

Cod: ID\_2590

Contract de finanțare nr. 481

Director de proiect: Conf. Dr. Iosif G. Deac

Facultatea de Fizică, Univ. Babeș-Bolyai Cluj-Napoca

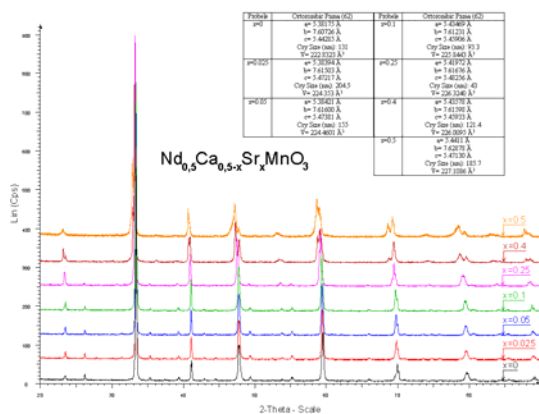
## SINTEZA LUCRĂRII

### FENOMENE FIZICE COMPLEXE IN MATERIALE DE TIP PEROVSKIT PENTRU APLICAȚII IN TEHNICĂ

**Preambul.** Manganitele și cobaltitele cu structură perovskitică  $ABO_3$  sunt importante datorită proprietăților lor electronice, magnetice, structurale și al potențialelor aplicații în tehnică. Aceste proprietăți pot fi controlate prin substituții cationice la pozițiile A și B sau prin modificarea conținutului de oxygen. Dopajul e necesar în acești compuși  $Ln_{1-x}A_xTMO_3$  (Ln este o lantanidă, A = Ca, Sr, Ba, Pb, TM = Mn, Co) pentru a avea ioni cu valență mixtă  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  (în manganite)<sup>1,2</sup> și  $Co^{3+}/Co^{4+}$  (în cobaltite)<sup>3</sup> care pot induce proprietățile de magnetotransport dorite. În manganite, stările de spin ale ionilor de  $Mn^{3+}$  ( $t_{2g}^3e_g^1$ ) și  $Mn^{4+}$  ( $t_{2g}^3e_g^0$ ) nu depind de temperatură din cauza cuplajului Hund care este mai mare decât energia câmpului cristalin.<sup>1</sup> În funcție de raportul relativ  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  apare o competiție între diferite interacțiuni: feromagnetică de dublu-schimb, antiferomagnetică de superschimb și interacțiunea Coulomb. Această competiție dă naștere la fenomene interesante cum ar fi magnetorezistența colosală (CMR), ordonarea orbitală și/sau ordonarea de sarcină (OO/CO), separarea de faze electronice.<sup>1,2</sup> În cobaltite,  $Ln_{1-x}A_xCoO_3$ , ionii  $Co^{3+}$  și cei  $Co^{4+}$  se pot afla în stări de spin joase (LS), intermediare (IS) și înalte (HS).<sup>3</sup> Stările de spin sunt determinate acum de competiția dintre energiile câmpului cristalin și cea a cuplajului Hund care au valori apropiate. Ordinea locală, temperatura, câmpul magnetic și alți factori pot determina o comportare electrică și magnetică complexă la care contribuie în mod esențial multitudinea de stări de spin ale ionilor de Co.<sup>3</sup> Structurile perovskitice, de cele mai multe ori, sunt distorsionate de la structura cubică, în urma dopărilor (sau substituțiilor atomice la pozițiile A sau B) din motive structurale (nepotriviri ale razelor ionice) sau electronice (efect Jahn-Teller).<sup>2</sup> Aceste distorsiuni pot afecta ordinea magnetică din sistem, deprecind un tip de ordine (de exemplu ordinea antiferomagnetică) în favoarea altui tip de ordine (cum este cea feromagnetică)<sup>2</sup>, conducând la separare de faze, comportări de tip sticle de spin (spin glass-like) cu relaxare lentă a magnetizării.<sup>4</sup>

#### **Obiectivul 1: Obținerea unor compuși de tip $Ln_{1-x}(A_1,A_2)_xTMO_3$ și $Ln_{1-x}(A_3)_x(TM,M)O_3$ de înaltă calitate structurală și granulație controlată. Investigații complexe morfostructurale.**

În vederea atingerii acestui obiectiv au fost preparate seriile de compuși prevăzute în planul de realizare:  $Ln_{1-x}(A_1,A_2)_xTMO_3$  și  $Ln_{1-x}(A_3)_x(TM,M)O_3$  cu Ln = La, Pr, Nd,  $A_1$  = Ca,  $A_2$  = Sr,  $A_3$  = Ba, Pb; TM = Mn, Co; M = Ge, Ga (șapte serii de compuși). Probele, policristaline, au fost preparate prin metoda convențională a reacției în fază solidă din oxizi și carbonați corespunzători. Probele au fost calcinate în trepte repetate cu mojarări intermediare la temperaturi situate între 900 și 1100°C pe durata a 24h. Probele au fost apoi pastilate prin presare și sinterizate în aer la temperaturi situate între 1100 și 1200 °C pentru durate între 24 și 48 h cu răcire lentă în cuptor. Probele pe bază de Nd au fost tratate la 1300-1450°C timp de 48 de ore. Sinterizarea a fost repetată, cu mojarări și repastilări succesive, până la obținerea unor probe monofazice. Calitatea și structura cristalină a probelor s-a analizat prin *difracție de raze X* (utilizând radiația Cu K $\alpha$ ) și prin *microscopie electronică SEM*. Structura cristalină a fost stabilă din datele de difracție prin *rafinare Rietveld* utilizând programul FULPROFF. Figurile de difracție au indicat că probele au o structură perovskitică distorsionată. Nu au fost detectate reflexii suplimentare care să indice prezența unor faze de impuritate (tratamentele termice au fost repetate până la eliminarea reflexiilor suplimentare). Întrucât proprietățile electrice și magnetice ale acestor compuși sunt drastic afectate de unghiul O-TM-O și lungimea legăturilor O-TM, a fost urmărită distorsia celulei elementare și modificarea acestor parametri în urma dopajului și substituțiilor atomice. Un exemplu de astfel de analiză este prezentat în Fig. 1 pentru seria  $Nd_{0.5}Ca_{0.5-x}Sr_xMnO_3$ . Investigațiile de microstructură au indicat că, în general, probele conțin grăunți bine cristalizați cu distribuții ale mărimilor acestora dependente de compoziție, metoda de preparare și tratamentul termic. În Fig. 2 este prezentat un exemplu pentru seria  $Pr_{1-x}Sr_xCoO_3$ .



Nd<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.475</sub>Sr<sub>0.025</sub>MnO<sub>3</sub> structura de tip Pnma cu GS 62

Coordonatele atomice			
Atomi	X	Y	Z
A	0.9927(4)	0.2500	0.0008(7)
Mn	0.0000	0.0000	0.5000
O1	0.2791(2)	0.5357(0)	0.5357(8)
O2	0.9429(7)	0.1926(8)	0.5591(5)

Distanțele Mn-O		Factori de fitare	
Mn-O1	1.994(3) Å	Rp	12.65 %
Mn-O1	1.896(3) Å	Rwp	16.27 %
Mn-O2	1.529(6) Å	R <sub>int</sub>	7.92
Mn-O2	2.377(6) Å	GOF	2.19

Unghiul Mn-O-Mn			
Mn-O1-Mn	157.24(13) <sup>o</sup>	d12= 1.994(3) Å	d23= 1.896(3) Å
Mn-O2-Mn	152.4(3) <sup>o</sup>	d12= 1.529(6) Å	d23= 2.377(6) Å
			d13= 3.8133(3) Å
			d13= 3.7989(3) Å

Fig.1 a) Figurile de difracție pentru seria Nd<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>; b) Parametrii determinați prin fitări pentru compusul cu x=0,025.

Analiza EDX a compuşilor confirmă, în limita de acuratețe a tehnicii, compoziția nominală și omogenitatea probelor. Analizele de structură cristalografică prin difracție de raze X, precum și cele SEM de microstructură, au indicat obținerea unor probe policristaline de înaltă calitate.

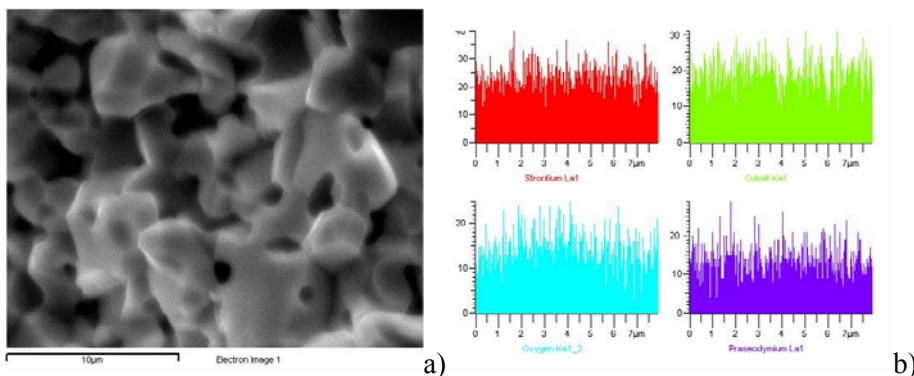


Fig.2 a) Imaginea SEM a compusului Pr<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>CoO<sub>3</sub>. b) Analiza EDX a aceluiași compus pe o distanță de 7 µm.

### Obiectivul 2.1 Studiul detaliat al comportării magnetice a perovskitelor Ln<sub>1-x</sub>(A<sub>1</sub>,A<sub>2</sub>)<sub>x</sub>TMO<sub>3</sub> și Ln<sub>1-x</sub>(A<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(TM,M)O<sub>3</sub>. Caracterizarea sistemelor din punct de vedere al relaxării magnetizării (I).

Probele preparate, și care s-au dovedit de înaltă calitate au fost supuse unor *analize detaliate din punct de vedere magnetic*. S-a studiat dependența magnetizării de temperatură pe un domeniu larg, de la 4 la 300 K și în câmpuri magnetice de până la 12 T cu ajutorul unui magnetometru de tip VSM (Cryogenic Ltd.). A fost realizat un studiu comparativ al modului de comportare al manganitelor și cobaltitelor cu formula Ln<sub>1-x</sub>(A)<sub>x</sub>TMO<sub>3</sub> (TM=Mn, Co) în situațiile în care acestea au aceeași rază cationică medie la poziția A,  $\langle r_A \rangle = \sum x_i \cdot r_i$  (dată de combinația [Ln<sub>1-x</sub>(A)<sub>x</sub>]) unde  $r_i$  este raza ionică a unui ion din poziția A, iar  $x_i$  este concentrația lui. Alături de raza ionică medie, un rol important îl joacă “nepotrivirea” ionului substituit la poziția A, cuantificată ca  $\sigma^2 = \sum x_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2$  (variance în lb. engleză) și care caracterizează sistemul din punct de vedere al dezordinii generate de această “nepotrivire”.

Atât manganitele cât și cobaltitele cu această formulă prezintă tranziții, la temperaturi joase, într-o fază ordonată magnetic. Această fază, nu este una de ordine extinsă, ci una de ordine locală, de scală redusă. Acest aspect este semnalat de diferența existentă între curbele de magnetizare funcție de temperatură înregistrate în regim de răcire în câmp zero, ZFC (zero field cooling) și după răcirea în câmp FC (field cooling). În Fig. 3 sunt prezentate aceste dependențe pentru compuși cu aceleași  $\langle r_A \rangle = 1.305$  Å și  $\sigma^2 = 5.25 \cdot 10^{-4}$  Å<sup>2</sup>, în cazul Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>(a) și Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> (b) și pentru compusul Pr<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub>(c) cu  $\langle r_A \rangle = 1.335$  Å și  $\sigma^2 = 4.725 \cdot 10^{-3}$  Å<sup>2</sup>. Pr<sub>0.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> manganita dopată cu Pb având valori mari pentru  $\langle r_A \rangle = 1.399$  Å și  $\sigma^2 = 3.549 \cdot 10^{-3}$  Å<sup>2</sup>, are o comportare de tip spin-glass sub 300 K, asemănătoare cu Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>.

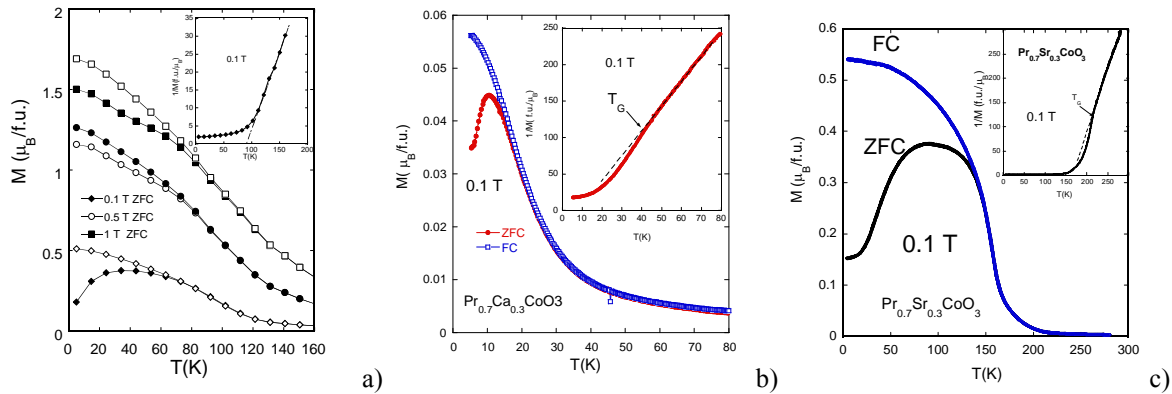


Fig.3. Magnetizarea în funcție de temperatură măsurată în regim ZFC și FC pentru compușii  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (a),  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  (b) și  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ . În inset este prezentată dependența de temperatură a inversului magnetizării.

Trecerea în faza ordonată are loc în mod diferit în manganite față de cobaltite, după cum se observă din comportarea inversului magnetizării funcție de temperatură în zona tranziției. Pentru manganite, se constată o deviere a lui  $1/M(T)$  „în sus”, față de comportarea Curie-Weiss iar la cobaltite această deviere este „în jos” (semnalând o fază Griffith)<sup>5</sup>. Apare, de asemenea, o diferență între structura stărilor fundamentale în manganite și cobaltite, care au fost puse în evidență prin măsurători  $M(H)$ , în câmpuri magnetice intense (Fig.4).

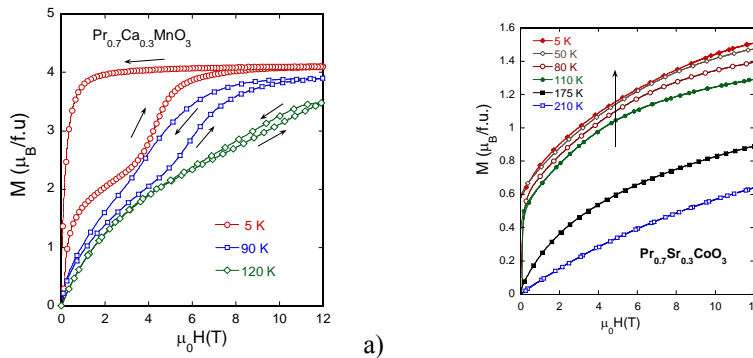


Fig. 4. Magnetizarea funcție de câmpul magnetic, la diferite temperaturi, pentru compușii a)  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  și b)  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ .

Așa cum se vede din Fig. 4a,  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  prezintă transformări metamagnetice și apoi un feromagnetism indus de câmp la revenire de la 12 T la 0 T. Această comportare sugerează prezența în sistem (sub 120 K) a unor clusteri feromagnetici înglobați într-o matrice antiferomagnetică. În  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  (o comportare asemănătoare o are și  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ) magnetizarea nu se saturează nici chiar în câmpuri de 12 T, ceea ce indică prezența unei faze paramagnetice în coexistență cu cea feromagnetică. Prezența clusterilor a fost pusă în evidență și prin măsurători de susceptibilități ac în funcție de temperatură, și care indică o dependență de frecvență, adică o dinamică de spin.

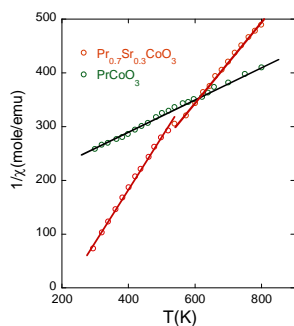


Fig.5.  $1/\chi(T)$  pentru compusul  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$

Măsurătorile de susceptibilități magnetice statice  $\chi(T)$  la temperaturi ridicate au fost efectuate cu scopul de a determina concentrația relativă a ionilor de  $\text{Mn}^{3+}$  și  $\text{Mn}^{4+}$ , în manganite (prin determinarea constantelor Curie).

La temperaturi ridicate, între 300 și 1000 K, pentru toți compușii analizați au fost găsite dependențe lineare ale inversului susceptibilităților funcție de temperatură, dependențe de tip Curie-Weiss.

În toate cazurile, aceste valori s-au dovedit apropiate (abateri mai mici de 10%) de cele nominale, stabilite prin dopaj. În cazul cobaltitelor, prezența ionilor  $\text{Co}^{3+}$  și  $\text{Co}^{4+}$  în mai multe stări de spin, face imposibilă o estimare exactă a fracțiilor ionilor magnetici prezenți prin măsurători magnetice. În Fig.5 este prezentată comportarea inversului susceptibilității magnetice a compusului  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ , funcție de temperatură, compartiv cu cea a compusului părinte  $\text{PrCoO}_3$ . Se constată o schimbare a pantei curbei  $1/\chi(T)$  la circa 550 K, indicând o tranziție a stărilor de spin ale ionilor de Co. Analiza, constantelor Curie indică faptul că

ionul  $\text{Co}^{3+}$  poate exista în toate cele trei stări LS, IS, HS (cu diferite fracții ale stărilor de spin) în timp ce  $\text{Co}^{4+}$  se poate afla, în cea mai mare parte, doar în stare LS. Studiul sistematic al efectului lui  $\langle r_A \rangle$  și  $\sigma^2$  s-au efectuat în compuși  $\text{Ln}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr})_x\text{TMO}_3$  în care parametrii menționați pot fi modificați, păstrând gradul de dopare constant. De exemplu, în seria  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ,  $\langle r_A \rangle$  se modifică (linear) de la  $\langle r_A \rangle = 1.305 \text{ \AA}$  pentru  $x = 0$  la  $\langle r_A \rangle = 1.355 \text{ \AA}$  pentru  $x = 0.5$ , în timp ce  $\sigma^2$  se modifică (pătratic) de la  $\sigma^2 = 1.225 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$  la  $\sigma^2 = 7.225 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ .  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  este un compus care prezintă ordonare de sarcină (CO) sub 250 K și ordine antiferomagnetică sub 150 K. Creșterea magnetizării la temperature joase în acest compus apare din cauza comportării paramagnetice a ionilor de Nd și a interacțiunii slabe Nd-Mn (chiar și așa valorile magnetizării sunt foarte reduse, sub  $0,04 \mu_B/\text{f.u.}$ ).  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  este ferromagnetic (FM) sub  $\sim 260 \text{ K}$  și prezintă CO sub ( $\sim 150 \text{ K}$ ) acompaniat de antiferomagnetism (AFM). Nici unul dintre aceștia doi nu prezintă ordine feromagnetică sub 150 K. Proprietățile magnetice ale compusului  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  se schimbă în mod esențial dacă Ca este substituit cu Sr. În Fig. 6 este prezentată această comportare.

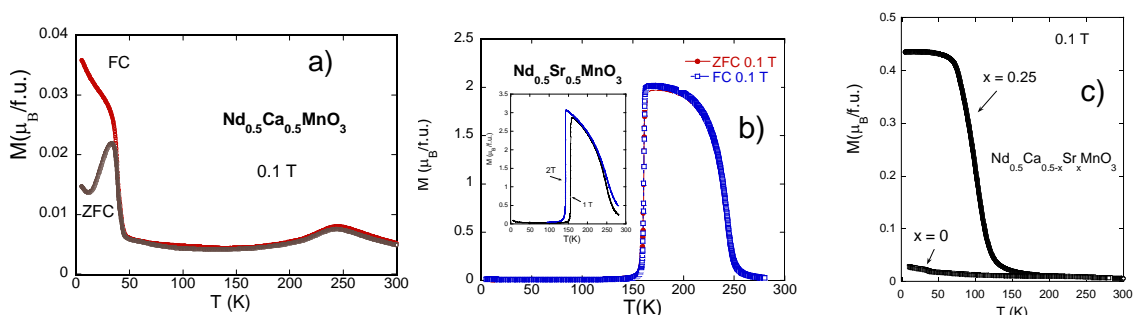


Fig. 6. Comportarea magnetizării în funcție de temperatură pentru compușii  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (a),  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  (b) și  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  (C).

Magnetizarea compusului  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  crește foarte mult în urma înlocuirii Ca cu Sr, datorită apariției unei componente feromagnetice în sistem, după cum se vede în Fig.6c. Sistemul prezintă separare de faze, FM și AFM. Această comportare poate fi explicată pe baza efectului pe care îl au  $\langle r_A \rangle$  și  $\sigma^2$  asupra gradului de distorsionare al octaedrelor  $\text{Mn}^{3+} - \text{O}_6$  (și în care nu este posibilă o suprapunere perfectă a orbitalilor ionilor de Mn și O), care alternează cu octaedrele  $\text{Mn}^{3+} - \text{O}_6$ , mai puțin distorsionate. În compusul părinte  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ , octaedrele  $\text{Mn}^{3+} - \text{O}_6$  sunt puternic distorsionate prin efect Jahn-Teller. Prin înlocuirea ionului de  $\text{Ca}^{2+}$  cu ionul mai mare  $\text{Sr}^{2+}$  (mărind raza medie a cationului din poziția A) distorsiunea octaedrului  $\text{Mn}^{3+} - \text{O}_6$  se reduce, apărând domenii mai simetrice și care vor avea ca efect formarea unor mici domenii feromagnetice.

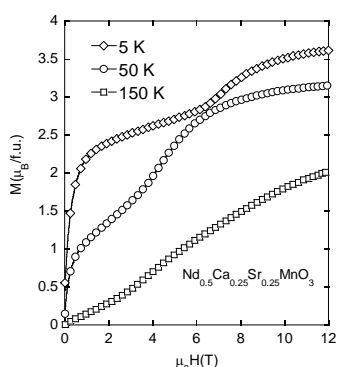


Fig.7a Magnetizarea funcție de câmp la diferite temperaturi pentru proba  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$

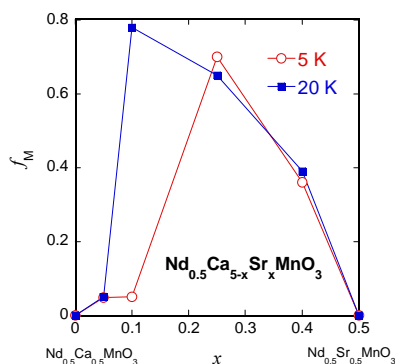


Fig.7b. Frația volumică de fază feromagnetică la 5K și la 20 K pentru sistemul  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .

Creșterea în continuare, însă a lui  $\langle r_A \rangle$  și  $\sigma^2$  va conduce la distrugerea domeniilor feromagnetice, ceea ce va favoriza dezvoltarea fazei AFM. În Fig. 7. este prezentată dependența magnetizării de câmpul magnetic în compusul  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  (Fig.7 a) și dependența fracției feromagnetice de conținutul de Sr la 5 K și 20 K (Fig.7 b). *Fracția volumică feromagnetică* a fost determinată ca raportul dintre valoarea

magnetizării la tranziția metamagnetică și cea estimată teoretic ( $3.5 \mu_B/f.u.$ ) în urma alinierii momentelor magnetice a ionilor de Mn. Frația feromagnetică crește o dată cu conținutul de Sr, atinge o valoare maximă și apoi revine la zero, când „nepotrivirea”  $\sigma^2$  devine prea mare.

O comportare asemănătoare a fost găsită în compușii  $La_{0.5}Ca_{0.5}(Mn_{1-x}M_x)O_3$  cu  $M = Ga, Ge$ . Aici ordonarea de sarcină CO, și faza AFM, din rețeaua ionilor de Mn ( $Mn^{3+}$  și  $Mn^{4+}$ ) sunt depreciate în urma dopării cu ionii nemagnetici Ga și respectiv Ge, ceea ce conduce la formare de clusteri feromagnetici. Efectul este însă, mult mai slab, fracțiile volumice feromagnetice atingând valori maxime de circa 5 și respectiv 3%.

### **Obiectivul 2.2 Studiul detaliat al comportării magnetice a perovskitelor $Ln_{1-x}(A_1, A_2)_xTMO_3$ și $Ln_{1-x}(A_3)_x(TM, M)O_3$ . Caracterizarea sistemelor din punct de vedere al relaxării magnetizării (II).**

Separarea de faze sau coexistența fazelor magnetice reprezintă o caracteristică deseori întâlnită în cazul oxizilor metalelor de tranziție, în special la manganite și cobaltite. Competiția dintre fazele magnetice conduce la comportări de tip spin-glass generate de frustrarea interacțiunilor. Prezența clusterilor magnetici în probe este semnalată în măsurătorile de susceptibilitate ac  $\chi_{ac}(T)$  prin prezența unui maxim dependent de frecvență în zona temperaturii de „înghețare” și printr-un minim ascuțit în componenta reală a susceptibilității magnetice complexe nelineare  $\chi''_3(T)$ . În plus, măsurătorile de susceptibilitate ac sunt foarte sensibile în detectarea transformărilor magnetice în probe. În Fig. 8a. sunt prezentate rezultatele măsurătorilor de susceptibilitate ac asupra sistemului  $Pr_{1-x}Sr_xCoO_3$  ( $0.5 \leq x \leq 0.6$ ). Se constată de aici prezența a două transformări magnetice – una sub 250 K și cealaltă în jur de 100 K. Dacă tranziția feromagnetică de la 250 K este tipică cobaltitelor, cea de la temperaturi joase este încă controversată, fiind probabil o tranziție cuplată, structurală/anizotropie magnetocristalină, sugerată de comportarea coercitivității în funcție de temperatură descrisă în Fig.8b.

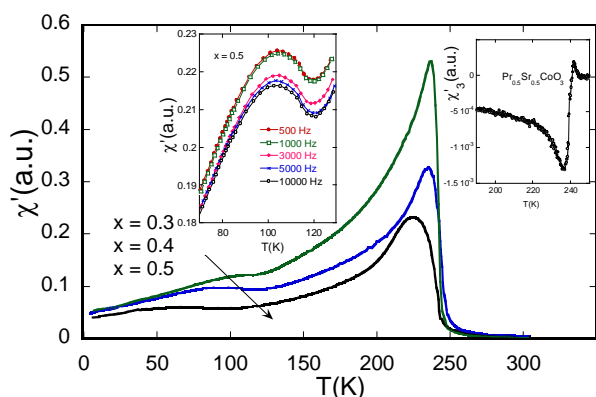


Fig.8a.  $\chi'(T)$  pentru compușii  $Pr_{1-x}Sr_xCoO_3$ . În inset (stânga), dependența frecvență a lui  $\chi'(T)$  În inset (dreapta),  $\chi''_3(T)$  pentru  $x = 0.5$ .

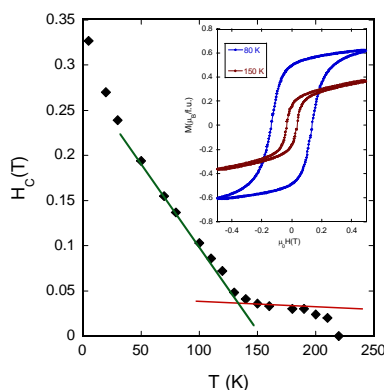


Fig. 8b Dependența de temperatură a coercitivității  $H_c(T)$  pentru compusul cu  $x = 0.3$ . În inset, curbe de histerezis la 80 și 150 K.

Rezultate asemănătoare au fost obținute pe compușii  $Pr_{0.7}(Ca, Sr)_{0.3}CoO_3$ , care prezintă tranziția de la temperaturi ridicate, dar cea de la temperaturi joase este suprimată când conținutul de Ca este mai mare decât  $x = 0,05$ . Compușii  $Nd_{1-x}Sr_xCoO_3$  și  $Pr_{1-x}BaCoO_3$ , prezintă doar o singură tranziție feromagnetică la temperaturi situate sub 200 K, însă la temperaturi joase apare o reorientare a momentelor magnetice asociate cu ionii pământurilor rare, antiparalele cu ionii de Co.

Măsurătorile de relaxare a spinului miunilor,  $\mu SR$ , au fost efectuate la Institutul Paul Scherrer din Villigen, Elveția la spectrometrul GPD. În aceste experimente miunii polarizați sunt implantați (semnalul de start) în probe unde spinul lor precesează în jurul câmpului local în poziția în care miunul se oprește. Miunii se dezintegrează prin emiterea unui pozitron (semnalul de stop) preferențial pe direcția spinului miunului. Evenimentele sunt înregistrate în histograme, obținându-se spectrul brut de dezintegrare, din care se obține prin fitări (cu funcții conținând mai mulți termeni exponențiali, de obicei) evoluția în timp a polarizării miunului  $P(t)$  și care conține informații despre: câmpul local în poziția de oprire a miunului, distribuția câmpului, rata de relaxare a  $\mu^+$ . Figura 9 descrie un experiment  $\mu SR$  realizat pe compușii  $Pr_{1-x}Sr_xCoO_3$ . Comportările fiind asemănătoare, pentru exemplificare este prezentat doar compusul cu  $x = 0.3$ . În Fig. 9a sunt prezentate spectrele  $\mu SR$  înregistrate pentru acest compus în jurul temperaturilor de tranziție. Figura 9b prezintă dependența de temperatură a ratei de relaxare,  $\lambda(T)$  a miunului pentru același compus.

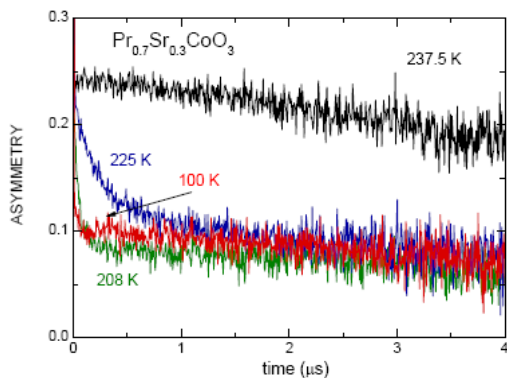


Fig.9a Spectre  $\mu SR$  înregistrate în jurul temperaturilor de tranziție pentru compusul  $Pr_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$ .

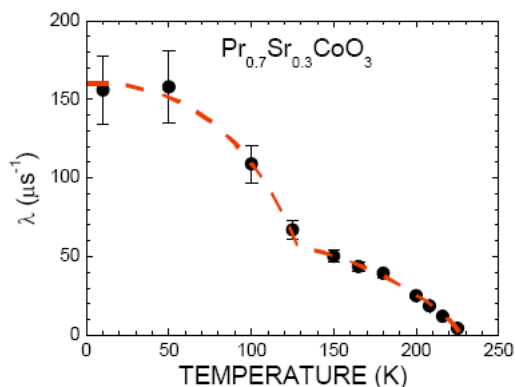


Fig. 9b Dependența de temperatură a ratei de relaxare a miunului pentru compusul  $Pr_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$ .

Măsurătorile  $\mu SR$  au pus din nou în evidență prezența celor două tranziții magnetice. Este interesant de arătat că  $\lambda(T)$  urmărește dependența de temperatură a parametrului de ordine, fiind corelată cu câmpul fluctuant la poziția de oprire a miunului. Absența oscilațiilor  $\mu SR$  din spectrele, sub temperatura de ordonare magnetică, indică faptul că, fie câmpul la poziția de oprire a miunului este zero (mai puțin probabil, în cazul nostru) fie că distribuția câmpului în jurul câmpului magnetic local este largă.

În compușii care prezintă separare de faze magnetice, alături ireversibilitățile care apar în curbele dependențelor de temperatură a magnetizării în regim ZFC și FC, sau de dependențele de frecvență a maximelor în componentele susceptibilității complexe  $\chi'(T)$  și  $\chi''(T)$ , apare uneori un fenomen de *relaxare lentă a magnetizării*.

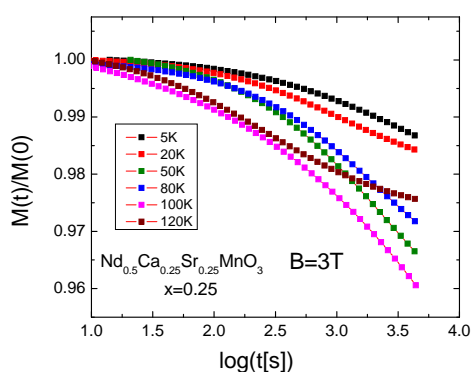


Fig. 10a Relaxarea magnetizării relative pentru compusul  $Nd_{0.5}Ca_{0.25}Sr_{0.25}MnO_3$ .

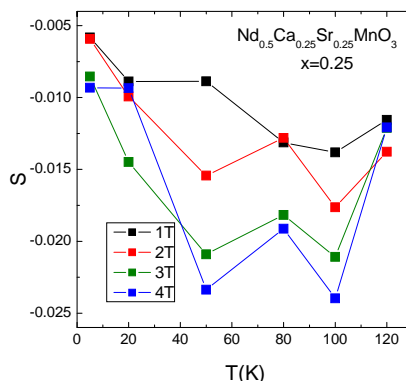


Fig. 10b Dependența de temperatură a viscozității magnetice pentru  $Nd_{0.5}Ca_{0.25}Sr_{0.25}MnO_3$

Măsurătorile de relaxare a magnetizării au fost efectuate cu același magnetometru VSM. (1) Probele sunt răcite de fiecare dată în câmp zero (după degaussarea magnetului supraconductor) la temperatura dorită. (2) Proba se menține la această temperatură un timp de așteptare  $t_{w1} = 2000$  s. (3) Se aplică un câmp magnetic  $H_a$  pe o durată  $t_{w2} = 2000$  s. (4) se aduce câmpul la zero și se măsoară magnetizarea pe o durată mai mare de 3500 s. Magnetizarea a fost normalizată la valoarea corespunzătoare la  $t = 0$  (când câmpul a ajuns la valoarea zero) și s-a urmărit dependența  $M(t)/M(0)$  funcție de  $\log_{10}(t)$ . Pantele asimptotice ale acestor curbe (relaxările logaritmice) au fost utilizate pentru a estima *viscozitatea magnetică*

$$S = \frac{1}{M} \cdot \frac{dM}{d(\log_{10}(t))}$$
 În Fig. 10a sunt prezentate curbele de relaxare a magnetizării când câmpul aplicat a fost  $H_a = 3$  T pentru compusul  $Nd_{0.5}Ca_{0.25}Sr_{0.25}MnO_3$  care prezintă separare de faze sub 120 K. În Fig.10b sunt prezentate dependențele viscozității magnetice de temperatură după diferite câmpuri magnetice aplicate, pentru același compus.

*Viscozitatea magnetică* are valori absolute reduse la temperaturi joase (unde faza FM este majoritară) și la temperaturi situate în jurul temperaturii Curie (circa 120 K). Valorile mai ridicate se obțin între aceste temperaturi unde ponderile fazelor FM și AMF devin comparabile. Această comportare este o atât

o consecință a proceselor de *relaxare a orientării momentelor magnetice* cât și a proceselor de *relaxare a fracțiilor magnetice volumice* din compus. Astfel că în sistemul  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , care prezintă separare de faze magnetice la temperaturi joase, doparea combinată Ca-Sr se dovedește o metodă extrem de eficientă pentru controlul proprietăților magnetice statice și dinamice ale acestei serii de compuși.

In concluzie, in cadrul acestei etape s-au realizat toate obiectivele propuse.

#### Bibliografie:

1. J.M.D. Coey, M.Viret, and S.von Molnar, Adv.Phys. **48**, 167 (1999).
2. Y. Tokura, Rep. Prog. Phys. **69**,797 (2006).
3. M. A. Señaris-Rodríguez, J. B. Goodenough, J. Solid State Chem. 118 (1995) 323.
4. I.G. Deac, S. V. Diaz, B. G. Kim, S.-W. Cheong, and P. Schiffer, Phys. Rev. B **65**, 174426 (2002) și bibliografia aferentă.
5. M. B. Salamon and S. H. Chun Phys. Rev. B vol. 68, 014411, (2003).

Rezultatele științifice au fost diseminate astfel:

#### Articole:

- 1) I. G. Deac, R. Tetean, I. Balasz, D. Andreica, A. Vladescu, Roxana Dudric, A. R. Tunyagi, E. Burzo, "Magnetic transitions in the perovskites  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ", *Journal of Physics: Conference Series* 2009,( ICMPROC353) acceptata (indexată în baze de date internaționale)
- 2) I. G. Deac , A. Vlădescu, I. Balasz, A. Tunyagi, R. Tetean "Electrical and Magnetic Behavior of Transition Metal Oxides  $\text{Ln}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{TMO}_3$ , Ln= La, Pr; A = Ca, Sr and TM = Mn, Co", trimisă la (Ref. Nr.Y2009/133) : International Journal of Modern Physics B (2009).(ISI)
- 3) I. G. Deac , A. Vlădescu, I. Balasz, A. Tunyagi, R. Tetean "Electrical and magnetic properties of transition metal oxides  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$  (Ln = Pr, Nd; A = Ca, Sr; M = Mn, Co)", trimisă la Journal of Optoelectronics and Advanced Materials( submission code:157/03.12.2009) (ISI).

#### 4 conferințe internaționale (4 comunicari):

- 1) A. Vladescu, I. Balasz, R. Tetean and I.G. Deac, "Electrical and magnetic properties of  $\text{Pr}_{0.7}(\text{Ca},\text{Sr})_{0.3}\text{CoO}_3$  oxides", 12<sup>th</sup> International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-12), 5-10 iulie 2009 Weimar, Germania
- 2) I. G. Deac, R. Tetean, I. Balasz, D. Andreica, A. Vladescu, Roxana Dudric, A. R. Tunyagi, E. Burzo, "Magnetic transitions in the perovskites  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ", *International Conference on Magnetism (ICM 2009)*, 26 – 31 iulie 2009, Karlsruhe, Germania
- 3) I. G. Deac , A. Vlădescu, I. Balasz, A. Tunyagi, R. Tetean "Electrical and magnetic properties of transition metal oxides  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$  (Ln = Pr, Nd; A = Ca, Sr; M = Mn, Co)", *Romanian Conference on Advanced Materials, ROCAM 2009*, 25-28 August 2009, Brasov.
- 4) I. G. Deac , A. Vlădescu, I. Balasz, A. Tunyagi, R. Tetean "Electrical and Magnetic Behavior of Transition Metal Oxides  $\text{Ln}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{TMO}_3$ , Ln= La, Pr; A = Ca, Sr and TM = Mn, Co", *YUCOMAT 2009*, 31 august- 4 septembrie 2009, Herceg Novi, Muntenegru

#### 3 lucrări de licență:

- 1) B. N. Pop „Proprietăți fizice ale oxizilor metalelor de tranziție  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ , x = 0.4”, UBB, 2009.
- 2) G. A. Marușca „Proprietăți fizice ale compușilor  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , cu x = 0.4”, UBB, 2009.
- 3) A. Ceuca, „Proprietăți fizice ale compușilor  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ”, UBB, 2009.

Director de proiect:  
Conf. Dr. Iosif G. Deac

Cluj-Napoca, 10 decembrie 2009.