



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMFOSDRU



Fondul Social European
POS DRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



UNIVERSITATEA
"ALEXANDRU IOAN CUZA"
IASI

**Universitatea „Al. I. Cuza”
Facultatea de Fizică
Școala Doctorală de Fizică**

**Contribuții la studiul
straturilor subțiri de ferită de
cobalt depuse prin ablație laser**

–Rezumat–

COORDONATOR ȘTIINȚIFIC:
Prof. Univ. Dr. Ovidiu Florin CĂLȚUN

DOCTORAND:
Andreea Georgiana DASCĂLU

IAȘI, Septembrie 2012

În atenția

UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA” IAȘI

Va face cunoscut ca în ziua de 24 septembrie 2012, orele 11:00, în Amfiteatrul IV 13, **drd. Andreea Georgiana Dascălu** va susține, în sedința publică, teza de doctorat

Contribuții la studiul straturilor subțiri de ferită de cobalt depuse prin ablație laser

în vederea obținerii titlului științific de doctor în domeniul Fizică.

Comisia de doctorat are următoarea componentă:

Președinte:

Conf. Dr. Sebastian POPESCU,
Decanul Facultății de Fizică, Universitatea „Alexandru Ioan
Cuza” din Iași

Conducător științific:

Prof. Dr. Ovidiu Florin CĂLȚUN, Facultatea de Fizică,
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Referenți

Prof. Dr. Violeta GEORGESCU, Facultatea de Fizică,
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Prof. Dr. Cristian FOCȘA, Laboratoire de Physique des Lasers,
Atomes et Molécules, Université des Sciences et Technologies,
Lille, Franța

C.P.I. Dr. Nicoleta LUPU, Institutul Național de Cercetare-
Dezvoltare pentru Fizică Tehnică - IFT Iași

Cuprins

Introducere 1

Capitolul 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL MATERIALELOR MASIVE ȘI STRATURILOR

SUBȚIRI DE FERITĂ DE COBALT 1

1.1 Materiale ferimagnetice cu structură de tip spinel..... 1

1.2 Ferita de cobalt 1

1.3 Influența dopanților cu rază ionică mare asupra proprietăților
materialelor ferimagnetice cu structură de tip spinel..... 2

Capitolul 2. METODE DE OBTINERE A CERAMICILOR ȘI

STRATURILOR SUBȚIRI DE FERITĂ DE COBALT 2

2.1 Obținerea materialelor masive ferimagnetice cu structură de tip
spinel 2

2.2 Metode de depunere a straturilor subțiri 3

2.3 Depunerea straturilor subțiri prin ablație laser 3

2.3.1 Influența parametrilor radiației laser și a proprietăților țintei 3

2.3.2 Influența presiunii și a distanței țintă – substrat..... 4

2.3.3 Influența substratului și a temperaturii acestuia în timpul
depunerii 4

2.4 Descrierea dispozitivului experimental utilizat și a parametrilor de
depunere 4

Capitolul 3. METODE OPTICE DE CARACTERIZARE A PLASMEI

PRODUSE PRIN ABLAȚIE LASER 5

3.1 Noțiuni introductive 5

3.2 Echilibru termodinamic local (ETL) 5

3.3 Determinarea temperaturii de excitare a diferitelor specii din
plasmă 5

3.4 Descrierea dispozitivului experimental utilizat 6

3.5 Studiul plasmei produse prin ablație laser 6

3.5.1 Analiza evoluției globale 6

3.5.2 Spectroscopia optică de emisie 7

Capitolul 4. METODE DE CARACTERIZARE A MATERIALELOR

MASIVE ȘI STRATURILOR SUBȚIRI 8

4.1 Difracția radiațiilor X 8

4.2 Spectroscopia Raman 9

4.3 Tehnici de analiză a suprafețelor..... 9

4.4 Magnetometria cu probă vibrantă..... 9

Capitolul 5. CONTRIBUȚII LA STUDIUL MATERIALELOR MASIVE ȘI STRATURILOR SUBȚIRI DE FERITĂ DE COBALT	10
5.1 Studiul proprietăților structurale, magnetice, dielectrice și magnetostrictive ale eșantioanelor de $\text{CoFe}_{1.8}\text{PR}_{0.2}\text{O}_4$ sub formă de masivi	10
5.1.1 Rezultatele analizei de difracție X	10
5.1.2 Analiza spectrelor de vibrație	11
5.1.3 Rezultatele analizei EDX	11
5.1.4 Analiza curbelor de histerezis	11
5.1.5 Dependența coeficientului de magnetostricțiune de câmpul magnetic aplicat	12
5.1.6 Investigarea proprietăților dielectrice	13
5.1.7 Analiza proprietăților magnetoelectrice	14
5.1.8 Rezultatele microscopiei de forță piezoelectrică.....	14
5.2 Analiza proprietăților structurale și magnetice ale straturilor subțiri obținute prin ablație laser.....	15
5.2.1 Studiul straturilor subțiri depuse folosind laserul cu excimer XeCl	15
5.2.2 Studiul straturilor subțiri de ferită de cobalt depuse folosind laserul Nd–YAG	17
5.2.3 Studiul straturilor subțiri de ferită de cobalt depuse folosind laserul Ti–Sa	22
Concluzii generale.....	24
Bibliografie	26

Introducere

Materialele magnetostrictive sunt extensiv folosite atât ca senzori cât și ca actuatori într-o gamă largă de aplicații în industria automobilelor și cea aerospațială în generarea și detecția de ultrasunete, în construcția radiolocatorului ultrasonic și a filtrelor magnetostrictive etc. [1-3]. În același timp, aceste materiale ar trebui să prezinte atât o stabilitate chimică ridicată cât și o variație minimă a coeficientului de magnetostricțiune în intervalul de temperatură în care sunt folosit [4,5]. Un interes deosebit s-a acordat straturilor subțiri datorită dorinței de miniaturizare a senzorilor și a proprietăților deosebite ale acestora comparativ cu eșantioanele masive, un rol important fiind reprezentat de efectele de suprafață.

Scopul cercetării a fost de a aprofunda fenomenele care sunt implicate în timpul depunerii prin ablație laser, astfel încât să poată fi anticipate și controlate proprietățile structurale, electrice și magnetice ale straturilor pentru a face posibilă utilizarea acestora în realizarea de senzori și actuatori. O altă direcție de cercetare a fost studierea influenței dopajului cu elemente cu rază ionică mare, implicit a elementelor din grupa pământurilor rare (PR), asupra proprietăților structurale și magnetice ale feritei de cobalt sub formă de masiv și strat subțire.

Capitolul 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL MATERIALELOR MASIVE ȘI STRATURILOR SUBȚIRI DE FERITĂ DE COBALT

1.1 Materiale ferimagnetice cu structură de tip spinel

Materialele magnetice cu structură spinelică au formula chimică AB_2O_4 , unde A reprezintă un ion al unui metal divalent și B un ion al unui metal trivalent. Structura spinelică poate fi aproximată cu o rețea fcc formată din anionii O^{2-} în care cationii pot ocupa două tipuri de interstiiți, poziția tetraedrală și cea octaedrală [6].

1.2 Ferita de cobalt

Ferita de cobalt este un material ferimagnetic cu structură cubică de tip spinel invers cu un parametru de rețea de 8.38 Å. Acest material este caracterizat de o constantă de anizotropie mai mare decât a celorlalte ferite

având valori cuprinse în intervalul $1.8-3 \cdot 10^6$ erg/cm³ iar magnetizația de saturație este de 80.8 emu/g la temperatura camerei și de 93.9 emu/g la 5 K. S-a observat că proprietățile magnetice depind de dimensiunea medie de particulă [7]. Ferita de cobalt prezintă un coeficient de magnetostricțiune mult mai ridicat decât cel al altor tipuri de ferită, având valori de $110 \cdot 10^{-6}$ sau chiar mai mari [8].

1.3 **Influența dopanților cu rază ionică mare asupra proprietăților materialelor ferimagnetice cu structură de tip spinel**

Modificând compoziția chimică a feritelor, unele proprietăți ale acestora pot fi îmbunătățite prin încorporarea unor ioni metalici divalenți sau trivalenți în interiorul structurii. Ionii elementelor din seria lantanidelor prezintă proprietăți magnetice variate. Momentele lor magnetice pot varia de la 0 (La³⁺) la $10.5 \mu_B$ (Dy³⁺) iar fiecare atom are momentul magnetic bine localizat. În materialele ce includ pământuri rare cuplajul spin – orbită este puternic deoarece elementele din grupa lantanidelor sunt elemente cu masă mare și astfel și anizotropia magnetocristalină este puternică.

Proprietățile structurale, electrice și magnetice ale feritelor pot fi modificate prin substituția cu diferite elemente din grupa pământurilor rare. Substituția cu acest tip de ioni va provoca o distorsiune a structurii spinelice și deci apariția unor tensiuni interne suplimentare. În funcție de tipul și de cantitatea de pământ rar introdus, proprietățile feritelor pot fi variate astfel încât aceste materiale să poată fi folosite în diverse aplicații [4],[10-19]. O substituție parțială a Fe³⁺ cu Tb³⁺ sau Dy³⁺ în ferita de cobalt poate determina o creștere a câmpului coercitiv de până la 2kOe (creștere de ~30%), datorită anizotropiei induse de prezența pământurilor rare [4]. Inserarea PR în structura de tip spinel determină apariția unor tensiuni interne suplimentare și încetinește procesul de cristalizare.

Capitolul 2. METODE DE OBTINERE A CERAMICILOR ȘI STRATURILOR SUBȚIRI DE FERITĂ DE COBALT

2.1 **Obținerea materialelor masive ferimagnetice cu structură de tip spinel**

Feritele pot fi obținute prin aproximativ toate tehnologiile existente în chimia stării solide, sub diferite forme. Cea mai veche metodă de obținere a feritelor este cea a reacției în fază solidă a oxizilor metalelor

cunoscută și ca metoda ceramică clasică [20]. O altă metodă de obținere a pulberilor este cea a *coprecipitării* bazată pe formarea unei soluții apoase din cloruri, nitrați sau sulfati ai fierului și ai metalului divalent.

Pentru obținerea materialului masiv de ferită de cobalt studiat în această lucrare s-a folosit metoda coprecipitării iar pentru eșantioane de ferită de cobalt dopate cu pământuri rare (PR) s-a folosit metoda ceramicii clasice [21].

2.2 Metode de depunere a straturilor subțiri

Depunerea straturilor subțiri din materiale conductoare sau dielectrice are un rol important atât în domeniul cercetărilor fundamentale cât și în confecționarea unor dispozitive. Tehnicile de depunere se împart în două mari categorii, funcție de tipul procesului implicat: fizice sau chimice.

2.3 Depunerea straturilor subțiri prin ablație laser

Depunerea prin ablație laser este un proces de depunere fizică din starea de vapori ce are loc într-un sistem vidat și are anumite caracteristici comune atât depunerii MBE (molecular beam epitaxy – epitaxie cu fascicul molecular) cât și celei prin pulverizare. Depunerea prin ablație laser este o tehnică ce poate fi aplicată unei game largi de materiale. În plus, aceste fascicule laser de scurtă durată produc o vaporizare instantanee a materialului țintei ceea ce asigură păstrarea stoechiometriei țintei în stratul subțire depus.

Întreg procesul de ablație depinde de câteva variabile interdependente, fapt ce a făcut ca o construire a unui model teoretic care să descrie complet procesele implicate să fie foarte dificilă. Un progres a fost făcut prin modelarea etapelor individuale prezente în procesul de ablație [22,23].

2.3.1 *Influența parametrilor radiației laser și a proprietăților țintei*

Interacțiunea inițială a pulsului laser cu materialul țintei depinde de proprietățile materialului și de cele ale pulsului laser. Mecanismul de absorbție pentru prima parte a pulsului laser este excitarea electronică. La fluențe relativ scăzute, absorbția prin efect BI este slabă dar o contribuție importantă o are mecanismul de absorbție prin fotoionizare [24,25]. Proprietățile ideale ale unui laser folosit pentru ablație sunt lungimi de undă

mici și durate ale pulsului laser cât mai scurte. Stratul subțiri cu o uniformitate ridicată au fost obținute folosind laseri pulsați cu durate scurte a pulsului laser și cu frecvențe de repetiție de până la 100MHz [25]. Dimensiunea spotului laser influențează forma plasmei. Un spot laser cu un diametru mai mare va determina o expansiune a plasmei direcționată perpendicular pe suprafața țintei.

2.3.2 Influența presiunii și a distanței țintă – substrat

Interacțiunea plasmei cu atmosfera din incintă este un factor deosebit de important în determinarea proprietăților plasmei în apropierea substratului. Plasma suferă o expansiune adiabatică înainte de încheierea fascicului laser și este descrisă de ecuația dinamicii unui gaz [23]. Expansiunea se face în direcția în care gradientul de presiune și de densitate este cel mai mare. Distanța țintă – substrat poate de asemenea afecta compoziția stratului subțire și trebuie ajustată în așa fel încât plasma să posede proprietățile ideale pentru depunere.

2.3.3 Influența substratului și a temperaturii acestuia în timpul depunerii

Proprietățile plasmei formate și temperatura substratului pot influența stoechiometria stratului, faza cristalină, densitatea, dimensiunea particulelor și rata de depunere. Desorbția preferențială a particulelor ce constituie stratul subțire poate afecta compoziția chimică, iar acest efect poate apărea datorită diferitelor intensități ale legăturilor chimice. Încălzirea substratului poate aduce un beneficiu important în selectarea fazei cristaline și a orientării ei în raport cu substratul [24].

2.4 Descrierea dispozitivului experimental utilizat și a parametrilor de depunere

Scopul acestui studiu a fost de a investiga influența parametrilor de depunere (presiune, distanță țintă – substrat, timp de depunere, fluența laserului) asupra proprietăților structurale și magnetice ale straturilor subțiri de ferită de cobalt depuse prin ablație laser. Aceste rezultate au fost obținute în colaborare cu Laboratorul de Fizica Plasmei din cadrul Facultății de Fizică a Universității Al. I. Cuza. În același timp s-a urmărit și influența dopajului cu elemente din grupa pământurilor rare și a temperaturii

substratului în timpul depunerii asupra acestor proprietăți. Rezultatele au fost obținute în colaborare cu Universitatea Lille 1 – Université des Sciences et Technologies în cadrul laboratorului Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications (CERLA). Măsurătorile de AFM, MFM și PFM au fost realizate în cadrul Departamentului de Fizica Stării Condensate (DCMP) al Universității din Geneva, Elveția.

Capitolul 3. METODE OPTICE DE CARACTERIZARE A PLASMEI PRODUSE PRIN ABLAȚIE LASER

3.1 Noțiuni introductive

La scurt timp după inventarea laserului, principalul obiectiv al grupurilor de cercetare a fost de a studia interacțiunea acestuia cu diferite materiale și ulterior de a analiza pluma rezultată prin metode de diagnoză specifice cum ar fi cele electrice, ale spectrometriei de masă sau mai ales cele spectrale.

De la momentul formării plasmei și până la disiparea acesteia, spectrele de emisie optică înregistrate vor fi diferite funcție de timpul la care se face achiziția și de timpul de achiziție al detectorului, iar valorile optime ale acestor parametri se pot determina din profilele temporale ale liniilor spectrale.

3.2 Echilibru termodinamic local (ETL)

Pentru îndeplinirea condiției de ETL, densitatea electronilor din plasmă ar trebui să aibă o anumită valoare, mai mare decât valoarea critică, și temperaturile de excitare a elementelor din plasmă (atomi, ioni, molecule) să fie egale cu temperatura electronilor.

3.3 Determinarea temperaturii de excitare a diferitelor specii din plasmă

Sunt mai multe metode de a calcula temperatura diferitelor specii din plasmă în care se ține cont de diferența dintre intensitățile liniilor spectrale. O metodă folosește distribuția Boltzmann [26], obținându-se astfel temperaturile de excitare a anumitor specii corespunzătoare unui element.

3.4 Descrierea dispozitivului experimental utilizat

Eșantioanele studiate au fost plasate într-o incintă de oțel inoxidabil în care presiunea a fost menținută la $2 \cdot 10^{-2}$ torr pe durata experimentelor. Pentru generarea plasmei s-a folosit radiația produsă de un laser Nd-YAG (532nm, 10ns, 10Hz, 10J/cm^2). Evoluția plasmei a fost urmărită folosind o cameră de fotografiere ultrarapidă (ICCD – Intensified Charge Coupled Device). Camera ICCD a fost plasată la ieșirea unui monocromator iar prelucrarea imaginilor a fost realizată cu ajutorul programului WinSpec/32. Pentru obținerea distribuției spațiale a liniilor spectrale observate, în interiorul incintei, între țintă și monocromator, a fost plasată o fantă de 1mm lățime și 5mm înălțime. Astfel au fost obținute spectrele de emisie optică corespunzătoare doar unei fâșii din plasma formată.

3.5 Studiul plasmei produse prin ablație laser

În acest capitol sunt prezentate rezultatele experimentale obținute în urma analizei evoluției globale a plasmei formate prin ablație laser precum și a evoluției spațiale și temporale a diverselor specii prezente în norul de particule. În același timp, din analiza spectrelor de emisie optică s-au calculat și temperaturile de excitație a diverselor specii prezente în plasmă.

3.5.1 Analiza evoluției globale

Informații referitoare la dinamica plasmei au fost obținute prin înregistrarea emisie globale prin fotografiere rapidă. În Figura 3-2 sunt prezentate imaginile bidimensionale ale expansiunii plasmei. În urma analizei acestor imagini și distribuții spațiale s-a observat formarea a două structuri în plasma de ablație (una rapidă și una lentă) pentru toate cele patru probe studiate. Valorile vitezelor celor două structuri sunt listate în Tabelul 3-1.

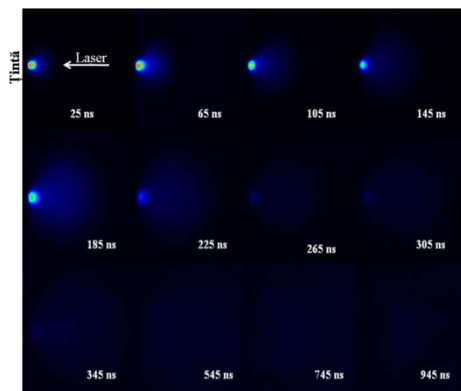


Figura 3–1. Evoluția temporală a plasmei produse în urma iradierii eșantionului de CoFe_2O_4

Tabel 3–1. Valorile vitezelor celor două structuri observate în analiza celor patru eșantioanele

Eșantion	Viteza primei structuri ($\cdot 10^3$ m/s)	Viteza celei de a doua structuri ($\cdot 10^3$ m/s)
CoFe_2O_4	10.2	2
$\text{CoFe}_{1.8}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_4$	9.2	2.3
$\text{CoFe}_{1.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_4$	8	2.6
$\text{CoFe}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_4$	9.1	1.7

Cele două structuri au dinamici diferite, vitezele calculate fiind de ordinul 10^3 m/s pentru prima structură și de 10^4 m/s pentru a doua structură. Procesul de fragmentare a plasmei a fost observat și de alte grupuri de cercetare [27-30].

3.5.2 Spectroscopia optică de emisie

Spectroscopia optică de emisie permite obținerea de informații asupra contribuției fiecărei specii prezente în plasmă la procesele de formare și expansiune a plumei. Identificarea liniilor spectrale observate în spectrul de emisie optică s-a realizat cu ajutorul bazelor de date [31,32]. În Figura 3–6 sunt reprezentate trasele temporale (timp de zbor – TOF) ale speciilor ionice (a) și neutre (b) din plasma de $\text{CoFe}_{1.8}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_4$, achiziționate

la o distanță de 1.2mm față de suprafața țintei și la un timp de expunere de 50ns.

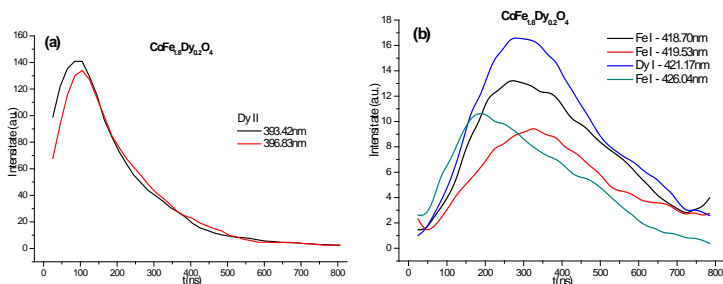


Figura 3–2. Evoluția temporală a speciilor ionice (a) și neutre (b) din plasma de $\text{CoFe}_{1.8}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_4$

Din dependența distanței la care s-a observat maximumul de intensitate de timpul de la începutul pulsului laser la care s-a făcut achiziția s-au determinat vitezele câtorva specii prezente în plasmă studiate.

Atât din evoluția temporală globală înregistrată de camera ICCD cât și din profilele TOF putem observa prezența a două structuri principale: una rapidă, reprezentată de liniile spectrale ale ionilor, și una mai lentă datorată în principal contribuției neutrilor.

Pentru calculul temperaturii speciilor prezente în plasmă am utilizat o metodă bazată pe distribuția Boltzmann. O condiție necesară dar nu și suficientă pentru aplicarea acestei metode este existența echilibrului termodinamic local. Pentru validarea acestei ipoteze s-au analizat liniile spectrale ale aceleiași specii ce reprezentau tranzițiile de pe același nivel energetic superior. După această etapă, din distribuția Boltzmann s-a calculat temperatura de excitare a unor specii prezente în plasmă.

Capitolul 4. METODE DE CARACTERIZARE A MATERIALELOR MASIVE ȘI STRATURILOR SUBȚIRI

4.1 Difracția radițiilor X

Difracția de radiații X este o tehnică de analiză a structurii cristaline a unor materiale sub diverse forme (pulberi, masivi, straturi subțiri). Această metodă se bazează pe fenomenul de interferență a undelor

sferice emise de atomii aranjați periodic în cristal atunci când fasciculul de radiații X monocromatic este focalizat pe acesta.

4.2 **Spectroscopia Raman**

Spectroscopia vibrațională este folosită pentru a studia legăturile chimice prezente în diferite tipuri de eșantioane, în formă de masivi sau microscopică, într-o gamă largă de temperaturi și în diferite stări de agregare.

4.3 **Tehnici de analiză a suprafețelor**

Studiul proprietăților structurale ale filmelor subțiri presupune două etape, o etapa de determinare a planelor cristalografice prezente în filmele subțiri și o a doua etapă de investigare a grosimii, structurii morfologice, compoziției și distribuției elementelor chimice principale. Tehnicile de analiză a suprafețelor folosite în aceasta lucrare sunt: *Profilometria*, *Microscopie de forță atomică (Atomic Force Microscopy)*, *Microscopia de forță magnetică*, *Microscopia de forță piezoelectrică*, *Microscopia electronică de baleaj și spectroscopia de radiații X dispersivă în energie*, *Spectroscopia de masa cu ioni secundari (Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectroscopy)*, *Spectroscopie fotoelectronică cu radiații X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)*.

4.4 **Magnetometria cu probă vibrantă**

Magnetometria cu probă vibrantă este o tehnică de analiză a proprietăților magnetice ale materialelor. Se pot obține cicluri de histerezis ale unor eșantioane sub diverse forme în diverse configurații. Tensiunea electromagnetică indusă în bobine este proporțională cu magnetizația probei iar pentru o frecvență și amplitudine de vibrație constante, tensiunea electromagnetică indusă depinde numai de proprietățile magnetice ale probei.

Capitolul 5. CONTRIBUȚII LA STUDIUL MATERIALELOR MASIVE ȘI STRATURILOR SUBȚIRI DE FERITĂ DE COBALT

5.1 Studiul proprietăților structurale, magnetice, dielectrice și magnetostrictive ale eșantioanelor de $\text{CoFe}_{1.8}\text{PR}_{0.2}\text{O}_4$ sub formă de masivi

5.1.1 Rezultatele analizei de difracție X

Difractogramele celor patru probe folosite ulterior ca ținte în procesul de ablație au fost trasate cu ajutorul unui difractometru Bruker D8 cu o lungime de undă a radiației Cu $K\alpha$ de $\lambda=1.5406\text{\AA}$. În Figura 5–1 sunt prezentate difractogramele eșantioanelor sinterizate la 1250°C .

Difractograma eșantionului de CoFe_2O_4 indică formarea unei singure structuri cristaline de tip spinel iar difractogramele discurilor de ferită de cobalt substituită cu PR prezintă picuri caracteristice atât fazei de spinel cât și a celei de tip perovskit a ortoferitei de PR [11], [13], [33].

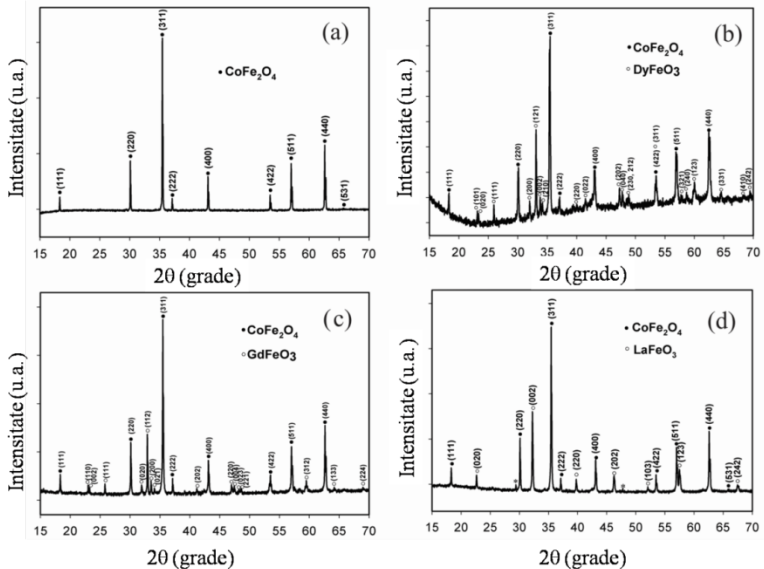


Figura 5–1. Difractogramele XRD ale discurilor sinterizate la 1250°C

Deși au fost sinterizate la temperaturi mai mari decât ferita nedopată, pentru eșantioanele ce conțin PR s-au observat densități mai mici și porozități mai mari. O dată cu creșterea razei ionice a cationului de PR introdus, densitatea discurilor crește.

5.1.2 *Analiza spectrelor de vibrație*

Măsurătorile de micro-Raman au fost făcute folosind un spectroscop (RENISHAW). Spectrometrul este cuplat cu un microscop Olympus BXFM. Radiația de excitare ($\lambda = 514.5$ nm) este produsă de o sursă laser Ar⁺.

Ferita de cobalt prezintă o structură cubică de tip spinel invers care ar genera 39 moduri de vibrație. Din acestea, 5 moduri sunt Raman active și 4 se pot observa în domeniul infraroșu [34]. Spectrul Raman al eșantionului de ferită de cobalt nedopată studiat în această lucrare prezintă patru picuri ce pot fi asociate acestei structuri [35], [36].

Spectrul Raman al țintelor care conțin elemente din grupa lantanidelor prezintă câteva picuri adiționale. Acestea ar putea corespunde structurii de ortoferită formate.

5.1.3 *Rezultatele analizei EDX*

Pentru a studia distribuția elementelor componente pe suprafața discurilor sinterizate eșantioanele au fost analizate utilizând tehnica EDX. Rezultatele obținute au confirmat prezența principalelor elemente chimice (cobalt, fier, disprosiu și oxigen) pe suprafața probei analizate, imaginile indicând de asemenea și o distribuție uniformă a acestora. Valoarea estimată a raportului (FeDy)/Co a fost de 2.1. Concentrația de oxigen nu a putut fi calculată cu exactitate.

5.1.4 *Analiza curbelor de histerezis*

Trasarea curbelor de histerezis a fost realizată cu ajutorul unui magnetometru cu probă vibrantă de tip AGM/VSM 2009 Princeton Magnetometer. Reprezentarea grafică a ciclurilor de histerezis pentru cele patru probe poate fi observată în Figura 5-4.

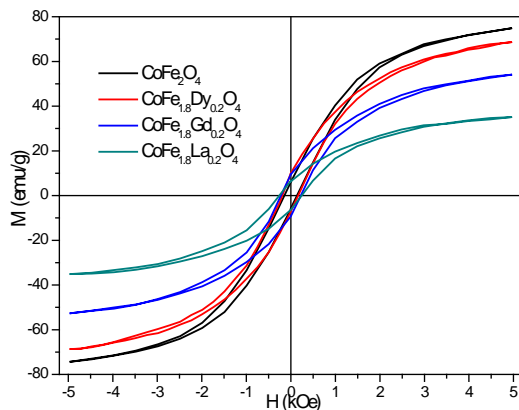


Figura 5–2. Curbele de histerezis obținute pentru eşantioanele sinterizate [21]

Se observă că o dată cu creșterea razei ionice a PR introdus câmpul coercitiv crește de la 141Oe la 252Oe, iar magnetizația de saturație prezintă o descreștere de până la 56%. Aceste dependențe pot fi explicate de prezența celei de a doua faze cristaline de PRFeO_3 ce se poate forma la granița de grăunți și de natura mult mai slabă a interacțiunilor dintre ionii $\text{Fe}^{3+} - \text{PR}^{3+}$ și ionii $\text{PR}^{3+} - \text{PR}^{3+}$ comparativ cu cea de tipul $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ ce domină comportamentul magnetic al feritei de cobalt.

5.1.5 Dependența coeficientului de magnetostricțiune de câmpul magnetic aplicat

Proprietățile magnetostrictive ale materialelor masive de $\text{CoFe}_{1.8}\text{PR}_{0.2}\text{O}_4$ au fost studiate folosind metoda mărcilor tensometrice. În Figura 5–5 sunt prezentate curbele de magnetostricțiune ale probelor sinterizate de $\text{CoFe}_{1.8}\text{PR}_{0.2}\text{O}_4$ la aplicare câmpului magnetic pe direcția paralelă cu suprafața discului.

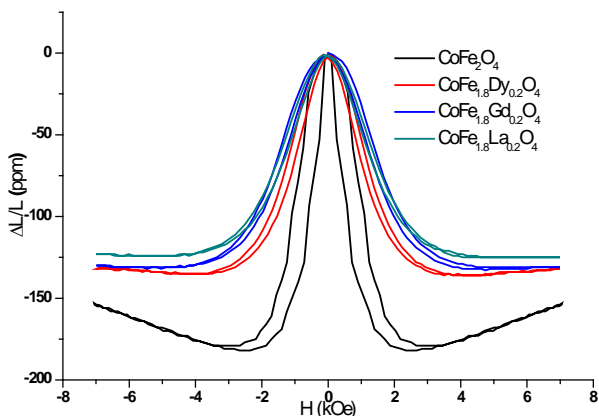


Figura 5–3. Curbele de magnetostricțiune ale eşantioanelor de $\text{CoFe}_{1,8}\text{PR}_{0,2}\text{O}_4$ [21]

Se poate observa că o dată cu creșterea razei ionice a cationului de PR adăugat în procesul de preparare a materialului masiv, atât deformarea maximă indusă de câmpul magnetic aplicat cât și panta negativă prezentă la câmpuri magnetice mici scad. Cu toate acestea, valoarea deformării relative maxime este în continuare mai mare decât cea observată în alte tipuri de ferite [38], [39].

5.1.6 Investigarea proprietăților dielectrice

Variația părții reale a constantei dielectrice (ϵ') și a tangentei unghiului de pierderi ($\text{tg}\delta$) în domeniul de frecvențe 20Hz – 2MHz s-a obținut cu ajutorul unei punți E4980A Precision LCR Meter. Rezultatele astfel obținute sunt reprezentate în Figura 5–6.

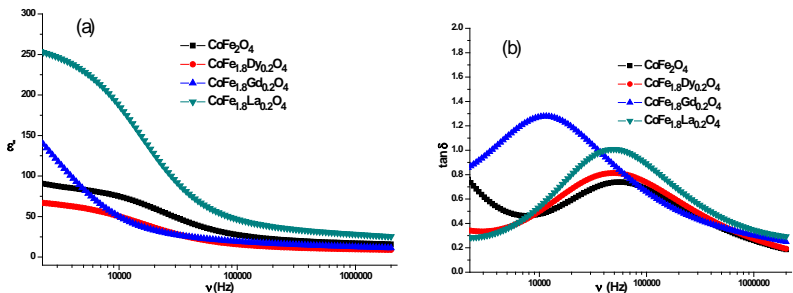


Figura 5–4. Dependența constantei dielectrice și a tangentei unghiului de pierderi de frecvența câmpului electric alternativ aplicat [21].

Proprietățile dielectrice ale eșantioanelor masive de ferită de cobalt (stoichiometrică și substituită) pot fi explicate pe baza diferențelor microstructurale ale acestor probe.

5.1.7 Analiza proprietăților magnetoelectrice

Datorită faptului că substituția fierului din structura de tip spinel cu elemente cu rază ionică mare poate determina o deformare a structurii cubice (și deci o separare a centrului sarcinilor pozitive de cel al sarcinilor negative) și datorită existenței fazei secundare de ortoferită în materialul masiv sinterizat s-a analizat și răspunsul magnetoelectric al eșantioanelor de $\text{CoFe}_{1.8}\text{PR}_{0.2}\text{O}_4$ (PR=Dy, Gd, La). Se poate observa că o dată cu creșterea intensității câmpului magnetic coeficientul magnetoelectric crește dar valorile înregistrate sunt mici comparativ cu cele observate în alte tipuri de sisteme bazate pe ferita de cobalt.

5.1.8 Rezultatele microscopiei de forță piezoelectrică

O altă metodă folosită pentru investigarea influenței adausului de PR asupra proprietăților electrice ale discurilor de ferită de cobalt dopată a fost cea a microscopiei de forță piezoelectrică. Prezența regiunilor cu orientare a polarizației pe direcția paralelă sau antiparalelă cu cea de aplicare a câmpului electric nu a fost detectată, caracteristicile imaginilor în contrast de fază putând fi asociate cu cele ale topografiei.

5.2 Analiza proprietăților structurale și magnetice ale straturilor subțiri obținute prin ablație laser

5.2.1 Studiul straturilor subțiri depuse folosind laserul cu excimer XeCl

Scopul studiului a fost de a investiga influența unor parametri de depunere precum presiunea și natura gazului de lucru, timpul de depunere și distanța țintă – substrat asupra proprietăților structurale și magnetice ale straturilor de ferită de cobalt.

În Figura 5–9 sunt prezentate imaginile AFM ale topografiei unor probe depuse la presiuni diferite. Prima probă a fost depusă la 10^{-5} torr în aer, iar următoarele două la presiuni de 3,5 și respectiv 7 torr, în prezență de oxigen.

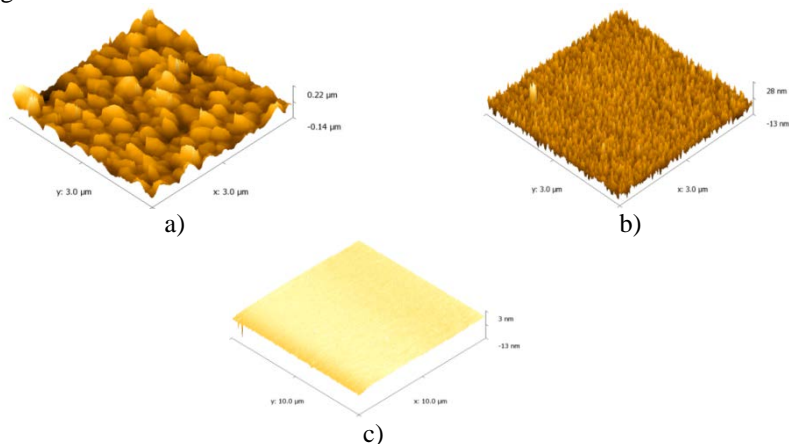


Figura 5–5. Imagini AFM ale suprafețelor probelor depuse la presiuni diferite: a) 10^{-5} torr; b) 0.75 torr; c) 7 torr [40]

Un alt parametru important ce poate influența dimensiunea medie a particulelor și rugozitatea filmelor este distanța țintă – substrat. Din imaginile AFM s-a observat că pentru distanță țintă – substrat de 3cm uniformitatea stratului depus este mai mare. Probabilitatea ciocnirilor dintre particulele ejectate din țintă cu atomii gazului de lucru crește în acest caz și mai puține particule sunt prezente la suprafața stratului.

Difractogramele XRD ale straturilor de ferită de cobalt obținute cu o încălzire *in-situ* a substratului au indicat prezența unei combinații dintre o

fază cristalină și una amorfă motiv pentru care probele au fost ulterior supuse unui tratament termic la temperatura de 900°C, în aer timp de o oră. Analizele de difracție de radiații X efectuate după acest proces au confirmat formarea structurii de tip spinel. S-a observat că dimensiunea medie de cristalit nu a fost influențată de presiunea gazului de lucru.

Imaginile AFM obținute în cazul straturilor tratate termic au indicat o creștere a dimensiunii medii de particulă, având loc un proces de recristalizare. De asemenea, s-a observat că o dată cu creșterea presiunii de oxigen, valoarea rugozității scade. Prin analiza imaginilor SEM s-a obținut o dimensiune medie de grăunți de 40 nm pentru P004 și de 60 nm pentru P002.

Analiza XPS indică prezența la suprafața probei a fierului, cobaltului și a oxigenului. Raportul molar Co/Fe calculat de 0.68 pentru proba P002 și de 0.62 pentru stratul P004 indică prezența la suprafață a oxidului de cobalt, rezultat confirmat și de analiza XRD. Ciclurile de histerezis obținute cu ajutorul unui magnetometru cu probă vibrantă sunt redată în Figura 5–15.

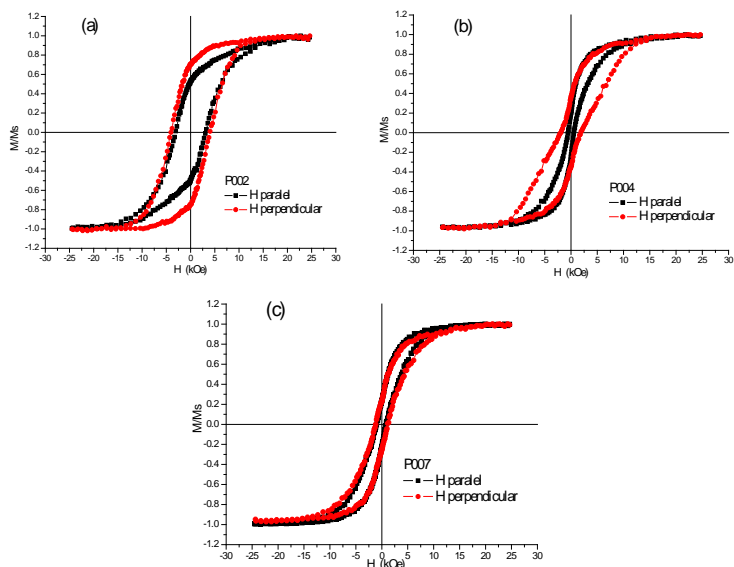


Figura 5–6. Ciclurile de histerezis obținute la aplicarea câmpului magnetic perpendicular și în planul probei pentru eșantioanele P002 (a), P004 (b) și P007 (c) [41]

În cazul probei P004 se observă o îngustare a histerezisului la câmpuri mici. Această comportare poate fi explicată de existența unei alte faze, antiferomagnetice de oxid de cobalt la suprafața stratului.

5.2.2 Studiul straturilor subțiri de ferită de cobalt depuse folosind laserul Nd-YAG

Scopul acestui studiu a fost de a investiga influența temperaturii substratului și a adausului de PR în structura de tip spinel asupra proprietăților structurale și magnetice ale straturilor subțiri obținute prin ablație laser.

Spectroscopia Raman

Măsurătorile de micro-Raman au fost realizate cu ajutorul aceluiaș dispozitiv experimental folosit în cazul analizei eșantioanelor masive. Spectrele Raman ale țintei și ale straturilor subțiri de ferită de cobalt sunt redată în Figura 5–17. După cum se observă, chiar și stratul depus fără încălzire prezintă un spectru asemănător țintei.

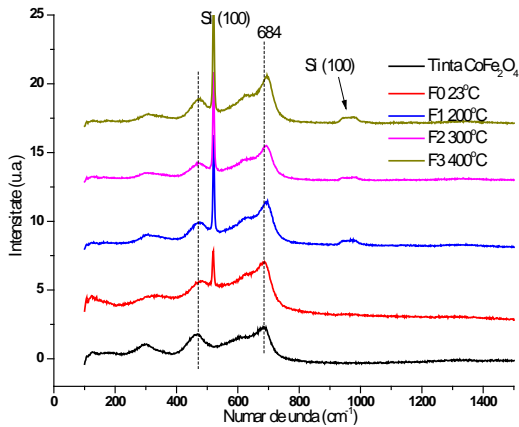


Figura 5–7. Spectrele Raman ale țintei și ale straturilor subțiri de ferită de cobalt

În cazul celorlalte eșantioane depuse la temperaturi ale substratului mai mari, deplasarea spre frecvențe mai mari a picului de 684 cm⁻¹ poate indica o micșorare a legăturii chimice ce poate avea mai multe cauze: diferența dintre parametrul de rețea și nepotrivirea dintre coeficienții de expansiune termică strat – substrat. Spectrul Raman al stratului depus la o

temperatură de 500°C diferă de celelalte spectre. Apar două picuri ce ar putea aparține oxidului de fier.

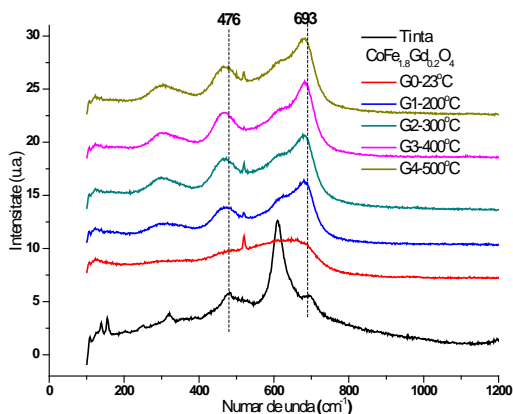


Figura 5–8. Rezultatele analizei de spectroscopie Raman pentru ținta și straturile subțiri de CoFe_{1.8}Gd_{0.2}O₄

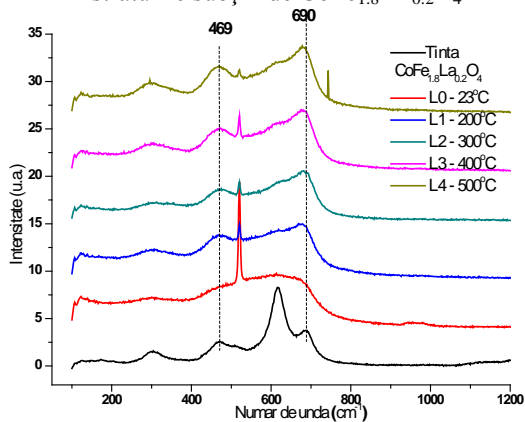


Figura 5–9. Rezultatele analizei de spectroscopie Raman obținute pentru ținta și straturile subțiri de CoFe_{1.8}La_{0.2}O₄ [37]

Cu toate că atât spectrele Raman cât și difractogramele XRD ale țintelor de CoFe₂O₄ dopată cu pământuri rare indică existența a două structuri cristaline, spectrele obținute în urma analizei de spectroscopie vibrațională ale straturilor subțiri dopate și nedopate prezintă doar picuri corespunzătoare feritei de cobalt (Figura 5–19, 5–20).

Pentru eșantioanele dopate, deplasarea spre frecvențe mai mici a picului corespunzător vibrațiilor subrețelei octaedrice indică existența unei legături chimice mai mari comparativ cu cea existentă în structura feritei de cobalt nedopate și posibil o creștere a parametrului de rețea. Atât stratul de ferită de cobalt depus la o temperatură a substratului de 500°C cât și cele de ferită de cobalt dopată depuse la 600°C prezintă un spectru Raman diferit de al celorlalte straturi și implicit de al feritei de cobalt. Spectrele Raman ale straturilor dopate depuse la temperatura camerei sugerează existența unui amestec între o fază cristalină și una amorfă

Rezultatele analizei de profilometrie

Variind temperatura substratului, grosimea stratului nu variază foarte mult. Fac excepție stratul de ferită de cobalt depus la temperatura de 500°C și straturile de ferită de cobalt dopate depuse la 600°C. Valorile mari ale grosimilor obținute în cazul acestor straturi pot fi justificate de existența unor mecanisme diferite de creștere și a unor procese de oxidare suplimentare.

Difracția de radiații X

Pentru a confirma rezultatele de spectroscopie Raman, straturile subțiri au fost analizate folosind tehnica XRD.

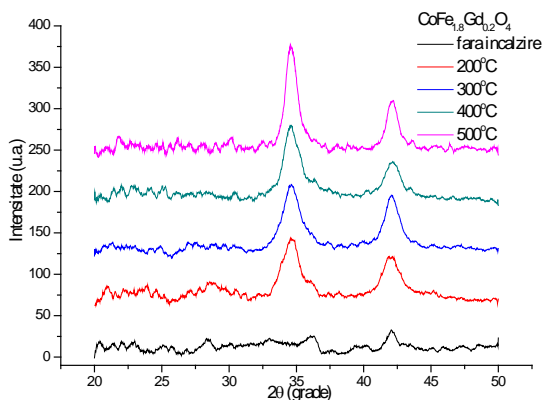


Figura 5–10. Difractogramele XRD ale straturilor de ferită de cobalt dopată cu Gd depuse la diverse temperature ale substratului [37]

Difracția de radiații X la unghiuri mici a confirmat formarea unor straturi policristaline cu structură de tip spinel. Creșterea intensităților picurilor de difracție o dată cu creșterea temperaturii indică o evoluție a cristalinității. Deplasarea picurilor de difracție spre unghiuri 2θ mai mici față de cele observate la materialul masiv indică o creștere a parametrului

de rețea ce ar confirma substituția Fe din structura spinel de ioni de PR. Pentru straturile subțiri de ferită dopată cu Gd s-au obținut valori ale dimensiunilor medii de cristalit în domeniul 7nm – 11nm (± 2 nm) iar pentru eşantioanele dopate cu La în domeniul 11nm – 16nm (± 2 nm).

Spectroscopia de masă cu ioni secundari

Distribuția ionilor constituenți a fost observată folosind spectrometria ionilor secundari cu timp de zbor.

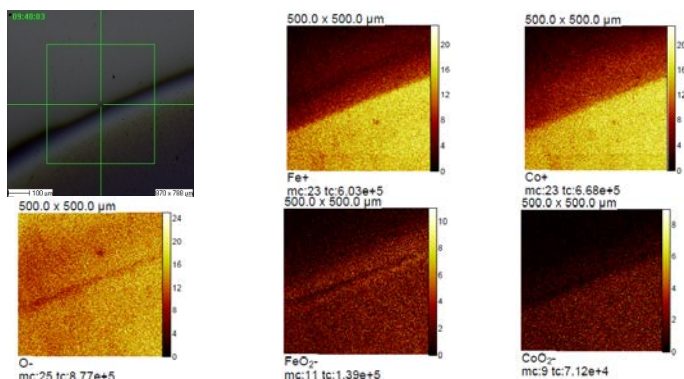


Figura 5–11. Imagini ToF–SIMS ale stratului de CoFe_2O_4 deșus la o temperatură a substratului de 200°C (F1)

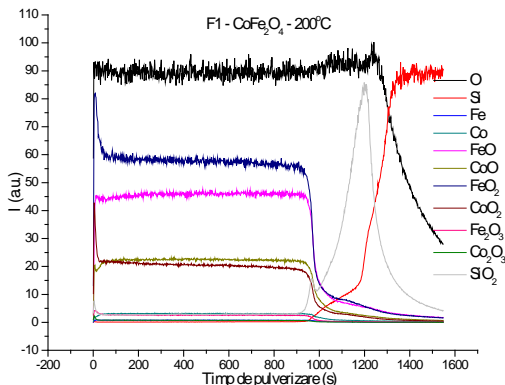


Figura 5–12. Distribuțiile în adâncime ale ionilor pentru eşantionul de CoFe_2O_4 deșus la o temperatură a substratului de 200°C (F1)

Imaginile obținute folosind spectroscopia de masă a ionilor secundari și profilele în adâncime indică o distribuție uniformă a ionilor de Fe, Co și PR și a oxizilor acestora pe suprafața și în volumul eșantionului.

Analiza suprafeței

Topografia straturilor subțiri a fost analizată folosind tehnicile SEM și AFM. Microstructura suprafeței acestor eșantioane nu a fost semnificativ influențată de temperatura substratului, prezența particulelor cu dimensiuni mari fiind observată în toate imaginile analizate. Pentru eșantioanele de ferită de cobalt dopată cu La se observă o creștere a rugozității straturilor. Neuniformitatea mai crescută a acestora poate fi influențată de grosimea mult mai mare și de caracteristicile țintei (densitate, porozitate, dimensiune de cristalit).

Distribuția elementelor chimice pe suprafața straturilor precum și raportul molar al diverselor elemente au fost analizate folosind tehnica EDX. Imaginile astfel obținute au confirmat rezultatele spectroscopiei de masă a ionilor secundari. Valorile raportului (FeDy)/Co astfel obținute sunt într-o bună concordanță cu cea stoichiometrică. Din măsurătorile de MFM s-a observat că în câmp magnetic extern nul răspunsul magnetic al probei este mic.

Rezultatele măsurătorilor magnetice

Pentru a evidenția existența unei direcții preferențiale de orientare magnetică, s-au trasat curbe de histerezis în două configurații: când câmpul magnetic extern a fost aplicat pe o direcție paralelă și respectiv perpendiculară pe suprafața stratului subțire. Valorile câmpurilor coercitive și ale magnetizației maxime (la câmp magnetic extern de 10kOe) sunt listate în Tabelul 5–8.

În cazul straturilor subțiri de ferită de cobalt nedopată, o dată cu creșterea temperaturii substratului atât câmpul coercitiv cât și magnetizația maximă măsurate la aplicarea câmpului magnetic pe direcție perpendiculară pe suprafața eșantionului cresc, indicând o preferință a momentelor magnetice de a se alinia pe acea direcție.

În cazul straturilor subțiri de ferită de cobalt dopată cu La și Gd, în ambele configurații de câmp magnetic se observă o creștere atât a magnetizației maxime cât și a câmpului coercitiv cu temperatura substratului. Această îmbunătățire a răspunsului magnetic poate fi datorată creșterii cristalinității stratului deus atunci când sunt folosite valori mai mari ale temperaturii substratului.

Tabel 5–1. Valorile magnetizațiilor maxime și ale câmpurilor coercitive obținute în cele două configurații de câmp magnetic

Eșantion	T_{substr} (°C)	H_{\parallel} (Oe)	H_{\perp} (Oe)	$M_{\text{max}\parallel}$ (emu/cm ³)	$M_{\text{max}\perp}$ (emu/cm ³)
CoFe₂O₄	200	2431	793	65	77
	400	2146	3856	61	102
CoFe_{1.8}Gd_{0.2}O₄	200	1070	782	112	77
	400	1740	1412	140	87
CoFe_{1.8}La_{0.2}O₄	200	92	182	46	32
	400	1284	1272	81	58
CoFe_{1.8}Dy_{0.2}O₄	200	251	–	15	–
	400	176	–	17	–

Creșterea magnetizației straturilor dopate cu Gd comparativ cu cea a eşantioanelor stoichiometrice indică o substituție a Fe ($5\mu_B$) din pozițiile octaedrale cu cationi ai Gd ($8\mu_B$). Scăderea magnetizației în cazul probei dopate cu La ($0\mu_B$) sugerează de asemenea o substituție a Fe.

5.2.3 Studiul straturilor subțiri de ferită de cobalt depuse folosind laserul Ti–Sa

O altă direcție de cercetare urmărită în colaborare cu Universitatea Lille 1, Franța a fost de a studia influența parametrilor laserului (rata de repetiție a pulsurilor și durata acestora) asupra proprietăților structurale și magnetice ale straturilor subțiri. În acest scop a fost obținută o serie de eşantioane prin PLD folosind un laser Ti–Sa cu o durată a pulsului de ordinul femtosecundelor și o rată de repetiție de 1kHz.

Folosind acest tip de laser cu o frecvență de repetiție a pulsurilor de 1kHz, în 20 de min s-a obținut un strat echivalent ca și grosime cu cel depus cu laserul Nd–YAG timp de 90 de min. Uniformitatea suprafețelor eşantioanelor a fost analizată folosind microscopul Olympus, parte componentă a sistemului de analiză Raman. În timp ce suprafața stratului depus cu laserul Nd–YAG a fost puternic afectată de prezența particulelor mari expulzate din țintă, pentru stratul depus cu laserul Ti–Sa se observă a suprafață mult mai uniformă.

Imaginile obținute prin ToF–SIMS nu prezintă regiuni cu compoziții chimice diferite indicând o depunere uniformă. Pentru a

confirma existența aceleiași distribuții în tot volumul probei au fost obținute și profile în adâncime ale principalilor ioni.

Spectrele Raman obținute în urma analizei acestor straturi au indicat formarea feritei de cobalt observându-se aceleași picuri ca și în cazul țintei. Și în aceste spectre putem observa o deplasare a picului de 684cm^{-1} , dar spre frecvențe mai mici, chiar și pentru straturile de ferită de cobalt nedopată, ceea ce ar indica o largire a legăturii chimice și posibil a parametrului de rețea. Pentru a confirma formarea structurii de tip spinel precum și existența unor tensiuni mecanice interne straturile au fost analizate folosind difracția de radiații X. Difractogramele astfel obținute sunt reprezentate în Figura 5–47.

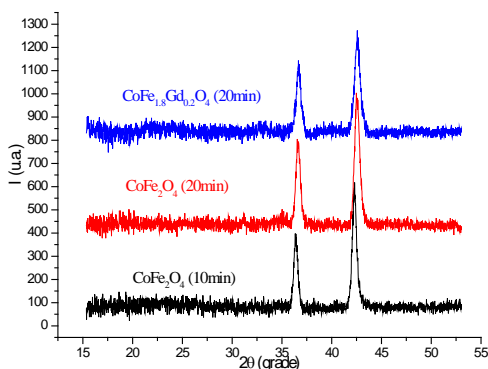


Figura 5–13. Difractogramele XRD ale straturilor subțiri depuse folosind laserul Ti–Sa [42]

Difractogramele confirmă formarea unei structuri distorsionate de ferită de cobalt. Prezența liniilor de difracție (222) și (400) la unghiuri 2θ mai mici decât cele la care sunt observate maxime de interferență pentru proba masivă indică o cristalizare a structurii de tip spinel cu un parametru de rețea mărit, rezultat confirmat și de analiza Raman. Acestea indică și existența unei direcții preferențiale de creștere.

Comparând rezultatele analizelor structurale ale straturilor depuse folosind cele două tipuri de laser s-a observat existența unei tensiuni de compresie pentru eșantionul de CoFe_2O_4 depus prin ns-PLD și a unei tensiuni de extindere pentru eșantionul depus prin fs-PLD.

Deși straturile subțiri depuse folosind laserul Ti–Sa prezentau direcții cristalografice preferențiale de creștere, rezultatele analizei

magnetice obținute cu ajutorul magnetometrului cu probă vibrantă nu au indicat existența unei anumite anizotropii.

Concluzii generale

Rezultatele experimentale prezentate și detaliate în această teză aduc contribuții la studiul materialelor masive și straturilor subțiri de ferită de cobalt obținute prin ablație laser. S-a urmărit:

- Influența substituției cu ioni din grupa lantanidelor asupra proprietăților structurale, electrice, magnetice și magnetostrictive ale materialelor masive de ferită de cobalt
- Investigarea evoluției globale și individuale a diverselor specii din norul de materie format la interacțiunea țintă – laser, precum și obținerea unor informații legate de proprietățile plasmei generate.
- Modificarea proprietăților structurale și magnetice ale straturilor subțiri o dată cu variația anumitor parametri experimentali dar și cu inserarea de cationi cu rază ionică mare în structura de tip spinel.

Având în vedere aceste obiective am obținut eșantioane masive de ferită de cobalt. Din difractogramele discurilor sinterizate s-a observat prezența unei faze secundare de ortoferită de PR în proporții de 12 până la 15%. O dată cu creșterea razei ionice a cationului de PR, proprietățile analizate au fost influențate astfel:

- Parametrul de rețea al structurii spinel calculat pentru eșantioanele de ferită de cobalt dopată are o valoare mai mare decât cel observat pentru ferita de cobalt stoichiometrică, iar dimensiunea medie de cristalit scade o dată cu introducerea oxidului de PR în procesul de formare a masivilor;
- Din ciclurile de histerezis s-a observat o descreștere a magnetizației de saturație și o creștere a câmpului coercitiv.
- Datorită creșterii coercitivității panta negativă a curbilor de magnetostrictiune la valori mici ale intensității câmpului magnetic scade pe măsură ce masa ionului de PR crește.
- Valoarea coeficientului de magnetostrictiune maxim prezintă o descreștere de aproximativ 13% față de cea observată la ferita stoichiometrică.

S-a studiat de asemenea și interacțiunea dintre materialul țintei și radiația laser cu scopul de a obține corelații între caracteristicile plasmei și cele ale masivilor și a straturilor subțiri depuse. Cu ajutorul monocromatorului și a camerei ICCD am urmărit dinamica plasmei și

evoluția spațială și temporală a anumitor specii prezente în plasmă putând astfel obține informații legate de cele două structuri formate (cea rapidă – formată în principal din ioni – și cea lentă – reprezentată de neutri).

Au fost depuse straturi subțiri de ferită de cobalt prin ablație laser, la diverse distanțe țintă – substrat, în diferite condiții de presiune și utilizând laseri de diverse tipuri (excimer XeCl (308nm, 9Hz, 10ns, 6 J/cm²), Nd–YAG (532nm, 10Hz, 10ns, 10 J/cm²), Ti–Sa (800 nm, 1 kHz, 40fs, 0.6 J/cm²)).

Pentru a obține structura spinelică straturile subțiri obținute folosind laserul XeCl au fost tratate termic timp de 2 ore la o temperatura de 900°C, în aer. Difractograma de radiații X obținută în urma tratamentului demonstrează prezența structurii spinelice. Folosind microscopia de forță atomică și microscopia electronica de baleiaj au fost observate modificările structurale ale straturilor subțiri o dată cu modificarea presiunii gazului de lucru, a distanței țintă – substrat și a timpului de depunere. În urma analizei magnetice s-a observat o ușoară modificare a câmpului coercitiv obținut în cazul aplicării câmpului magnetic perpendicular pe strat față de cel în care câmpul este aplicat pe o direcție paralelă cu stratul subțire.

Straturi subțiri de ferită de cobalt și $\text{CoFe}_{1.8}\text{RE}_{0.2}\text{O}_4$ (RE=Dy, Gd, La) au fost depuse prin ablație laser folosind două tipuri de laser: un laser Nd–YAG cu durată a pulsului de 10ns și o frecvență de repetiție de 10Hz și un laser pulsant cu durata pulsului de ordinul femtosecundelor și o frecvență de repetiție de 1kHz. Folosind tehnicile experimentale descrise în Capitolul IV s-au obținut informații referitoare la proprietățile structurale și magnetice ale acestora.

Pentru straturile subțiri depuse la temperatura camerei folosind laserul Nd–YAG s-a observat că doar eșantionul de ferită de cobalt nedopată prezintă un spectru asemănător țintei de CoFe_2O_4 , celelalte trei indicând existența unui amestec între o fază amorfă și una cristalină. Deși în materialele masive nu s-a obținut o substituție a cationilor de fier cu cationi ai pământurilor rare (după cum au relevat rezultatele de difracție de radiații X și cele de spectroscopie Raman) în cazul straturilor subțiri depuse la temperaturi diferite ale substratului analiza de spectroscopie vibrațională a confirmat formarea unei singure structuri cristaline de ferită. Pentru straturile obținute din ținte dopate cu PR, spectrele Ramana au indicat o distorsionare a structurii cubice, fapt confirmat și de analiza XRD. Rezultatele de ToF-SIMS au indicat o distribuție uniformă a ionilor

elementelor constituente și a ionilor oxizilor acestora în adâncimea eşantioanelor

Rezultatele analizelor structurale efectuate în cazul straturilor subțiri de ferită de cobalt depuse folosind laserul Ti-Sa au indicat formarea unei structuri cristaline de tip spinel cu direcții cristalografice preferențiale de creștere. Datorită fluenței mult mai mici și ratei mari de repetiție a pulsurilor laser s-au obținut straturi subțiri cu uniformitate ridicată într-un timp mult mai scurt.

Bibliografie

- [1] E. W. LEE, „Magnetostriktion and Magnetomechanical Effects”, Rep. Prog. Phys., 18 (1995), 184-229;
- [2] Y. Kikuchi, IEEE Trans. on Mag., 4 (2003), 107-117;
- [3] S. D. Bham, P. A. Joy, J. Phys. D: Appl. Phys., 40 (2007), 3263-3267;
- [4] F. Cheng, C. Liao, J. Kuang, Z. Xu, C. Yan, L. Chen, H. Zhao, Z. Liu, J. Appl. Phys., 85 (1999), 2782-2786;
- [5] J. Ryu, S. Priya, K. Uchino, H. E. Kim, J. Electroceram., 8 (2002), 107-119;
- [6] A. Goldman, „Modern Ferrite Technology”, 2006;
- [7] N. Mouton, M. P. Pileni, J. Phys. Chem., 100 (1996), 1867-1873;
- [8] O. F. Caltun, G. S. N. Rao, K. H. Rao, P. Rao, C. Kim, C. O. Kim, I. Dumitru, N. Lupu, H. Chiriac, Sensor Lett., 5 (2007), 1-3;
- [9] A. A. Sattar, K. M. El-Shokrofy, J. Phys. IV, C1 (1997), 245-246;
- [10] A. A. Sattar, A. H. Wafik, K. M. El-Shokrofy, M. M. El-Tabby, Phys. Stat. Sol. (a), 171 (1999), 563-569;
- [11] N. Rezlescu, E. Rezlescu, Sol. Stat. Comm., 88 (1993), 139-141;
- [12] N. Rezlescu, E. Rezlescu, P.D. Popa, L. Rezlescu, J. Alloys Comp., 275-277 (1998), 657-659;
- [13] E. Rezlescu, N. Rezlescu, P.D. Popa, J. Magn. Magn. Mat., 290-291 (2005), 1001-1004;
- [14] K. K. Bharathi, C.V. Ramana, J. Mat. Res., 26 (2011), 584-591;k
- [15] K. K. Bharathi, G. Markandeyulu, C. V. Ramana, J. Phys. Chem., 115 (2011), 554-560;
- [16] K. K. Bharathi, J. Arout Chelvane, G. Markandeyulu, J. Magn. Magn. Mat., 321 (2009), 3677-3680;
- [17] K. K. Bharathi, R. S. Vemuri, C. V. Ramana, Chem. Phys. Lett., 504 (2011), 202-205;
- [18] F. X. Cheng, J. T. Jia, Z. G. Xu, B. Zhou, C. S. Liao, C. H. Yan, L. Y. Chen, H. B. Zhao, J. Appl. Phys., 86 (1999), 2727-2733;
- [19] F. X. Cheng, J. T. Jia, C. S. Liao, Z.G. Xu, B. Zhou, C. H. Yan, L. Y. Chen, H. B. Zhao, J. Appl. Phys., 87 (2000), 6779-6782;

- [20] O. F. Caltun, M. Feder, „Prepararea feritelor spinelice policristaline”, „Ferite de cobalt magnetostrictive”, Editura Universitatii ”Al. I. Cuza” Iasi, 2009;
- [21] G. Dascalu, T. Popescu, M. Feder, O. F. Caltun, „Structural, electric and magnetic properties of $\text{CoFe}_{1.8}\text{RE}_{0.2}\text{O}_4$ (RE=Dy, Gd, La) bulk materials”, trimis spre publicare în revista stiintifica Journal of Magnetism and Magnetic Materials;
- [22] S. I. Anisimov, D. Bauerle, B. S. Luk'yanchuk, Phys. Rev. B, 48 (1993), 12076-12081;
- [23] S. I. Anisimov, B.S. Luk'yanchuk, A. Luches, AIP Conf. Proc., 369 (1996), 1197-1204;
- [24] T. C. May-Smith, „Pulsed Laser Deposition of Thick Multilayer Garnet Crystal Films for Waveguide Laser Devices”, University of Southampton, 2005;
- [25] R. Eason, „Pulsed laser deposition of thin films”, Wiley-Interscience, 2007;
- [26] N. A. Krall, A. W. Trivelpiece, „Priciples of plasma physics”, McGraw-Hill Inc., New York, 1973;
- [27] R. K. Thareja, A. Misra, S. R. Franklin, Spectrochim. Acta B, 53 (1998), 1919-1930;
- [28] L. D'Alessio, A. Galasso, A. Santagata, R. Teghil, A.R. Villani, P. Villani, M. Zaccagnino, Physics and Chemistry of Advanced Laser Materials Processing, 208-209 (2003), 113-118.
- [29] T. Kajiwara, T. Nishiyama, S. Morinaga, K. Nagayama, Appl. Phys. A, 101 (2010), 739-742;
- [30] G. D'Amico, A. Di Trollo, A. Morone, S. Orlando, A. Santagata, Appl. Surf. Sci., 208-209 (2003), 96-100;
- [31] NIST Atomic Spectra Database, <http://physics.nist.gov/asd3>, National Institute of Standards and Technology;
- [32] Atomic spectral line database, <http://www.pmp.uni-hannover.de>, Division of Plasmaphysics, Institute for Atomic- and Molecularphysics, University of Hannover;
- [33] J. Sun, J. Li, G. Sun, J. Magn. Magn. Mat., 250 (2002), 20-24;
- [34] T. Yu, Z. X. Shen, Y. Shi, J. Ding, J. Phys.: Condens. Matter., 14 (2002), L613;
- [35] S. W. da Silva, T. F. O. Melo, M. A. G. Soler, E. C. D. Lima, M. F. da Silva, P. C. Morais, IEEE Trans. Magn., 39 (2003), 2645-264;
- [36] J. Barbosa, B. G. Almeida, J. A. Mendes, A. G. Rolo, J. P. Araújo, J. B. Sousa, J. Appl. Phys., 101 (2007), 09M101;
- [37] M. Atif, M. Nadeem, R. Grössinger, R. Sato Turtelli, J. Alloy. Compd., 509 (2011), 5720-5724;
- [38] V. L. Mathe, A. D. Sheikh, Physica B, 405 (2010), 3594-3598;
- [39] G. Dascalu, I. Mihaila, O. F. Caltun, G. Popa, Journal of Advanced Research in Physics, 1 (2010), 011002;
- [40] G. Dascalu, O. F. Caltun, J. Optoel. Adv. Mat., 13 (2011), 1145 - 1148;
- [41] G. Dascalu, O. Pompilian, B. Chazallon, V. Nica, O. F. Caltun, S. Gurlui, C. Focsa, „Rare earth doped cobalt ferrite thin films deposited by PLD”, acceptat spre publicare în Appl. Phys. A;

[42] G. Dascalu, G. Pompilian, B. Chazallon, O. F. Caltun, S. Gurlui, C. Focsa, „Femtosecond pulsed laser deposition of cobalt ferrite thin films”, trimis spre publicare în revista științifică Appl. Surf. Sci.;

Lista lucrărilor publicate sau trimise spre publicare

I. Lucrări în reviste cotate ISI

1. *G. Dascalu*, O. F. Caltun, „CoFe₂O₄ thin films deposited by PLD with in situ heating and post annealing”, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 13 (9), 2011, pp. 1454 - 4164;
2. *G. Dascalu*, O. Pompilian, B. Chazallon, V. Nica, O. F. Caltun, S. Gurlui, C. Focsa, „Rare earth doped cobalt ferrite thin films deposited by PLD”, acceptat spre publicare în Appl. Phys. A.

II. Lucrări trimise spre publicare în reviste cotate ISI

1. *G. Dascalu*, G. Pompilian, B. Chazallon, O. F. Caltun, S. Gurlui, C. Focsa, „Femtosecond pulsed laser deposition of cobalt ferrite thin films”, trimis spre publicare în revista științifică Applied Surface Science.
2. *G. Dascalu*, T. Popescu, M. Feder, O. F. Caltun, „Structural, electric and magnetic properties of CoFe_{1.8}RE_{0.2}O₄ (RE=Dy, Gd, La) bulk materials”, trimis spre publicare în revista științifică Journal of Magnetism and Magnetic Materials;
3. *G. Dascalu*, D. Durneata, O. F. Caltun, „Magnetic measurements of RE doped cobalt ferrite thin films”, trimis spre publicare în revista științifică IEEE Transactions on Magnetics.

III. Lucrări în alte reviste

1. *G. Dascalu*, I. Mihaila, O. F. Caltun, G. Popa, „The influence of the thermal treatment on the microstructures of thin cobalt ferrite films”, Journal of Advanced Research in Physics 1(1), 011002 (2010).

Participări la conferințe naționale și internaționale

- I. Prezentări orale: 5**
- II. Prezentari Poster: 9**