

## Raport științific final

privind implementarea proiectului “*Sinteza si caracterizarea oxizilor perovskite cu entropie inalta si investigarea efectului lor de proximitate cu cupratii supraconductori*” (cod: PN-III-P1-1.1-PD-2021-0238, acronim: HEOHTS) în perioada 15 aprilie 2022- 14 aprilie 2024.

Conform planului de realizare a proiectului, activitățile desfășurate au urmărit trei obiective: I. Sinteza si caracterizarea compusului HEO, II. Prepararea si caracterizarea monocristalelor de Mn-HEO, III. Masuratori ale proprietatilor fizico-chimice. Cele mai importante rezultate obținute în cadrul acestor activități vor fi prezentate în continuare:

### Obiectivul I. Sinteza si caracterizarea compusului HEO (2022)

#### Act. I.1. Sinteza compusului HEO-1

Proiectul a debutat cu sinteza si producerea noul material, un oxid cu entropie inalta [1-2] cu structura de baza  $ABO_3$ , de tip perovskite in care cationii A si B sunt substituiti cu 5 elemente diferite in cantitati echimolare, fie numai unul (A sau B), fie amandoi o data (A si B). Pornind de la studiile anterioare [3-6], s-a reusit obtinerea materialelor precum  $A(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})O_3$  (unde  $A = Gd, La, Nd, Sm, Y$ ). Printre acestia se gaseste si pudra de  $Nd(5B_{0.2})O_3$  unde sunt identificate cateva faze cristaline, iar in urma unei analize Rietveld parametrii rețelei vor fi: 5.4087 Å, 5.476 Å si 7.6718Å.

Sinteza compusului HEO-1 incepe cu mixarea omogena a oxizilor:  $MnO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $Co_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$  cantariti conform raportului molar, pentru a obtine o cantitate totala de 14g. Masa moleculara totala a compusului (HEO-1) este:  $M = A_{Nd} + 0.2 \cdot (A_{Fe} + A_{Co} + A_{Cr} + A_{Mn} + A_{Ni}) + 3 \cdot A_O = 144 + 11.7866 + 10.3992 + 11.74 + 10.9876 + 11.1692 + 3 \cdot 16 = 248.32$

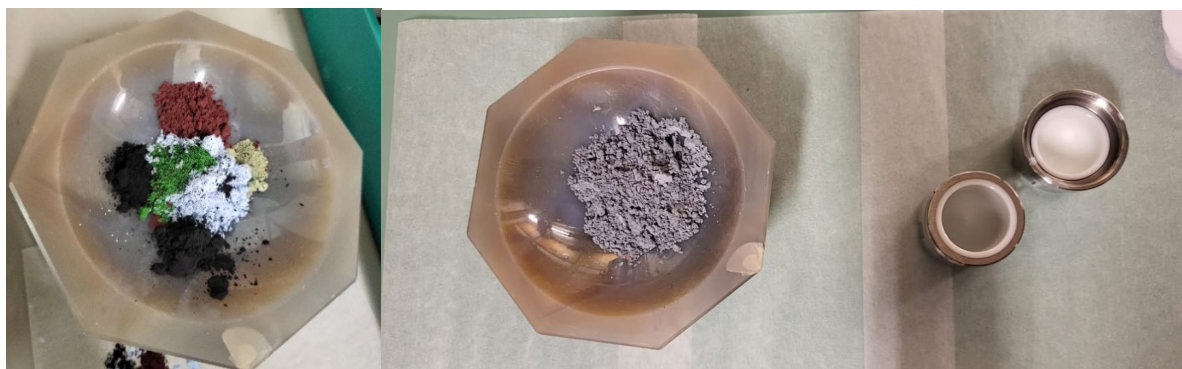


Figura 1. Omogenizarea pudrelor si mixarea lor in masina de maruntit cu bile

Compusul a fost sinterizat de 3 ori consecutiv la temperaturi de 1000°C, 1100°C și 1400°C pentru 10 ore conform protocolului de sinterizare din Figura 2. După fiecare încălzire pudra a fost reomogenizată în mașina de mărunțit cu bile de zirconiu.

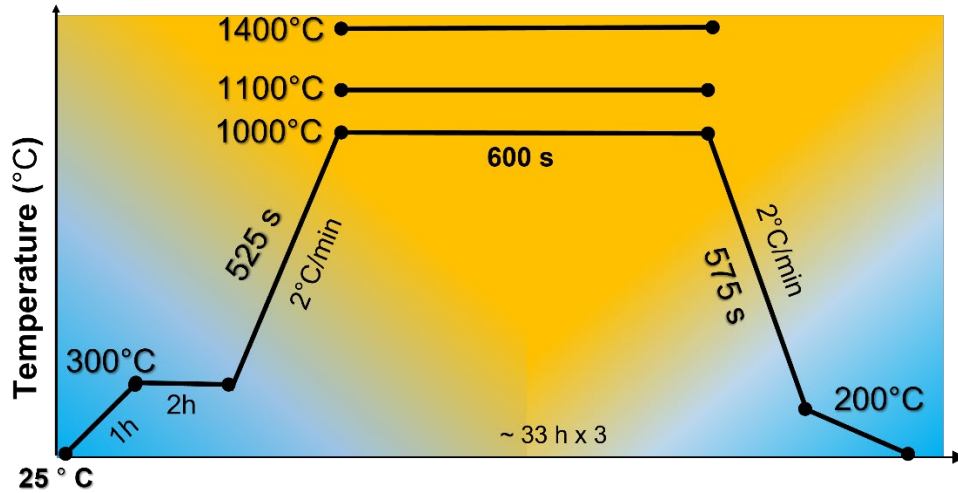


Figura 2. Protocolul de sinterizare al pudrei și a pastilei

Pudra a fost apoi transformată într-o pastilă de 3 mm grosime și 17 mm diametru, folosind o presă hidraulică sub presiunea de 21 tone, pentru a putea fi ulterior folosită ca și tintă în depunerea straturilor subțiri. Întrucât pe suportul de alumina a pastilei au apărut urme albastre, indicând o interacțiune chimică, am decis să reluăm procesul și să sinterizăm până la temperatura maximă de 1350°C, Toți pașii sunt portretizați în Figura 3.

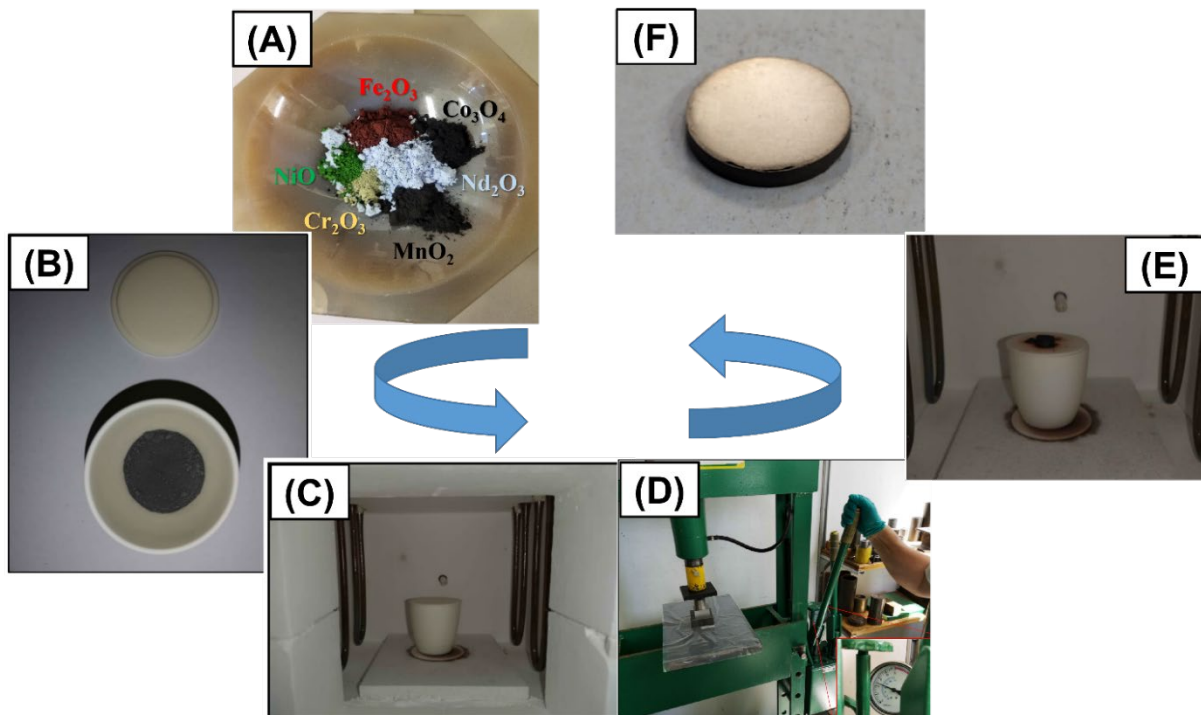


Figura 3. Procedura de obținere a tintelor policristaline de  $\text{Nd}(\text{Co}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_3$  folosind ca și metoda sinteza stării solide.

## Act. I.2 Caracterizarea compusului HEO-1

Caracterizarea chimică a compusului HEO-1 ( $\text{Nd}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ ) a fost făcută prin tehnica XRF (fluorescență cu raze X). Când razele X stimulează electronii să parasească și apoi să revină pe nivelurile electronice (K, L, M), se creează peak-uri cu intensități diferite în funcție de energii alături de spectre. Energia peak-ului este specifică unui anumit element, iar intensitatea peak-ului indică în general concentrația procentuală.

Pentru analiza compozițională a compusului, am amestecat omogen 4.2g de pudră de HEO-1, 7.8g de  $\text{LiB}_4$  (invizibil razelor X) cu 3g grame de ceară, rezultând 15g de material. Pentru această tehnică este foarte important de avut o cantitate semnificativă pentru rezultate detectabile. Amestecul omogen a fost presat într-o pastilă cu diametrul de 4 cm, 7.8g grosime și densitatea de  $1.5706 \text{ g/cm}^3$  (Figura 4).

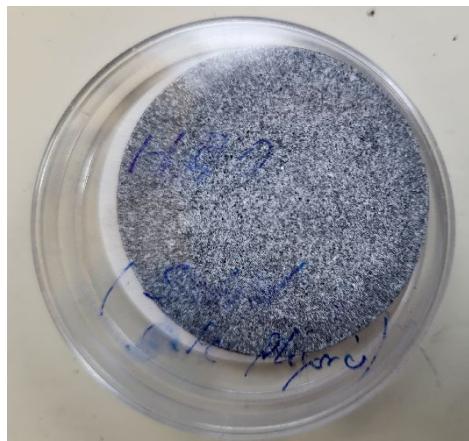


Figura 4. Discul cu noua compoziție de analizat cu fluorescența de raze X

Masa moleculară procentuală calculată pentru 1 mol de Nd este 5.33% pentru Co, 4.7% pentru Cr, 5.31% pentru Ni, 4.97% pentru Mn, 5.05% pentru Fe. Experimental, masa molară procentuală este: 6,39% pentru Co, 4.64% pentru Cr, 6.84% pentru Ni, 5.49% pentru Mn și 5.71% pentru Fe. Comparând masa moleculară procentuală măsurată de instrument cu masa moleculară calculată teoretic, observăm că erorile sunt mici, iar compusul se află în limitele admise.

O altă metodă în analiza semicantitativă a compusului este microscopia electronică de baleiaj (SEM) în care se poate vizualiza cu rezoluție mare suprafața unui material prin scărirea probei cu un fascicul de electroni. Am supus analizei două probe: pudră de HEO-1 sinterizată la  $1350^\circ\text{C}$  și o pastilă sinterizată la  $1300^\circ\text{C}$ . Analizele SEM, efectuate la 30kV scot în evidență prezența unor graunți de dimensiune maximă de aproximativ  $2\mu\text{m}$  în ambele probe, iar în substanța pastilată se observă compactarea lor prin procesul de sinterizare. Totodată, în analiza elementală prin Spectroscopie de raze X cu dispersie după energie, EDX s-au obținut spectrul de elemente pentru suprafața analizată. Așadar, calculele arată că suprafața scanată are tendința să fie deficitară în Nichel, ceilalți atomi ai metalelor tranzitionale prezentând fluctuații.

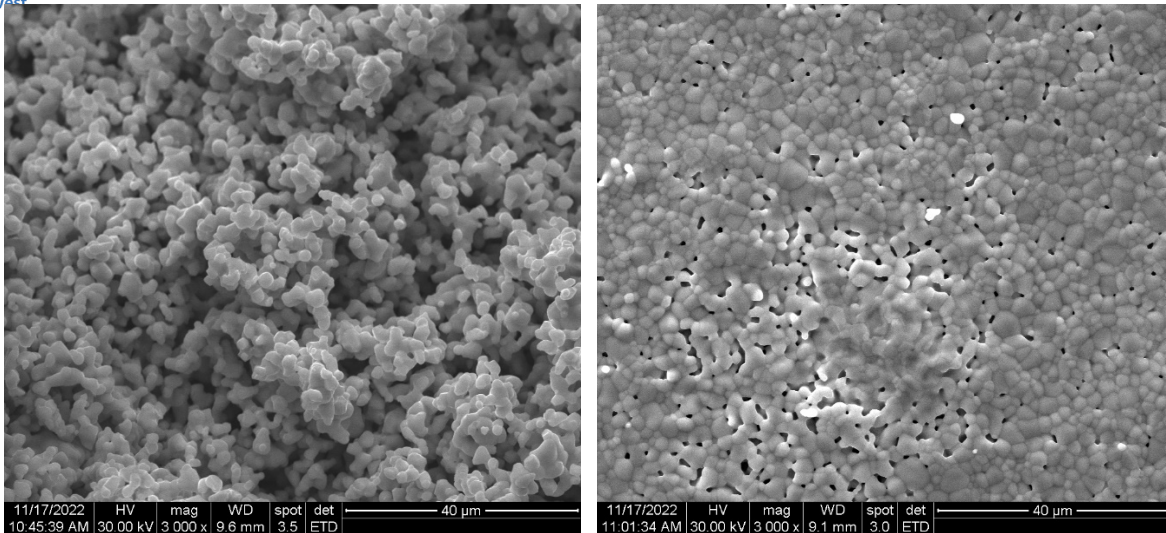


Figura 5. Imagini SEM pentru compusul HEO-1 sub forma de pudra si pastila compacta

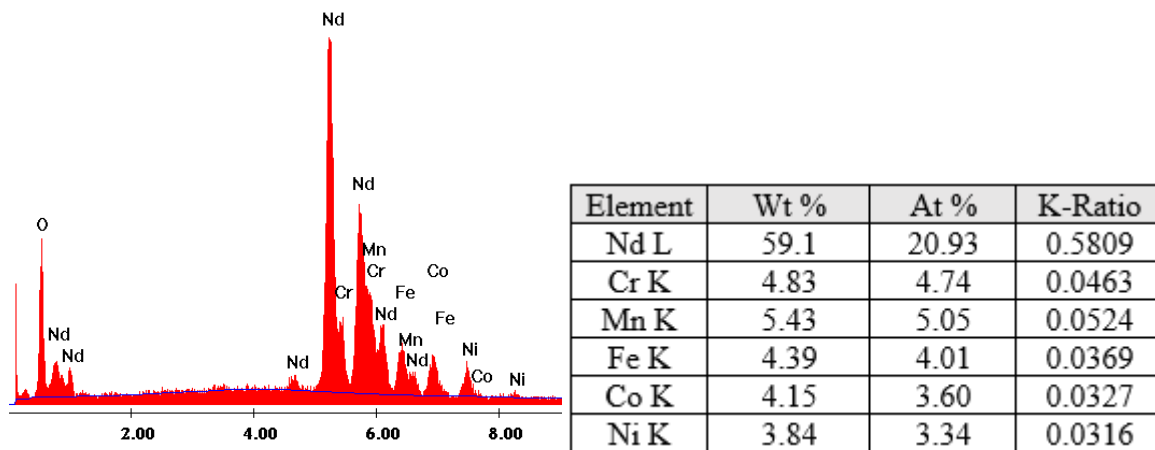


Figura 6. (a) Spectrul de elemente obtinut prin EDX, (b) Tabelul cu rezultatele inregistrate prin analiza spectrului.

### Act. I.3 Studiul condițiilor de creștere a cristalelor HEO-1

In cadrul laboratorului nostru, cu ajutorul instalatiei de tip Bridgman existente, ne-am propus realizarea de experimente pentru obtinerea de policristale. Metoda Bridgman consta din solidificarea controlata a unei topituri aflate într-un creuzet, prin trecerea ei într-un gradient de temperatura. Creuzetul este deplasat pe verticala cu o viteza de deplasare de ordinul mm/h.

Cristalizarea începe în vârful creuzetului si se continua prin trecerea topitunii prin zona cuptorului cu temperatura mai scazuta decât temperatura de solidificare a materialului. În aceasta zona a cuptorului se realizeaza gradientul de temperatura  $\Delta T/\Delta z$  necesar cristalizarii.

Instalatia Bridgman (Figura 11) este de tip rezistiv (avand rezistentele si ecranele din grafit) fiind alcatuita din 4 zone de incalzire controlate de 4 controllere de temperatura prin intermediul informatiilor furnizate de 4 termocuple. Ea poate functiona atat în vid cât si in gaz



inert iar presiunea minima disponibila este de  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar. Viteza de tragere poate varia între 1 si 60mm/h, iar deplasarea, se face vertical in ambele directii.

O conditie importanta in procesul de crestere o reprezinta alegerea creuzetului (recipientul) in care vom pune compusul. Asadar,

- materialul din care este confectionat creuzetul trebuie sa nu interactioneze chimic cu topitura si cu mediul ambiant in care este folosit.

- materialul din care este confectionat creuzetul trebuie sa aiba un punct de topire mai ridicat decat al compusului ce urmeaza a fi cristalizat.

- coeficientul de dilatare termica poate induce tensiuni in cristal cand creuzetul va fi racit, astfel ca alegerea grosimii peretelui creuzetului este un factor important de care trebuie sa tinem cont.

- geometria creuzetului va permite curatarea lui si scoaterea cristalului, permitand re folosirea recipientului.

Un tub de platina sau curatz au o temperatura de topire de  $1768^{\circ}\text{C}$ , respectiv  $1700^{\circ}\text{C}$  si exista riscul sa se indoaie sau sa crape cand ajung la temperaturi prea mare. Tinand cont de datele disponibile in literatura pentru compusi asemanatori [7-8], precum si de incercarile noastre afectuate anterior am concluzionat ca in cautarea punctului de topire al pudrei avem nevoie de un material rezistent la temperaturi  $1700^{\circ}\text{C}$ . Astfel, testele se vor efectua intr-un creuzet de grafit (Figura 8) datorita faptului ca grafitul are o temperatura de topire  $> 3600^{\circ}\text{C}$ . Dimensiunile alese pentru confectionarea creuzetului au fost de 3 cm inaltime si 2 cm diametru interior. Pentru a putea indeparta topitura, am utilizat un recipient mai mic de grafit care poate fi scos si distrus in caz ca materialul se topeste.

Asadar, proba a constat dintr-o pastila de HEO-1 ( $m=8\text{g}$ , diametrul = 1cm) care a fost anterior omogenizata, presata si sinterizata la  $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $1100^{\circ}\text{C}$ ,  $1300^{\circ}\text{C}$ . Scopul nostru a fost de a investiga comportamentul esantionului la temperaturi foarte inalte, respectiv daca proba se evaporata, daca contamineaza mediul sau se topeste. Intrucat prin metoda Bridgman se poate realiza cresterea unui (poli)cristal din topitura intr-un gradient de



Figura 7. Instalatia de crestere a cristalelor de tip Bridgman

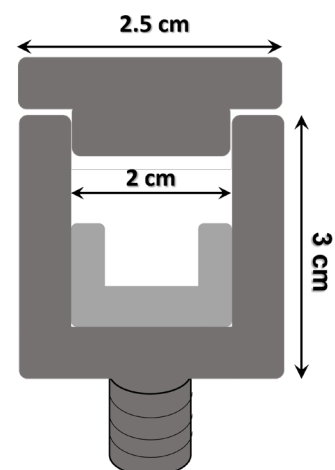


Figura 8. Schema creuzetului folosit in instalatia Bridgman.

temperatura, un prim pas important il reprezinta incercarea de topire a materialului si gasirea unui gradient de temperatura optim. Interfata instalatie GERO din Figura 9 (a) indica temperaturile aplicate pe cele 4 termocuple din cele 4 zone si procentajele de putere electrica aplicate. Temperatura maxima citita pe termocupla de tip C de la baza creuzetului, realizata intr-un vid de  $10^{-4}$  mbar, a fost de  $1703^{\circ}\text{C}$  si reprezinta punctul de pornire a graficului din Figura 9 (b). Deplasarea creuzetului din punctul de maxim al temperaturii atinse si masurarea acesteia pentru realizarea gradientului termic s-a realizat pe o distanta de 140mm (Figura 9 b).

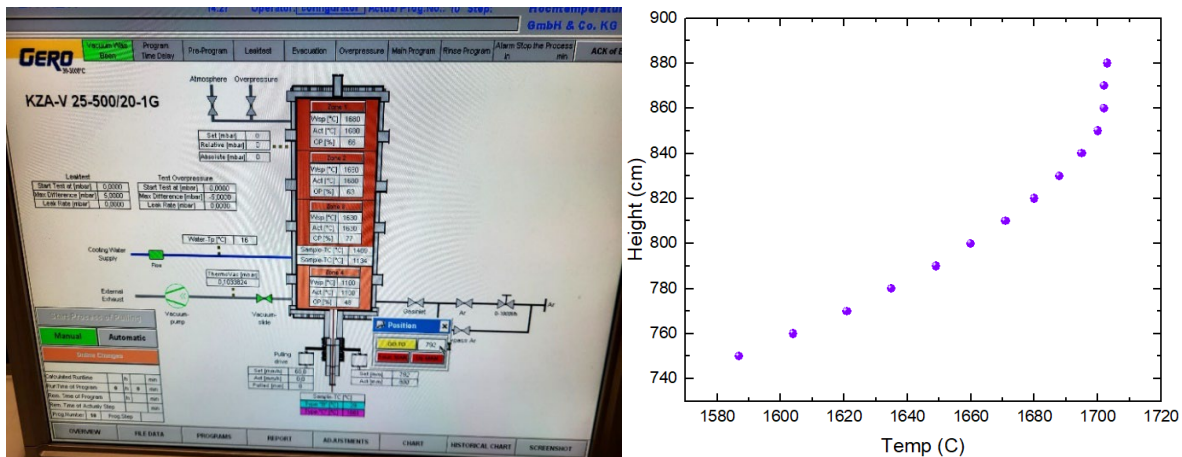


Figura 9. (a) Interfața instalatiei GERO de tip Bridgman evidentiind temperaturile si puterile aplicate pe fiecare din cele 4 zone. (b) Curba de topire a probei din instalatie cand coborand de la temp maxima atinsa de  $1703^{\circ}\text{C}$ .

La scoaterea din cuptor, s-a constatat ca pastila e inca intreaga si compacta, doar culoarea ei schimbandu-se din cenușiu in mov-violet (Figura 10). Totodata aspectul ei neted s-a transformat intr-o suprafata rugoasa. Putem spune ca aceasta schimbare a aspectului poate proveni din evaporarea oxigenului din material atunci cand este supus unor temperaturi foarte mari. Pentru a oxigena din nou proba, putem sa o incalzim la temperaturi de  $600^{\circ}\text{C}$  intr-un cuptor circular in atmosfera de oxigen. In conditiile in care topirea acestui material la temperatura maxima admisa de instrument (datorita limitarii parametrilor rețelei electrice la care este conectata instalatia) nu a fost realizata, pe viitor ar trebui luata in considerare folosirea unui altui setup sau al unei alte instalatii ce permite atingerea unei temperaturi superioare celei de  $1703^{\circ}\text{C}$ .



Figura 10. (a) Pastila de HEO-1 anterior incalzirii in instalatie (b) Pastila de HEO-1 ulterior incalzirii in instalatie la o temperatura de 1703°C indicand un schimb de culoare si rugozitate.

Compusul HEO-1 face parte din categoria manganatilor  $\text{ReMnO}_3$  (La, Y, Dy, ...), compus de baza pentru cresterea cristalelor de diferite tipuri. Pentru cresterea cristalelor cu metodele conventionale existente trebuie ca materialele de tranzitie sa fie in starea de oxidare 3+. Dar, pentru obtinerea ionul de Ni 3+ este nevoie de o presiune a oxigenului extrem de ridicata in instalatiile utilizate in timp ce, toti ceilalti 4 ioni din formula chimica vor fi afectati si va duce la o stare de oxidare mai inalta, respectiv 4+ si obtinerea asadar a unei alte structuri si anume pyrochlore  $\text{R}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

Din discutii cu specialisti in cresteri de cristale s-a ajuns la concluzia ca este foarte dificila obtinerea unui material bulk al oxidului cu entropie inalta propus. Totodata, in lipsa unui germene/cristalit sau un substrat care sa genereze si sa confere epitaxie materialului, un demers asemanator poate incepe cu experimente de cresteri de cristale ale oxizilor cu entropie inalta cu mai putini cationi aflati in raport echimolar.

## Obiectivul II. Prepararea si caracterizarea monocristalelor de Mn-HEO (2023)

### Act. II.1. Depunerea de straturi subtiri epitaxiale si caracterizarea lor

Straturile subtiri au fost depuse prin metoda ablatiei laser si analizate in laboratorul de „Magnetism si Supraconductivitate” condus de Prof Dr. Christian Bernhard de la Universitatea din Fribourg, Elvetia. Asadar, straturi subtiri de HEO-1 ( $\text{Nd}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_3$ ) au fost depuse intr-o instalatie ce asigura un vid ultra inalt de  $10^{-9}$  torr folosind un laser pulsant, cu excimeri cu KrF, avand o lungime de unda de  $\lambda=248\text{nm}$  la o fluenta de aprox  $1.42 \text{ J/cm}^2$  si o rata de repetitie de 7 Hz. Substratul ales a fost incalzit pana la valoarea de  $840^\circ\text{C}$ , iar distanta dintre tinta si proba a fost de 5.9 cm. Intrucat aceasta distanta este destul mare pentru astfel de depuneri, plasma rezultata abia atinge

substratul incalzit, iar pentru cresterea a filmelor de aprox 20 nm s-au trimis aprox 20 000 de pulsuri laser, in aprox 1h de functionare a laserului.

Mentionam ca stratul subtire nu se depune epitaxial pentru distanta de 5 mm de la tinta la substrat. Dincolo de acest aspect important, dupa depunere, temperatura filmelor a fost coborata la 700°C, temperatura cu care s-a inceput oxigenarea cu oxigen la o presiune de 200 mbari. Odata ce temperatura ajunge la 485°C cu o rata de 30°/min, crestem presiunea oxigenului pana la 500°C si stationam pentru o ora urmata de o alta ora de asteptare la 400°C.

Conform referintei [9], oxizii cu entropie inalta pe baza de Lantan se depun si cresc epitaxial pe substratul de  $\text{La}_{0.18}\text{Sr}_{0.82}\text{Al}_{0.59}\text{Ta}_{0.41}\text{O}_3$  (LSAT) care are structura cubica cu constata retelei  $a=3.868\text{\AA}$ . Deci ne asteptam la rezultate asemanatoare. Detaliem mai jos lista substraturilor comerciale disponibile pe care se depoziteaza de regula oxizi (Figura 11) asemanatori cu oxizii cu entropie inalta. Pentru a testa versatilitatea si cristalinitatea materialului propus, am facut o selectie de substraturi pe care s-a depus materialul.

Material	Structura	Cubic (pseudo) lattice cst (Å)
$\text{NdScO}_3$	Ortorombic	4
$\text{KTaO}_3<001>$	Cubic	3.988
$\text{GdScO}_3$	Ortorombic	3.96
$\text{DyScO}_3$	Ortorombic	3.94
$\text{SrTiO}_3 <001>$	Cubic	3.905
$\text{La}_{0.18}\text{Sr}_{0.82}\text{Al}_{0.59}\text{Ta}_{0.41}\text{O}_3$ (LSAT) $<001>$	Cubic	3.868
$\text{NdGaO}_3$	Ortorombic	3.86
$\text{LaAlO}_3 <001>$	Romboedral	3.78
$\text{SrLaAlO}_4$	Tetragonal	3.75
$\text{YAlO}_3 <001>$	ortorombic	3.72

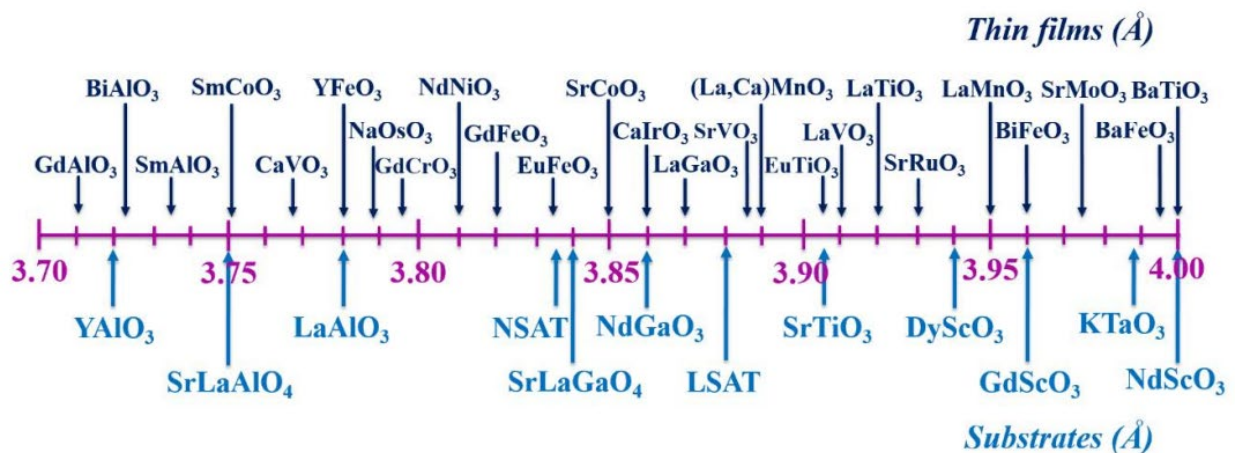


Figura 11. Comparatii intre constata retelei (Å) ale diferitelor filme perovskite depuse si substraturi comerciale in intervalul 4.00 Å ~ 3.70 Å. Constantele retelei cubice (sau pseudo-cubic) au fost adoptate din literatura [10]



La interfata dintre substrat si oxidul perovskit exista 2 cazuri posibile de tensiuni[11]. Intr-un caz avem tensiuni de compresare, unde HEO are constanta rețelei in plan la fel cu cea a substratului, producand totodata in oxid, deformarea celulei elementare cubice intr-o celula tetragonala (unde  $c > a$ ,  $c > b$ ). Pe de alta parte, daca parametrul rețelei substratului este mai mare, oxidul va respecta parametrul rețelei substratului cu mentiunea ca  $c < a$ ,  $c < b$ , iar la grosimi mai mari ale oxidului, acesta se relaxeaza pe masura ce se departeaza de substrat, intr-o structura cubica. In ambele cazuri de tensiuni, daca rețeau perovskitului e dusa la limite, involuntar vor aparea distorsiuni, vacante si materialul poate deveni policristalin.

Difracția de raze X este modalitatea potrivita pentru a determina gradul de cristalinitate. Pentru substratul LSAT, rețelele se potrivesc cel mai bine si adica  $a_{LSAT}$  are o valoare apropiata de  $c_{HEO1}$ .

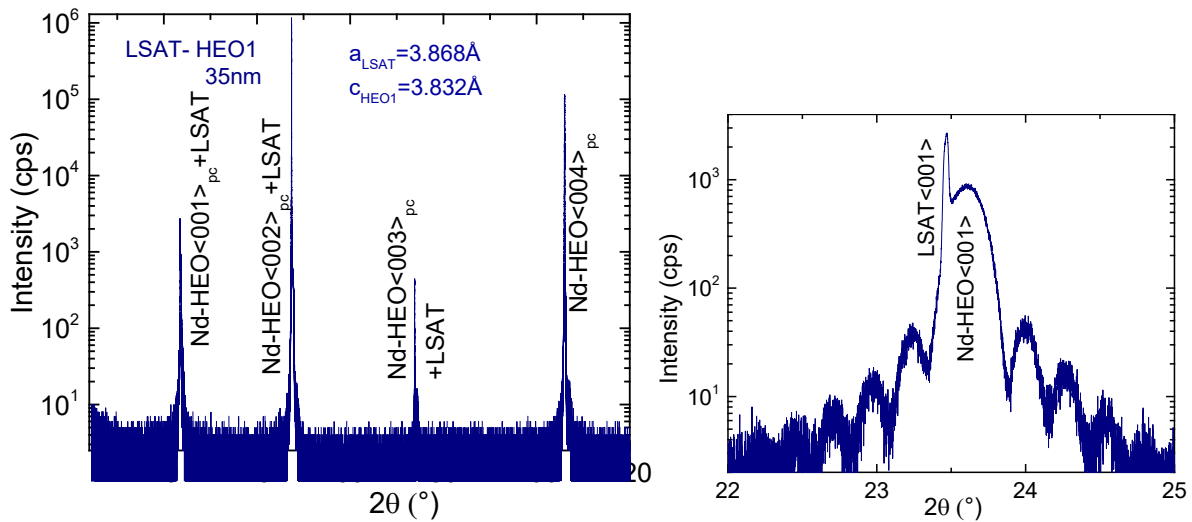


Figura 12. Difractograma de raze X a oxidului HEO1 deșus pe LSAT, indicand un grad ridicat de cristalinitate.

In figura 13 observam picurile de difracție pt probele ce au ca substrat  $YAlO_3$  si  $LaAlO_3$ , ce compreseaza oxidul avand parametrul c a rețelei  $c_{HEO1}^{pc}=3.861\text{Å}$  respectiv  $c_{HEO1}=3.901\text{Å}$ .

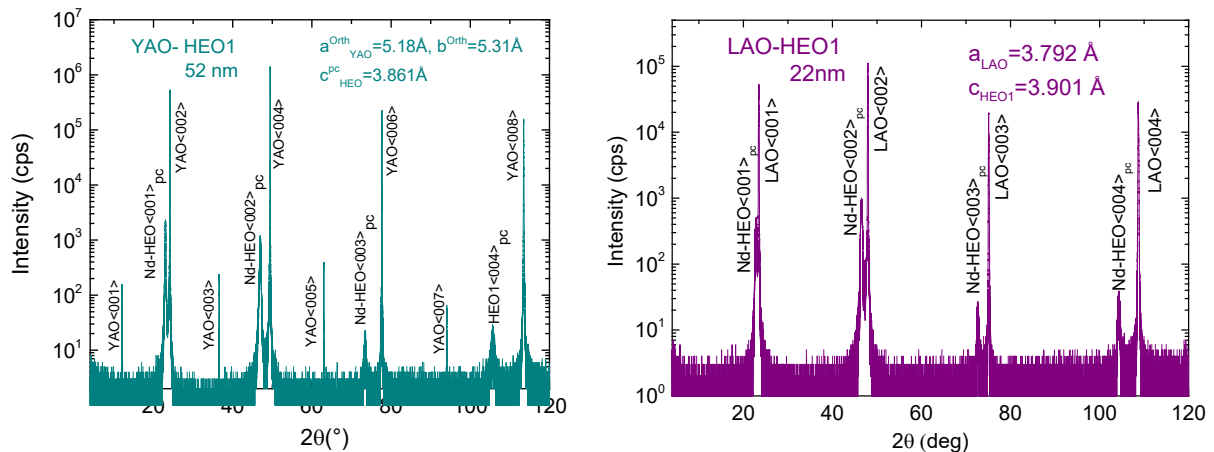


Figura 13. Difractograma de raze X a oxidului HEO1 deșus pe  $YAlO_3$  (stanga) si  $LaAlO_3$  (dreapta)

In figura 14 observam picurile de difracție pt probele ce au ca substrat  $\text{SrTiO}_3$  si  $\text{KTaO}_3$ , ce largeste baza a,b a oxidul producand o scadere a parametrul c al rețelei  $c_{\text{HEO1}}=3.801\text{Å}$  respectiv  $c_{\text{HEO1}}=3.835\text{Å}$ .

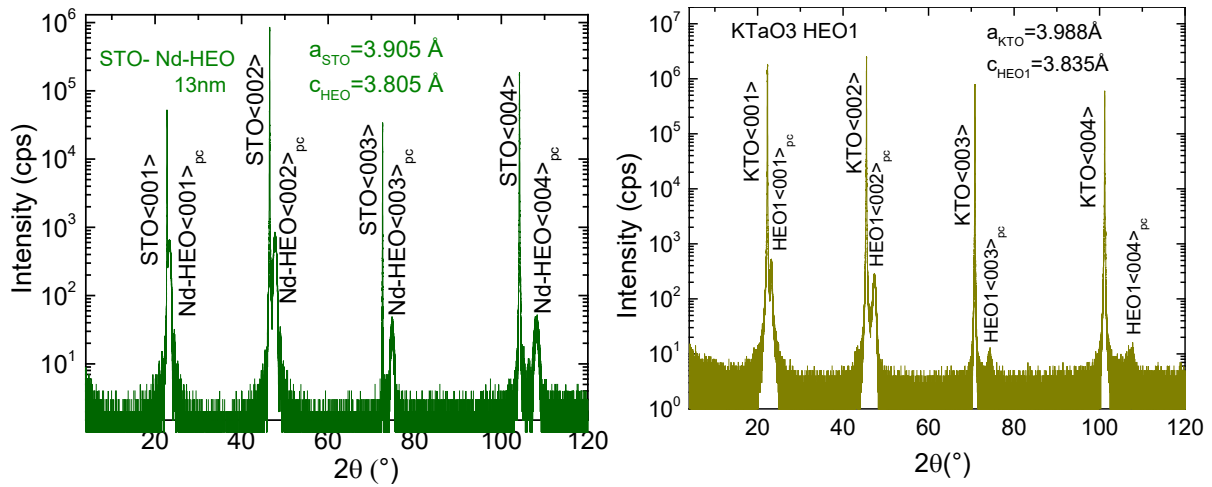


Figura 14. Difractograma de raze X a oxidului HEO1 deus pe  $\text{SrTiO}_3$  (stanga) si  $\text{KTaO}_3$  (dreapta)

Reflectivitatea cu raze X este o tehnica puternica si eficienta in studiul calitatilor suprafetelor si a interfetelor straturilor subtiri si heterostructurilor. In aceasta tehnica, fascicolul de raze X loveste proba sub unghiuri mici de ( $1^\circ$ - $5^\circ$ ) din mediul ambient si este refractat incluzand si refractia totala, spre mediul de unde a venit.

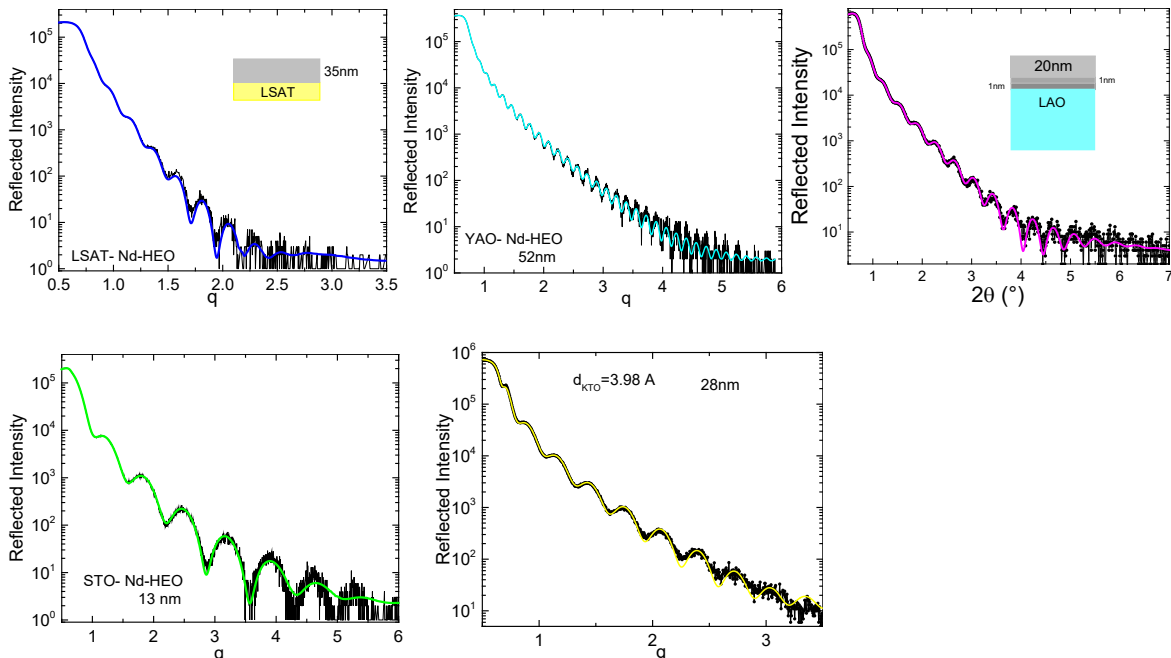


Figura 15. Curba de reflectivitate masurata cu raze X a stratului de material de grosime variabila. Datele experimentale sunt desenate cu negru, iar simularea fitarii curbei e diferit colorata si a fost realizata cu programul GenX.

In felul acesta razele X ajung la interfetele a 2 medii cu densitati de lungimi de imprastiere (SLD) diferite si in functie de indicele de refractie a lor si a unghiul  $\theta$  sub care ating proba se refracta diferit. Spectrul de interferente creat provine din efectele de

interferența constructivă și distructivă a fascicolului de raze X la interacțiunea cu proba. În figura 8 sunt prezentate curbele de reflectivitate a probelor crescute/depuse pe substraturi diferite care prin fitarea datelor experimentale cu programul GenX se calculează grosimea stratului depus, rugozitatea și densitatea.

#### Act. II.2 Depunerea filmelor de HEO-1 dopate cu ioni de Calciu și caracterizarea lor

Conform referinței [12] s-a arătat influența dopării cu goluri în oxidul complex cu entropie înaltă  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$  ( $0 < x < 0.5$ ) în proprietățile magnetice. Alegerea Sr ca și dopant nu a fost aleatorie, ci s-a ținut cont de raza ionică [13] a dopantului în celula perovskitului, conform tabelului de mai jos. În articolul menționat se arată că substituția lui A din formula  $\text{ABO}_3$  este o modalitate viabilă de a manipula magnetic subrețeaua lui B (ionii metalelor de tranziție). Pe măsură ce concentrația Sr crește se observă un trend general către un răspuns feromagnetic puternic și o schimbare în anizotropia magnetică. Având de-a face cu un compus atât de complex, măsurătorile magnetice conduc la răspunsuri complexe și neuniforme precum prezenta unei competiții între fazele magnetice locale neomogene unde contribuțiile feromagnetice și cele antiferomagnetice creează spini necompensați la marginea/frontiera dintre aceste domenii.

Pornind de la acest rezultat, ne propunem să depunem oxizi cu entropie înaltă folosind substituția de ioni de  $\text{Ca}^{2+}$  cu raza ionică de 1.34Å ce înlocuiesc ioni de  $\text{La}^{3+}$  cu raza ionică 1.27Å. Noua pulbere de material de  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$  cu  $x=0.3$  a fost cântărită și sinterizată similar cu HEO1 cu mențiunea că în compoziție am adăugat  $\text{CaCO}_3$ . Prin încălziri succesive la 1300 C, carbonul a ieșit din compoziția pudrei, urmând ca aceasta din urmă să fie presată și pregătită pentru depunerea straturilor subțiri prin ablație laser.

**Table 1.** Ionic radii (in ångströms) for elements involved in the perovskite structure of manganite. Cited mostly from the values tabulated by Shannon [28]. The perovskite A-site is coordinated by 12  $\text{O}_2^-$  ions. Some values of 12-coordination rare-earth 3+ ions are missing in Shannon's table and are inferred here from the respective 9-coordination values.

$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Mn}^{3+}$	$\text{Mn}^{4+}$	$\text{O}^{2-}$			
1.34	1.44	1.61	0.645	0.530	1.40			
$\text{La}^{3+}$	$\text{Pr}^{3+}$	$\text{Nd}^{3+}$	$\text{Sm}^{3+}$	$\text{Eu}^{3+}$	$\text{Gd}^{3+}$	$\text{Tb}^{3+}$	$\text{Ho}^{3+}$	$\text{Y}^{3+}$
1.36	1.29	1.27	1.24	1.23	1.21	1.20	1.18	1.18

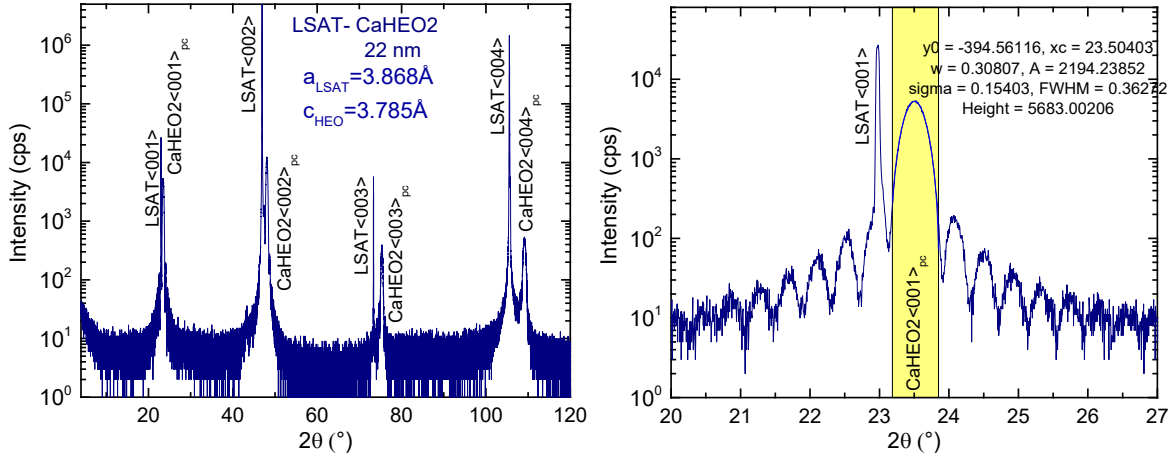


Figura 16. Difractia de raze X pe noul material Ca :HEO2 depus pe substratul LSAT.

S-a reusit si depunerea noului material Ca:HEO2 care depus pe substratul de LSAT are parametrul rețelei c puțin mai mic ca HEO1 si anume  $c_{HEO2}=3.785\text{Å}$ . Depuneri similare au fost realizate si pe alte substraturi precum  $\text{LaAlO}_3$  si  $\text{SrTiO}_3$ . Totodata am depus ca si test bistratul de HEO2/  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  si se observa peakuri cristaline de YBCO.

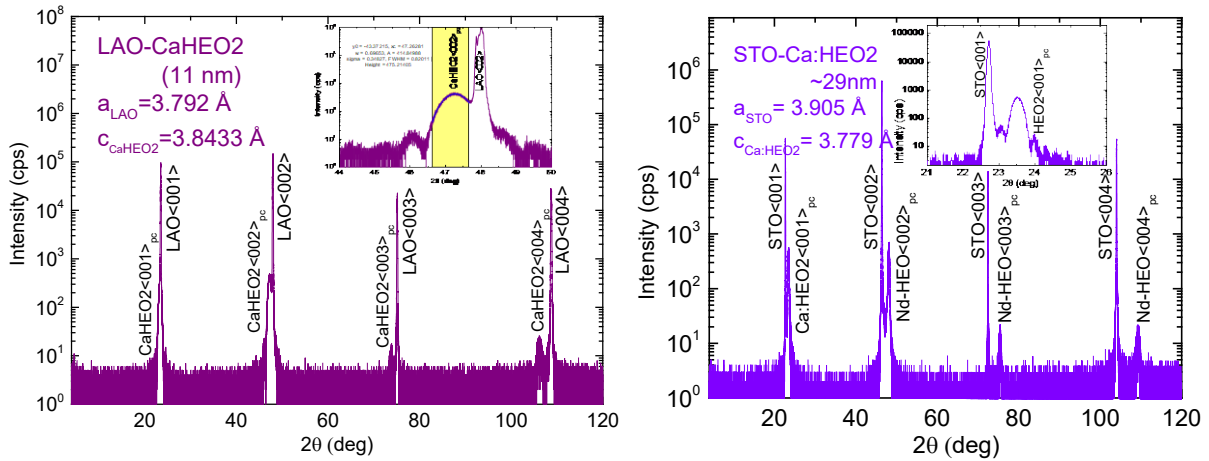


Figura 17. Difractogramele lui Ca:HEO2 depus pe LAO si STO, rezultand straturi cristaline foarte bine orientate

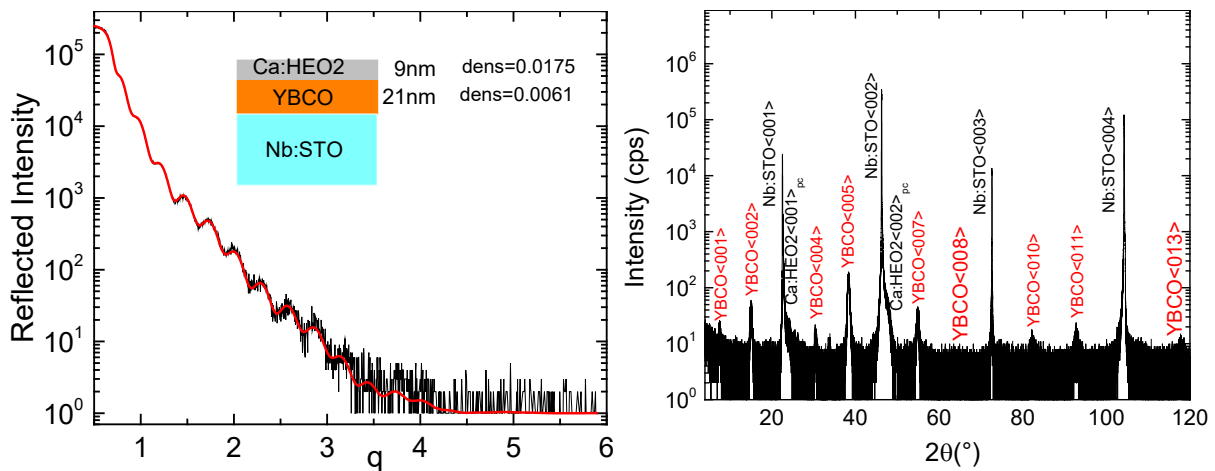


Figura 18. Curba de reflectivitate si difractograma perovskitului Ca:HEO2/YBa2Cu3O7 depus pe Nb:STO.



### Act. II.3 Masuratori de magnetocapacitate

De indata ce am observat ca Rezistenta materialului e de ordinul Mega ohmilor, valori ce depasesc capacitatile de masurare a instrumentului PPMS, e important sa ne reorientam si sa masuram proprietatile dielectrice ale stratului subtire cristalin. Pentru a se realiza acest lucru vom depune un strat subtire de HEO-1 sau Ca:HEO-2 pe un substrat de STO dopat cu Nb, care va juca rolul unui electrod. Celalalt electrod al condensatorului va fi aplicat pe suprafata materialului prin metoda fotolitografiei.

Probele selectate au o grosime de  $\sim 26$  nm pentru HEO-1 si 27 nm pentru Ca:HEO-2, iar curbele de reflectivitatea si difractogramele sunt reprezentate in graficele de mai jos.

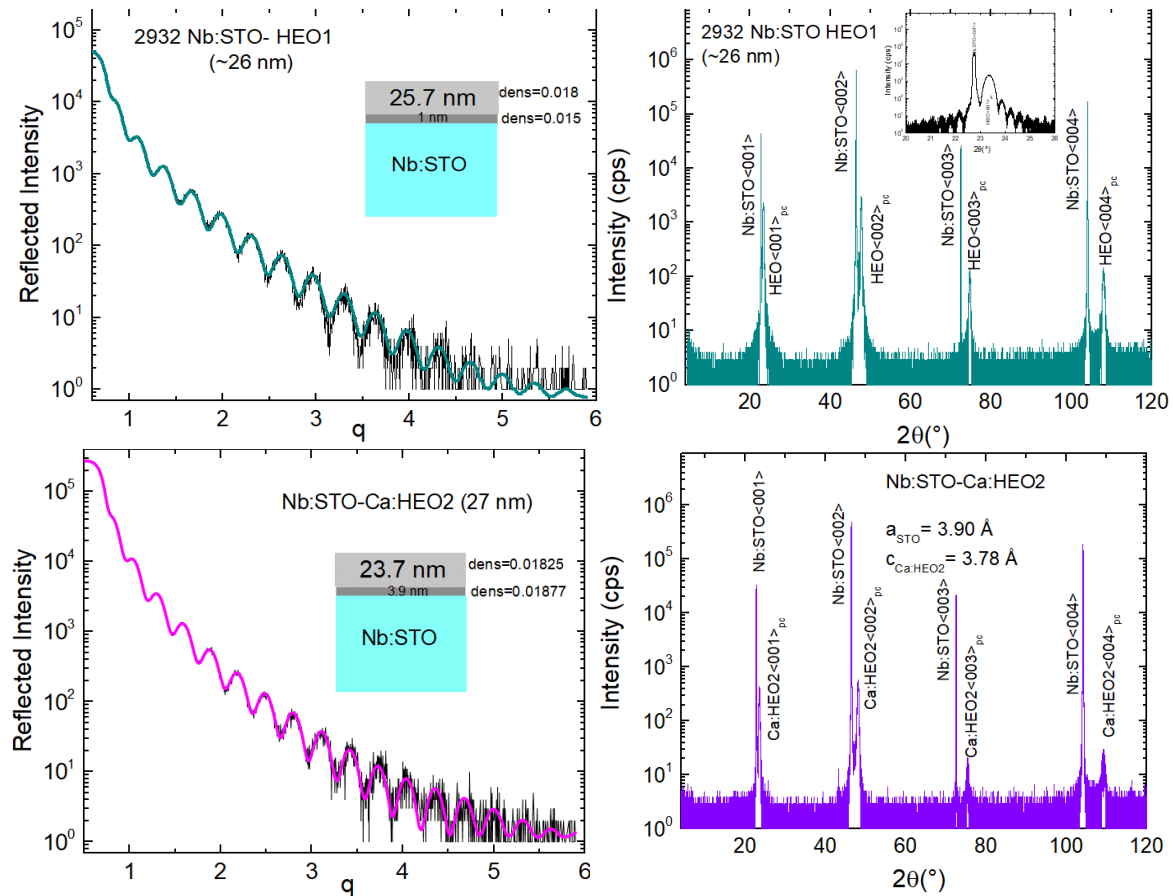


Figura 19. Curba de reflectivitate (stanga) si Difractograma (dreapta) ce caracterizeaza HEO1 depus pe Nb:STO.

Masuratorile de capacitate s-a realizat in laboratul grupului "Fizica interfetelor in oxizi" de la Universiattea din Geneva, Elvetia, cu un LCR metru la o statie de masurare ce poate fi racita pana la temperatura azotului lichid. Circuitul echivalent al oxidului contine o rezistenta si un condensator legate in paralel si deoarece curentul electric parcurge proba de 2 ori, se va considera legarea in serie de 2 ori a montajului RC impreuna cu rezistentele electrozilor. La temperatura camerei atat HEO1 cat si HEO2 are o constanta de permitivitate electrica ridicata de aprox.  $300 \pm 20$ . Materialele studiate capata proprietati dielectrice cand incepand cu  $\sim 190$ K

se observa crearea unor bucle de histerzis specifice materialelor feroelectrice si persista pana la  $\sim 90\text{K}$  ultima temperatura masurata. Faza dielectrica se considera a fi in competitie cu faza magnetica a probei pentru ca odata cu temperatura Curie incepe scaderea capacitatii condensatorului, si deci a fazei feroelectrice.

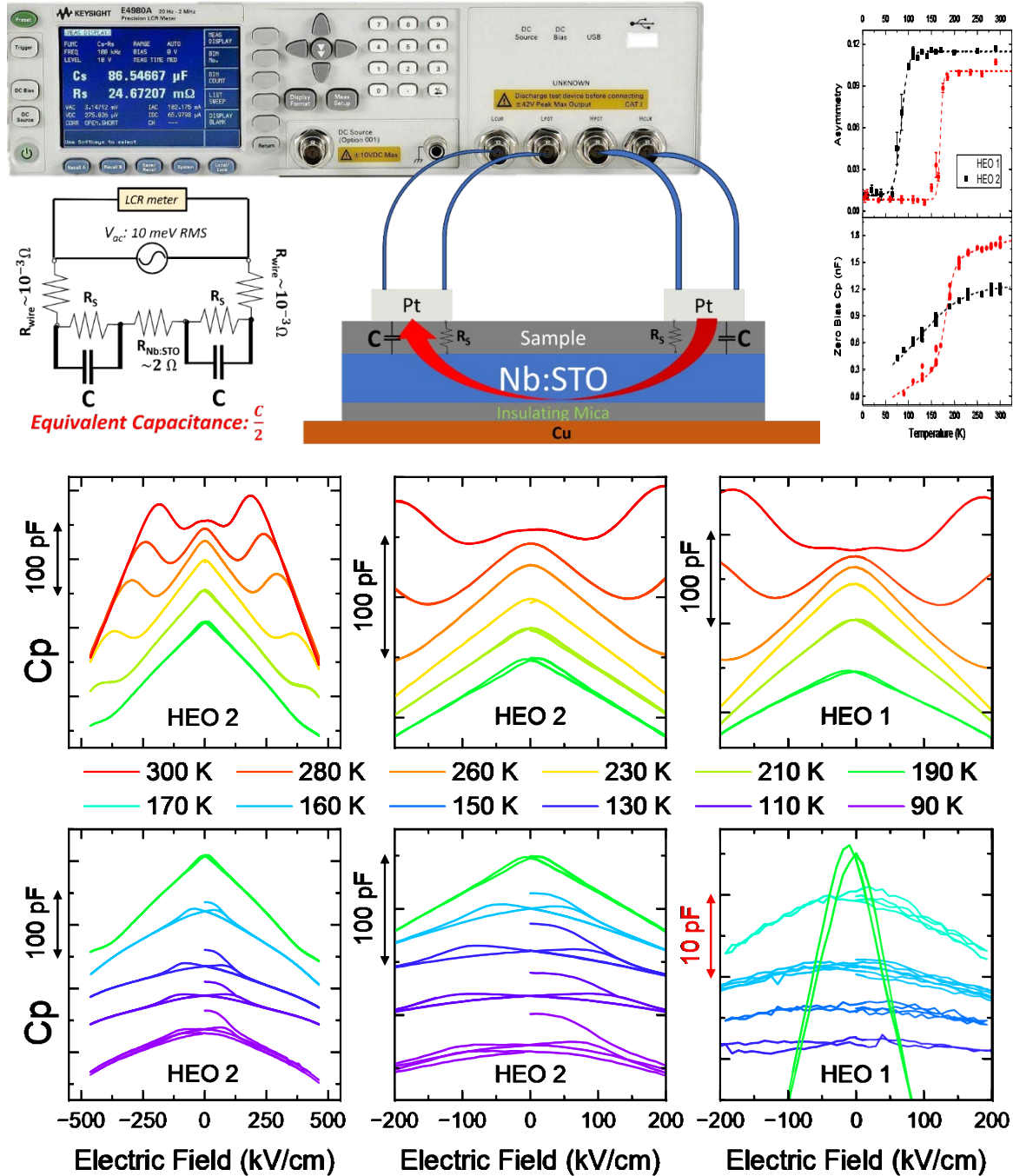


Figura 20. Dependenta capacitatii electrice in functie de campul electric aplicat prezinta proprietati caracteristice feroelectricilor

Cat priveste evolutia capacitatii condensatorului in temperatura, pentru HEO1 se observa o tranzitie ce debuteaza la  $\sim 190\text{K}$  si ea coincide cu  $T_C$  a materialului, iar HEO2 are o tranzitie mai lina la o temperatura mai joasa.

#### Act. II.4 Determinarea proprietatilor de rezistivitate, magnetizatie, optice

Proprietatile de magnetizatie ale materialelor HEO1 si Ca:HEO2 depuse pe substratul de STO au fost masurate la instrumentul SQUID de la Universitatea din Geneva. Ambele probe au fost montate atat paralel cu liniile de camp magnetic, dar si perpendicular,

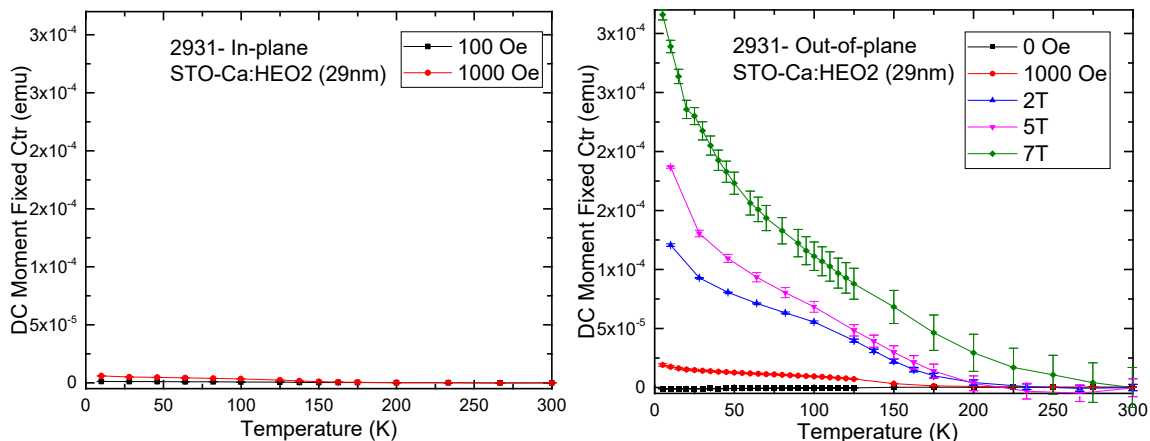


Figura 21. Magnetizatia vs Temperatura pentru STO/Ca:HEO2 cand esantionul e asezat in plan si in afara planului

In Figura 21 sunt reprezentate masuratorile de magnetizatie pentru Ca:HEO2 in temperatura si camp magnetic urmate de figura 18 ce contine curbele de hysterezis. Per total se observa ca proba prezinta anizotropii magnetice in raport cu geometria. Momentul magnetic pe celula elementara difera cand s-a aplicat un camp de 0.1 T. Daca in geometria plana nu avem date conclusive, histerezisul din dreapta e corespunzator pentru un comportament feromagnetic, rezultat la care s-a ajuns dupa extragerea pantei diamagnetice.

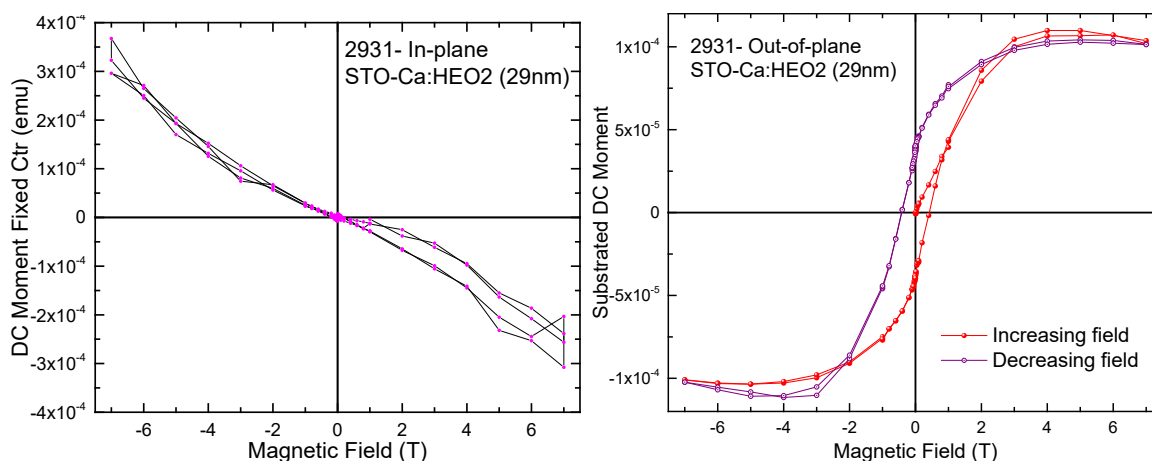


Figura 22. Curba de hysteresis pentru STO/Ca:HEO2 la 10K, cand esantionul e asezat in plan si in afara planului

In cazul esantionului de HEO1, magnetizatia difera la fel in cele 2 configuratii cand am aplicat un camp de 0.1T, dar ajunge la aceeasi valoare la 5K cand aplicam 1T. Variatia magnetizatiei in camp magnetic, la 5K, dupa scaderea pantei diamagnetice, indica un comportament paramagnetic in prima geometrie si ferimagnetic in a doua geometrie.

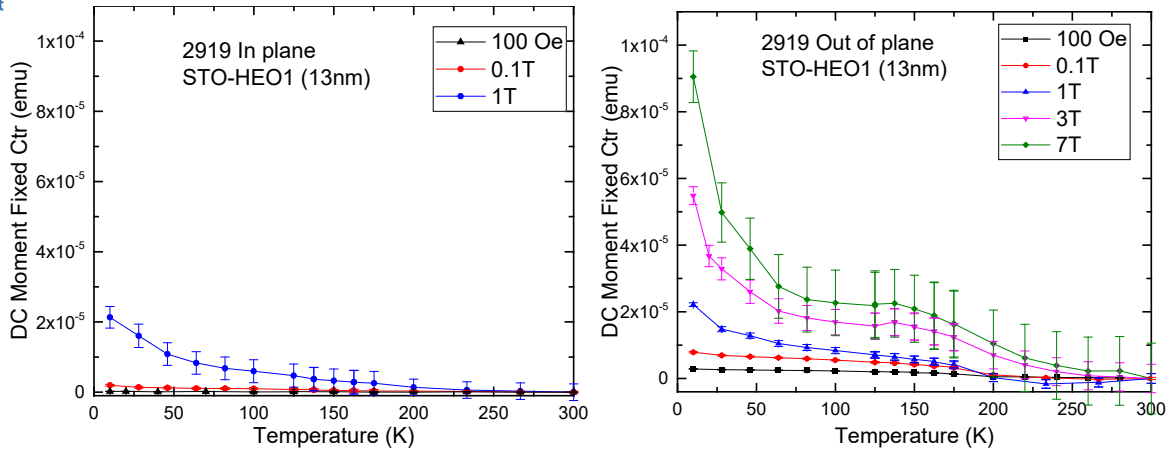


Figura 23. Magnetizatia vs Temperatura pentru STO/HEO cand esantionul e asezat in plan si in afara planului

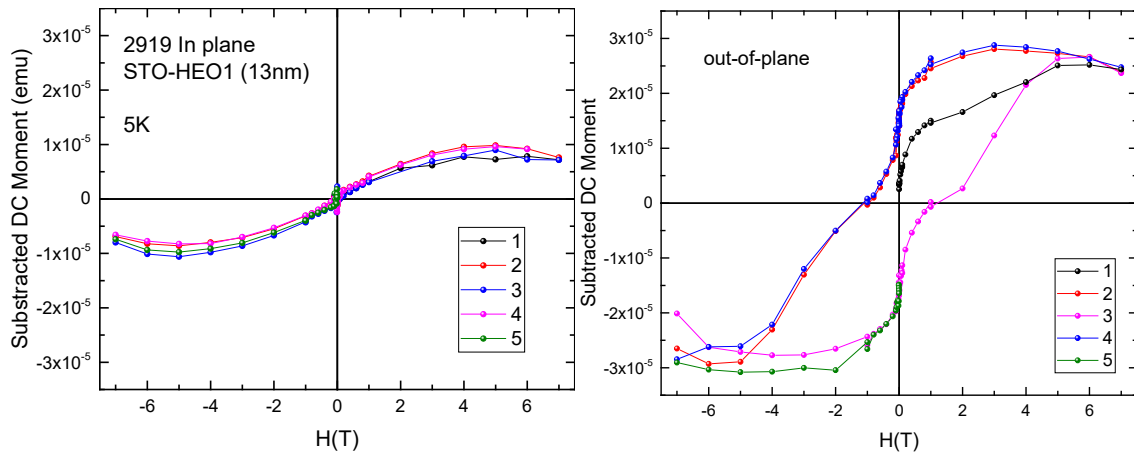
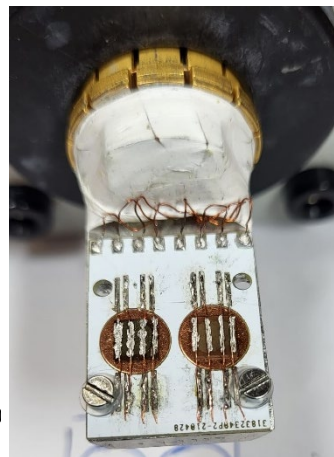
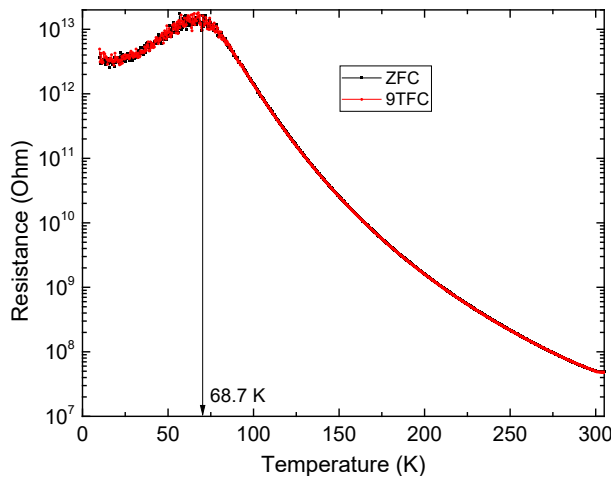


Figura 24. Curba de hysteresis pentru STO/HEO1 la 10K, cand esantionul e asezat in plan si in afara planului

Rezistivitate in cazul probei de HEO1 a indicat valori foarte mari incapabile de masurat cu un (PPMS) Physical Property Measurements System. Totusi, masuratori cu un Picoamtru Keithley, capabil sa sesizeze curenti foarte mici indica o rezistenta a oxidului Ca:HEO2 masurat intr-un PPMS in zero camp magnetic si in 9T. Maximul rezistentei s-a produs la temp de 68.7K si este de  $10^{13}\Omega$ . Anticipam ca HEO1 va avea o rezistenta mai mare, datorita permitivitatii dielectrice mai ridicate decat in cazul oxidului cu substitutie de Ca.





### Obiectivul III. Masuratori ale proprietatilor fizico-chimice (2024)

Act. III.1. *Masuratori prin tehnici bazate pe radiatia de sincrotron (XAS, RIXS, PEEM etc)*

In functie de proprietatile de baza ale oxizilor cu entropie inalta studiati, am extins cercetarea folosind tehnici pertinente ce se preteaza la comportamentul materialului. Din punct de vedere magnetic, curbele de histererez indica ordonari magnetice diferite pentru cele doua compozitii chimice si pentru geometria probelor. Pentru a intelege acest comportament avem nevoie de masuratori complementare folosind alte tehnici decat cele macroscopice. In acest sens, in prima parte a anului 2023, am depus 3 propuneri de experimente la institute din Elvetia si Germania, iar in urma acestor competitii, toate cele 3 propuneri au fost acceptate. Acestea implica masuratori cu raze X de sincrotron, cu miuoni si cu neutroni, la Karlsruhe Institute of Technology si Paul Scherrer Institut.

Asadar, am efectuat masuratori de dicroism circular magnetic cu raze X (*X-Ray Magnetic Circular Dichroism*) la energii rezonante a fiecarui element prezent in proba la temperatura camerei si la 30K, aplicand un camp magnetic de 3T (*Karlsruher Institute of Technology, Germania*).

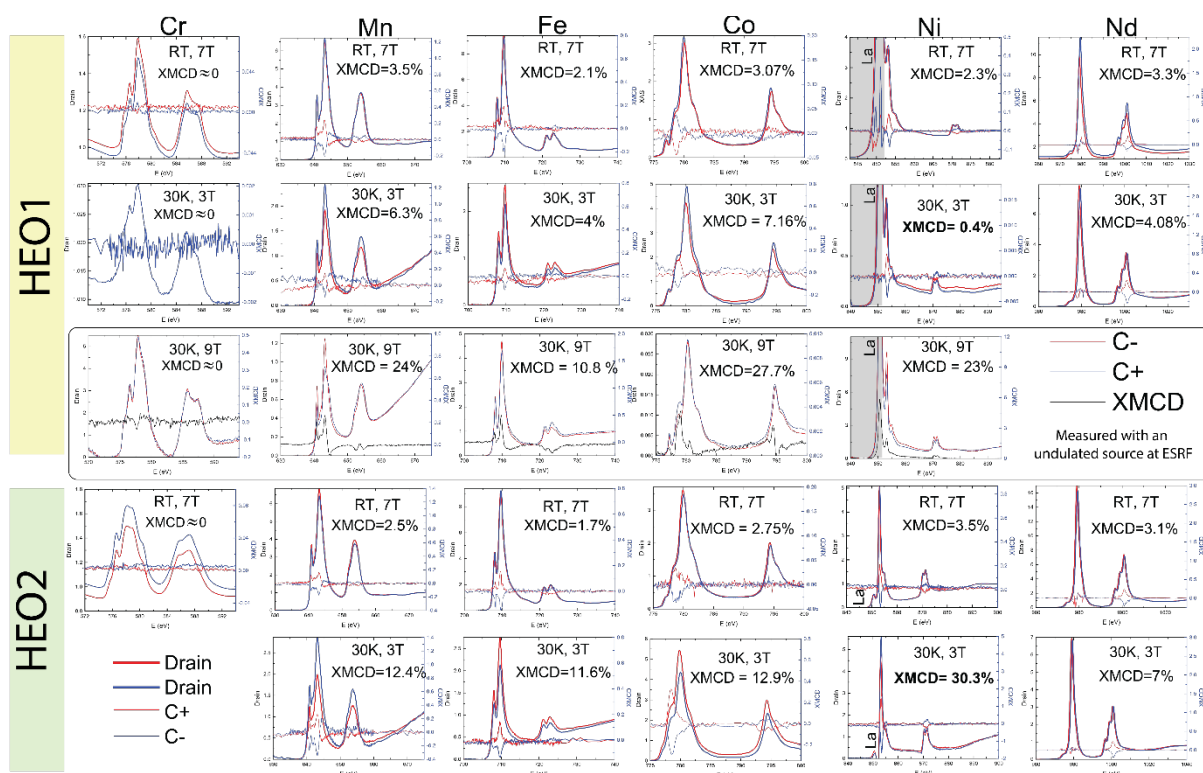


Figura 25. Spectroscopie de absorptie si dicroism circular pentru camp magnetic aplicat +H si -H pentru HEO1 si HEO2 la 300K si 30K la energii rezonante cu fiecare element din proba.

Per total se observa ca HEO2 are semnal XMCD mai mare decat HEO1, iar in ambele probe, ionii de Cr nu participa cu componenta magnetica la sistem. Toate celelalte elemente

au moment magnetic ce crește în intensitate o dată cu scăderea în temperatură. Cel mai proeminent exemplu este Nichel, care pentru HEO2 ajunge la un semnal de XMCD de 30% când temperatura este de 30K și câmpul magnetic de 3T. Nd este caracterizat de un moment orbital semnificativ, ce crește cu scăderea temperaturii pe fondul unei ordonări de spin dominante.

Un experiment foarte util a fost tehnica *Muon Spin Rotation (Paul Scherrer Institute, Elveția)* în care am analizat trei probe în care s-a observat influența substituției cu Ca și a tensiunilor provenite de la substrat. Pentru un câmp magnetic transversal de 100G, s-a observat că toate cele 3 probe prezintă temperaturi de tranziție diferite ( $T_C$  depinde puternic de substrat și de substituția cu Ca), dar toate sunt complet magnetice sub 60K. Probele depuse pe substratul de  $\text{LaAlO}_3(\text{LAO})$  au tranziții mai abrupte decât cel depus pe substratul LSAT. De asemenea, rata de relaxare  $\lambda_f$  are valori comparabile pentru probele depuse pe substratul de LAO, dar știind că semnalul XMCD este atât de diferit, indică o coexistență a ordonării feromagnetice cu cea antiferromagnetică. Măsurătorile în zero câmp magnetic a ratei de relaxare  $\lambda_s$  arată o divergență sub 50K pentru cele 3 probe ce implică existența unui comportament secundar, glassy (ordonare de spini frustrați), ce a fost observat prin măsurători de SQUID-RSO și Reflectivitate cu Neutroni Polarizari când s-a măsurat în diferite moduri de răcire în câmp magnetic. (FC și ZFC)

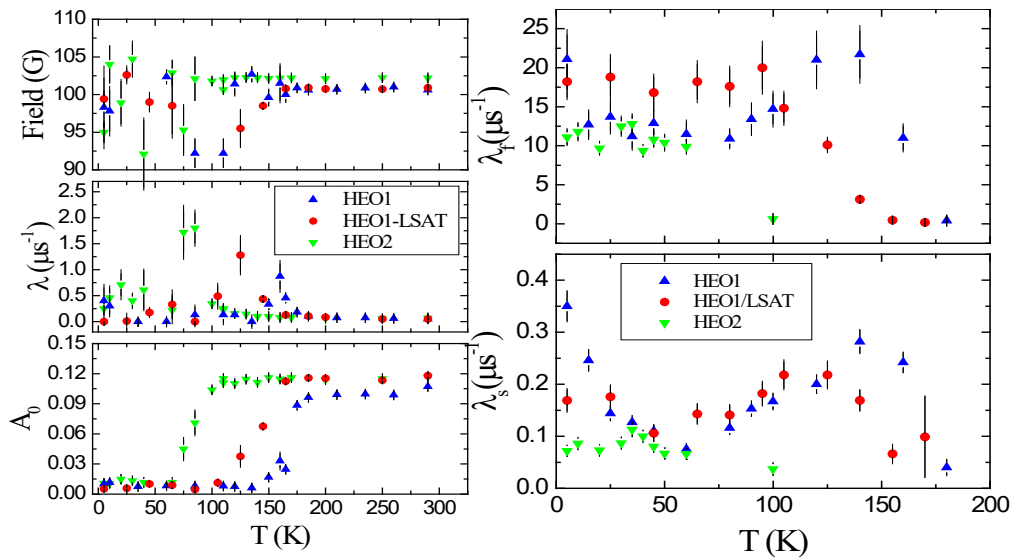


Figura 26. Măsurători cu miuoni (stanga) în câmp transversal la  $H=0.1\text{T}$  și (dreapta) în zero câmp magnetic

Că să înțelegem natura bistraturilor HEO/YBCO este important să caracterizăm mai întâi profilul structural și magnetic al straturilor subțiri de oxid cu entropie înaltă cu și fără substituția de Ca prin *Reflectivitate cu Neutroni Polarizati (Paul Scherrer Institute, Elveția)*. Am măsurat 93 de

curbe de reflectivitate cu neutroni polarizati a celor 2 probe in intervale de temperatura de 10-300K si camp magnetic 0-1T.

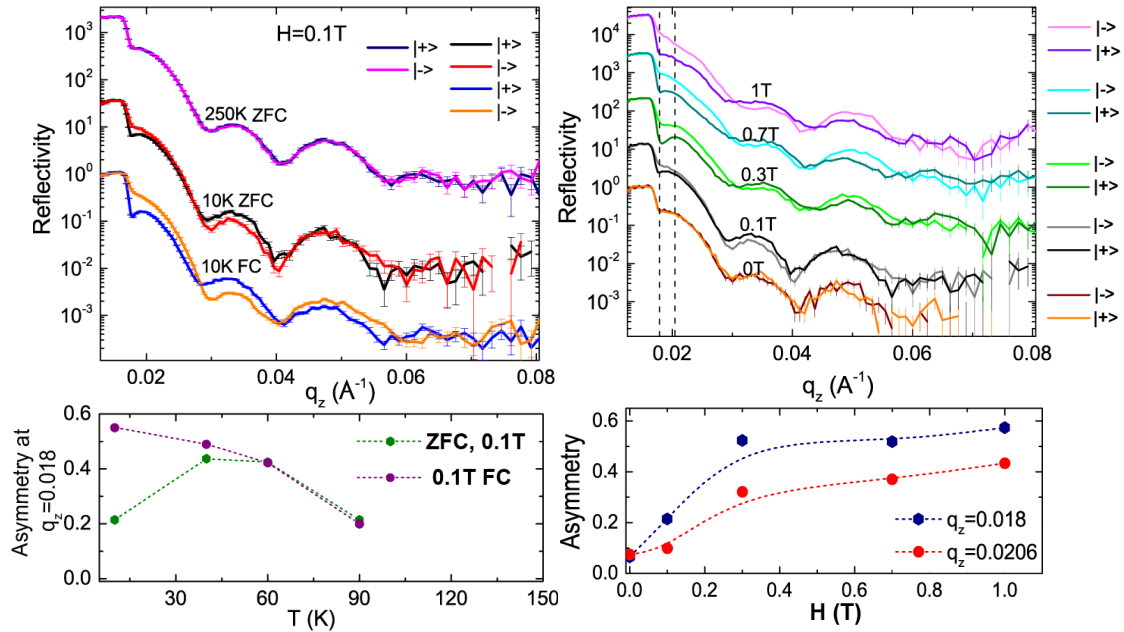


Figura 27. (stanga) Curbe de reflectivitate pentru HEO2 prezentand comparatia dintre masuratorile in camp racit(FC) si camp zero racit(ZFC) prin calculul asimetriei la  $q_z = 0.018 \text{ \AA}^{-1}$  in functie de temperatura. (Dreapa) Curbe de reflectivitate pentru HEO2 prezentand comparatia dintre intensitatea campului magnetic aplicat si evolutia asimetriei pentru doua valori ale lui  $q_z$ .

Figura 27 prezinta curbele de reflectivitate ale oxidului dopat cu Ca la diferite temperaturi pentru 0.1T camp magnetic aplicat. Masuratorile demonstreaza un profil magnetic complex in-afara-planului probei in functie de modalitatea de racire (FC sau ZFC). In mod specific, calculand asimetria la  $q_z = 0.018 \text{ \AA}^{-1}$  in functie de temperatura, sub 60K observam deviatii interesante similare cu existenta unui comportament glassy sau/si ordonari de spin frustrati. Fitari sistematice ale acestor reprezentari grafice vor conduce la obtinerea profilului structural si magnetic ce urmeaza a fi efectuat cu programul GenX.

### Act. III.2. Analiza datelor si depunerea manuscriselor

Suntem in proces de scriere a manuscrisului intitulat „Ferroelectric behavior in high entropy oxides” in care vrem sa publicam mai intai cateva din rezultatele cercetarilor efectuate de-a lungul acestui studiu. In protocolul de cresteri de straturi subtiri de oxizi cu entropie inalta prin ablatie laser s-a folosit o reteta de depunere mai eficienta fata de ref [9] prin reducerea numarului de pulsuri laser si schimbarea parametrilor depunerii. In acest fel, materialul studiat poate fi produs mai repede folosind un numar mai mic de pulsuri. Se observa totodata versatilitatea si robustetea oxidului prin calitatea cristalinitatii obtinute cand a fost depus pe substraturi a carei constanta de retea variaza intre 3.75-3.95Å. Masuratorile de magnetizare prezinta rezultate diferite in geometrii diferite. Rezistivitatea electrica si permitivitatea dielectrica masurata fiind atat de mare ne duce cu gandul ce am avea de-a

face cu un izolator feromagnetic. Totodata masuratorile de capacitate in camp electric prezinta curbe de histerezis tip fluture specifice feroelectricilor. Semnalul XMCD masurat in aceste probe sunt printre cele mai semnificative ca intensitate cand comparam cu oxizi asemanatori, cu entropie inalta si investigati pana acum [14-15]. Studii teoretice de analiza a absorptiei spectroscopice si masuratori de susceptibilitate se desfasoara in paralel si toate par a converge catre un cuplu magneto-electric ce caracterizeaza aceste sisteme complexe.

### **Impactul estimat al rezultatelor obtinute**

Aceste materiale cu entropie inalta cu functionalitate complexa inglobeaza proprietati diverse la care nu s-ar putea ajunge prin calcule teoretice de simulari si modelari, ci doar prin experiment si descoperiri sistematice. Aceste materiale sunt de interes in comunitatea stiintifica, probabil prin mixul surprinzator si inca neexplorat al proprietatilor de feroelectric al materialului si ordonarea de spini frustrati, tip spin glass *observat in acest studiu*. Increderea in studiul nostru s-a observat prin acceptul dat celor 3 propuneri scrise de a efectua experimente la Institute si Sincrotrone din Europa. Rezultatele vor constitui subiectul unui nou articol in pregatire.

Mai mult, observand impactul rezultatelor obtinute, *am depus inca 5 propuneri* de experiment la 4 Institute de Cercetare din Europa. In scopul investigarii texturii magnetice ale oxizilor cu entropie inalta, ne-am in scris la competitie cu 2 propuneri de experimente cu neutroni la Institutul Paul Scherrer din Elvetia. Ca sa intelegem originea comportamentului feroelectric am depus o propunere de experiment de Imprastieri de raze X la Sincrotronul European de la Grenoble, Franta. Totodata, alte 2 propuneri de experimente au fost trimise la Sincrotronul Diamond Light Source din Oxford, UK si Sincrotronul BESSY din Berlin, Germania. Acest proiect a reprezentat o sustinere importanta a directorului de proiect in studiul desfasurat, iar activitatile din cadrul proiectului au dus la dezvoltarea unor noi materiale functionale a caror proprietati sunt de mare interes comunitatii stiintifice. Prin urmare, obiectivele proiectului au fost realizate cu succes.

### **Diseminarea rezultatelor**

Conform propunerii de proiect, rezultate estimate până la raportarea finală au fost: participarea la 3 conferinte nationale/internationale si 2-3 publicatii in reviste stiintifice.

-In anul 2022 au fost raportate 4 participari la conferinte internationale.

-In anul 2023 au fost raportate 3 participari la conferinte internationale si 1 publicatie stiintifica.

-In anul 2024 raportez 1 participare la conferinta, 1 publicatie stiintifica si alt manuscris in pregatire, preconizat a fi publicat in 2024.



### Publicatii stiintifice:

- Alexandra Andriesei, Diana Plesca, **Roxana Capu**, Raluca Maria Stan, Radu Tanasa, Cristian Enachescu\* - "Disentangling between static and kinetic effects in the hysteresis of spin crossover molecular magnets", *Romanian Reports in Physics* **75**, 502 (2023).

DOI: <https://doi.org/10.59277/RomRepPhys.2023.75.502>

- Subhrangsu Sarkar\*, **Roxana Capu**\*, Yurii Paskevich, Jonas Knobel, Marli R. Cantarino, Abhishek Nag, Kurt Kummer, Davide Betto, Roberto Sant, Christopher W Nicholson, Jarji Khmaladze, Ke-Jin Zhou, Nicholas B. Brooks, Claude Monney, Christian Bernhard\* - "Composite antiferromagnetic and orbital order with altermagnetic properties at a cuprate/manganite interface", *Proceedings of the National Academy of Sciences Nexus* **3**, 1-11 (2024). ISSN 2752-6542

DOI: <https://doi.org/10.1093/pnasnexus/pgae100>

- **Roxana Capu**, Subhrangsu Sarkar, Ryan Thompson, Zaher Salman, Yurii Paskevich, Stefan Schuppler, Willem Rischau, Stefano Gariglio, Christian Bernhard - „Ferroelectric behavior in high entropy oxides” manuscript *in pregitare*. Data estimativa a publicarii 2024.

### Prezentări orale la conferințe internaționale:

- **Roxana Capu**, Subhrangsu Sarkar, Edith Perret, Christopher W. Nicholson, Eugenio Paris, Thorsten Schmitt, Eugen Weschke, Claude Monney, Dan Vizman and Christian Bernhard – “Long-ranged Cu-based order at cuprate/manganite interface” - Lucrare prezentata la Conferinta „**TIM 22 Physics Conference**”, organizata la Timisoara, Romania in perioada 23-25 noiembrie 2022. Informatii legate de programul conferintei:

<https://timconference.uvt.ro/program.php>

- **Roxana Capu**, Christopher W. Nicholson, Subhrangsu Sarkar, Jarji Khmaladze, Edith Perret, Thorsten Schmitt, Cinthia Piamonteze, Eugen Weschke, Claude Monney, Christian Bernhard – “Manipulation of Cu-CDW in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  by exploiting the proximity of CE-type AF Mn-COO in epitaxial heterostructures” – lucrare prezentata la conferinta “**New Generation in Strongly Correlated Electron Systems**” organizata la Iseo, Italia, in perioada 5-9 septembrie 2022. Informatii legate de programul conferintei:

<https://ngscs2022.sciencesconf.org/program>

- Jonas Knobel, Subhrangsu Sarkar, Mathias Soulier, **Roxana Gaina Capu**, Christian Bernhard, Fabrice Wilhelm, Andrei Rogalev, Peter Nagel, Stefan Schuppler- „Long Ranged Proximity Induced Interactions in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  Thin Film Multilayers Revealed by X-ray Absorption Spectroscopy”- Lucrare prezentata la conferinta „**Swiss Physical Society**” organizata la Basel, Elvetia, in perioada 04-08 Septembrie 2023. Informatiile legate de programul conferintei sunt disponibile online la adresa: <https://www.sps.ch/en/events/joint-annual-meeting-2023/program>

### Prezentare de tip poster la conferințe internaționale:

- **Roxana Capu**, Subhrangsu Sarkar, Edith Perret, Christopher W. Nicholson, Eugenio Paris, Thorsten Schmitt, Eugen Weschke, Dan Vizman, Claude Monney and Christian Bernhard -” Modification of Cu-charge density wave at a  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ /manganite interface” – Lucrare prezentata la conferinta „**7-th European Conference on Crystal Growth**” organizata

la Paris, Franta in perioada 25-29 iulie 2022. Informatiile legate de programul conferintei sunt disponibile online la adresa: <https://www.escg3-eccg7-paris2022.insight-outside.fr/index.php?langue=en&onglet=5&acces=&idUser=&emailUser=&messageConfirmation=>

- **Roxana Capu**, Subhrangsu Sarkar, Edith Perret, Christopher W. Nicholson, Eugenio Paris, Thorsten Schmitt, Eugen Weschke, Claude Monney, Dan Vizman and Christian Bernhard – “Long-ranged Cu-based order at cuprate/manganite interface” - Lucrare prezentata la Workshopul “7<sup>th</sup> edition of the International Workshop of Materials Physics” organizata la Bucuresti, Romania, in perioada 31 august-2 septembrie 2022. Informatii legate de program: <https://infim.ro/event/7th-edition-of-the-international-workshop-of-materials-physics-first-announcement-2022/>

- **Roxana Gaina Capu**, Subhrangsu Sarkar, Christopher W. Nicholson, Eugen Weschke, Dan Vizman, Claude Monney and Christian Bernhard -” RSXS and transport studies on proximity effect in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/Nd<sub>0.65</sub>(Ca<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>)<sub>0.35</sub>MnO<sub>3</sub> superlattice” – Lucrare prezentata la conferinta „21st International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science” organizata la Constanta, Romania, in perioada 11-14 Iulie 2023. Informatiile legate de programul conferintei sunt disponibile online la adresa: <https://ibwap.ro/#program>

- Subhrangsu Sarkar, **Roxana Gaina Capu**, Yurii Pashkevich, Davide Betto, Kurt Kummer, Roberto Sant, Claude Monney, Christian Bernhard- „RIXS study of Cu-O-Mn superexchange coupling at YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/manganite interfaces” - Lucrare prezentata la conferinta „Swiss Physical Society” organizata la Basel, Elvetia, in perioada 04-08 Septembrie 2023. Informatiile legate de programul conferintei sunt disponibile online la adresa: <https://www.sps.ch/en/events/joint-annual-meeting-2023/program>

- **Roxana Capu**, Subhrangsu Sarkar, Ryan Thompson, Christian Bernhard, Stefan Schuppler, Willem Rischau, Stefano Gariglio, Zaher Salman- „Magneto-electrical properties in high entropy oxides” - Lucrare prezentata la conferinta virtuala „QUOROM-10” organizata de Universitatea Groningen, Olanda, pe 03 aprilie 2024. Informatiile legate de program: <https://quoromvirtualconference.wordpress.com/program/>

### Bibliografie:

- [1] Rost, C. M. *et al.* Entropy-stabilized oxides. *Nat. Commun.* **6**, 8485 (2015)
- [2] Ma Y. *et al.* High-entropy energy materials: challenges and new opportunities, *Energy Environ. Sci.* **14**, 2883 (2021)
- [3] Sarkar A. *et al.* Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides. *Journal of the European Ceramic Society* **38**, 2318 (2018)
- [4] Witte R, *et al.* High-entropy oxides: An emerging prospect for magnetic rare-earth transition metal perovskites. *Phys Rev Materials* **3**, 034406 (2019).
- [5] Mao A, *et al.* A new class of spinel high-entropy oxides with controllable magnetic properties. *J Magn Magn Mater* **497**, 165884 (2020).
- [6] Musicó B, *et al.* Tunable magnetic ordering through cation selection in entropic spinel oxides. *Phys Rev Materials* **3**, 104416 (2019).

- [7] Kloc Ch. *et al.*, Floating-zone crystal growth of perovskite manganites with colossal magnetoresistance, *Journal of Crystal Growth* **191**, 294 (1998)
- [8] Takanori Mori *et al.*, Crystal growth and crystal structures of the LnMnO<sub>3</sub> perovskites: Ln=Nd, Sm, Eu and Gd, *Materials Letters* **54**, 238 (2002)
- [9] Yogesh Sharma *et al.* Magnetic anisotropy in single-crystal high-entropy perovskite oxide La(Cr<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub> films. *Phys. Rev. Materials* **4**, 014404 (2020).
- [10] Abhijit Biswas, Chan-Ho Yang, Ramamoorthy Ramesh & Jeong, Y. H. Atomically flat single terminated oxide substrate surfaces. *Progress in Surface Science* **92**, 117-141 (2017).
- [11] Kim, H.-S. & Park, N.-G. Importance of tailoring lattice strain in halide perovskite crystals. *NPG Asia Mater* **12**, 78 (2020).
- [12] Alessandro R. Mazza *et al.* Charge doping effects on magnetic properties of single-crystal La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>(Cr<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub> (0≤x≤0.5) high-entropy perovskite oxides. *Phys. Rev. B* **104**, 094204 (2021).
- [13] Tokura, Y. Critical features of colossal magnetoresistive manganites. *Rep. Prog. Phys.* **69**, 797 (2006).
- [14] Farhan *et al.* "Weak ferromagnetism in Tb(Fe<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Cr<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub> high-entropy oxide perovskite thin films" *Phys. Rev. B* **106**, L060404 (2022);
- [15] Farhan *et al.* "Element-sensitive x-ray absorption spectroscopy and magnetometry of Lu(Fe<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Cr<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub> high-entropy oxide perovskite thin films" *Phys. Rev. M* **7**, 044402 (2023)

Pagina web: <http://quasar.physics.uvt.ro/~apopescu/HEOHTS/>

Director Proiect,

Roxana Capu

