

Contractor: INCDFM

Cod fiscal : RO9068280

(anexa la procesul verbal de avizare interna nr.)

**De acord,
DIRECTOR GENERAL
Dr.Ionut Enculescu**

**Avizat,
DIRECTOR DE PROGRAM
Dr. Lucian Pintilie**

RAPORT DE ACTIVITATE AL FAZEI

Contractul nr.: 10N/10.03.2016

Proiectul: Sinteza si caracterizarea materialelor nanostructurate, straturilor subtiri si heterostructurilor

Faza nr. 6: Magnetism si polarizare de spin in noi compusi Heusler

Termen: 15.07.2016

1. Obiectivul proiectului:

Prezentul proiect isi propune sa desfasoare studii detaliate privind sinteza materialelor multifunctionale, a nanomaterialelor si nanocompozitelor, a straturilor subtiri si heterostructurilor precum si caracterizari aprofundate privind proprietatile lor structurale, electrice, magnetice, optice, etc. cu scopul declarat de a identifica potentiale aplicatii de interes economic sau societal.

2. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului:

Scopul este de a obtine noi cunostinte si de a dezvolta noi aplicatii in domenii de interes ridicat cum ar fi industriile de inalta tehnologie (electronica, optoelectronica, telecomunicatii, spatiu si securitate, senzoriala, auto, etc.), energetica (in special surse regenerabile si stocare) si medicina. Avand la dispozitie o infrastructura diversificata pentru depuneri de straturi subtiri, multistraturi si compozite complexe (PLD, pulverizare RF, diverse metode chimice, MAPLE, CVD, SPS), proiectul isi propune sa combine diverse materiale functionale, sub forma de straturi subtiri sau nano-obiecte, in arhitecturi complexe care sa duca la caracteristici imbunatatite sau la noi functionalitati derivate din diferite tipuri de cuplaje la interfete. Dintre materialele functionale se au in vedere cele cu proprietati semiconductoare, dielectrice/ feroelectrice/ multiferice/

piezoelectrice/piezoelectrice si supraconductoare. Un accent aparte va fi pus pe anduranta in exploatare, cost redus, flexibilitate, abundenta naturala a elementelor constitutive si amprenta redusa asupra mediului inconjurator

3. Obiectivul fazei:

Prezenta faza a proiectului propune analiza teoretica a unor compusi full-Heusler noi, pe baza de zirconiu care prezinta atat proprietati de semimetale atipice cat si un moment magnetic total nul in starea fundamentala. Analiza se face pe baza teoriei functionalei de densitate (Density Functional Theory - DFT). Aceste aliaje au fost numite ferimagneti semimetalici atipici complet compensati (Spin Gapless Completely Compensated Ferrimagnets - SG-CCF). Compusii pe baza de zirconiu au fost selectati deoarece prezinta toxicitate redusa, ceea ce permite prepararea experimentală si procesarea lor convenabila.

4. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului fazei:

Descoperirea proprietatilor semimetalice a fost punctul de plecare pentru cercetarile intensive realizate cu scopul de a obtine o intelegere mai aprofundata asupra structurii electronice exceptionale a acestor materiale cu polarizare de spin inalta. Feromagnetismul semimetalic se poate distinge atunci cand un compus prezinta proprietati metalice si semiconductoare in acelasi timp. Practic, materialele cu aceasta particularitate se comporta ca metale pentru banda purtatorilor de spin cu o anumita orientare a spinilor si ca semiconductori pentru banda cu purtatori de spin cu spini orientati in directia opusa. In acest caz, toti purtatorii de spin de tip electron liber care determina transportul prin materialul respectiv sunt polarizati.

Ferimagnetii semimetalici, pentru anumite aplicatii, pot prezenta avantaje fata de feromagnetii semimetalici deoarece prezinta valori mici ale campului de dispersie si ale momentului magnetic ca rezultat al compensarii interne a spinilor.

In plus, daca ferimagnetismul rezultat din interactia provenita intre subretele diferite este perfect compensat (moment magnetic total de $0 \mu_B/f.u.$) sunt obtinuti ferimagnetii complet compensati (Completely Compensated Ferrimagnets - CCFs), adesea numiti si ferimagneti semimetalici complet compensati (Half-Metallic Completely Compensated Ferrimagnets, HM-CCFs).

Compusii cu caracteristici semimetalice atipice (Spin Gapless Semiconductors - SGS), prezinta caracter semiconductor pentru spini orientati intr-o directie in timp ce pentru banda spinilor orientati in directia opusa apare o banda interzisa nula (zero band gap), mai concret minimul benzii de conductie coincide cu maximul benzii de valenta si sunt egale cu energia Fermi.

In prezenta faza a proiectului sunt analizate structura electronica si proprietatile magnetice ale compusilor Heusler noi Zr_2MnZ ($Z=Al, Ga, In$), pentru a evidentia potentialele proprietati semimetalice atipice si momentul magnetic total complet compensat, cu scopul de a dezvolta noi compusi pentru electrozi cu polarizare stabila pentru jonctiuni cu tunelare (TMR) sau oscilatoare nano STTNO (Spin-Transfer Torque Nano Oscillator) pentru telecomunicatii.

5. Rezumatul fazei: (maxim 5 pagini)

Structura electronica si proprietatile magnetice ale Zr_2MnZ ($Z=Al, Ga, In$) au fost studiate teoretic pe baza teoriei functionale de densitate (DFT) prin metoda Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FPLAPW) asa cum este implementata in codul Wien2k[1].

Celula primitiva luata in considerare pentru compusii Zr_2MnZ ($Z=Al, Ga, In$) este structura cubica cu fete centrate data de prototipul Hg_2CuTi , consecventa cu cea raportata in studiile experimentale pe alti compusi X_2YZ raportati in literatură [1-4], avand atomii X mai electropozitivi decat cei Y[5]. Structura este descrisa de patru subretele interpenetrabile fcc, dar atomii X nu formeaza o retea cubica simpla ci sunt plasati in pozitiile Wyckoff 4a (X1) si 4c (X2) in timp ce atomii Y si Z sunt localizati in pozitiile 4b si respectiv 4d. Prototipul acestei structuri cristalizeaza in grupul spatial F-43m.

Optimizariile structurale realizate prin studii first principles, au fost efectuate pentru compusi noi full-Heusler studiatii Zr_2MnZ ($Z=Al, Ga, In$), luand in considerare atat configuratia paramagnetica cat si alte doua tipuri de configuratii magnetice diferite. In prima configuratie magnetica analizata orientarea spinilor tuturor elementelor a fost in acelasi sens, in timp ce in a doua configuratie spinii atomilor de acelasi tip Zr1-Zr2 si Mn-Mn au fost cuplati antiparalel. Valorile minime ale energiei totale pentru primul tip de configuratie magnetica (cu toti spinii orientati in acelasi sens) au fost cele mai mici comparativ cu celelalte tipuri de configuratii magnetice. Astfel configuratia magnetica energetic favorabila a fost utilizata pentru studiile ulterioare ale compusilor Zr_2MnZ ($Z=Al, Ga, In$).

Din optimizarea volumelor celulelor unitate, parametrii de retea optimi rezultati pentru configuratia magnetica cu toti spinii orientati in acelasi sens, au fost 6.56, 6.58, si respectiv 6.69 Å pentru Zr_2MnZ ($Z=Al, Ga, In$).

Posibilitatea de a sintetiza noii compusi full-Heusler Zr_2MnZ ($Z=Al, Ga, In$), in faza cu structura Heusler inversata, avand parametrii de retea optimi obtinuti teoretic, a fost analizata prin calcularea entalpiilor de formare. Astfel, suma valorilor minime ale energiilor totale calculate pentru Zr, Mn, si Z ($Z=Al, Ga, In$) au fost scazute din valorile minime ale energiei totale ale compusilor Zr_2MnZ ($Z=Al, Ga, In$) pentru configuratiile magnetice cu toti spinii orientati in acelasi sens. Valorile negative rezultate pentru toti compusii, conduc la concluzia ca aceste aliaje pot fi preparate cu succes.

Densitatile de stari partiale si totale ale purtatorilor de spin majoritari si minoritari, calculate la parametrii de retea de echilibru au fost ilustrate in Figura 1. Pentru Zr_2MnAl , banda interzisa formata de purtatorii de spin majoritari (spin-up) este situata in apropierea minimului benzii de conductie. In banda purtatorilor de spin minoritari (spin-down) nivelul Fermi este situat intr-o banda interzisa nula (zero band gap) adesea numita si banda interzisa inchisa (closed band gap) pentru ca minimul benzii de conductie este foarte apropiat de maximul benzii de valenta si de energia Fermi. Prin urmare, compusul Zr_2MnAl prezinta proprietatea de semimetal atipic. In cazul compusilor Zr_2MnZ ($Z=Ga, In$), banda purtatorilor de spin majoritari prezinta o pseudo-banda interzisa datorita intersectiei nivelelor Fermi cu densitatile de stari furnizate de starile de anti-legatura d_{12g} ale manganului ce poseda cea mai mica energie din benzile de conductie. In banda purtatorilor de spin minoritari sunt prezente mai sus amintitele benzi interzise inchise similare compusului Zr_2MnAl .

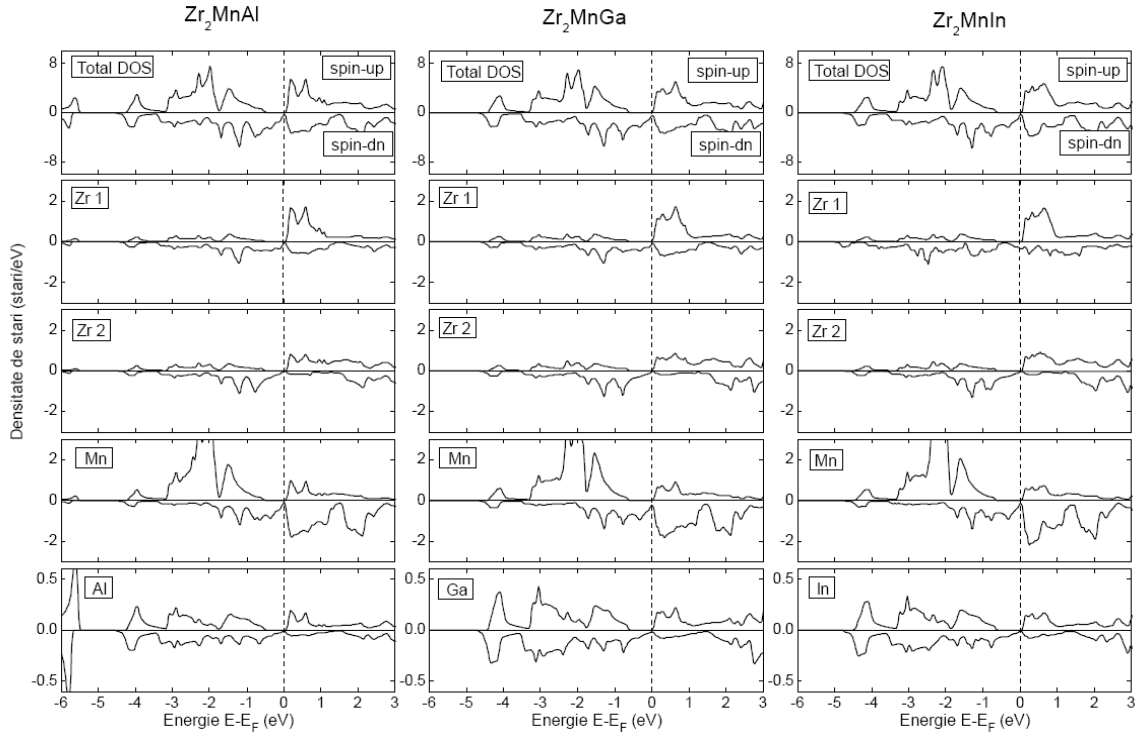


Figura 1 Densitatile de stari partiale si totale ale compusilor Zr_2MnZ ($Z=Al,Ga,In$) calculate la parametrii de retea optimi.

Structurile de benzi calculate la parametrii de retea optimi pentru compusii Zr_2MnZ ($Z = Al,Ga,In$) au fost ilustrate in Figura 2. Aliajul Zr_2MnAl prezinta o banda interzisa indirecta de 0.41 eV formata de purtatorii de spin majoritari cu starile legate din banda de valenta, avand cea mai inalta energie localizata in punctul de inalta simetrie Δ si starile nelegate din banda de conductie, avand cea mai joasa energie distribuite in punctele de inalta simetrie Δ si W .

In cazul Zr_2MnZ ($Z= Ga,In$), starile legate din banda de valenta localizate in punctul Δ , determina cu starile nelegate triplu degenerate (d_{12g}) ale Mn (avand energie mai joasa decat energia Fermi), pseudo-benzile interzise din benzile purtatorilor de spin majoritari. In partea dreapta a Figurii 2. cu structurile de benzi ale compusilor Zr_2MnZ ($Z= Al,Ga,In$), se pot observa benzile interzise inchise determinate de starile de legatura si de anti-legatura avand energii in jurul valorii energiei Fermi.

Figura 3. prezinta modificarea largimii benzilor interzise formate de purtatorii majoritari in cazul materialelor Zr_2MnZ ($Z= Al,Ga,In$) in functie de parametrii de retea. Se poate observa in mod evident cum modificarea parametrilor de retea afecteaza largimea benzilor interzise pentru toti compusii. In Zr_2MnAl , largimea benzii interzise creste odata cu cresterea parametrului de retea.

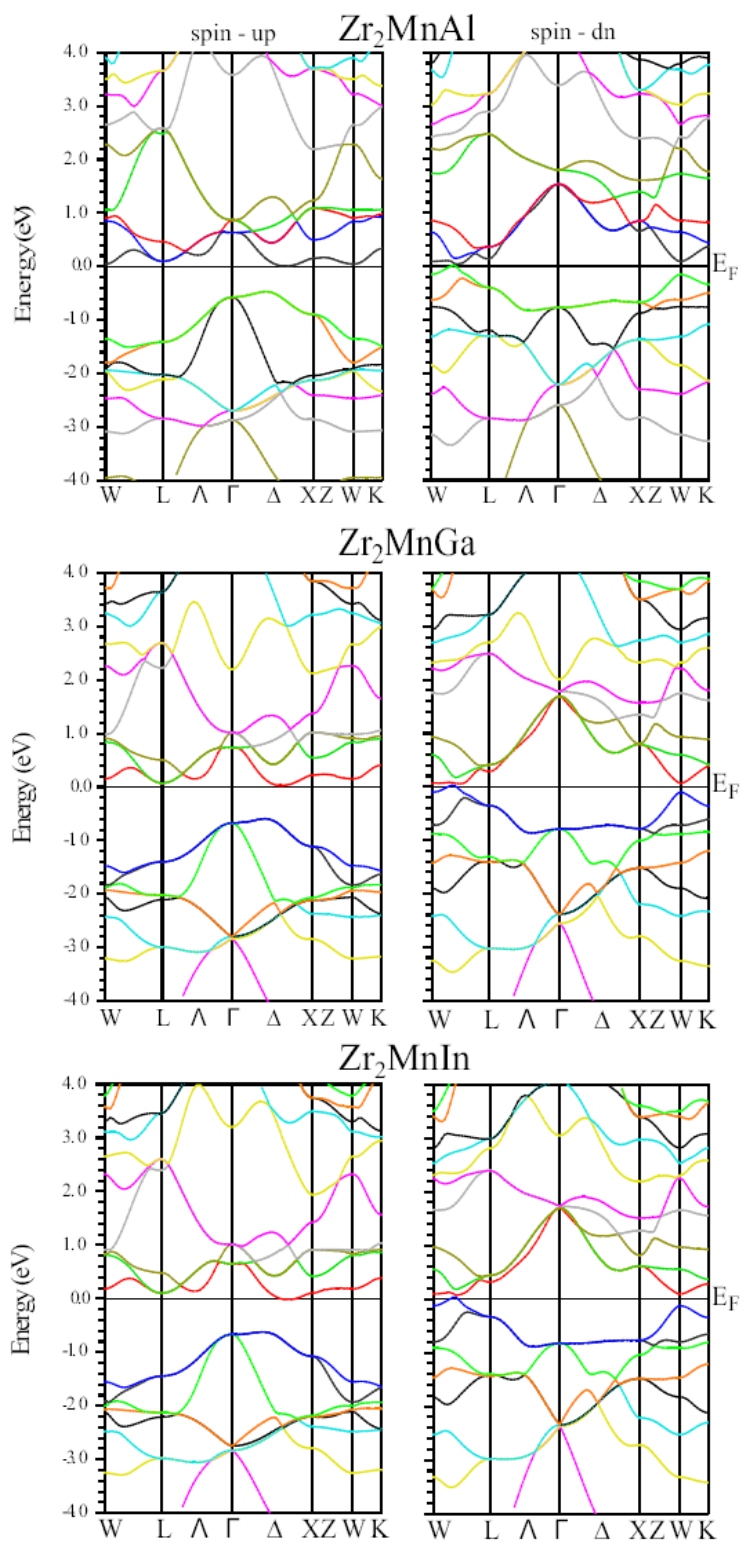


Figura 2 Structurile de benzi pentru compusii Zr_2MnZ ($Z=Al,Ga,In$) pentru purtatorii de spin majoritari (partea stanga) si celor minoritari (partea dreapta) calculate la parametrul de retea optim.

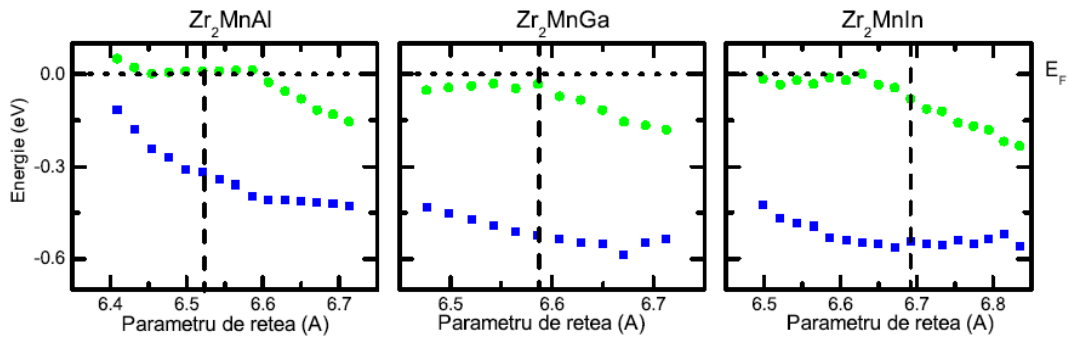


Figura 3 Pozitiile stariilor legate din banda de valenta cu energia cea mai mare (patrate albastre) si cea a stariilor nelegate din banda de conductie cu energia cea mai mica (cercuri verzi) ale densitatii totale de stari pentru Zr_2MnZ (Al,Ga,In) in functie de parametrul de retea.

Cea mai mare valoare este obtinuta pentru un parametru de retea de 6.6 \AA , ce corespunde unei cresteri izotrope a volumului optimizat al celei unitate de 2%. Peste valoarea de 6.6 \AA , proprietatile de semimetal atipic ale compusului Zr_2MnAl dispar, nivelul Fermi se deplaseaza in interiorul benzii de conductie iar largimea benzii interzise formata de purtatorii de spin majoritari, descreste.

In materialele Zr_2MnZ ($Z = Ga, In$), peste parametrul de retea optim, largimea pseudobenzilor interzise formate de purtatorii de spin minoritari, descreste cu cresterea parametrului de retea iar nivelele Fermi se deplaseaza in interiorul benzilor de conductie. Pentru un parametru de retea mai mic decat cel optim, largimea pseudobenzilor are un comportament similar cazului compusului Zr_2MnAl .

Toti compusii studiatii prezinta un ferimagnetism complet compensat cu un moment magnetic total calculat de $0 \mu_B/f.u.$ care respecta regula Slater-Pauling pentru compusi full-Heusler avand structura cristalina de tipul Hg_2CuTi (vezi Figura 4.) In mod surprinzator, atomii de zirconiu care in mod nativ nu prezinta proprietati magnetice, in cazurile studiate, sunt purtatori de moment magnetic fiind cuplati antiferomagnetic cu atomii de mangan. In plus, localizati in pozitii Wyckoff diferite si avand vecinatati distincte, atomii de zirconiu sunt cuplati feromagnetic intre ei.

Momentele magnetice ale atomilor de mangan cresc cu cresterea parametrului de retea, in toti compusii. Momentele magnetice ale atomilor de zirconiu, cuplati feromagnetic descrec cu cresterea parametrului de retea si sunt compensati de momentele magnetice ale atomilor de mangan. Momentele magnetice totale si parțiale calculate la parametrii de retea optimi sunt date in Tabelul 1.

Atomii de tip sp (Al/Ga/In) nu sunt purtatori de momente magnetice, dar asa cum s-a constatat determina vecinatati ale atomilor purtatori de moment magnetic ce pot duce la disparitia proprietatilor semimetalice.

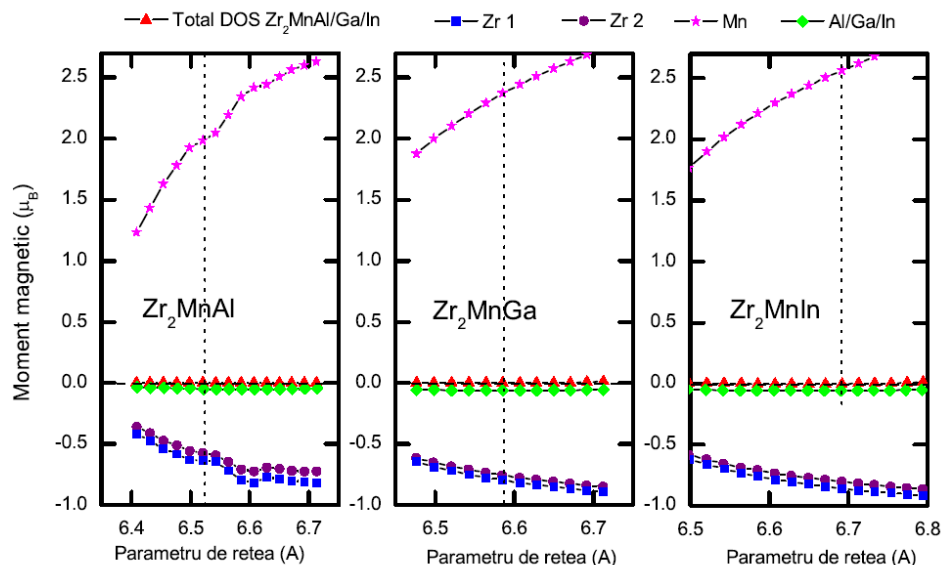


Figura 4 Momentele magnetice partiale si totale pentru compusii Zr_2MnZ ($Z=Al,Ga,In$) in functie de parametrul de retea.

| | a (Å) | m_t ($\mu_B/f.u.$) | m_{Zr1} ($\mu_B/atom$) | m_{Zr2} ($\mu_B/atom$) | m_{Mn} ($\mu_B/atom$) | m_Z ($\mu_B/atom$) |
|------------|----------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|---------------------------|
| Zr_2MnAl | 6.56 | 0.00 | -0.77 | -0.69 | 2.44 | -0.04 |
| Zr_2MnGa | 6.58 | 0.00 | -0.79 | -0.75 | 2.37 | -0.06 |
| Zr_2MnIn | 6.69 | 0.00 | -0.85 | -0.80 | 2.57 | -0.05 |

Tabelul 1 Parametrii de retea optimi (in Å), momentele magnetice totale (in $\mu_B/f.u.$) momentele magnetice atomice (in $\mu_B/atom$) calculate pentru parametrii de retea optimi pentru compusii Zr_2MnZ ($Z=Al,Ga,IN$). Diferenta dintre momentele magnetice totale calculate si suma momentelor magnetice atomice reprezinta contributia regiunii interstiale.)

Bibliografie:

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka si J. Luitz (2009) Wien2k An Augmented PlaneWave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, WIEN2k Users Guide, February 5, ISBN 3-9501031-1-2 .
- [2] X.-P.Wei, Y.-L.Zhang, Y.-D.Chu, X.-W.Sun, T.Sun, P.Guo, J.-B.Deng, J.Phys Chem. Solids 82 (2015) 28.
- [3] X.-P.Wei, J.-B.Deng, G.-Y.Mao, S.-B.Chu, X.-R.Hu, Intermetallics 29(2012)86.
- [4] L. Xiong, L. Yi, G.Y. Gao, J. Magn. Magn. Mater. 360 (2014) 98.
- [5] de Groot RA, Mueller FM, van Engen PG, Buschow KHJ. Phys Rev Lett 50 (1983) 2024.

6. Rezultate, stadiul realizarii obiectivului fazei, concluzii si propuneri pentru continuarea proiectului

In cadrul prezentei faze a proiectului au fost analizate mecanismele de ordonare magnetica in compusii full-Heusler Zr_2MnZ ($Z= Ga, In$), printr-un studiu teoretic avand la baza teoria functionalei de densitate (Density Functional Theory DFT), folosind metoda de aproximare a gradientului generalizat (Generalized Gradient Approximation GGA) cu schema Perdew-Burke-Emzerhof (PBE) pentru potentialul de schimb si de corelatie implementata in programul de calcul Wien2k.

S-a demonstrat ca aliajul full-Heusler Zr_2MnAl cumuleaza doua proprietati interesante (ferimagnetismul semimetalic atipic si momentul magnetic total compensat). Prin calculul densitatilor de stari, s-a obtinut la nivelul Fermi compusul prezinta o banda interzisa determinata de purtatorii de spin majoritari (spin-up) si o banda interzisa inchisa formata de purtatorii de spin minoritari (spin-down). Momentul magnetic rezultat al atomilor de mangan este compensat de suma dintre momentul asociat atomilor de zirconiu si respectiv momentul asociat regiunii interstitiale, respectand curba Slater Pauling.

In concluzie acest material nu genereaza campuri magnetice la distanta si de aceea poate conduce la simplificarea si micșorarea valvelor de spin actuale.

Rezultatele teoretice obtinute pe parcursul ultimelor luni privind aliajele full-Heusler Zr_2MnZ ($Z=Al, Ga, In$), au fost diseminate in lucrarea **“First principle investigations of the structural, electronic and magnetic properties of predicted new zirconium based full-Heusler compounds, Zr_2MnZ ($Z=Al, Ga$ and In)”** avandu-i coautori pe A. Birsan si V. Kuncser, acceptata spre publicare in Journal of Magnetism and Magnetic Materials (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.01.032>)

Continuarea proiectului presupune analiza detaliata atat teoretica cat si experimentală a noilor compusi recent raportati Zr_2MnZ ($Z= Al, Ga, In$) care prezinta proprietati semimetalice cu moment magnetic total compensat si pot fi considerati potentiali candidati in aplicatii imediate in spintronica.

Responsabil proiect
Dr. Adrian Crisan

Responsabili faza
Dr. Ancuta Barsan

Dr. Victor Kuncser