierea probelor pentru a compensa eroare unghiulară din tăierea substratului. În figura 8.4 se arată că toate probele prezintă doar maximele de difracție ale substratului împreună cu cele ale filmelor subțiri corespunzătoare planelor paralele din lungul direcției <001>. Relația de epitaxie este observată din rezultatele RSM colectate în jurul nodurilor -103 și 0-13 ale substratului de STO prezentate în figura 8.5. Măsurările au fost efectuate pe ambele noduri pentru a se determina distinct cele două constante de rețea in-plane a și b, precum și stresul aferent (vezi tabel 8.1). Prin comparația rezultatelor obținute pe probele I-a și I-b se arată că ambele probe au o valoare a temperaturii critice similară care este independentă de stresul determinat. După cum se observă în tabelul 8.1, constantele in-plane ale stratului de YBCO din I-a prezintă stres de tip compresiv cu o expandare a structurii pe direcția out-of-plane, ceea ce este opus valorilor din sistemul I-b. Prin urmare, diferențele parametrilor structurali nu indică o modificare în stoichiometria stratului de YBCO din I-a și I-b. Constanta de rețea out-of-plane a stratului de CRO din toate probele indică un stres compresiv si pe directiile structura este expandată din valorile calculate ale constantelor a si b. Însă, doar în proba II-a CRO prezintă stres compresiv paralel cu una din axele in-plane și pe cealaltă direcție in-plane structura fiind expandată, acest rezultat fiind similar cu un alt studiu anterior. Dacă comparăm valorile magnetizării din curbele de histerezis cu parametrii de structură calculați din măsurările RSM se sugerează că tipul de stres in-plane diferit detectat în proba II-a conduce la o valoare a magnetizării de saturație cu mult mai mare în raport cu celelalte sisteme. În contrast, proba II-b în care stratul de YBCO este separat de cel de CRO printr-un film subțire buffer de STO prezintă o suprafață mai netedă și uniformă, însă atât în stratul feromagnetic cât și în cel supraconductor stresul în lungul unei direcții in-plane este similar cu cel din II-a în timp

ce structurile sunt semnificativ expandate pe cealaltă direcție in-plane în II-b. Mai mult, în ipoteza că stările de la interfață conduc la variații puternice ale proprietăților magnetice în stratul de CRO cu grosimea de 130 nm putem compara cumulul de caracteristici morfo-structurale și magnetice dintre sistemele multistrat studiate după cum se arată în figura 8.6 unde vom observa că valoarea mult mai ridicată a magnetizării de saturație în proba II-a este influențată predominant de stresul structurii. De asemenea, o eventuală diferență în stoichiometria probelor este exclusă de faptul că sistemele de referință au valori aproape identice ale temperaturii critice.



**Figura 8.4.** Analiza XRD în geometrie 2θ-ω unde se evidențiază planele de difracție pentru STO, YBCO și CRO paralele cu direcția <001> (adaptat după [4] din lista de contribuții proprii).



**Figura 8.5.** Reprezentările RSM în jurul nodurilor -103 și 0 - 13 ale substratului de STO unde se observă relația de epitaxie dintre substrat și straturile depuse de YBCO și CRO (adaptat după [4] din lista de contribuții proprii).

| Strat YBCO    |       |        |        |        |
|---------------|-------|--------|--------|--------|
|               | Probă | a (Å)  | b (Å)  | c (Å)  |
|               |       | stres  | stres  | stres  |
|               | I-a   | 3.793  | 3.834  | 11.69  |
| YBCO          |       | -0.63% | -1.26% | 0.07%  |
| Bulk          | I-b   | 3.845  | 3.905  | 11.657 |
| a = 3.818  Å  |       | 0.74%  | 0.57%  | -0.21% |
| b = 3.885  Å  | II-a  | 3.834  | 3.88   | 11.73  |
| c = 11.682  Å |       | 0.45%  | -0.08% | 0.41%  |
| _             | II-b  | 3.857  | 3.88   | 11.705 |
|               |       | 1.04%  | -0.08% | 0.2%   |
|               | III-a | 3.88   | 3.88   | 11.697 |
|               |       | 1.64%  | -0.08% | 0.13%  |
|               | III-b | 3.861  | 3.88   | 11.69  |
|               |       | 1.14%  | -0.08% | 0.07%  |
| Strat CRO     |       |        |        |        |
|               | Probă | a (Å)  | b (Å)  | c (Å)  |
|               |       | stres  | stres  | stres  |
|               | II-a  | 3.826  | 3.883  | 3.818  |
| $CRO_{pc}$    |       | -0.35% | 1.13%  | -0.57% |
| Bulk pc       | II-b  | 3.861  | 3.887  | 3.813  |
| a = 3.840  Å  |       | 0.53%  | 1.24%  | -0.7%  |
| _             | III-a | 3.88   | 3.876  | 3.813  |
|               |       | 1.03%  | 0.93%  | -0.7%  |
| _             | III-b | 3.864  | 3.887  | 3.812  |
|               |       | 0.63%  | 1.24%  | -0.73% |

Tabel 8.1. Constantele de rețea și stresul asociat calculate din măsurările RSM.



Figura 8.6. Reprezentare schematică a similitudinilor dintre probele ce conțin stratul de CRO.

# Optimizarea parametrilor structurali în filme subțiri de CaRuO<sub>3</sub> în raport cu scăderea grosimii

În cadrul capitolului 1 a fost prezentată introducerea acestei teze unde s-a discutat rolul principal pe care îl are factorul de reproductibilitate al unui studiu. În continuare se vor discuta pe scurt rezultatele obținute în urma optimizării depunerii epitaxiale unui strat de CRO pe substrat monocristalin de STO <001> până la o grosime de 15 nm. Orice încercare de optimizare a proprietăților unui nanosistem va fi nesemnificativă dacă metodele de sinteză și analiză dau rezultate aleatorii.

Din caracterizările prezentate anterior s-a arătat că stratul de CRO cu grosimea de 130 nm preparat epitaxial prin PLD are comportament feromagnetic în toate cazurile de mai sus, însă magnetizarea de saturație este puternic dependentă de valoare stresului în lungul celor două direcții in-plane alături de orientarea out-of-plane. Mai mult, proprietățile feromagnetice sunt date de un model de bandă asociat structurii distorsionate corespunzător. Astfel, un film subțire de CRO cu grosimea cât mai mică are o probabilitate extrem de mare ca prin aplicarea unui câmp electric specific să controlăm magnetizarea întro manieră precisă, localizat și eficient energetic. Depunerea setului de probe a fost realizată prin PLD, similar cu situația anterioară, dar la grosimi mai mici de CRO s-a observat ca pentru a menține relația de epitaxie dintre strat și substrat sunt necesare unele ajustări ale parametrilor de depunere (vezi tabel 8.2).

| Proba | Densitate de                 | Număr de | Distanță țintă- | Presiune O <sub>2</sub> | Grosime |
|-------|------------------------------|----------|-----------------|-------------------------|---------|
|       | energie (J/cm <sup>2</sup> ) | pulsuri  | substrat        | (mbar)                  | (nm)    |
|       |                              |          | (cm)            |                         |         |
| CRO_1 | 2.3                          | 800      | 5.3             | 0.6                     | 50      |
| CRO_2 | 2.3                          | 160      | 5.3             | 0.6                     | 10      |
| CRO_3 | 2.3                          | 160      | 4.9             | 0.6                     | 14      |
| CRO_4 | 2.3                          | 100      | 4.9             | 0.6                     | 9       |
| CRO_5 | 2.3                          | 50       | 4.9             | 0.6                     | 5       |
| CRO_6 | 2.3                          | 50       | 4.5             | 0.6                     | 7       |
| CRO_7 | 2.3                          | 100      | 4.3             | 0.6                     | 15      |
| CRO_8 | 2.3                          | 100      | 4               | 0.6                     | 18      |

**Tabel. 8.2.** Parametrii de depunere pentru sinteza straturilor subțiri de CRO (grosimea a fost estimată din etalonarea ratei de depunere).

Din datele prezentate în tabelul 8.2 este evidențiat că toate probele au fost preparate utilizând o densitate energetică a pulsului laser de 2.3 J/cm<sup>2</sup> și presiunea de  $O_2$  din timpul depunerii a fost menținută la 0.6 mbar. De asemenea, temperatura substratului a avut valoarea de 700°C și tratamentul termic efectuat in-situ după fiecare depunere s-a făcut la temperatura de 550°C în timp de o oră cu presiunea de  $O_2$  fixată la 300 mbar. Densitatea de energie este mai ridicată în acest caz prin comparație cu sistemele pentru care stratul de CRO avea grosimea de 130 nm deoarece pentru a se obține filme subțiri epitaxiale de grosimi minime este necesar ca depunerea lor să se realizeze cu o densitate energetică mare (uzual mai mare de 2 J/cm<sup>2</sup>).

Din acest set de probe, primul nanosistem depus, CRO\_1, are grosimea maximă pentru a se determina dacă folosind parametri de depunere similari cu cei din sistemele anterioare se va forma un film continuu, uniform și cu structura dorită. Figura 8.7 se arată rezultatele RSM pentru toate probele în care se evidențiază nodul -103 foarte bine definit al substratului și al filmului subțire de CRO, respectiv, în faza pseudo-cubică. Prin urmare, la grosimea de 50 nm filmul de CRO este epitaxial pe substratul monocristalin de STO <001>. Când reducem grosimea la 10 nm prin diminuarea numărului de pulsuri, ordinea structurală la distanțe lungi se pierde și în măsurarea RSM a probei CRO\_2 se arată că nodul -103 al rețelei CRO<sub>pc</sub> este difuz și nelocalizat. În continuare CRO\_3 a fost sintetizat cu același număr de

pulsuri și o grosime puțin mai mare în comparație cu CRO\_2 dată de micșorarea distanței substrat-țintă, în ipoteza că scăderea grosimii necesită energii mai mari ale speciilor din plasmă în scopul de a avea suficientă energie ca să condenseze la poziții fixate într-o rețea stabilită încă din etapele incipiente de formare a stratului de CRO. Astfel, filmul subțire de CRO din nanosistemul CRO\_3 are nodul rețelei mult mai bine format decât cel din CRO\_2, cu mențiunea că nodul –103 din este alungit semnificativ pe direcția out-of-plane ceea ce indică coexistența a două faze cu constante out-of-plane sensibil diferite. Apoi, la grosimi mai mici de 14 nm în măsurările RSM nu s-a observat condensarea speciilor plasmei într-o structură bine definită indiferent de parametrii selectați. În final, la distanțe țintă-substrat sub valoarea de 4.5 cm s-a detectat prezența nodului –103 pentru filmul subțire de CRO la grosimi de 15 nm (4.3 cm) și 18 nm (4 cm). În orice caz, proba CRO\_7 prezintă ordine structurală la lungă distanță pentru o grosime minimă de 15 nm. O comparație între CRO\_3 și CRO\_7 care au grosimi aproape identice se face în figura 8.8 unde timpul de achiziție a datelor în măsurările RSM a fost similar. Prin urmare, nodul –103 al fazei CRO<sub>pc</sub> este simetric și bine-definit în nanosistemul CRO\_7. Dacă se micșorează distanța sub pragul de 4.3 cm cu menținerea constantă a celorlalți parametrii de depunere se va forma o structură din ce în ce mai distorsionată precum în cazul probei CRO\_8.



**Figura 8.7.** Reprezentările RSM în jurul nodului –103 al substratului de STO unde se observă relația de epitaxie dintre substrat și filmul subțire de CRO.



Figura 8.8. Rezultatele măsurărilor RSM pe probele CRO\_3 și CRO\_7.

Imaginile SEM din figura 8.9 și figura 8.10 prezintă caracteristicile suprafeței probelor la diferite măriri. Stratul de CRO din nanosistemele CRO\_1, CRO\_2 și CRO\_4 este continuu și uniform distribuit, prin comparație în cazul CRO\_7 și CRO\_8 filmul subțire are o distribuție discontinuă cu formări granulare interconectate uniform pe întreaga suprafață. În contrast, probele CRO\_7 si CRO\_8 au grosimi mai mari și faza CRO<sub>pc</sub> este bine definită cu nodul -103 simetric în măsurările RSM. Deoarece în etapa următoare se dorește controlul magnetizării prin câmp electric care să moduleze densitatea de electroni la nivelul Fermi în filmul subțire de CRO, un criteriu prioritar îl reprezintă condensarea stratului de CRO într-o structură bine definită în relație de epitaxie cu substratul de STO <001> indiferent de morfologia suprafeței. La grosimea minimă de 5 nm a probei CRO\_5 se evidențiază defecte pe suprafață de dimensiuni comparabile cu scala de 2  $\mu$ m, asemănătoare cu cele din CRO\_4 care au dimensiuni semnificativ mai mici.



Figura 8.9. Imaginile SEM ale nanosistemelor din setul de probe CRO\_1 – CRO\_8.



**Figura 8.10.** Imaginile SEM ale nanosistemelor din setul de probe CRO\_1 – CRO\_8 achiziționate la măriri ridicate.

# Concluzii

În acest capitol au fost prezentate în detaliu două etape primare din studiul controlului magnetizării prin fenomene la interfață într-un strat subțire de CaRuO3. Complexitatea și multitudinea de cerințe precise care trebuie îndeplinite de aceste sisteme conduc la seturi cuprinzătoare de probe în care se studiază sistematic diverse proprietăți în variate etape eliminatorii. În primul rând, pentru ca să obținem controlul magnetizării în straturi subțiri de CRO într-o manieră localizată, rapidă și eficientă s-a arătat că formarea bine-definită a fazei CRO<sub>pc</sub> în filme subțiri este prioritară. Mai mult, o expandare a structurii în ambele direcții ortogonale în planul filmului nu conduce la valori maxime ale magnetizării de saturație, prin comparație cu sisteme care au un stres de tip compresiv în lungul unei singure direcții. În final,

optimizarea parametrilor de depunere în filme subțiri de CRO cu grosimi de până la 15 nm a fost necesară pentru a se păstra relația de epitaxie cu substratul monocristalin de STO.

# 7. Concluzii Generale

În cadrul acestei teze s-au studiat în detaliu diverse nanosisteme în care magnetizarea a fost controlată prin fenomene la interfață. Rezultatele obținute s-au datorat atât tehnicilor avansate de depunere a nanostructurilor care au fost implicate, cât și a metodelor de caracterizare precise cu sensibilități ridicate prin intermediul cărora fenomene aparte au putut fi evidențiate experimental. În capitolul 3 s-au prezentat succint tehnicile de preparare fizice care au fost utilizate în cadrul acestor studii (ex. în depunerea filmelor subțiri 2D cu diferite morfologii, precum și o instalație experimentală de preparare prin procese electrochimice a nanosistemelor hibrid 1D). Fiecare din tehnicile folosite prezintă avantaje specifice care vizează proprietăți particulare ale probelor. Ulterior, caracterizările morfo-structurale au fost efectuate folosind microscopia electronică prin scanare sau transmisie și separat probele au fost analizate structural la XRD în variate geometrii potrivite cazurilor respective. Seturi complete de măsurările magnetice s-au realizat prin magnetometrie SQUID și MOKE, apoi complementar nanosistemele au fost analizate prin CEMS. Informații cuprinzătoare date de arhitectura complexă a sistemelor nanofazice au fost evidențiate în capitolele următoare.

În primul rând, s-a raportat în premieră studiul cuplajului de schimb la interfața F/AF în nanotuburi hibride de Ni/NiO (sisteme 1D) în raport cu grosimea straturilor constituente (studiile anterioare concentrându-se pe sisteme 2D și rareori pe cele 0D). S-au evidențiat dependențele specifice ale câmpului de exchange bias de caracteristicile geometrice ale stratului feromagnetic și respectiv antiferomagnetic (capitolul 4).

Prin modificarea proprietăților interfeței s-au determinat variații ale comportamentului magnetic atât în sisteme amorfe de tip Fe<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub> cu variații locale de compoziție la nivel nanometric, cât și în filme subțiri de tip Fe<sub>y</sub>Au<sub>1-y</sub> în care clusteri magnetici nanometrici condensează în formațiuni specifice prin auto-asamblare (capitolele 5 și 6). S-a demonstrat experimental influența semnificativă a caracteristicilor interfeței dintre două faze nanostructurate la distanță scurtă (domenii compoziționale de dimensiuni nanometrice), unde predomină concentrația de Fe și respectiv Gd, asupra proprietarilor magnetice ale filmelor subțiri amorfe de Fe<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub> de grosimi diferite. Comportamentul magnetic dat de interacția de schimb dintre cele două sub-rețele magnetice a fost analizat în principal din curbele M(T) unde s-a luat în considerare că  $J_{Fe-Fe} > J_{Fe-Gd} > J_{Gd-Gd}$ . A fost demonstrată o strânsă corelare între comportamentul magnetic al clusterilor magnetici de Fe auto-asamblați și condensarea atomilor de Au în faza hcp 4H metastabilă. Anizotropia magnetică uniaxială prezentată de probele depuse la anumite concentrații de Fe a fost asociată nanostructurilor magnetice formate în matricea de Au hcp 4H.

În capitolul 7 s-a arătat că prin folosirea unui șablon de Mo cu morfologie 1D se pot controla caracteristicile magnetice ale unui nanosistem magnetic sintetizat în canelurile șablonului 1D. Măsurările magnetice au arătat că în funcție de periodicitatea canelurilor și a grosimii stratului magnetic se induce anizotropia magnetică uniaxială datorată condensării nanomaterialului magnetic majoritar în canelurile șablonului de Mo.

În scopul de a reliefa importanța optimizării preparării unui nanosistem pentru ca proprietățile vizate să fie caracterizate corespunzător, în capitolul 8 am prezentat două tipuri de probe cu ajutorul cărora magnetizarea va fi controlată localizat și precis prin intermediul unui stimul extern, prin urmare proprietățile interfeței nanomaterialului magnetic vor putea fi modificate ex-situ rapid, eficient și repetitiv. În primul rând, dependența magnetizării de parametrii structurali ai unor filme subțiri de CRO a fost observată din măsurarea unui prim set de probe. Apoi, un alt set de probe a fost preparat la anumiți parametri de depunere, astfel încât relația de epitaxie dintre strat și substrat să fie păstrată la micșorarea grosimii filmelor subțiri. Cuplajul de schimb la interfața F/AF apărut în nanotuburile hibride Ni/NiO în

raport cu grosimea straturilor constituente a evidențiat o dependență aparte în geometria perpendiculară obținută din metoda de preparare.

În concluzie, se speră ca abordarea experimentală și teoretică expusă de-a lungul acestei teze să aducă contribuții originale asupra tematicilor menționate. Prin intermediul tehnicilor avansate de sinteză și analiză au fost preparate seturi cuprinzătoare de probe în care s-au observat fenomene netriviale la interfața nanosistemelor magnetice. Mai mult, un sistem multistrat a fost propus pentru evidențierea controlului stimulat al magnetizării într-o manieră localizată, rapidă și eficientă.

# 8. Bibliografie

- Piraux, L.; Renard, K.; Guillemet, R.; Mátéfi-Tempfli, S.; Mátéfi-Tempfli, M.; Antohe, V. A.; Fusil, S.; Bouzehouane, K.; Cros, V. Nano Letters 2007, 7, 2563–2567
- [2] Cai, R.; Antohe, V. A.; Hu, Z.; Nysten, B.; Piraux, L.; Jonas, A. M. Advanced Materials 2017, 29, 1604604
- [3] Gloag, L.; Mehdipour, M.; Chen, D.; Tilley, R. D.; Gooding, J. J. Advanced Materials 2019, 31, 1904385
- [4] Lavinia Gavrila-Florescu, Florian Dumitrache, Mihaela Balas, Claudiu Teodor Fleaca, Monica Scarisoreanu, Iuliana P. Morjan, Elena Dutu, Alina Ilie, Ana-Maria Banici, Claudiu Locovei, Gabriel Prodan, Applied Physics A (2017) 123:802
- [5] Salazar-Alvarez, G.; Geshev, J.; Agramunt-Puig, S.; Navau, C.; Sanchez, A.; Sort, J.; Nogués, J. ACS Applied Materials & Interfaces 2016, 8, 22477–22483
- [6] Bonomo, M. J. Nanopart. Res. 2018, 20, 222
- [7] Antohe, V. A.; Nysten, E.; Martínez-Huerta, J. M.; de Sá, P. M. P.; Piraux, L. RSCAdvances 2017, 7, 18609–18616
- [8] Lanza, J., Sotres, P., Sánchez, L., Galache, J.A., Santana, J.R., Gutiérrez, V., Muñoz, L.: Managing Large Amounts of Data Generated by a Smart City Internet of Things Deployment. IJSWIS 12(4), 22–42 (2016).
- [9] Zhang, H., Chen, G., Ooi, B.C., Tan, K.-L., Zhang, M.: In-Memory Big Data Management and Processing: A Survey. IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering 27(7), 1920–1948 (2015).
- [10] Marx, V.: The big challenges of big data. Nature 498, 255–260 (2013).
- [11] Xu, X., Li, H., Xu, W., Liu, Z., Yao, L., Dai, F.: Artificial intelligence for edge service optimization in internet of vehicles: A survey. Tsinghua Science and Technology 27(2), 270–287 (2021).
- [12] Wetzstein, G., Ozcan, A., Gigan, S.e.a.: Inference in artificial intelligence with deep optics and photonics. Nature 588, 39–47 (2020).
- [13] Yosra, H., Wadii, B., Imed, R.F., Imed, R., Amir, H.: Big data and iotbased applications in smart environments: A systematic review. Computer Science Review 39, 100318 (2021).
- [14] Fathi, M., Haghi Kashani, M., Jameii, S.M.e.a.: Big data analytics in weather forecasting: A systematic review. Arch Computat Methods Eng (2021).
- [15] R., C.: Transistors could stop shrinking in 2021. IEEE Spectrum 53(9), 9-11 (2016).
- [16] Meng, J., Miscuglio, M., George, J.K., Babakhani, A., Sorger, V.J.: Electronic Bottleneck Suppression in Next-Generation Networks with Integrated Photonic Digital-to-Analog Converters. Adv. Photonics Res. 2, 2000033 (2021).
- [17] Liu, W., Li, M., Guzzon, R.e.a.: A fully reconfigurable photonic integrated signal processor. Nature Photon 10, 190–195 (2016).
- [18] Strukov, D., Snider, G., Stewart, D.e.a.: The missing memristor found. Nature 453, 80-83 (2008).
- [19] Chanthbouala, A., Garcia, V., Cherifi, R.e.a.: A ferroelectric memristor. Nature Mater 11, 860–864 (2012).
- [20] Tiercelin, N., Dusch, Y., Preobrazhensky, V., Pernod, P.: Magnetoelectric memory using orthogonal magnetization states and magnetoelastic switching. Journal of Applied Physics 109, 07–726 (2011).
- [21] Shen, J., Cong, J., Shang, D.e.a.: A multilevel nonvolatile magnetoelectric memory. Sci Rep 6, 34473 (2016).
- [22] Wang, S., Wei, C., Feng, Y.e.a.: Dual-shot dynamics and ultimate frequency of all-optical magnetic recording on GdFeCo. Light Sci Appl 10, 8 (2021).
- [23] Khorsand, A.R., Savoini, M., Kirilyuk, A., Kimel, A.V., Tsukamoto, A., Itoh, A., Rasing, T.: Role of magnetic circular dichroism in all-optical magnetic recording. Phys. Rev. Lett. 108(12), 127205 (2012).
- [24] V., C.: An ethical framework for big data and smart cities. Technological Forecasting and Social Change 165, 120559 (2021).
- [25] Peng, H., Nahmias, M.A., de Lima, T.F., Tait, A.N., Shastri, B.J.: Neuromorphic photonic integrated circuits. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics 24(6), 1–15 (2018).
- [26] Avilés-Félix, L., Olivier, A., Li, G.e.a.: Single-shot all-optical switching of magnetization in Tb/Co multilayer-based electrodes. Sci Rep 10(5211) (2020).
- [27] Chen, J.-Y., He, L., Wang, J.-P., Li, M.: All-optical switching of magnetic tunnel junctions with single subpicosecond laser pulses. Phys. Rev. Applied 7(2), 021001 (2017).

- [28] Siddiqui, S.A., Han, J., Finley, J.T., Ross, C.A., Liu, L.: Current-induced domain wall motion in a compensated ferrimagnet. Phys. Rev. Lett. 121(5), 057701 (2018).
- [29] Stanciu, A.E., Schinteie, G., Kuncser, A., Iacob, N., Trupina, L., Ionita, I., Crisan, O., Kuncser, V.: Unexpected magneto-functionalities of amorphous Fe-Gd thin films crossing the magnetization compensation point. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 498, 166173 (2020). https:
- [30] Rhyne, J.J., Schelleng, J.H., Koon, N.C.: Anomalous magnetization of amorphous TbFe2, GdFe2, and YFe2. Physical Review B 10(11), 4672–4679 (1974).
- [31] Tanaka, H., Takayama, S., Fujiwara, T.: Electronic-structure calculations for amorphous and crystalline Gd33Fe67 alloys. Phys. Rev. B 46(12), 7390–7394 (1992).
- [32] Davies, C.S., Janssen, T., Mentink, J.H., Tsukamoto, A., Kimel, A.V., van der Meer, A.F.G., Stupakiewicz, A., Kirilyuk, A.: Pathways for singleshot all-optical switching of magnetization in ferrimagnets. Phys. Rev. Applied 13(2), 024064 (2020).
- [33] Guyader, L.L., El Moussaoui, S., Mengotti, E., Heyderman, L.J., Nolting, F., Tsukamoto, A., Itoh, A., Kirilyuk, A., Rasing, T., Kimel, A.V.: Nanostructuring of GdFeCo thin films for laser induced magnetization switching. Journal of The Magnetics Society of Japan 36, 21–23 (2012).
- [34] Razouk, A., Sahlaoui, M., Sajieddine, M.: Monte Carlo Study of Magnetism of the Fe/Gd Multilayers: Dependence on the Layers Thickness and Interface Morphology. International Scholarly Research Notices 2012(736341) (2012).
- [35] Hansen, P., Clausen, C., Much, G., Rosenkranz, M., Witter, K.: Magnetic and magneto-optical properties of rare-earth transition-metal alloys containing Gd, Tb, Fe, Co. Journal of Applied Physics 66, 756 (1989).
- [36] A., B.R.: Improving the validity of hyperfine field distributions from magnetic alloys: Part II: Polarized source and spin texture. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 28(3), 417–432 (1987)
- [37] Yiren Zhong et al. Highly Efficient All-Solid-State Lithium/Electrolyte Interface Induced by an Energetic Reaction, Angew. Chem. Int. Ed. 59, 14003–14008 (2020)
- [38] Charles J. Barnhart and Sally M. Benson, On the importance of reducing the energetic and material demands of electrical energy storage, Energy Environ. Sci. 6, 1083 (2013)
- [39] Sha Liu et al. High-efficiency organic solar cells with low non-radiative recombination loss and low energetic disorder, Nature Photonics volume 14, 300–305 (2020)
- [40] Mathangi Srinivasan, Mehdi Rajabi and Shaker A. Mousa, Multifunctional Nanomaterials and Their Applications in Drug Delivery and Cancer Therapy, Nanomaterials 5, 1690-1703 (2015)
- [41] Rahul Sahay, Venugopal Jayarama Reddy and Seeram Ramakrishna, Synthesis and applications of multifunctional composite nanomaterials, International Journal of Mechanical and Materials Engineering 9:25 (2014)
- [42] Alamry Ali and Andri Andriyana, Properties of multifunctional composite materials based on nanomaterials: a review, RSC Adv.10, 16390-16403 (2020)
- [43] Guangxu Lan et al. Metal–Organic Layers as Multifunctional Two-Dimensional Nanomaterials for Enhanced Photoredox Catalysis, J. Am. Chem. Soc. 141, 15767–15772 (2019)
- [44] Xiaobo Chen et al. Nanomaterials for renewable energy production and storage, Chem Soc Rev 41, 7909-7937 (2012)
- [45] AE Stanciu et al. Tuning magneto-transport properties of Fe–Au granular thin films by cluster organization, J. Phys. D: Appl. Phys. 50, 275004 (2017)
- [46] Elin L. Winkler et al. Origin of magnetic anisotropy in ZnO/CoFe2O4 and CoO/CoFe2O4 core/shell nanoparticle systems, APPLIED PHYSICS LETTERS 101, 252405 (2012)
- [47] Xiaojie LIU et al., Chem. Mater. 27, 4073-4081 (2015)
- [48] Zhong Lin Wang, Characterization of Nanophase Materials, Part. Part. Syst. Charact. 18, 142–165 (2001)
- [49] Wonyoung Choe, Gordon J. Miller, Eugene M. Levin, Crystal structure and magnetism of Gd2MgGe2, Journal of Alloys and Compounds 329, 121–130 (2001)
- [50] P. D. C. King et al. Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In2O3, PHYSICAL REVIEW B 79, 205211 (2009)
- [51] Yuefei Huang et al. Two-Dimensional Boron Polymorphs for Visible Range Plasmonics: A First-Principles Exploration, J. Am. Chem. Soc. 139, 17181–17185 (2017)
- [52] Pouyan Motamedi, Ken Bosnick, Kai Cui, Kenneth C Cadien, and James Hogan, Growth and characterization of metastable hexagonal nickel thin films via plasma-enhanced atomic layer deposition, CS Appl. Mater. Interfaces 9, 29, 24722–24730 (2017)

- [53] Yong Guo et al. Controllable synthesis of hexagonal close-packed nickel nanoparticles under high nickel concentration and its catalytic properties, J Mater Sci 46:4606–4613 (2011)
- [54] Xiao Huang et al. Synthesis of hexagonal close-packed gold nanostructures, Nature Communications 2:292 (2011)
- [55] Zhanxi Fan et al. Stabilization of 4H hexagonal phase in gold nanoribbons, NATURE COMMUNICATIONS 6:7684 (2015)
- [56] Qi Wang et al. Ultra-stable 4H-gold nanowires up to 800C in a vacuum, J. Mater. Chem. A 7, 23812-23817 (2019)
- [57] Zhang, J.M.; Ma, F.; Xu, K.W. Calculation of the surface energy of FCC metals with modified embeddedatom method. Appl. Surf. Sci. 2004, 229, 34–42.
- [58] Wen, Y.-N.; Zhang, J.-M. Surface energy calculation of the bcc metals by using the MAEAM. Comput. Mater. Sci. 2008, 42, 281–285
- [59] A.P. Guimarães, A.P. Guimaraes. Principles of Nanomagnetism. NanoScience and Technology. Vol. 7. Springer (2009)
- [60] J. Dorantes-Dávila, G. M. Pastor, Magnetic Anisotropy of One-Dimensional Nanostructures of Transition Metals. Phys. Rev. Lett. 81, 208 (1998)
- [61] M. Staňo, O. Fruchart. Magnetic nanowires and nanotubes. Handbook of Magnetic Materials Vol. 27, pp. 155-267. Elsevier. (2018)
- [62] N. Chowdhury, S. Bedanta. Controlling the anisotropy and domain structure with oblique deposition and substrate rotation. AIP Adv. 4, 027104 (2014)
- [63] M. Mansueto, A. Chavent, S. Auffret, I. Joumard, J.Nath, I. M. Miron, U. Ebels, R. C. Sousa, L. D. Buda-Prejbeanu, I. L. Prejbeanu, B. Dieny. Realizing an Isotropically Coercive Magnetic Layer for Memristive Applications by Analogy to Dry Friction. Phys. Rev. Appl. 12, 044029 (2019)
- [64] D. Cao, Z. Zhu, H. Feng, L. Pan, X. Cheng, Z. Wang, J. Wang, Q. Liu. Applied magnetic field angle dependence of the static and dynamic magnetic properties in FeCo films during the deposition. J. Magn. Magn. Mater. 416, 208–212 (2016).
- [65] Y. K. Kim, M. Oliveria, Magnetic properties of sputtered Fe thin films: Processing and thickness dependence. J. Appl. Phys. 74, 1233 (1993)
- [66] Y.-C.Lau, P. Sheng, S. Mitani, D. Chiba, M. Hayashi. Electric field modulation of the non-linear areal magnetic anisotropy energy. Appl. Phys. Lett. 110, 022405 (2017).
- [67] W. Lu, C. Lieber. Lu, W., & Lieber, C. M. (2010). Nanoelectronics from the bottom up. Nat. Mat. 6, 841(2007).
- [68] S. Steiner, S. Khmelevskyi, M. Marsmann, G. Kresse. Calculation of the magnetic anisotropy with projected-augmented-wave methodology and the case study of disordered Fe 1- x Co x alloys. Phys. Rev. B 93, 224425 (2016).
- [69] F. Patoisky, C. Lieber. Nanowire nanosensors. Mater. Today 8, 20 (2005).
- [70] J. Li, Q. Zhan, S. Zhang, J. Wei, J. Wang, M. Pan, Y. Xie, H. Yang, Z. Zhou, S. Xie, B. Wang, R.-W. Li. Magnetic anisotropy and high-frequency property of flexible FeCoTa films obliquely deposited on a wrinkled topography. Sci. Rep. 7, 2837 (2017).
- [71] P. Pauzauskie, P. Yang. Nanowire photonics. Mater. Today 9, 36 (2006).
- [72] A.I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.K. Yu, W. A. Goddard III, J. R. Heath. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. Nature 451, 168-171 (2008).
- [73] S. Rousset, B. Croset, Y. Girard, G. Prévot, V. Repain, S. Rohart Self-organized epitaxial growth on spontaneously nano-patterned templates. C. R. Physique 6, 33-46 (2005)
- [74] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, C. Carbone Ferromagnetism in one-dimensional monatomic metal chains. Nature 416, 301–304 (2002).
- [75] B. Borca, O. Fruchart, Ph. David, A. Rousseau, C. Meyer. Kinetic self-organization of trenched templates for the fabrication of versatile ferromagnetic nanowires. Appl. Phys. Lett. 90, 142507 (2007).
- [76] J. Miguel, R. Abrudan, M. Bernien, M. Piantek, C. Tieg, J. Kirschner, W. Kuch. Magnetic domain coupling study in single-crystalline Fe/CoO bilayers. J. Phys. Condens. Matter 21, 185004 (2009).
- [77] R. Abrudan, J. Miguel, M. Bernien, C. Tieg, M. Piantek, J. Kirschner, W. Kuch. Structural and magnetic properties of epitaxial Fe/Co O bilayers on Ag (001). Phys. Rev. B 77, 014411 (2008).
- [78] Klein, L., Antognazza, L., Geballe, T. H., Beasley, M. R. & Kapitulnik, A. Possible non-Fermi-liquid behavior of CaRuO3. Phys. Rev. B 60, 1448–1451 (1999).

- [79] Cao, G., McCall, S., Shepard, M., Crow, J. E. & Guertin, R. P. Thermal, magnetic, and transport properties of single-crystal Sr12xCaxRuO3 (0 , ,x , ,1.0). Phys. Rev. B 56, 321–329 (1997).
- [80] Shivendra Tripathi et al. SCIENTIFIC REPORTS 4, 3877 (2014)
- [81] I Ivan et al Supercond. Sci. Technol. 34 115009 (2021)
# 9. Lista contribuțiilor proprii

## Lucrări publicate în reviste științifice

- Locovei, C.; Filipoiu, N.; Kuncser, A.; Stanciu, A.-E.; Antohe, Ş.; Florica, C.-F.; Costas, A.; Enculescu, I.; Piraux, L.; Kuncser, V.; Antohe, V.-A. Unidirectional Magnetic Anisotropy in Dense Vertically-Standing Arrays of Passivated Nickel Nanotubes. Nanomaterials 2020, 10, 2444 (IF: 5.08 / AIS: 0.76)
- 2. <u>Locovei, C.</u>, Iacob, N., Schinteie, G. et al. Tuning the magnetic properties of amorphous Fe-Gd thin films by variation of thickness and composition. Hyperfine Interact 242, 44 (2021)
- Ionescu, A.M.; Ivan, I.; <u>Locovei, C.</u>; Onea, M.; Crisan, A.; Soltan, S.; Schütz, G.; Albrecht, J. Ferromagnetism and Superconductivity in CaRuO3/YBa2Cu3O7-δ Heterostructures. Materials 2022, 15, 2345. (IF: 3.75 / AIS: 0.54)
- 4. <u>Locovei, C.</u>; Radu, C.; Kuncser, A.; Iacob, N.; Schinteie, G.; Stanciu, A.; Iftimie, S.; Kuncser, V. Relationship between the Formation of Magnetic Clusters and Hexagonal Phase of Gold Matrix in AuxFe1–x Nanophase Thin Films. Nanomaterials 2022, 12, 1176. (IF: 5.72 / AIS: 0.74)
- Stanciu, A.E.; Schinteie, G.; Kuncser, A.C.; Locovei, C.; Trupina, L.; Iacob, N.; Leca, A.; Borca, B.; Kuncser, V. Magnetic Properties of Nanosized Fe and FeCo Systems on Trenched Mo Templates. Coatings 2022, 12, 1366) (IF: 3.24 / AIS: 0.41)
- Staicu, C.; <u>Locovei, C.</u>; Dinu, A.A.; Burducea, I.; Dincă, P.; Butoi, B.; Pompilian, O.G.; Porosnicu, C.; Lungu, C.P.; Kuncser, V. Structural and Magnetic Specificities of Fe-B Thin Films Obtained by Thermionic Vacuum Arc and Magnetron Sputtering. Coatings 2022, 12, 1592 (IF: 3.24 / AIS: 0.41)
- <u>Claudiu Locovei</u>, Anita-Laura Chiriac, Andreea Miron, Sorina Iftimie, Vlad-Andrei Antohe, Andrei Sârbu & Anca Dumitru, Synthesis of titanium nitride via hybrid nanocomposites based on mesoporous TiO2/acrylonitrile. Sci Rep 11, 5055 2021 (IF: 5 / AIS: 1.21)
- P. Badica, A. Alexandru-Dinu, M.A. Grigoroscuta, M. Burdusel, G.V. Aldica, V. Sandu, C. Bartha, S. Polosan, A. Galatanu, V. Kuncser, M. Enculescu, <u>C. Locovei</u>, I. Porosnicu, I. Tiseanu, M. Ferbinteanu, I. Savulescu, M. Negru, N.D. Batalu, Mud and burnt Roman bricks from Romula, Sci Rep 12, 15864 (2022) (IF: 5 / AIS: 1.21)
- Lascu, I.; <u>Locovei, C.</u>; Bradu, C.; Gheorghiu, C.; Tanase, A.M.; Dumitru, A. Polyaniline-Derived Nitrogen-Containing Carbon Nanostructures with Different Morphologies as Anode Modifier in Microbial Fuel Cells. Int. J. Mol. Sci. 2022, 23, 11230 (IF: 6.21 / AIS: 1.06)
- Rai, A.; Iacob, N.; Leca, A.; <u>Locovei, C.</u>; Kuncser, V.; Mihailescu, C.N.; Delimitis, A. Microstructural Investigations of VO<sub>2</sub> Thermochromic Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition for Smart Windows Applications. Inorganics 2022, 10, 220 (IF: 3.15 / AIS: 0.42)

## Lucrări prezentate la conferințe

#### Conferințe internaționale

 Prezentare Orală: <u>C. Locovei</u> et al. Unidirectional Magnetic Anisotropy in Dense Vertically-Standing Arrays of Passivated Nickel Nanotubes, EMRS Spring 2021

- 2. Poster: <u>C. Locovei</u> et al. TUNING THE MAGNETIC PROPERTIES OF Fe-Gd AMORPHOUS THIN FILMS OF VARIOUS THICKNESSES BY CROSSING THE COMPENSATION COMPOSITION, ICAME2021 (5-10 Septembrie 2021, Brasov, Romania)
- 3. Poster: <u>Claudiu Locovei</u>, et al. Magneto-functionalities in Fe-Gd ferromagnetic thin films close to the compensation point, 7th edition of the International Workshop of Materials Physics (Recent Trends in Magnetism and Superconductivity) 2022
- Poster: S. Iftimie, <u>C. Locovei</u>, A.G. Sovaiala, O.D. Baban, A.M. Raduta, A.M. Panaitescu, A. Radu, V.A. Antohe, A. Dumitru, L. Ion, and S. Antohe, A comparison between substrate and superstrate photovoltaic structures based on CdTe/CdS heterojunction, EMRS Spring 2021
- Prezentare Orală: S. Iftimie, D. Coman, <u>C. Locovei</u>, A. Radu, V.A. Antohe, A. Dumitru, M. Manica, C. Radu, L. Ion, and S. Antohe, Effects of in-situ and ex-situ thermal annealing on the physical properties of RF sputtered indium tin oxide thin films, EMRS Spring 2021

### Conferințe naționale

- Prezentare orală: <u>C. Locovei</u>, Diana Coman, A. Radu, L. Ion, V. A. Antohe, Nicoleta Vasile, Marilena Colt, Marina Manica, Anca Dumitru, Sorina Iftimie, and S. Antohe, Physical characterization of Dy and Cu co-doped ZnO thin films grown by radio-frequency magnetron sputtering, Sesiunea Științifică a Facultății de Fizică, 2020
- Prezentare orală: <u>C. Locovei, A. Stanciu, S. Greculeasa, G. Schinteie, P. Palade, A. Kuncser, N. Iacob, A. Leca, A. Alexandru-Dinu, V. Kuncser, Au<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub> nanophasic thin films with novel features, Sesiunea Științifică a Facultății de Fizică, 2021
  </u>

#### Cărți

Book of Abstracts ICAME2021, editura Horia Hulubei, ISBN: 978-606-94603-3-7