**Rezumat teză**

Cercetările efectuate pe parcursul scolii doctorale au urmărit obținerea de filme subțiri epitaxiale de ferită (CoFe2O4 nesubstituită și substituită cu Zr sau Sn și a feritei de nichel) prin depunere pe substrat de MgO SrTiO3 și PMN-PT prin metoda ablației laser, urmărind modificările proprietăților magnetice ale acestora. Pentru a studia schimbările de deformație induse si a proprietăților magnetice, filmele de ferită au fost depuse pe diferite substraturi: ***i)*** MgO (001) cu constanta în plan dublată mai mare decât a feritei de cobalt, filmele fiind astfel crescute sub deformație la întindere; ***ii)*** SrTiO3 (001), care are dublul parametrului de rețea în plan mai mic decat al feritei de cobalt, prin urmare filmele de CoFe2O4 vor fi supuse undei deformări de de compresiune; ***iii)*** Pb(Mg1/3Nb2/3)0.72Ti0.28O3 (PMN-PT) substrat piezoelectric (001) cu parametrul dublat de 8.04 Å, mai mic decât al feritei. Am studiat efectul deformației induse de diferența dintre parametri de rețea ai filmelor subtiri și substrat asupra proprietăților magnetice ale filmului.

Pentru a obține materialul nanocristalin în vederea realizarii filmelor subțiri, am sintetizat feritele prezentate mai sus atât nesubstituite, cât și substituite cu diferite metale prin metoda coprecipitării. Ulterior acestea au fost presate și sinterizate pentru a fi utilizate ca pastile-țintă în procesul de depunere prin ablație laser. Materialele obținute și utilizate ca ținte sunt ferita de cobalt (C1), ferita de cobalt substituită cu ioni de Zr (C2), cu ioni de Sn (C3), și ferita de nichel pură (N1). S-a obținut un amestec de faze în cazul feritei de cobalt substituită cu Sn, însă acest lucru nu a influențat depunerea epitaxiala a filmelor, acestea prezentând in final o singură fază spinelică. În continuarea acestei etape, am optimizat metoda de depunere a filmelor prin identificarea parametrilor optimi ai procesului de depunere precum temperatura substratului, atmosfera de oxigen și puterea laserului.

Caracterizarea magnetică a filmelor de CoFe2O4 pure și substituite s-a făcut prin măsurători magnetice SQUID, în intervalul de temperatură de la 5 la 340 K, într-un câmp magnetic de maxim 4.8 KOe, iar câmpul magnetic a fost aplicat atât în plan (paralel cu suprafața filmului), cât și perpendicular pe suprafaţa filmului planului (perpendicular pe suprafața filmului).

**Obținerea și caracterizarea nanomaterialelor oxidice și a țintelor**

Materialele nanocristaline obţinute în acest studiu au structura spinelică asemanatoare feritei de cupru. Pentru a stabili metoda optimă de obținere a țintelor, am sintetizat ferita de cupru prin doua metode, metoda coprecipitarii chimice şi cea hidrotermala asistată ultrasonic. Proprietățile structurale, morfologice și magnetice ale feritei de cupru obținute prin coprecipitare au fost superioare celei obținute prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic. Astfel, pentru obținerea feritei de nichel nesubstituita şi substituita cu ioni de Pd şi Zr şi a feritei de cobalt nesubstituita şi substituita cu ioni de Pd şi Zr, am utilizat metoda coprecipitării chimice. Dintre aceste variante de materiale nanocristaline am selectat ferita de cobalt și ferita de nichel ca ținte, deoarece acestea prezintă coeficienți de magnetostricțiune mari, ce se preteaza aplicațiilor proiectate. Am utilizat rezultatele studiilor şi experienţa anterioară pentru obţinerea de ferite substituite si astfel, prin metoda coprecipitării chimice, am obţinut ferita de cobalt substituită cu Zr, respectiv Sn. Materialele alese ca ţinte au fost feritele spinelice precum ferita de cobalt CoFe2O4 nesubstituită şi substituită cu Zr si Sn şi ferita de nichel. Comparaţii sistematice au fost realizate între ferita de cobalt nesubstituită şi substituită cu scopul de a scoate în evidenţă ferita cu proprietăţi superioare şi care se preteaza pentru aplicaţii ale multiferoicilor. Ţintele au fost analizate din punct de vedere morfolo-structural şi magnetic.

S-a obținut în principal faza de spinel, dar apar și maxime de difracţie care indică o fază CoOși faza SnO2 în cazul feritei de cobalt substituită cu Sn. Se observă că, având în țintă mai multe faze, asta nu constituie neaparat un dezavantaj pentru obținerea filmelor spinelice cu fază unică deoarece, în timpul procesului de depunere a filmelor subtiri prin metoda PLD, în plasmă acestea sunt descompuse în ioni care se regrupeaza în forma cea mai stabilă. Distrosiunea reţelei dovedită prin difracție de raze X este observată în cadrul feritei substituite, maximele de difracție fiind deviate spre dreapta, ceea ce indica introducerea de elemente în rețea.

Magnetizarea de saturație atinge o valoare de aproximativ 82 emu/g la 300°K, ceea ce corespunde la aproximativ 435 emu/cm3 (20°K) respectiv 402 emu/cm3 la 300°K. Această valoare este puțin mai mare decât cea găsită pentru C1 65 emu/g la 300°K, această creștere ar putea fi atribuită substituirii ionilor magnetici sau unui grad diferit de inversiune. Variația magnetizării de saturație Ms depinde de distribuția cationilor în rețeaua spinelului. Substituind cu Sn2+, magnetizarea de saturație (Ms) creștere de la ~ 65 emu/g pentru ferita de cobalt la ~ 75 emu/g pentru cea substitută cu Sn, obținută la 300°K. Această creștere poate fi atribuită pentru faze magnetice secundare (CoO și SnO2), in acel caz inversiunea feritei fiind mixtă. Măsurătorile magnetice arată că, odată cu substituirea Staniului cu Cobalt, a crescut magnetizarea de saturație. Magnetizarea ţintei de ferită de nichel ajunge la o valoare de aproximativ 40 emu/g in câmp maxim, ceea ce corespunde la aproximativ 210 emu/cm3 pentru o densitate ideală NFO de 5.3 g/cm3. Aceste proprietăţi structurale, morfologice şi magnetice au fost înregistrate pentru a putea compara mai apoi materialele ce formează ţinta cu filmele subţiri depuse din acestea pe diferite substraturi.

**Obținerea și caracterizarea filmelor subțiri de ferită de cobalt optimizate**

**depuse pe substrat STO și MgO**

În urma stabilirii parametrilor optimi de depunere a filmelor subtiri de ferită de cobalt, am obținut filme cu o calitate structurală si morfologică superioară și proprietăți magnetice foarte bune. Astfel s-a demonstrat că frecvenţa de depunere a filmului este parametrul cheie pentru a produce filme subţiri din materiale spinelice epitaxiale cu rugozitate mică. Al doilea parametru foarte important, il constituie presiunea de oxigen si, asemănător cazului materialelor cu volum mare, parametrul de rețea poate fi obținut doar sub o presiune relativ scăzută de oxigen. Prin urmare, "axa-y" a fost utilizată pentru depunerea filmelor subţiri de calitate superioară.

În condițiile de creștere optimizate, filmele de ferită de cobalt au crescut epitaxial cu o bună calitate structurală, magnetizarea de saturație ridicată și rugozitatea de suprafață redusă. Din difractogramele XRD (RSM) ale filmelor de ferită de cobalt crescute pe MgO, se observă că filmele sunt crescute coerent pe substrat (adoptă parametrul de rețea în plan al substratului) datorită diferențelor mici dintre parametri de rețea ai filmului si substratului și astfel prezintă o deformație de întindere.

Măsurătorile SQUID prezină o anizotropie magnetică situată perpendicular pe suprafaţa planului filmului. Astfel, filmele crescute pe STO sunt complet relaxate din cauza diferenței mari dintre parametri de rețea și prezintă o anizotropie magnetică aproape uniformă.

**Rezultatele obținute în urma caracterizării morfostructurile și magnetice a filmelor de ferită de cobalt nesubstituită și substituită cu ioni de Zr și Sn, precum și a feritei de nichel**

Am studiat influența substituentului, element din grupa metalelor de tranziție, asupra proprietăților structurale, morfologice și magnetice ale feritei sub formă de pulbere și în final a filmelor subțiri. S-a urmărit modificarea proprietăților structurale și magnetice ale filmelor subţiri epitaxiale, odată cu variația sistematizată a parametrilor experimentali, dar și cu inserarea de cationi cu rază ionică diferită în structura de tip spinel.

Diferența relativă între parametri rețelei filmului obţinut din probe C1 și a dublului parametrului substratului de MgO este foarte mică şi pozitivă (0.49%) și determină o tensiune de întindere în film, în timp ce între filmele din probele C1 și substratul SrTiO3 și C1 și PMN-PT diferenţa dintre parametri este mare şi negativă (-7.48% și -4.25%) și furnizează o tensiune de compresiune. În ciuda marii diferențe, filmul obţinut din proba C1 crește totusi epitaxial orientat pe toate tipurile de substrat.

*Măsurătorile XRD* au relevat faptul că filmele obţinute din C2 crescute pe substratul SrTiO3 prezintă o deformare la întindere mai mică decât filmele depuse în aceleași condiții pe substratul MgO. S-a observat că filmele din proba C2 se comportă structural foarte asemănător cu filmele din C1, prezentând aceeași deformație de întindere și aproape aceeași parametri de rețea, iar calitatea structurală este foarte bună.

Dimpotrivă, filmele realizate din proba C3 prezintă o deformare mai mare de întindere pe substratul STO, iar cele depuse pe substratul MgO sunt aproape nedeformate, deoarece parametrul rețelei feritei din C3 este aproape identic cu parametrul de rețea dublat al celulei elementare MgO. Nu există maxime corespunzătoare pentru alte faze sau impurități de filme pe STO, MgO și PMN-PT și, nici chiar în scară logaritmică nu avem nicio urmă de extra maxim de impuritate.

Filmul de ferită de nichel este depus pe MgO coerent pe substrat și, astfel, are o deformație de întindere destul de mare, de aproximativ +0.9%. Cele mai subțiri filme de ferită de nichel depuse pe STO şi în special filmele depuse pe substratul PMN-PT sunt sub o deformație mică de compresiune.

Epitaxia în plan este confirmată pentru toate filmele și materialele prin scanarea φ rotind proba în planul de rețea (022) și (044) al substratului cubic și respectiv al filmului.

Au fost evaluate *proprietățile magnetice* ale filmelor. S-a constatat ca filmele de ferită de cobalt depuse pe substratul STO prezintă o magnetizare de saturație mai mare decât filmele crescute pe MgO și PMNPT. Momentul magnetic elementar se estimează a fi 1.95 μB pentru PMNPT, 2.285 μB pentru STO și 1.94 μB pentru MgO. Interpretând curbele determinate din măsurători experimentale ale filmelor în câmp magnetic direcționat de-a lungul filmului și perpendicular pe acesta, se concluzionează că anizotropia magnetică este perpendiculară pe plan pentru filmele crescute pe substraturi de PMN-PT, STO și MgO deformate prin întindere. Acest comportament nu poate fi atribuit anizotropiei magnetice de formă, deoarece energia de demagnetizare în filmele subțiri de obicei forțează ca magnetizarea să fie în planul filmului. S-a constatat că filmele de ferită de cobalt cu grosimea de 250 nm crescute pe MgO au o puternică anizotropie magnetică cu axa ușoară de magnetizare situată perpendicular pe plan, mult mai mare decât filmele crescute pe STO și PMNPT care prezintă curbe de histerezis similare, în special anizotropii magnetice similare. Atribuim acest comportament stării de deformație similare ale filmelor.

Filmele de ferită de cobalt substituite cu Zr realizate din proba C2 depuse pe substrat MgO prezintă o anizotropie magnetică puternică cu axa ușoară de magnetizare situată perpendicular pe plan și se află sub o deformație de întinere, în timp ce filmele cu o deformație slabă de întindere crescute pe STO, sunt magnetic aproape uniforme. Filmele crescute pe substrat PMN-PT se află sub o deformație de întindere situată între cele două filme depuse pe MgO, respectiv STO, anizotropia magnetică fiind perpendiculară pe suprafața filmului. Momentul magnetic elementar se estimează a fi 1.63 μB pentru PMNPT, 1.3379 μB pentru STO și 1.156 μB de MgO, mai mic decât momentele magnetice obținute pentru filmele subțiri de ferită de cobalt nesubstituită.



Situația este opusă pentru filmele de ferită de cobalt substituite cu Sn obţinute din proba C3, deoarece stările de tensionare ale filmelor depuse pe substraturile STO și MgO sunt inversate. Momentul magnetic elementar este 1.20 μB pentru PMNPT, 1.29 μB pentru STO și 1.17 μB pentru MgO.



Pentru toate filmele substituite cu metale de tranziţie studiate în această lucrare, câmpul coercitiv este mai mare decât cel al feritei nesubstituite, aceasta fiind o bună opțiune în aplicații precum înregistrarea magnetică deoarece câmpul coercitiv mai mare este necesar pentru evitarea ştergerii accidentale a informaţiei în prezenţa unor câmpuri magnetice perturbatoare.

*Anizotropia magnetică* este perpendiculară pe plan pentru filmele de ferită de nichel cu grosimea de 200 nm iar pentru aceasta am obținut Momentul magnetic elementar de 1.00 μB pentru PMNPT, 1.153 μB pentru STO și 1.145 μB pentru MgO.



*Temperatura Curie* pentru ținta de ferită de cobalt nesubstituită și substituită a fost determinată într-un domeniu de 48000 Oe la temperatura de 330 K. Măsurarea prezentată oferă o Tc de 393 K pentru ferita de cobalt, 356 K pentru ferita de cobalt substituită cu Zr, de 360 Kpentru ferita de cobalt substituită cu Sn.

*Rezistivitatea în plan* a fost verificată pentru toate filmele. La temperatura camerei, pentru toate filmele rezistența a fost prea mare pentru a fi măsurată cu echipamentul utilizat, ceea ce înseamnă că rezistența a fost mai mare de 100 MΩ și rezistivitatea este cel puțin în ordinul G Ω cm-1. Prin urmare, se poate concluziona că toate filmele sunt extrem de bune izolatoare.

**Măsurători reversibile tensiometrice directe**

Substraturi piezoelectrice de Pb(Mg1/3Nb2/3)0.72Ti0.28O3 (PMN-PT) au fost utilizate pentru a efectua măsurători reversibile tensiometrice. Contracțiile în plan ale substratului, la aplicarea unui câmp electric, au fost utilizate pentru a schimba în mod direct starea de tensionare sau deformația filmelor de ferită substituite și nesubstituite. S-a studiat influența stării de deformație asupra proprietăților magnetice pentru toate materialele. S-au prezentat rezultatele privind efectul deformației biaxiale asupra anizotropiei magnetice a filmelor subțiri de C1, C2, C3 și a feritei de nichel. Menționăm că precizia măsurătorilor XRD, starea deformației filmelor sunt în esență independente de grosime, adică toate filmele cu diferite grosimi sunt într-o stare de deformație similară.

Variația magnetizării remanente în plan este în esență constantă la grosime mare pentru ferita de cobalt nesubstituită sub comprimarea controlată a substratului PMN-PT, dar scade semnificativ sub 100 nm. Acest comportament este legat de prezența APB-urilor și depinde de densitatea acestora în grosimea filmului. Prezența APB a fost confirmată prin analiza TEM, iar densitatea acestora este foarte mare.

În ceea ce privește aplicațiile, maximizarea efectului magnetoelectric (ME), spre exemplu controlul magnetizării prin intermediul câmpului electric, face obiectul cercetărilor actuale. Astfel, pentru filme de grosimi mici, de 25 nm am găsit o variaţie relativă în magnetizarea remanentă de 1.7% pentru proba C1 și 3% pentru proba C3, la o tensiune aplicata substratului de 300 V. Ceea ce este interesant de observat este că filmul realizat din proba C2 prezintă o variație relativă mai mare, de 6.1%, ceea ce subliniază ideea utilizării acestui materialul pentru obţinerea filmelor ultrasubţiri, cu o mare aplicabilitate practică în înregistrarea magnetică. Concluzionăm că materialul de tip C2 este cel mai indicat pentru obţinerea filmelor ultrasubţiri deoarece acestea prezintă proprietăţi magnetice superioare pentru diverse aplicaţii.

În cazul filmelor groase, de 250 nm realizate din probe de tip C1, am constatat o variaţie relativă a magnetizării remanente de 13.5% care este mai mare decât cea găsită în cazul filmelor realizate din proba C2 (de 4.9%) şi mai mare decât efectul găsit pentru filmele realizate din proba C3 (de 9%), respectiv 2% pentru ferita de nichel (200 nm grosime). Presupunem că această diferență este cauzată de constantele diferite de magnetostricțiune ale tuturor materialelor şi influenţei densităţii de APB, subliniind astfel faptul că ferita de cobalt depusă pe substrat piezoelectric prezintă un efect magnetoelectric mai mare la grosimi ale filmelor mai mari, în comparație cu celelalte materiale (C2, C3, N1).