

UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA

FACULTATEA DE FIZICĂ

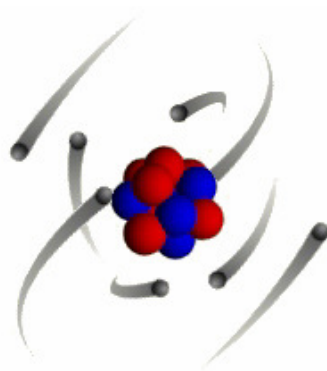


REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

*Studiul structurii electronice și a proprietăților  
magnetice a sistemelor metalice  
pe bază de pământuri rare și  
elemente de tranziție d*

---

*Lidia Rednic*



CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC

*Prof. Dr. Marin Coldea*

CLUJ NAPOCA  
2010



# CUPRINSUL TEZEI

<b>Introducere</b>	<b>1</b>
<b>1. Aspecte teoretice</b>	
<b>1.1. Probleme generale ale magnetismului</b>	<b>4</b>
1.1.1. Originea momentelor atomice	4
1.1.2. Principalele tipuri de comportament magnetic	7
<i>Diamagnetism</i>	7
<i>Paramagnetism</i>	7
<i>Feromagnetism</i>	8
<i>Antiferomagnetism</i>	9
<i>Ferimagnetism</i>	10
1.1.3. Bazele microscopice ale magnetismului	10
1.1.3.1. Interacțiuni de schimb	10
<i>Schimbul direct</i>	11
<i>Schimbul indirect</i>	12
1.1.3.2. Momente magnetice localizate	12
1.1.3.3. Modelul electronilor itineranți	13
<i>Modelul Stoner</i>	14
1.1.3.2. Momente magnetice locale	17
<i>Modelul stărilor virtual legate (Friedel)</i>	18
<i>Modelul Anderson</i>	20
<i>Interacțiuni între momente localizate (în sens Anderson)</i>	23
1.1.4. Magnetismul metalelor 3d	24
1.1.5. Magnetismul pământurilor rare	27
1.1.6. Mecanismul cuplajului de schimb în compuși R-T (pământ rar -metal de tranziție)	28
<b>1.2. Spectroscopia fotoelectronică în domeniul razelor X</b>	<b>30</b>
1.2.1. Bazele teoretice ale spectroscopiei fotoelectronice în domeniul razelor X	30
1.2.2. Modele teoretice ale procesului de fotoemisie	31



<i>Modelul în trei pași al fotoemisieii</i>	32
<i>Modelul unietapă al fotoemisieii</i>	33
1.2.3. Caracteristici generale ale spectrelor XPS - analiza datelor	33
1.2.3.1. Înregistrarea spectrelor XPS	34
1.2.3.2. Nivelele benzii de valență	34
1.2.3.3. Nivelele interne	34
<i>Cuplajul spin-orbită</i>	34
<i>Intensitatea și forma liniilor</i>	35
<i>Deplasările chimice</i>	36
<i>Despicarea de schimb</i>	37
<i>Linii satelite</i>	37
<i>Fondul (background-ul) spectrelor XPS</i>	38
<b>2. Descrierea aparaturii utilizate pentru caracterizarea probelor</b>	<b>41</b>
<b>2.1. Difractometrul Brucker D8 Advance folosit</b>	<b>41</b>
<b>pentru caracterizarea structurală a probelor</b>	
<b>2.2. Aparatura utilizată în efectuarea măsurătorilor magnetice</b>	<b>42</b>
2.2.1. Balanța de tip Weiss	42
2.2.2. Criostatul instalației MagLab system 2000	46
(Oxford Instruments)	
2.2.3. Magnetometrul cu probă vibrantă (VSM)	46
2.2.4. Magnetometru SQUID	49
<b>2.3. Aparatura necesară pentru înregistrarea de spectre XPS</b>	<b>49</b>
<i>Condițiile de vid</i>	50
<i>Sursa de raze X</i>	50
<i>Monocromatorul</i>	51
<i>Analizorul</i>	51
<i>Tunul ionic</i>	52
<i>Neutralizatorul</i>	52
<b>3. Rezultate experimentale</b>	<b>55</b>
<b>3.1. Dezvoltarea clusterilor magnetici în sistemul</b>	<b>55</b>
<i>In<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb (x=0, 0.05, 0.1, 0.15 și 0.2)</i>	

3.1.1. Prepararea și caracterizarea structurală a probelor	57
3.1.2. Analiza TEM a probelor	59
3.1.3. Măsurători magnetice	59
3.1.4. Spectre XPS	66
3.1.5. Concluzii	73
<b>3.2. Dezvoltarea clusterilor magnetici în a pudrei de <math>CeNi_5</math> oxidată în aer</b>	<b>74</b>
3.2.1. Prepararea și caracterizarea structurală a probelor	75
3.2.2. Analiza TEM a probelor	84
3.2.3. Măsurători magnetice	84
3.2.4. Spectre XPS	87
3.2.5. Spectroscopie Raman	90
3.2.6. Concluzii	91
<b>3.3. Studiul structurii electronice și a proprietăților magnetice a unor compuși aparținând sistemului ternar <math>Al-Dy-Ni</math> (<math>AlDyNi</math>, <math>AlDyNi_4</math> și <math>AlDy_3Ni_8</math>)</b>	<b>92</b>
3.3.1. Prepararea și caracterizarea structurală a probelor	92
3.3.2. Măsurători magnetice	94
3.3.3. Spectre XPS	99
3.3.4. Concluzii	102
<b>3.4. Studiul structurii electronice și a proprietăților magnetice a unor compuși aparținând sistemului <math>MnSb_{1-x}Bi_x</math></b>	<b>102</b>
3.4.1. Prepararea și caracterizarea structurală a probelor	103
3.4.2. Măsurători magnetice	105
3.4.3. Spectre XPS	107
3.4.4. Concluzii	113
<b>Bibliografie</b>	<b>115</b>
<b>Lista figurilor</b>	<b>121</b>
<b>Lista tabelor</b>	<b>124</b>

<b>Lista publicațiilor</b>	<b>125</b>
<b>List participărilor la conferințe</b>	<b>127</b>
<b>Mulțumiri</b>	<b>129</b>

**Cuvinte cheie:** măsurători magnetice, semiconductori magnetici, momente locale, difracție de raze X, spectre XPS





# INTRODUCERE

Magnetismul corpurilor solide a constituit și constituie un domeniu de larg interes în fizica modernă datorită multiplelor posibilități pe care acesta le oferă în domeniul investigațiilor fundamentale teoretice și al aplicațiilor tehnice.

Studiul structurii electronice și a proprietăților magnetice a sistemelor metalice pe bază de pământuri rare și elemente de tranziție  $d$  ocupă un loc aparte în Fizica Corpului Solid, prezentând o importanță deosebită atât din punct de vedere științific cât și tehnologic datorită multiplelor aplicații în electronica de spin, înregistrare magnetică și domeniul magneților permanenți.

Înțelegerea și explicarea proprietăților materiei la nivel atomic reprezintă una dintre cele mai importante realizări științifice a ultimilor ani. În acest context, avantajul folosirii tehnicilor spectroscopice în studiul structurii electronice și a proprietăților materiei, se datorează atât evoluției tehnicilor experimentale cât și dezvoltării unor noi modele teoretice. În ultima perioadă tehnicile spectroscopice s-au dezvoltat îndeajuns încât să devină o parte importantă din studiul experimental al solidelor. Aceste tehnici își găsesc utilitate și în studiul transformării sau distrugerii ordinii cristaline. Înțelegerea profundă a comportamentului magnetic al materiei nu poate fi atinsă fără un studiu aprofundat al structurii electronice.

Cunoașterea spectrului energetic al electronilor în aliaje și compuși intermetalici pe bază de elemente de tranziție  $d$ , deci implicit a structurii lor electronice, este deosebit de importantă pentru înțelegerea și explicarea proprietăților magnetice ale acestora. Una dintre metodele cel mai des utilizate în studiul spectrului energetic al solidelor este metoda spectroscopiei fotoelectronice în domeniul razelor  $X$  (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy –XPS*).

Corelarea datelor obținute din spectrele *XPS* cu cele din măsurători magnetice în funcție de temperatură și de câmp magnetic și calculele de structuri de bandă oferă informații clare asupra naturii și intensității interacțiunilor magnetice în compușii studiați.

În lucrarea de față sunt prezentate comportamentul magnetic și studiul spectrului energetic pentru mai multe clase de materiale pe bază de pământuri rare și elemente de tranziție  $d$ :

- **Compuși aparținând sistemului  $In_{1-x}Mn_xSb$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15$  și  $0.2$ )**
- **Pudră de  $CeNi_5$  oxidată în aer la diferite temperaturi**
- **Compuși aparținând sistemului  $Al-Dy-Ni$  ( $AlDyNi$ ,  $AlDyNi_4$  și  $AlDy_3Ni_8$ )**
- **Compuși aparținând sistemului  $MnSb_{1-x}Bi_x$  ( $x= 0, 0.2, 0.5$  și  $0.95$ )**

Lucrarea este structurată în trei mari capitole și cuprinde o bibliografie selectivă, înserând 158 de indici.

Primul capitol este la rândul lui împărțit în două subcapitole și cuprinde bazele teoretice care au stat la baza explicării comportamentului magnetic și înțelegerii spectrului energetic al materialelor investigate. Aici sunt redate modelele teoretice utilizate, magnetismul metalelor de tranziție  $d$ , respectiv

pământurilor rare, precum și fenomenele care stau la baza spectroscopiei fotoelectronice în domeniul razelor  $X$ , utilizată în evaluarea spectrului energetic corespunzător materialelor studiate și principalele caracteristici spectrale corespunzătoare unui spectru  $XPS$ .

Cel de-al doilea capitol este dedicat descrierii aparaturii utilizate în caracterizarea structurală a probelor, efectuarea măsurătorilor magnetice necesare elucidării comportamentului magnetic, dar și spectrometrul ESCA PHI 5600 utilizat în caracterizarea din punct de vedere spectroscopic a probelor.

Cel de-al treilea capitol și ultimul este împărțit în patru subcapitole corespunzătoare celor patru clase de materiale analizate și prezintă rezultatele difracției de raze  $X$ , microscopiei electronice prin transmisie, măsurătorilor magnetice în funcție de câmpul magnetic aplicat și temperatură, precum și spectrele  $XPS$  ale benzii de valență și nivelelor interne.

# CAPITOLUL 1

---

## *Aspecte teoretice*

### *1.1. Proprietățile magnetice ale sistemelor metalice*

**Magnetismul** este unul dintre fenomenele care se manifestă prin forțe de atracție sau respingere între corpuri; forțele magnetice își au originea în mișcarea orbitală și de spin a electronilor, și modul în care aceștia interacționează între ei. Teoria modernă a magnetismului poate fi împărțită în:

- *magnetismul atomic* (creat prin mișcarea electronilor în jurul nucleului), care tratează proprietățile magnetice ale particulelor elementare, nucleelor atomice și ale păturilor electronice ale atomilor și moleculelor izolate
- *magnetismul sistemelor condensate*, care tratează proprietățile magnetice ale sistemelor de atomi și molecule aflate în interacțiune. În primul caz se studiază proprietățile magnetice ale purtătorilor de momente magnetice izolate, în timp ce în al doilea caz se studiază interacțiunile dintre momentele magnetice și proprietățile magnetice ale materialelor

Principiul de excludere al lui Pauli spune că fiecare electron ocupă un nivel energetic sau o stare cuantică diferită. Mecanica cuantică atribuie fiecărui electron un nivel energetic fix; nivel energetic ce poate fi definit printr-un set de cinci numere unice:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $s$  și  $m_s$ .

Clasificarea materialelor magnetice se poate realiza analizând răspunsul acestora la acțiunea câmpurilor magnetice. Se disting următoarele tipuri principale de comportament magnetic: *diamagnetism*, *paramagnetism*, *feromagnetism*, *antiferomagnetism* și *ferimagnetism*. Materialele care aparțin primelor două grupe nu prezintă interacțiuni magnetice și nu sunt ordonate magnetic, în timp ce materialele din ultimele trei grupe sunt ordonate magnetic sub o temperatură critică.

Două serii de elemente joacă un rol fundamental în magnetism: metale de tranziție ( $3d$ ) și pământurile rare ( $4f$ ). Pentru elementele din aceste serii de elemente nivelele incomplet ocupate cu electroni ( $3d$  respectiv  $4f$ ) nu sunt cele exterioare și pot rămâne incomplet ocupate și în solide,

determinând apariția magnetismului. Pentru explicarea proprietăților magnetice a sistemelor metalice pe baza de elemente de tranziție  $3d$  s-au folosit într-un mod complementar cele două modele: itinerant și localizat. Momentele magnetice neîntregi per atom, valorile mari ale energiei de coeziune și a coeficientului căldurii specifice electronice, care nu sunt compatibile cu modelul electronilor localizați, impune folosirea modelului itinerant pentru descrierea magnetismului metalelor de tranziție și a aliajelor acestora. Totuși, acest model nu poate explica legea *Curie-Weiss* observată pentru toate metalele feromagnetice peste temperatura  $T_C$  și prezice o valoare prea mare a temperaturii *Curie* în comparație cu valoarea experimentală, neajunsuri care pot fi explicate în modelul localizat. Suprafețele *Fermi* asociate electronilor  $d$  în metalele de tranziție magnetice și succesele calculului sturcturii de benzi în reproducerea acestora, precum și explicarea proprietăților magnetice în starea fundamentală ne conving de necesitatea modelului itinerant în descrierea magnetismului metalelor de tranziție. Reconcilierea celor două modele s-a făcut prin considerarea caracterului atomic a electronilor benzii  $3d$  în jurul fiecărei poziții atomice și a interacțiunilor de schimb intra-atomice (electroni  $d$  itineranți puternic corelați).

Interacțiunea dintre momentele magnetice, denumită **interacțiune de schimb**, își are originea în corelarea electronilor aparținând unor atomi diferiți. Cuplajul magnetic dintre momentele magnetice este cel mai des descris utilizând hamiltonianul *Heisenberg*:  $H = -2J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ , unde  $J$  se numește integrală de schimb și depinde de suprapunerea distribuțiilor de sarcină ale atomilor  $i$  și  $j$ . Conceptul de cuplaj de schimb a doi sau mai mulți spini, apărut în cadrul teoriei *Heitler-London*, a fost aplicat de *Dirac* [1] la feromagnetism, iar *Van Vleck* [2] generalizează conceptul în teoria magnetismului. Dacă orbitalii magnetici de la doi atomi vecini sunt suficient de extinși pentru a se suprapune, efectele de corelare conduc la o interacțiune între spinii atomilor, fenomen denumit **schimb direct**. Schimbul direct, care se întâlnește în compușii intermetalici  $3d$ , este cea mai puternică interacțiune interatomică, fiind responsabil pentru ordinea magnetică până la temperaturi ridicate. În cazul atomilor ai căror orbitali magnetici sunt prea localizați pentru a fi posibil schimbul direct, ca de exemplu seria atomilor  $4f$ , interacțiunea de schimb se realizează prin intermediul electronilor de conducție. Vorbim în acest caz de **interacțiune indirectă** de schimb de tip *RKKY* (*Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida*) [3-5].

Până în prezent nu există o teorie unitară a feromagnetismului. Modelele teoretice s-au dezvoltat în două direcții: modelele localizate (1) și modele de bandă (2). Potrivit teoriei modelelor localizate, electronii responsabili pentru magnetism sunt atașați de atomi și nu se pot mișca liber în cristal, generând la poziția respectivului atom un moment magnetic. Acest punct de vedere este implicit în teoria câmpului molecular, atât în forma originală dată de către *Weiss* [6] cât și în cea a mecanicii cuantice obținute prin înlocuirea funcției *Brillouin* cu *Langevin* [7]. Opus modelelor localizate sunt modelele electronilor itineranți (de bandă) în care purtătorii de sarcină sunt considerați electroni itineranți *Bloch*, iar interacțiunea de schimb determină diferența dintre numărul de electroni cu spin sus față de cei cu spin jos, conducând la o ordonare magnetică. Cel mai simplu model de bandă este modelul Stoner [8, 9], care este utilizat mai ales în explicarea feromagnetismului sistemelor itinerante. Atât modelele de bandă cât și cele localizate, nu reușesc să descrie complet comportamentul magnetic al metalelor de tranziție. Este foarte clar faptul că trebuie să se considere efectul corelării electron-electron în modelul electronilor itineranți. S-au dezvoltat și de această dată două direcții principale în această căutare: una în care s-a încercat

îmbunătățirea teoriei lui *Stoner* prin considerarea corelărilor electron-electron și alta în care au fost studiate mometele locale în metale. *Van Vleck* [10] a explicat necesitatea unui moment local luând în calcul importanța corelării electronilor în benzile *d* foarte înguste. Un model explicit al momentelor locale în metale a fost propus de către *Anderson* [11] pe baza conceptului de momente legate virtual în aliaje magnetice diluate a lui *Friedel* [12]. Cuplajul dintre momentele localizate în feromagneți și antiferomagneți a fost studiat de *Alexander* și *Anderson* [13] și *Moriya* [14] în cadrul modelului *Anderson*, generalizând mecanismul de schimb la o pereche de stări virtual legate în metale.

## 1.2. Spectroscopia fotoelectronică în domeniul razelor X (XPS)

Spectroscopia fotoelectronică în domeniul razelor X (XPS) s-a dezvoltat în jurul anului 1960, în Suedia, la Universitatea din Upsalla, în cadrul grupului de cercetare condus de către K. Siegbahn [15, 16]. Tehnica are la bază efectul fotoelectric descoperit de către Einstein în 1905 și este folosită în primul rând pentru identificarea elementelor de pe suprafața unei probe. Analiza se realizează prin iradierea probelor cu un fascicol monoenergetic de raze X pentru ionizarea atomilor și eliberarea de fotoelectroni de pe nivelele interne. Cele mai des utilizate radiații X sunt cele provenite de la aluminiu (Al K-alpha  $E = 1.487$  keV) și magneziu (Mg K-alpha  $E = 1.254$  keV). Deși radiațiile X pătrund adânc în interiorul probei, doar electronii de la suprafața sunt importanți pentru analiză, deoarece sunt singurii care reușesc să părăsească proba fără a pierde energie în urma ciocnirilor inelastice și să aducă informație corectă referitoare la structura electronică a solidului. *O descriere riguroasă a procesului de fotoemisie implica o tratare cuantică a acestui proces ce constă în emisia unui electron de pe un orbital atomic dintr-un solid, fotoelectron care este detectat după ce părăsește suprafața probei. Cea mai cunoscută tratare teoretică a procesului de fotoemisie are la bază modelul dezvoltat în anul 1958 de către Spicer, cunoscut sub denumirea de “three step model” [17]. În anul 1964, Berglund și Spicer, au publicat o varianta mai complexă a aceluiași model [18]. De-a lungul timpului au aparut mai multe tratări ale procesului de fotoemisie dintre care cea mai utilizată în prezent este cea cunoscută sub denumirea de “one step model”. Prin analiza XPS se pot detecta toate elementele cu excepția H și He, datorită absenței orbitalilor interni. Orice spectru XPS se plotează ca energia de legătură versus numărul de electroni dintr-un interval mic și fix de energie și poate fi împărțit în două părți:*

- **spectru primar** – generat de electronii care părăsesc solidul fără a suferi ciocniri inelastice,
- **spectru secundar (background)** – format de către electronii care, în drumul lor către suprafață, au pierdut o parte din energia lor cinetică, în urma ciocnirilor inelastice.

Există o serie de caracteristici spectrale observabile într-un spectru XPS. Unele dintre aceste caracteristici sunt trăsături fundamentale ale acestei tehnici, în timp ce altele apar datorită naturii fizice și chimice a probei măsurate. Nivelele benzii de valență apar ca linii de mică intensitate în regiunea de joasă energie a spectrului XPS, cuprins între nivelul *Fermi* și 10-15 eV. Aceste nivele energetice sunt deosebit de importante pentru explicarea proprietăților solidelor, deoarece cu ajutorul lor se poate determina structura de bandă luând în calcul doar tranziția directă care are loc fără nici un fel de excitație externă.

Tehnica XPS înregistrează tranzițiile dintre stările ocupate și neocupate, oferind informații importante referitoare la stările ocupate din banda de valență. De asemenea și poziția nivelului *Fermi* aduce informații referitoare la aceste stări și este o măsură a densității de stări. Liniile generate de electronii proveniți de la nivelele interne generează cele mai bine definite și intense linii dintr-un spectru XPS. La o analiză mai atentă, se poate observa că fotoemisia de pe unele nivele energetice nu dă naștere unei singure linii ci unui dublet, datorită cuplajului spin-orbită. Energia de legătură a unui electron depinde nu numai de nivelul de pe care are loc procesul de fotoemisie dar este direct dependentă și de starea de oxidare a atomului și vecinatatea acestuia. Orice modificare a acestor parametrii generează mici deplasări ale poziției picurilor în spectrul XPS, așa numitele **deplasări chimice** [19]. În procesul de fotoemisie fotoelectronul este expulzat cu foarte mare viteză astfel încât electronii rămași nu au timp să se rearanjeze. Rearanjarea electronilor în urma formării golului poate duce la mai multe stări finale excitate. Ca urmare spectrul XPS va fi format dintr-o linie principală și un anumit număr de linii adiționale, numite **linii satelite**.

## CAPITOLUL 2

---

### *Aparatura și metodele experimentale utilizate pentru caracterizarea probelor*

#### ***2.1. Caracterizarea structurală a probelor - Difractometrul Bruker D8 Advance***

Structura cristalografică a compușilor preparați a fost determinată prin măsurători de difracție de raze X (XRD). Bucăți din probele policristaline au fost mojarate, iar pulberea obținută a fost analizată la temperatura camerei utilizând radiația  $Cu K\alpha$  a unui difractometru de tip Bruker D8 Advance. Metoda de operare folosită de difractometru este geometria *Bragg-Brentano* [20]. Programul folosit permite utilizatorului înregistrarea datelor care au fost apoi prelucrate cu ajutorul programului *PowderCell 2.3*. [21].

#### ***2.2. Aparatura utilizată pentru descrierea comportamentului magnetic al probelor***

Proprietățile magnetice au fost studiate prin măsurători magnetice statice și dinamice efectuate în câmpuri de până la 8 T și temperaturi în domeniul 4.2 – 900 K. La temperaturi joase (< 300 K) s-a utilizat magnetometru cu probă vibrantă (VSM), magnetometru de tip SQUID și criostatul instalației *MagLab System 2000 (Oxford instruments)*. La temperaturi înalte (mai mari decât temperaturile de tranziție magnetică) s-a determinat variația susceptibilităților magnetice cu temperatura utilizând o balanță de tip *Weiss*. Măsurătorile magnetice au fost efectuate în Franța la *Laboratoire de Crystallographie CNRS, Grenoble* și *Institute des Matériaux Jean Rouxel, Nantes*, dar și în Cluj în cadrul laboratoarelor aparținând *Institutului Ioan Ursu*.

### 2.3. Instrumentația utilizată pentru înregistrarea spectrelor XPS

Structura electronică a materialelor studiate a fost investigată prin analizarea benzii de valență și a nivelelor interne. Măsurătorile XPS au fost efectuate în Germania, la Osnabrück Universität, prin utilizarea spectrometrului ESCA PHI 5600 produs de Perkin Elmer Corporation, aparținând A. G. Neumann. Spectrele XPS au fost înregistrate la temperatura camerei utilizând o radiație monocromatizată Al K- $\alpha$ , presiunea în interiorul camerei de măsură fiind în jur de  $10^{-10}$  torr.

### 2.4. Calcule de structuri de benzi

Pentru unele dintre probe s-au efectuat calcule de structuri de benzi utilizând pachetul de programe Munich SPR-KKR versiunea 3.6 [22]. Structura electronică și momentele magnetice au fost calculate self-consistent prin metoda SPR-KKR (spin polarized relativistic Korringa-Kohn-Rostocker) în aproximația ASA (atomic sphere approximation) [23-25].

## CAPITOLUL 3

### Rezultate experimentale

#### 3.1. Dezvoltarea clusterilor magnetici în sistemului $In_{1-x}Mn_xSb$ ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15$ și $0.2$ ) [26, 27]

Doparea semiconductorilor III-V cu elemente de tranziție de tip  $d$  conduce la apariția de feromagneți cunoscuți sub denumirea de **semiconductori magnetici**. Aceste materiale au atras și continuă să atragă interesul comunității științifice datorită posibilelor aplicații în diferite dispozitive electronice bazate pe controlul spinilor [28].

$InSb$  este un semiconductor cu banda interzisă foarte îngustă  $0.17$  eV la  $300$  K respectiv  $0.23$  eV la  $80$  K. El cristalizează într-o structură de tip zinc-blendă având un parametru de rețea egal cu  $6.48$  nm.  $InSb$  nedopat posedă la temperatura mediului ambiant cea mai mare mobilitate electronică ( $7.8$  m<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>), viteză electronică și lungime balistică (până la  $0.7$   $\mu$ m) dintre toți semiconductorii cunoscuți [29].

În sistemele de tipul  $In_{1-x}Mn_xSb$  ( $x \sim 0.2$ ) cu  $T_c$  până la  $20$  K s-a observat feromagnetism în filme crescute prin Molecular Beam Epitaxy (MBE) [30]. Studii anterioare pe probe masive aparținând acestei clase de materiale s-au efectuat în domeniul de concentrații  $0.01 \leq x \leq 0.06$  [31]. Pentru a completa această imagine și a întregi tabloul proprietăților magnetice și a structurii electronice a acestor materiale se impunea un studiu în ceea ce privește comportamentul probelor masive de  $InSb$  dopat cu concentrații mai mari de Mn.

S-a ales Mn ca element de tranziție ținând cont de structura sa electronică  $3d^5 4s^2$ , existând astfel posibilitatea unui spin maxim per atom. În urma alierii  $InSb$  cu Mn poate avea loc o umplere parțială sau totală a benzii  $3d$  și gradul de localizare/delocalizare a electronilor  $3d$  se poate modifica. Valorile momentele magnetice localizate la poziția elementului de tranziție în probe masive și interacțiunile dintre ele, care conduc la forme ordonate de magnetism, depind de: distanțele Mn-Mn, vecinătatea atomilor de

mangan (numărul de vecini cu orbitali  $3d$ ), gradul de hibridizare între orbitalii  $3d$  ai atomilor de  $Mn$ , precum și gradul de hibridizare a orbitalilor  $3d$  cu orbitali ai altor elemente din constituția aliajului sau compusului intermetallic, concentrația electronilor de conducție pe atom. În compușii intermetalici valorile momentelor locale, natura și intensitatea interacțiunilor magnetice depind de structura cristalină. Prin urmare, studiul efectelor vecinătăților locale asupra momentelor magnetice la poziția  $Mn$  are o importanță deosebită pentru explicarea proprietăților magnetice și pentru obținerea unor materiale cu caracteristici superioare.

Doparea  $InSb$  cu  $Mn$ , peste limita de solubilitate solidă, conduce la formarea mai multor faze: o soluție solidă feromagnetică  $In_{1-x}Mn_xSb$ , o fază feromagnetică de  $MnSb$  și una ferimagnetică de  $Mn_2Sb$ .

### 3.1.1. Prepararea și caracterizarea structurală a probelor

Compușii supuși analizei au fost preparați prin metoda topirii în arc electric, în atmosferă controlată de argon a elementelor constituente. Pentru preparare s-au folosit materiale de înaltă puritate (99.99% pentru  $Mn$  respectiv  $In$  și 99.9% pentru  $Sb$ ). În vederea asigurării omogenității probele au fost reîntoarse și retopite de câteva ori, pierderea totală de masă fiind, în cazul fiecărei probe, mai mică de 1%. S-au preparat cinci probe aparținând sistemului  $In_{1-x}Sb_xMn$  având următoarele concentrații ale atomilor de  $Mn$ :  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$  și  $0.2$ .  $InSb$  cristalizează într-o structură de tip zinc-blendă ( $ZnS$ ) având parametrul de rețea  $a=6.48\text{\AA}$ ,  $MnSb$  cristalizează într-o structură  $NiAs$  cu  $a=4.5285\text{\AA}$  și  $b=5.9311\text{\AA}$  [32, 33], iar  $Mn_2Sb$  prezintă tot o structură de tip  $NiAs$  cu  $a=4.0800\text{\AA}$  și  $b=6.5600\text{\AA}$  [34] (Fig. 1).

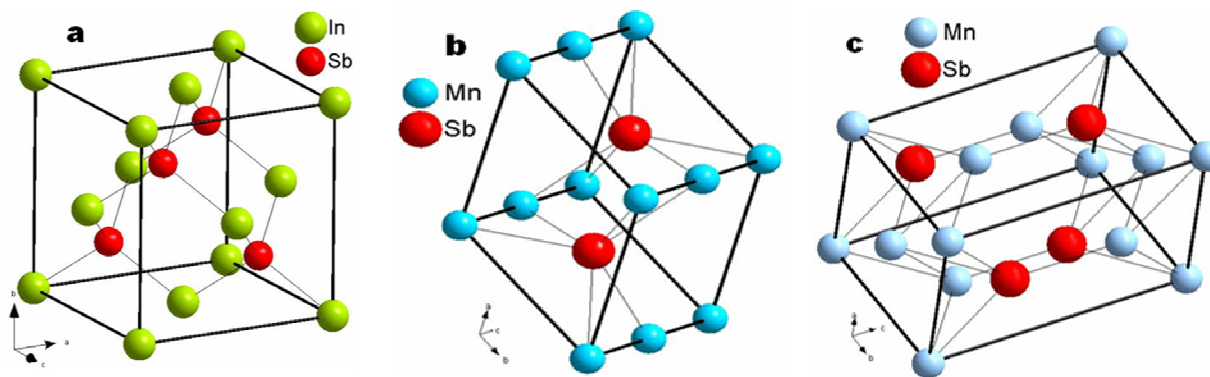


Fig. 1. Celula elementară a compuşilor  $InSb$  (a),  $MnSb$  (b) și  $Mn_2Sb$  (c)

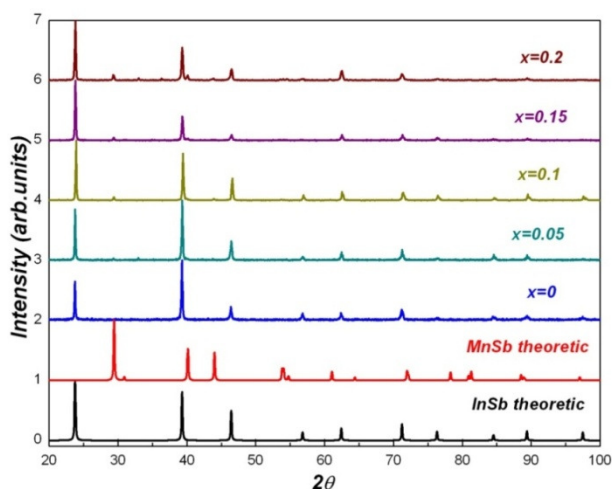


Fig. 2. Difractogramele de raze X pentru compușii din sistemul  $In_{1-x}Sb_xMn$

După preparare probele au fost supuse difracției de raze X, atât pe suprafață cât și pe pudră, pentru a li se verifica calitatea. În Fig. 2. sunt prezentate spectrele de difracție ale compuşilor investigați. Din spectrele XRD se poate observa existența fazei de tip  $InSb$  și de asemenea prezența unor mici peak-uri de fază  $MnSb$ . Nu s-a putut pune în evidență faza ferimagnetică de

tip  $Mn_2Sb$  datorită rezoluției difractometrului. Studiile anterioare pe probe masive aparținând acestei clase de materiale, efectuate în domeniul de concentrații  $0.01 \leq x \leq 0.06$  au scos la iveală structura  $Mn_2Sb$  prin folosirea radiației sincrotronică [31]. Din cea mai intensă linie aparținând  $MnSb$  înregistrată prin măsurători de difracție de raze X, și folosind ecuația lui Scherrer [35]:

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta},$$

unde  $\lambda$  reprezintă lungimea de undă a radiației X,  $\beta$  – lărgimea la semiînălțime și  $\theta$  – unghiul de difracție, se poate estima diametrul  $d$  corespunzător particulelor magnetice.

### 3.1.2. Analiza TEM a probelor

Analiza microscopică indică existența unor microincludiuni de tip mangan-stibiu (centrii întunecați) incluse în matricea semiconductoare de tip  $InSb$ . Dimensiunile acestor „clusteri” sunt în jur de (30-40) nm. Aceste valori sunt în acord cu cele obținute din spectrele XRD prin folosirea ecuației lui Scherrer. Analiza microscopică nu a permis însă determinarea exactă a compoziției insulelor magnetice, ele putând fi identificate atât ca  $MnSb$  cât și ca  $Mn_2Sb$ .

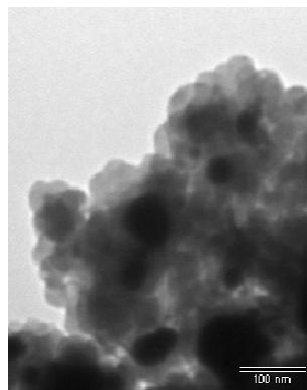


Fig. 3. Imagine TEM a probei  $In_{0.9}Mn_{0.1}Sb$

### 3.1.3. Măsurători magnetice

Studiile anterioare efectuate de Novotortsev et al. [31] pe compuși aparținând sistemului  $In_{1-x}Sb_xMn$ , în domeniul de concentrație  $x = (0.01-0.06) \% Mn$ , au demonstrat că pe lângă soluția solidă feromagnetică  $In_{1-x}Sb_xMn$ , compușii mai conțin două faze una feromagnetică ( $MnSb$ ) și alta ferimagnetică ( $Mn_2Sb$ ). Scopul prezentului studiu a fost de a investiga comportamentul magnetic al acestei clase de compuși pentru concentrații ce depășesc domeniul de solubilitate solidă. În acest scop s-au efectuat o serie de măsurători magnetice. Susceptibilitatea magnetică la un câmp magnetic mic ( $B=0.01T$ ) a fost înregistrată cu ajutorul unui magnetometru SQUID în domeniul de temperatură 2-300K. Variația magnetizării cu temperatură la 0.2T și 0.8T s-a măsurat cu balanța Weiss între (300-700)K. Curbele de histereză la  $T=5K$  au fost obținute utilizând o instalație de tip OXFORD.

Compusul  $MnSb$  prezintă un moment magnetic de  $3.5\mu_B$  la poziția atomilor de  $Mn$  și  $\sim 0.06\mu_B$  la cea a atomilor de  $Sb$  [32, 33]. În  $Mn_2Sb$  există două poziții cristalografice neechivalente ale atomilor de  $Mn$ ,  $Mn(I)$  ( $2.1\mu_B$ ) și  $Mn(II)$  ( $3.9\mu_B$ ), orientate antiparalel una față de cealaltă, rezultând o valoare medie de  $0.9\mu_B$  per atom de  $Mn$  [34].

La câmpuri magnetice mai mari (0.8T) (Fig.4a), compușii investigați par să arate un comportament feromagnetic. Temperaturi Curie ( $T_c$ ) corespunzătoare au fost determinate în aproximația câmpului molecular din  $M^2(T)$  și sunt cuprinse între (550-590)K. Valorile temperaturilor Curie sunt situate între temperatura Curie asociată compusului feromagnetic ( $T_c \sim 585K$ ) și cea a compusului ferimagnetic ( $T_c \sim 550K$ ) [36]. Dependența de temperatură a magnetizării pentru acești doi compuși este dată în Fig. 4c. Dependența magnetizării în funcție de temperatură pentru  $B = 0.8 T$  (Fig. 4a.) prezintă o deviație de la curba normală Brillouin, vizibilă între (400-500)K. Această anomalie poate fi determinată



de contribuția mediată a microincluziunilor de  $MnSb$  și  $Mn_2Sb$ . Atât magnetizarea, cât și temperatura Curie descresc odată cu scăderea concentrației de  $Mn$ .

În câmpuri magnetice mai mici ( $B = 0.2 T$ ) curbele ce descriu dependența magnetizării în funcție de temperatură prezintă un maxim în jurul valorii de  $425K$ . Un astfel de maxim al curbelor  $M(T)$  a fost uneori observat în mictomagnetism și sticle de spin datorită coexistenței interacțiunilor feromagnetice și antiferomagnetice. Interacțiunile de schimb de la interfața entităților feromagnetice și ferimagnetice poate conduce la o configurație de “pinning” [37] diferită a componentei feromagnetice.

Creșterea valorii magnetizării cu temperatura pentru câmpuri magnetice mici (Fig. 4b.), sugerează faptul că până la o anumită temperatură influența componentei ferimagnetice asupra magnetizării clusterilor de  $MnSb$  este mai pronunțată pentru câmpuri mici.

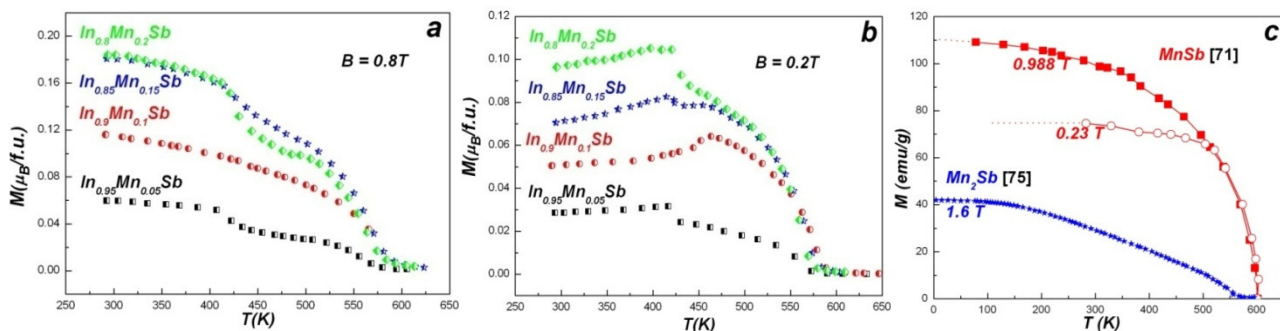


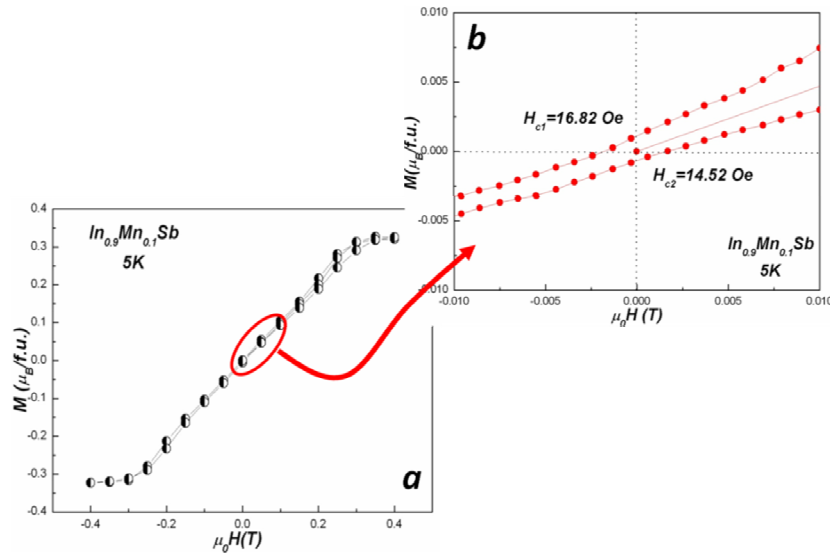
Fig. 4. Dependența de temperatură a magnetizării pentru sistemul  $In_{1-x}Sb_xMn_x$  în câmp de  $0.8T$  (a) și  $0.2 T$  (b) și a compușilor  $MnSb$  respectiv  $Mn_2Sb$  (c)

În cazul  $Mn_2Sb$  dopat cu  $Cr$ , rezultă compușii  $Mn_{2-x}Cr_xSb$  ( $0.01 < x < 0.25$ ), în care se induce o tranziție de fază magnetic, la o temperatură  $T_S$ . Această tranziție este de la ferimagnetic peste  $T_S$ , la antiferomagnetic pentru  $T < T_S$ ;  $T_S$  crește odată cu creșterea conținutului de  $Cr$ . În momentul tranziției de fază are loc o scădere discontinuă a axei  $c$  și creșterea axei  $a$ . Tranziția are loc pentru o valoare critică de  $6.53\text{\AA}$  corespunzătoare axei  $c$  [38]. Kittel a arătat ca o astfel de tranziție magnetică de speța I, poate avea loc când interacțiunea magnetică de schimb se cuplează cu tensiuni elastice ale rețelei, și atunci când schimbul net este zero pentru aceeași valoare critică a parametrului de rețea, ce poate fi atinsă prin variația temperaturii. Rolul substituției  $Cr$  cu  $Mn$  în sistemul  $Mn_{2-x}Cr_xSb$ , este de a micșora parametrul de rețea al  $Mn_2Sb$ , astfel încât dimensiunea critică să fie atinsă prin termalizare.

La interfața  $Mn_2Sb/MnSb$ , se poate dezvolta un strat antiferomagnetic în  $Mn_2Sb$ , datorită contracției parametrului de rețea  $c$ , contracție cauzată datorită nepotrivirii constantelor de rețea a celor doi compuși. Compușul feromagnetic  $MnSb$ , care este puternic cuplat cu stratul antiferomagnetic dezvoltat în clusterul  $Mn_2Sb$ , are spinii de la interfață fixați. Toate aceste rezultate sugerează coexistența clusterilor feromagnetici ( $MnSb$ ) și ferimagnetici ( $Mn_2Sb$ ) în compușii aparținând sistemului  $In_{1-x}Sb_xMn_x$ .

Formarea clusterilor magnetici în compușii investigați esete de asemenea sugerată de forma curbelor de histereză. Variația magnetizării în funcție de câmpul magnetic aplicat a fost înregistrată cu ajutorul instalației Oxford. În Fig. 5. este prezentat ciclul de histereză al compusului  $In_{0.9}Mn_{0.1}Sb$ . Curbe similare s-au obținut pentru toți compușii. Magnetizarea de saturație apare în câmpuri mai mari de  $0.5 T$ .

Magnetizarea în regiunea câmpurilor foarte mici (**Fig.5b.**) arată că pentru toate materialele investigate câmpul coercitiv este foarte mic (nu depășește 20 Gs). Această caracteristică este tipică pentru comportamentul clusterilor. Valorile mici ale câmpului coercitiv și al celui de saturație pot fi explicate în baza modelului anizotropiei aleatorii (random anisotropy model) [39]. În plus, ciclul de histereză prezintă o ușoară asimetrie, cu deplasare spre câmpuri negative. Acest lucru se datorează interacțiunilor de schimb de la interfața componentele feromagnetice și ferimagnetice. Astfel de interacțiuni au fost observate în cazul multor interfețe feromagnet/ferimagnet cum ar fi:  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  [37] și  $\text{Co/TbFe}$  [40].



**Fig. 5.** Curba de histereză la 5K (a) și magnetizarea în regiunea câmpurilor foarte mici (b) pentru compusul  $\text{In}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Sb}$

Momentul magnetic per atom de mangan în compuşii  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  ( $x \leq 0.2$ ) a fost determinat din magnetizarea la saturație, la  $T=5\text{K}$ , și are valori cuprinse între  $(2.07\text{-}3.28)\mu_B$ . (**Tabelul 1.**)

**Tabelul 1.** Momentul magnetic per atom de Mn determinate din măsurători magnetice efectuate la  $T=5\text{K}$

Concentrația de mangan (% at.)	0.05	0.1	0.15	0.2
Momentul magnetic per atom de Mn ( $\mu_B$ )	3	3.28	3.1	2.07

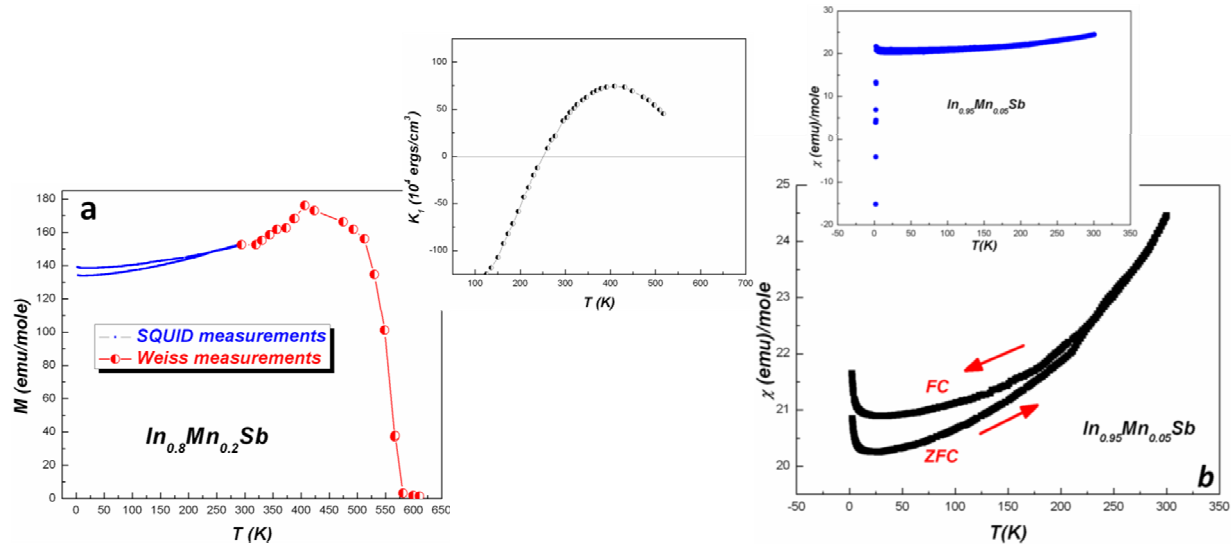
Valorile obținute sunt în bun acord cu studiile anterioare în domeniul de concentrație  $x = (0.01\text{-}0.06) \% \text{Mn}$  [31]. Substituirea indului cu mangan nu aduce nici o modificare semnificativă în banda  $\text{Mn } 3d$ . Pentru concentrații mai mari ale

manganului ( $x > 0.15$ ), momentul magnetic scade, sugerând creșterea contribuției ferimagnetice a clusterilor  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ .

Măsurătorile magnetice în câmpuri mult mai mici ( $B=0.01T$ ) indică de asemenea coexistența celor două tipuri de clusteri  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  și  $\text{MnSb}$ . Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice a probei răcite în prezența unui câmp magnetic extern (“field-cooled” - FC) și în absența câmpului magnetic (“zero field cooled” – ZFC) a fost înregistrată cu un magnetometru SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), în Franța, la “Institut des Matériaux Jean Rouxel”, Université de Nantes. Dependența de temperatura a susceptibilității în FC și ZFC pentru compuşii  $\text{In}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Sb}$  și  $\text{In}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Sb}$

este dată în **Fig. 6**. Susceptibilitatea magnetică înregistrată cu magnetometrul SQUID (linii) și balanța Weiss (linii și cercuri) a compusului  $In_{0.8}Mn_{0.2}Sb$  este ilustrată în **Fig. 6a**.

Dependența de temperatură a coeficientului energiei de anisotropie  $K_1$ , al compusului  $Mn_2Sb$ , este redată în insetul **Fig. 6a**. La temperaturi mai mici decât  $240\text{ K}$ , momentele magnetice în  $Mn_2Sb$  sunt orientate perpendicular pe axa  $c$ . La  $240\text{ K}$  anizotropia își modifică semnul, și peste această temperatură axa de ușoară magnetizare devine paralelă cu axa  $c$  [38].



**Fig. 6.** Dependența de temperatură a susceptibilității în FC și ZFC pentru  $In_{0.8}Mn_{0.2}Sb$  (a) și  $In_{0.95}Mn_{0.05}Sb$  (b) în câmp de  $0.01T$

Dependența de temperatură a susceptibilității în FC și ZFC a compusului  $In_{0.95}Mn_{0.05}Sb$  este redată în **Fig. 6b**. Câmpul magnetic utilizat a fost foarte mic,  $B = 0.01T$ , iar intervalul de temperatură în care s-au efectuat măsurătorile  $2 - 300\text{ K}$ . Pentru toți compușii s-au obținut curbe similare.

O caracteristică esențială a acestor măsurători este despicierea dintre susceptibilitatea măsurată în FC și cea în ZFC, ceea ce confirmă coexistența celor două tipuri de microincludiuni: feromagnetice ( $MnSb$ ) și alta ferimagnetică ( $Mn_2Sb$ ).

Dependența de temperatură a susceptibilității prezintă, sub temperatura de înghețare („freezing temperature”)  $T_f \sim 240K$ , un efect magnetic de răcire în câmp. Pentru toți compușii investigați se observă apariția unui maxim corespunzător curbelor  $\chi(T)$ , situate între temperature Curie caracteristică și  $240K$ , acest maxim fiind asociat unui comportament tipic pentru mictomagnetism sau sticle de spin. Un comportament asemănător a fost observat în multe sisteme mictomagnetice, cum ar fi faza  $\epsilon$  a aliajelor din sistemul  $Mn-Zn$  [41]. Este interes de observat că despiciere susceptibilităților în FC și ZFC are loc, pentru toți compușii investigați, la aceeași temperatură unde coeficientul anisotropiei  $K_1$  își schimbă semnul, astfel că energia de anisotropie devine neglijabilă în comparație cu energia de schimb.

Starea mixtă încorporează părțile feromagnetice ( $MnSb$ ) respectiv ferimagnetice ( $Mn_2Sb$ ), pentru care măsurătorile magnetice au pus în evidență temperaturi de tranziție apropiate. Ca o consecință a interacțiunilor magnetice mixte, în aceste aliaje apare o fixare a părții feromagnetice datorită vecinătății cu faza ferimagnetică, lucru confirmat de despicierea măsurătorilor în FC și ZFC.

În zona de temperaturi foarte scăzute (2-35K) apare o creștere în intensitate a magnetizării (Fig. 6b.). Această creștere se datorează formării de soluție solidă  $In_{1-x}Sb_xMn$  în probele supuse studiului. Pentru concentrații mici ale manganului ( $x=0.05$ ), în zona temperaturilor joase, poate fi observat un comportament supraconductor ce apare datorită particulelor segregate de  $In$  - curba albastră - insetul Fig. 6b. (Indiu  $T_C=3.4K$  [42]).

### 3.1.4. Spectre XPS

Structura electronică a compușilor investigați este studiată prin analizarea benzii de valență și a nivelelor interne. Contaminarea suprafeței a fost verificată prin monitorizarea nivelelor interne  $O 1s$  respectiv  $C 1s$  din spectrele survey.

#### Spectrele benzii de valență

Nivelele benzii de valență corespunzătoare compușilor studiați sunt prezentate comparativ cu cele ale compușilor  $MnSb$  respectiv  $Mn_2Sb$  în Fig. 7.

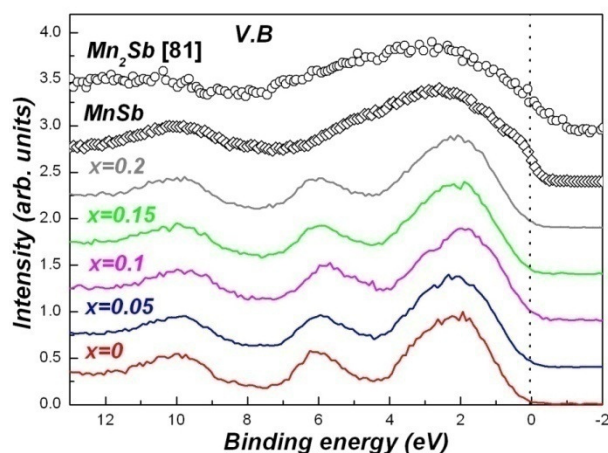


Fig.7 . Nivelele benzii de valență pentru compușii din sistemul  $In_{1-x}Mn_xSb$  respectiv compușii  $MnSb$  și  $Mn_2Sb$

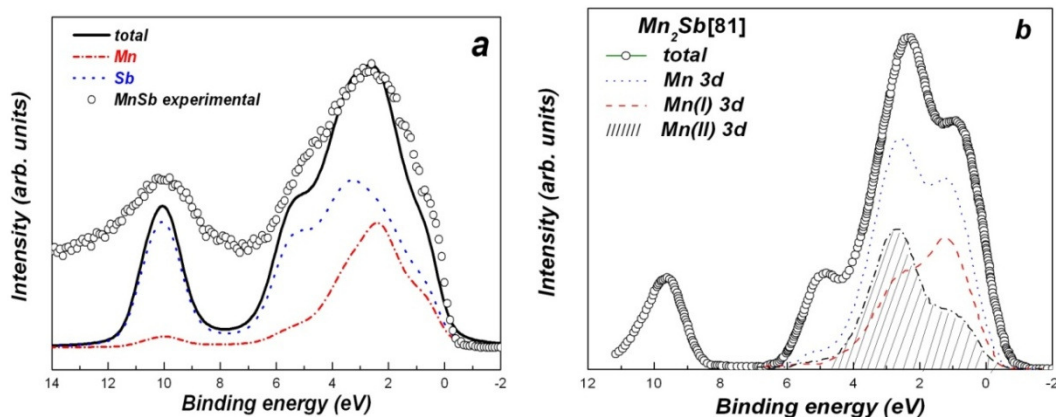
(Fig. 8a.). Spectrele XPS ale benzii de valență au fost calculate prin folosirea programului Munich SPR-KKR [22].

Se poate observa că pentru ambii compuși contribuția stărilor  $Mn 3d$  la banda de valență are un maxim în jur de 2.8 eV, care se reflectă de asemenea și în cazul benzilor de valență a compușilor  $In_{1-x}Mn_xSb$ . Spectrul calculate al benzii de valență este în acord cu rezultatele teoretice, indicând faptul că spectrul măsurat este reprezentativ pentru materialele masive.

Pentru radiația  $Al K-\alpha$ , secțiunile eficace de împrăștiere pentru  $In$  și  $Sb$  sunt comparabile, în consecință nivelele benzii de valență sunt dominate de contribuțiile date de  $In 5p$  și  $Sb 5p$ .

Densitatea de stări la nivelul Fermi ( $DOS$ ) și lărgimea la semiînălțime ( $HWHM$ ) cresc odată cu creșterea concentrației de  $Mn$ , sugerând creșterea contribuției  $Mn 3d$  în jur de 2.8 eV. Structura spectrală ce se formează în jurul valorii de 10-11 eV este caracteristica nivelelor  $Sb 5s$ .

O mai bună înțelegere a principalelor caracteristici din banda de valență necesită compararea spectrelor experimentale cu cele

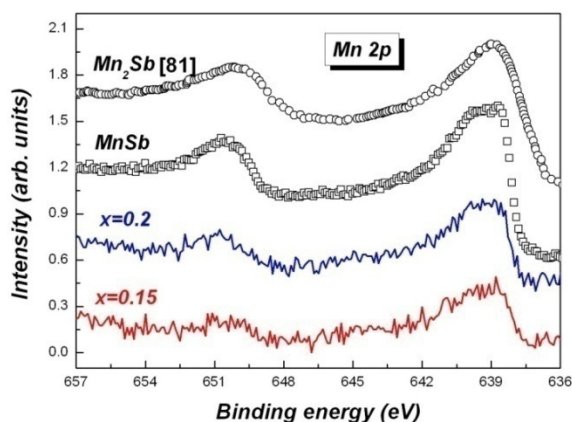


**Fig. 8.** Spectrul XPS al benzii de valență calculat (linii) și experimental (cercuri) corespunzător compusului  $MnSb$  (a) și calculul densității de stări totale și parțiale a compusului ferimagnetic  $Mn_2Sb$  (b)

### Spectrele XPS ale nivelelor interne

#### Spectrele XPS ale nivelelor interne Mn 2p

Spectrele XPS ale nivelelor interne  $Mn 2p$  sunt prezentate în **Fig. 9**, împreună cu spectrele pentru  $MnSb$  respectiv  $Mn_2Sb$ . Linii corespunzătoare acestor nivele au putut fi înregistrate doar în cazul probelor cu concentrație mare de  $Mn$  ( $x=0.15$  respectiv  $x=0.2$ ) datorită rezoluției spectrometrului.

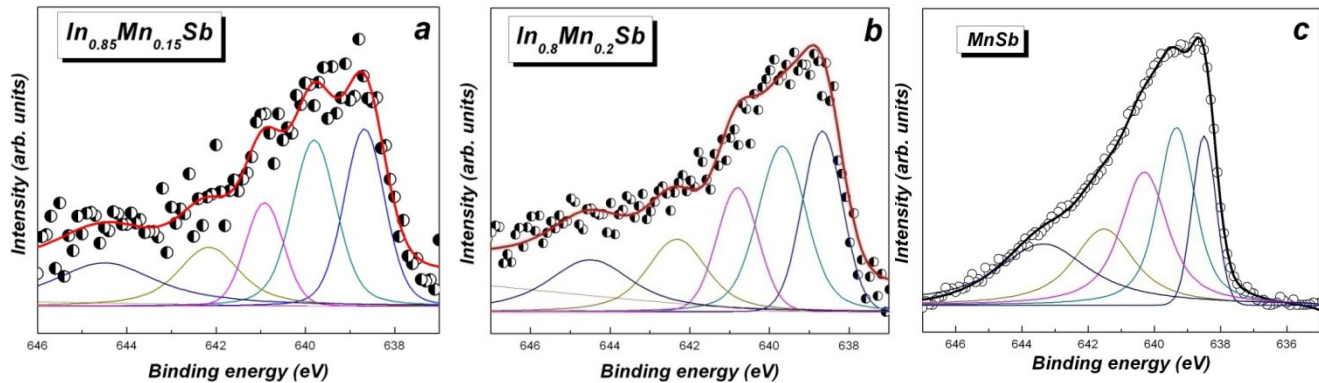


**Fig. 9.** Spectrele XPS ale nivelelor interne  $Mn 2p$  pentru  $In_{0.85}Mn_{0.15}Sb$ ,  $In_{0.8}Mn_{0.2}Sb$

Spectrele XPS ale nivelelor interne  $Mn 2p$  corespunzătoare compușilor  $In_{1-x}Mn_xSb$  ( $x=0.15$  și  $0.2$ ) prezintă o despicare spin-orbită de  $\sim 11$  eV, care poate fi identificată prin distanța dintre centrul de energie al stărilor  $2p_{3/2}$  și  $2p_{1/2}$ . În cazul manganului atomic, rezultatele teoretice și experimentale au scos la iveală o structură hiperfină a spectrului fotoelectronilor  $2p$ , cauzată de interacțiile *Coulombiene* dintre golul  $2p$  și electronii de valență  $3d$ . Abordarea teoretică a problemei fotoemisie de pe nivelele interne se realizează printr-o generalizare relativistă a modelului unietapă al fotoemisie. *Ebert et al.* au găsit în spectrele calculate o despicare a stărilor  $2p_{3/2}$  și  $2p_{1/2}$

în patru și respectiv două subnivele [43]. *Plogman et al.* a găsit în cazul nivelelor  $Mn 2p_{3/2}$  o despicare în patru subnivele [44]. Această despicare constituie o dovadă clară a existenței momentelor locale în sens *Anderson* la poziția atomilor de  $Mn$  [11].

**Fig. 10.** prezintă rezultatele fitării spectrului XPS  $Mn 2p_{3/2}$ , în cazul compușilor  $In_{0.85}Mn_{0.15}Sb$ ,  $In_{0.8}Mn_{0.2}Sb$  respectiv  $MnSb$ . Aceste rezultate au fost obținute prin considerarea a patru componente și a unei linii satelite, întocmai ca în toate celelalte aliaje și compuși intermetalici bazați pe mangan [43-45].



**Fig.10.** Rezultatele fitării nivelelor interne  $Mn\ 2p_{3/2}$  (linii) corespunzător compușilor  $In_{0.85}Mn_{0.15}Sb$  (a),  $In_{0.8}Mn_{0.2}Sb$  (b) și  $MnSb$  (c) suprapuse peste spectrele măsurate (cercuri)

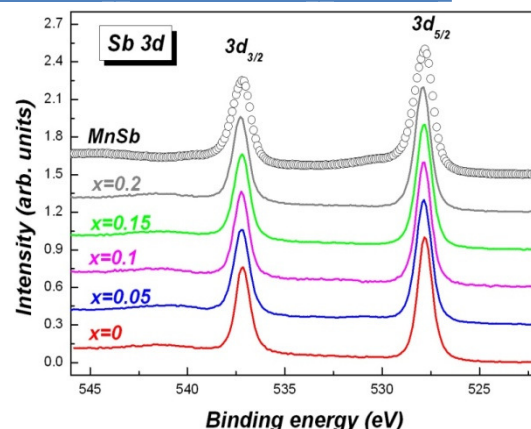
Lărgimea la semiînălțime a fiecărei linii de multiplet a fost considerată între  $1-1.5\ eV$ , cu o contribuție Lorentiană de  $0.4\ eV$  (în concordanță cu timpul de viață al stărilor libere  $Mn\ 2p$  [46]) respectiv o contribuție Gaussiană de  $0.6-0.8\ eV$  (conform lărgimii date de aparatul de măsură). Intensitatea relativă a acestor stări variază în funcție de vecinătatea atomilor de  $Mn$ , reflectând modificările proprietăților stărilor  $Mn\ 3d$ . Energiile de legătură ale fitării componentelor provenite din despicarea de multiplet și energia minimă de separare dintre cele patru componente, energie ce corespunde despicării de schimb a stărilor libere  $Mn\ 2p$  sunt prezentate în **Tabelul 2**. Se poate observa că valorile obținute în cazul compușilor studiați sunt apropiate de valoarea observată în cazul  $MnSb$  fapt ce confirmă existența momentelor locale la poziția  $Mn$ .

**Tabelul 2.** Energia de legătură corespunzătoare celor patru componentelor utilizate în procesul de fitare și energia minimă de separare dintre ele în cazul compușilor  $In_{1-x}Mn_xSb$

x	Energia de legatura (eV)				
	Componenta 1	Componenta 2	Componenta 3	Componenta 4	$\Delta_{ex}$ (eV)
0	638.5	639.3	640.3	641.5	1.01
0.15	638.7	639.8	640.9	642.2	1.16
0.2	638.6	639.6	640.7	642.2	1.2

#### Spectrele XPS ale nivelelor interne $Sb\ 3d$

Datorită cuplajului spin-orbită linia  $Sb\ 3d$  este alcătuită din două componente:  $3d_{3/2}$  și  $3d_{5/2}$ . Despicarea dintre cele două linii este de  $9.4\ eV$ , comparabilă cu cea din  $Sb$  pur. Lipsa nivelelor corespunzătoare  $O\ 1s$  la  $531\ eV$  indică lipsa contaminării și demonstrează buna calitate a probelor investigate. O interacțiune puternică există între  $Mn-Mn$  și  $Mn-Sb$ ; cuplajul dintre momente putând fi descris în termenii interacțiunii covalente dintre



**Fig. 11.** Spectrele XPS ale nivelelor interne  $Mn\ 2p$  pentru  $In_{0.85}Mn_{0.15}Sb$ ,  $In_{0.8}Mn_{0.2}Sb$  respectiv  $MnSb$

starile neocupate  $Sb\ 5p$  și banda  $Mn\ 3d$ .

### 3.1.4. Concluzii

Substituirea  $In$  cu  $Mn$  în  $InSb$  peste limita de solubilitate solidă, conduce la formarea de clusteri magnetic. Măsurătorile magnetice efectuate la câmpuri mari și mici, măsurătorile în  $FC$  și  $ZFC$  indică coexistența a două tipuri de clusteri feromagnetici  $MnSb$  și ferimagnetici  $Mn_2Sb$ . Imaginile  $TEM$  demonstrează prezența unor microincludiuni cu dimensiuni de (30-40) nm. Spectrele  $XPS$  ale benzii de valență și cele corespunzătoare nivelelor interne  $Mn\ 2p$  au confirmat formarea clusterilor magnetici. Substituția  $In$  cu  $Mn$  nu aduce modificări semnificative benzii  $Mn\ 3d$ . Pentru concentrații mai mari ale manganului ( $x > 0.15$ ), momentul magnetic scade, sugerând creșterea contribuției ferimagnetice a clusterilor  $Mn_2Sb$ .

## 3.2. Dezvoltarea clusterilor magnetici în pudra de $CeNi_5$ oxidată în aer [47, 48]

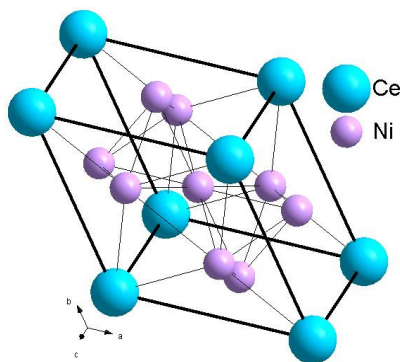
Nanoparticulele metalelor feromagnetice ( $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ) au fost intens studiate deoarece prezintă un interes dual atât din punct de vedere al fizicii fundamentale cât și în ceea ce privește posibilele aplicații în domeniul reacțiilor catalitice și al înregistrărilor magnetice. De-a lungul timpului s-au folosit diverse metode pentru obținerea acestor materiale: evaporare [49-52], pulverizare [53], precum și diferite metode de sinteză chimică [35, 54, 55]. Tehnicile de evaporare permit obținerea de particule izolate, în timp ce restul metodelor duc la producerea de particule dispersate într-o matrice izolatoare.

Nanoparticulele magnetice acoperite cu un strat de oxid antiferomagnetic prezintă forțe coercitive mari datorită anizotropiei de schimb de la interfața feromagnet-antiferomagnet [56]. Această anizotropie ar putea conduce la obținerea de magneți permanenți îmbunătățiți dacă s-ar folosi materiale de acoperire antiferomagnetice care să aiba temperatura Néel peste temperatura camerei (de exemplu pentru oxidul de nichel  $NiO\ T_N=525K$ ).

Oxizii pământurilor rare își pot găsi utilitate în diferite aplicații optice și electronice. Un astfel de material este dioxidul de ceriu  $Ce_2O_3$  datorită indicelui de refracție foarte mare ( $\sim 2$ ), a transparenței în spectrul vizibil și infraroșu apropiat, precum și a valorii foarte mari a constantei dielectrice ( $\sim 26$ ) [57].

În cazul compusului  $CeNi_5$  studiile magnetice anterioare au arătat că atomii de  $Ce$  se află într-o stare de valență intermediară. Distanța dintre atomii de  $Ni$  este foarte apropiată de cea din  $Ni$  metalic, ceea ce determină o interacțiune puternică între atomii de  $Ni$ . Ținând cont de marea afinitate pentru oxigen a  $Ce$ , ideea de bază în acest studiu a fost de a se obține clusteri de  $Ni$  metalic acoperiți cu oxizi ( $NiO$ ,  $Ce_2O_3$  și  $CeO_2$ ) prin transformarea mecanică a compusului masiv  $CeNi_5$  în pudră urmat de tratamente termice în aer până la  $800^\circ C$ .

### 3.2.1. Sinteza și caracterizarea structurală a probelor



Inițial s-a preparat compusul  $CeNi_5$  sub formă de probă masivă prin metoda topirii în arc electric în atmosferă controlată de argon. Puritya elementelor constituate folosite în procesul de obținere a fost 99.99% atât pentru  $Ce$  cât și pentru  $Ni$ .

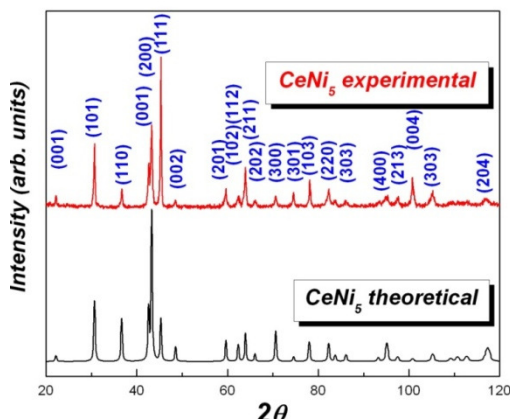
Compusul  $CeNi_5$  cristalizează într-o structură hexagonală de tip  $CaCu_5$ , grup spațial  $P6/mmm$ , cu  $Ce$  ocupând pozițiile  $1a$  site  $(0, 0, 0)$ ,  $Ni(1)$   $2c$   $(1/3, 2/3, 0)$  și  $Ni(2)$  în pozițiile  $3g$  sites  $(1/2, 0, 1/2)$  (Fig. 12.). Distanțele dintre atomii de  $Ni$  sunt  $0.244nm$  foarte apropiate de cele din nichelul metalic  $0.249nm$  [58].

Acest compus este un *paramagnet Pauli amplificat prin schimb* în care ionii de  $Ce$  se află într-o stare de valență intermediară [59, 60].

Fig. 12. Celula elementară a compusului  $CeNi_5$

Difracția de raze X a demonstrat faptul că este monofazică având tipul de structură  $CaCu_5$  (Fig. 13.) cu parametrii de rețea  $a = 0.487nm$  și  $b = 0.402nm$  în bun acord cu studiile anterioare [58].

Dimensiunea cristalitelor în cazul inițial  $CeNi_5$  a fost calculată din profilul spectrului  $XRD$ . În general nu este ușor să se precizie ale dimensiunii cristalitelor fără a se



raze X a proba inițială așteptat (Fig. 13.)  $a = 0.402nm$  în compusului  $CeNi_5$  al obțină valori acorda o

atenție deosebită măsurătorilor experimentale și analizei profilelor de difracție. Analiza profilelor de difracție

Fig. 13. Spectrul XRD teoretic și experimental al compusului  $CeNi_5$

reprezintă o metodă nedistructivă ce poate fi utilizată pentru a obține informații nanostructurale. De obicei pentru a determina dimensiunile cristalitelor se folosește ecuația Scherrer [35]. Pentru o mai bună precizie în determinarea lărgimii la semiînălțime (full width at half maximum - FWHM) se folosesc diferite metode de aproximare: *Cauchy* [61], *Gauss* [62], *Voigt* [63] sau *Generalized Fermi Function (GFF)* [64]. Aceleași patru metode au fost adoptate și în cazul aproximării profilelor de difracție corespunzătoare  $CeNi_5$ . Corecția de dublet  $K\alpha_2$  a fost realizată de către softul instalației. Aproximarea fondului a fost necesară pentru a obține o valoare corectă a FWHM; această aproximație a fost realizată prin folosirea unei drepte de regresie definită pe cei doi lobi ai profilului de difracție.

Table 3. Parametrii de structură globali ai compusului  $CeNi_5$

	Gauss	Cauchy	Voigt	GFF
d(nm)	30.6	40.9	45.4	34.7
FWHM(2θ°)	0.33	0.23	0.27	0.27
$\chi^2$	997	903	864	839

$\chi^2$  reprezintă root squares of residuals. În cazul compusului inițial  $CeNi_5$ , FWHM a fost calculată pe baza ecuației Scherrer

folosind rezultatele aproximației GFF pentru care s.a obținut o valoare minimă a lui  $\chi^2$ . Dimensiunea medie a cristalitelor inițiale a fost de  $34.7nm$ . Pentru a determina care dintre metodele de aproximare utilizează oferă o fitare adecvată a profilului de difracție s-a introdus un parametru adițional  $\chi$



(goodness of the fit) :

$$\chi^2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_p} [(I)_{obs}(2\theta_i) - I_{calc}(2\theta_i)]^2}{N_p - N_{par}}}$$

$$\chi(\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_p} [(I)_{obs}(2\theta_i) - I_{calc}(2\theta_i)]^2}{(N_p - N_{par}) \sum_{i=1}^{N_p} I_{obs}^2(2\theta_i)}} \cdot 100$$

unde:

$I_{obs}$  reprezintă intensitatea liniei experimentale,  $I_{calc}$  intensitatea calculată,  $N_p$  este numărul de puncte experimentale considerate iar  $N_{par}$  se referă la gradele de libertate (un parametru specific pentru fiecare metodă de aproximare).  $\chi$  exprimă diferența dintre spectrul experimental și cel calculat. Din analiza numerică a profilelor de difracție se cunoaște faptul că în cazul unui fit satisfăcător  $\chi$  ia valori până la 5% [65]. Pentru compusul inițial  $CeNi_5$   $\chi = 2.08\%$ .

Ținând cont de marea afinitate pentru oxigen a ceriului și de puternicele interacții magnetice dintre atomii de  $Ni$  am încercat obținerea de particulele izolate, monodomeniale de  $Ni$ , prin transformarea mecanică a materialului solid  $CeNi_5$  în pudră foarte fină, urmată de tratamente termice, în aer, la diferite temperaturi ( $100^\circ C$ ,  $200^\circ C$ ,  $300^\circ C$ ,  $340^\circ C$ ,  $400^\circ C$ ,  $500^\circ C$ ,  $590^\circ C$ ,  $600^\circ C$  respectiv  $800^\circ C$ ).

După tratarea termică fiecare probă a fost supusă difracției de raze X pentru verificarea compoziției (Fig. 14).

S-a constata faptul că pudra de  $CeNi_5$  devine magnetică prin expunerea în aer, la  $400^\circ C$  timp de 40 de minute. În cazul probei tratate la  $800^\circ C$  timp de o oră se observă apariția  $CeO_2$ . Ținând cont de faptul că ceriul prezintă o afinitate pentru oxigen mai mare decât nichelul, acest rezultat sugerează faptul că, datorită puternicelor interacțiuni magnetice dintre atomii de  $Ni$  învecinați, aceștia difuzează în particule migrând spre interior și formează clusteri magnetici, în timp ce atomii de  $Ce$ , datorită mării afinități pentru oxigen, migrează spre suprafața particulelor în timpul procesului de tratament termic, formând straturile oxidice  $CeO_2$  și  $Ce_2O_3$ .

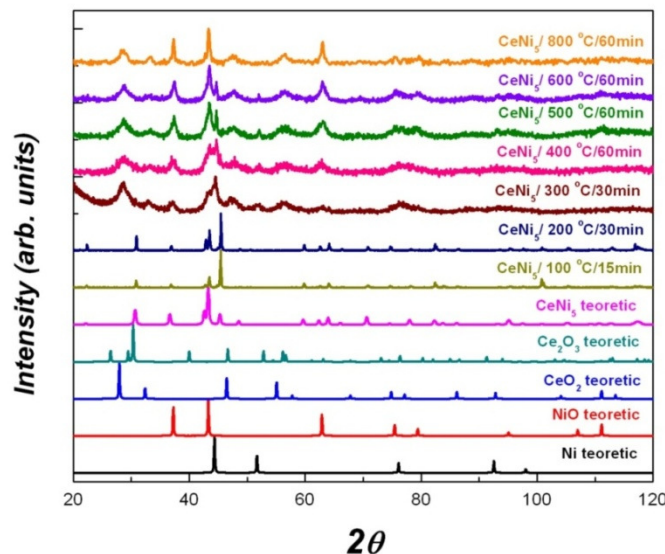
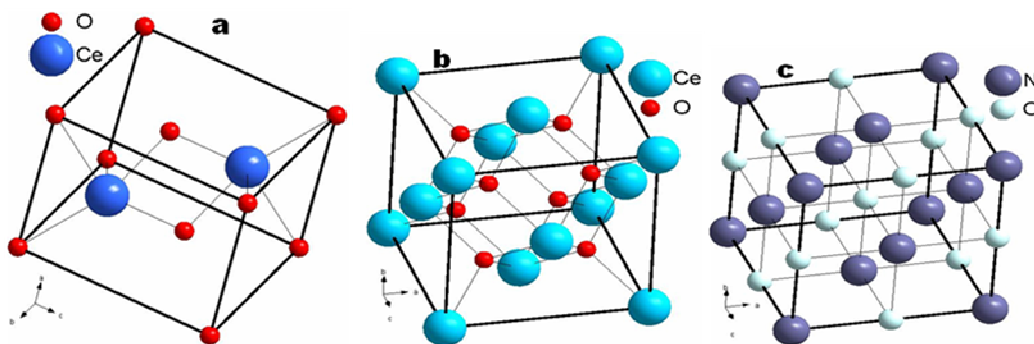


Fig. 14. Spectrele XRD a pudrei de  $CeNi_5$  oxidată în aer la diferite temperaturi, împreună cu spectrele teoretice pentru  $Ni$  metalic pur,  $NiO$ ,  $CeO_2$ ,  $Ce_2O_3$  și  $CeNi_5$

Un avantaj considerabil este reprezentat de faptul că la temperaturi înalte și nichelul se oxidează la suprafață rezultând o interfață *Ni/NiO* (feromagnet/antiferomagnet), interfață ce duce la apariția unei anizotropii de schimb. Aceste straturi de oxizi ai ceriului, precum și stratul de *NiO* format în mică cantitate pe suprafața particulelor de *Ni* nu sunt continue ci apar sub forma unor cristalite foarte mici. Suprafața particulelor de *Ni* este complet oxidată după o nouă încălzire în aer la  $600^{\circ}\text{C}$ , timp de  $1\text{h}$ .



**Fig. 15.** Celulele elementare ale oxizilor de Ce și Ni  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (a),  $\text{CeO}_2$  (b) și  $\text{NiO}$  (c)

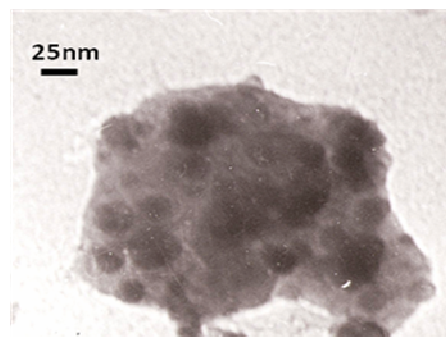
Pentru unele dintre probele tratate ( $\text{CeNi}_5$  oxidat în aer la  $300^{\circ}\text{C}$ ,  $400^{\circ}\text{C}$ ,  $500^{\circ}\text{C}$  și  $600^{\circ}\text{C}$ ) profilele de difracție *Ni* (200) și *NiO* (110) au fost procesate pentru a evalua dimensiunea miezului de *Ni* și a stratului de *NiO* format la suprafața particulelor de *Ni*. Aproximarea profilelor de difracție s-a realizat pe baza aceluiași patru metode *Cauchy*, *Gauss*, *Voigt* și *GFF*.

Dimensiunea medie a clusterilor de *Ni* crește odată cu temperatura datorită proceselor de recristalizare care au loc în timpul tratamentelor termice, de la  $34\text{nm}$  la  $77\text{nm}$ . Aceste valori au fost determinate folosind ecuația *Scherrer*, pe baza rezultatelor aproximației *Voigt*, pentru care  $\chi^2$  a fost minim. Valorile lui  $\chi$  (goodness of the fit) sunt cuprinse între  $1.26 - 3.34\%$ .

Pentru a evalua grosimea stratului de *NiO* s-a procesat profilul (110) al *NiO* din spectrul de difracție. și s-a observat că și de această dată apare o creștere cu temperatura de la  $9\text{nm}$  la  $19\text{nm}$ . Aceste valori au fost determinate tot folosind ecuația *Scherrer*, pe baza rezultatelor aproximației *Voigt*. Valorile lui  $\chi$  asociate acestor aproximații sunt cuprinse între  $2.4 - 2.65\%$ .

### 3.2.2. Analiza TEM a probelor

Rezultatul analizei microscopice a pudrei de  $\text{CeNi}_5$  tratată în aer la  $800^{\circ}\text{C}$  timp de  $1\text{h}$ . (**Fig. 16.**) demonstrează nucleația nichelului metalic (centrii întunecați) în interiorul matricei semiconductoare. Diametrul particulelor de *Ni* este în acord cu valorile obținute în urma analizei profilelor de difracție de raze X.

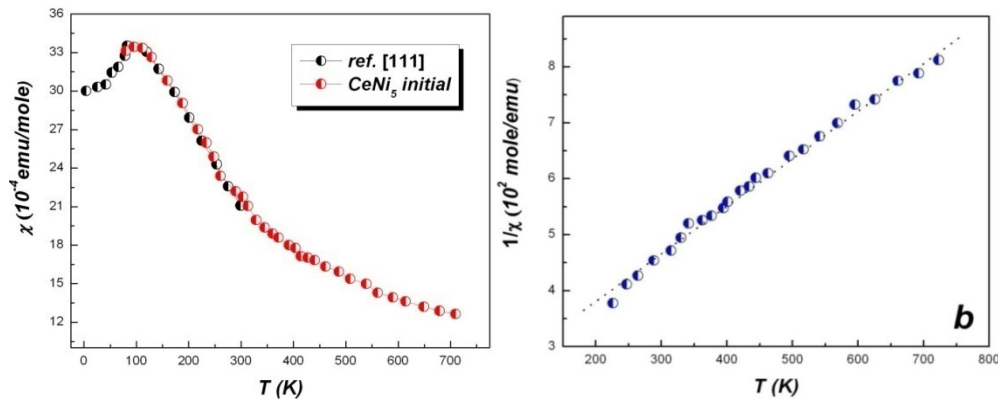


**Fig. 16.** Imagine TEM a pudrei de  $\text{CeNi}_5$  tratată în aer la  $800^{\circ}\text{C}$  timp de  $1\text{h}$

### 3.2.3. Măsurători magnetice

Comportamentul magnetic al compusului  $\text{CeNi}_5$  la temperaturi finite nu este deocamdată foarte bine explicat. Măsurătorile magnetice au pus în evidență variația termică a susceptibilității magnetice într-un domeniu larg de temperatură. **Fig. 17.** și ilustrează dependența de temperatură a susceptibilității magnetice (a) și

respectiv a inversului susceptibilității (b) pentru compusul  $CeNi_5$ . Măsurătorile s-au efectuat cu balanța orizontală Weiss în intervalul de temperatură 80 - 800 K.



**Fig. 17.** Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice (a) și a inversului Susceptibilității (b) pentru compusul  $CeNi_5$

Curba experimentală obținută în cazul dependenței de temperatură a susceptibilității magnetice este în bun acord cu măsurătorile efectuate anterior de către *Grignoux et al.* în domeniul de temperatură 1.4 - 300 K [66].

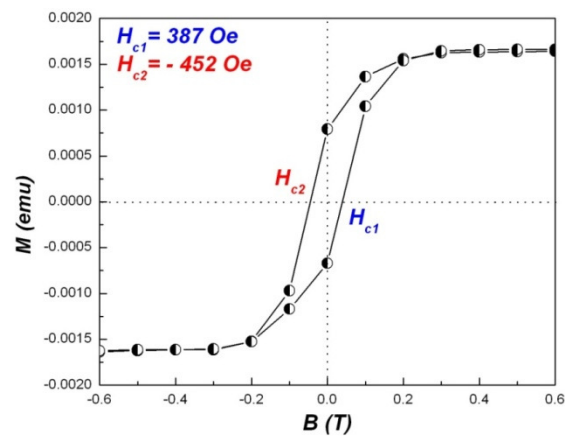
Susceptibilitatea compusului  $CeNi_5$  este dată în principal de electronii 3d ai Ni. Banda Ni 3d este parțial goală și nu prezintă despicare magnetică. Susceptibilitatea magnetică pentru  $CeNi_5$  este constantă la temperaturi joase și începe să scadă ușor în apropierea temperaturii camerei. În compusul  $CeNi_5$ , Ce se află într-o stare de valență intermediară, ceea ce înseamnă ca Ce nu aduce contribuție la momentul magnetic. În acest caz avem de-a face cu fluctuații de spin sugerate de apariția unor momente magnetice induse la poziția Ni. În primul rând, odată cu creșterea temperaturii, apar fluctuații longitudinale care saturează la o anumită temperatură critică, după care avem fluctuații transversale. În jur de 100 K apare un maxim, iar la temperaturi înalte comportamentul magnetic este dat de o lege de tip Curie-Weiss, ușor modificată prin introducerea unui parametru independent de temperatură ( $\chi_0$ ):  $\chi = C(T - \theta) + \chi_0$

Pentru temperaturi mai mici decât temperatura critică ( $T_c = 100K$ ), susceptibilitatea compusului  $CeNi_5$  are valori mult mai mari decât valoarea obținută în aproximația de electroni liberi. Avem de-a face cu un paramagnet Pauli amplificat prin schimb, ceea ce înseamnă existența unor corelații foarte puternice între electronii d ai nichelului.

Temperatura Curie paramagnetică este negativă egală cu -275K, iar momentul magnetic efectiv per atom de Ni, determinat din constanta Curie, este  $1.34 \mu_B$ . S-a considerat că Ce se află într-o stare de valență apropiată de 4+.

Curba  $1/\chi(T)$  prezintă o abatere de la linearitate în jur de  $T^* \sim 330 K$ , ceea ce este în acord cu predicțiile teoriei renormalizării self-consistente a fluctuațiilor de spin (SCR) [67]. În regiunea  $T < T^*$ , compusul  $CeNi_5$  prezintă un paramagnetism Pauli cuplat prin schimb și apariția momentelor locale induse de temperatură este extrem de rapidă.

Maximul susceptibilității magnetice a compusului  $CeNi_5$ , corespunde unui maxim al



susceptibilității atomilor de *Ni* din această probă. Scăderea momentului magnetic efectiv al *Ni* atunci când se înregistrează creșterea temperaturii *Curie* paramagnetice, poate fi atribuită înghețării parțiale a fluctuațiilor de spin, care apare datorită hibridizării *4f-5d* și *3d-5d*.

Curba de histereză a pudrei de *CeNi<sub>5</sub>* oxidată în aer la *600°C* pentru o oră (**Fig. 18.**) evidențiază fenomenul anizotropiei de schimb dintre stratul antiferomagnetic *NiO* și miezul metallic de *Ni*. Histereza a fost înregistrată după ce proba a fost răcită de la temperatura camerei la *5K*, într-un câmp exterior de *1T*. Se poate observa o ușoară asimetrie spre câmpuri magnetice negative. Aceasta se datorează interacțiunilor de schimb de la interfața feromagnet/antiferomagnet.

Un comportament asemănător s-a observat în cazul multor interfețe feromagnet/antiferomagnet [68, 69]

sau feromagnet/ferimagnet [26, 37].

### 3.2.4. Spectre XPS

Răspunsul suprafeței particulelor fine de *CeNi<sub>5</sub>* la oxidare a fost studiat prin urmărirea modificărilor induse spectrului benzii de valență, nivelelor interne *Ni 2p* și *Ce 3d* în funcție de temperatura la care s-a făcut tratamentul termic și de durata acestuia.

#### Spectrele benzii de valență

**Fig. 19.** prezintă spectrul benzii de valență al pudrei de *CeNi<sub>5</sub>* tratată termic la *300°C* și *600°C*, înainte și după curățarea suprafeței, prin bombardare cu ioni de argon, timp de *10* respectiv *17* minute.

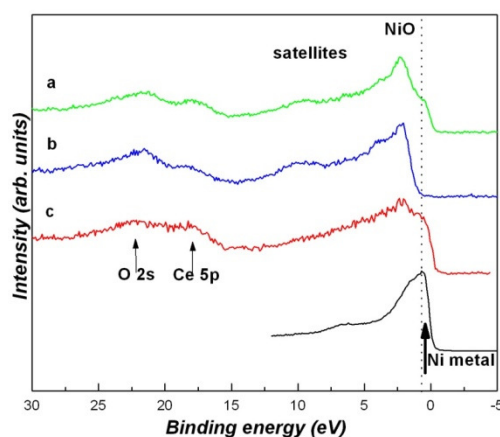
După bombardarea cu ioni de argon devine evidentă apariția unei noi structuri în regiunea energiilor mici, lângă nivelul Fermi. Această nouă structură poate fi atribuită stărilor *3d* corespunzătoare *Ni* metallic pur, situate la aproximativ *0.6eV*. Componenta corespunzătoare *Ni* metallic apare doar după înlăturarea oxidului de *Ni* de la suprafață, în urma procesului de bombardare cu ioni de argon, și confirmă formarea clusterilor de *Ni*.

#### Spectrele XPS ale nivelelor interne

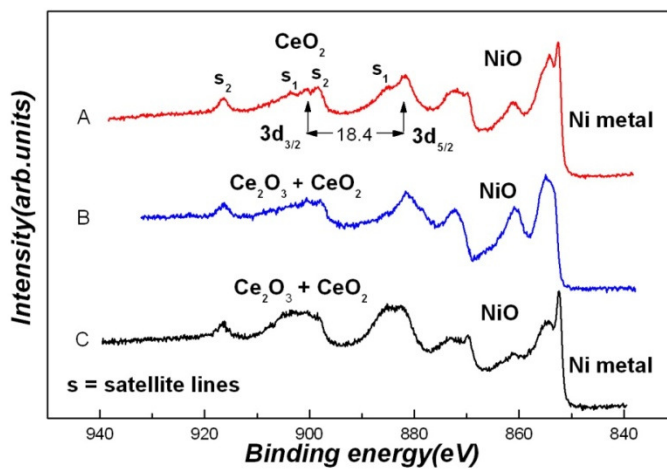
##### Spectrele XPS ale nivelelor interne *Ni 2p* și *Ce 3d*

Principala caracteristică a nivelelor *Ce 3d* este despicarea spin-orbită de *~18 eV*, dintre nivelele *Ce 3d<sub>3/2</sub>* și *Ce 3d<sub>5/2</sub>* [70]. (**Fig. 20.**), care conduce la apariția a șase componente în loc de trei după cum fusese prevăzut de către calculele teoretice [71-73]. Aceste măsurători sugerează existența unei valențe intermediare la poziția *Ce* și faptul că

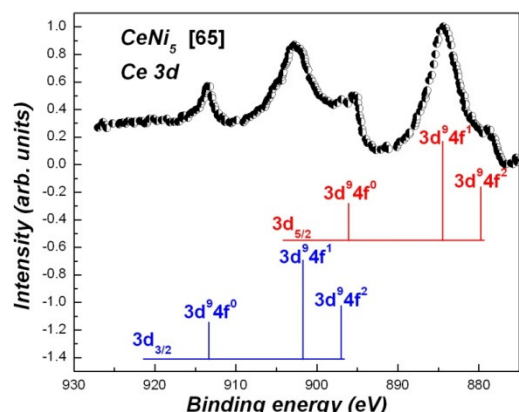
**Fig. 18.** Curba de histereză la *6K* a pudrei de *CeNi<sub>5</sub>* tratată în aer la *600°C* timp de *1h*



**Fig. 19.** Spectrul XPS al benzii de valență al pudrei de *CeNi<sub>5</sub>* oxidată în aer la: *T=590°C* pentru  $\tau=1h$  și bombardare cu ioni de argon timp de *t=10min* (a), *T=590°C* fără curățarea suprafeței (b), *T=340°C* pentru  $\tau=40min$  și bombardare cu ioni de argon timp de *t=17min* (c)



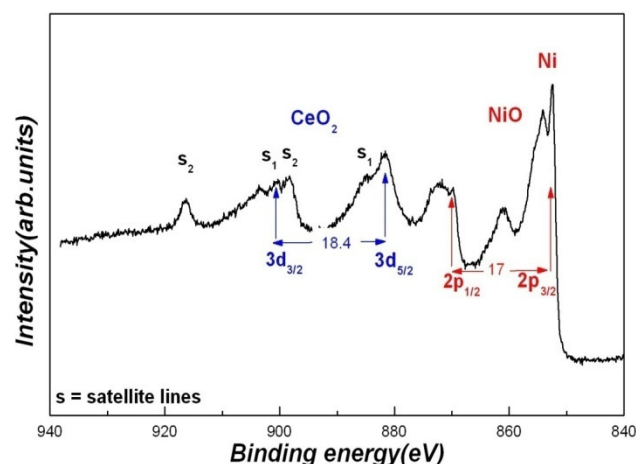
orbitalii  $3d^{\uparrow}p^{\uparrow}$  și  $3d^{\uparrow}f^{\uparrow}$  prezintă o puternică suprapunere



**Fig. 20.** Spectru XPS al nivelelor interne Ce 3d [70]

$CeO_2$

și grosimea stratului de NiO crește cu



**Fig. 22.** Spectrul XPS al nivelelor interne Ni 2p și Ce 3d al pudrei de  $CeNi_5$  oxidată în aer la:  $T=800^\circ C$  pentru  $\tau=1h$  și expunere la tunul ionic timp de  $t=10min$

un triplu monocromator *Dilon XY 800*. Spectrele au la bază folosirea excitației laser de  $514.5\text{ nm}$  corespunzătoare liniei  $Ar^+$ , iar rezoluția a fost  $\sim 2\text{ cm}^{-1}$ . Măsurătorile de spectroscopie Raman au fost efectuate la *Technische Universität Chemnitz din Germania*.

În **Fig. 23.** este prezentat spectrul Raman corespunzător pudrei de  $CeNi_5$  tratată în aer la  $800^\circ C$  timp de  $1h$ . Spectrul este format din mai multe benzi ce pot fi atribuite oxizilor  $NiO$  și  $CeO_2$ .

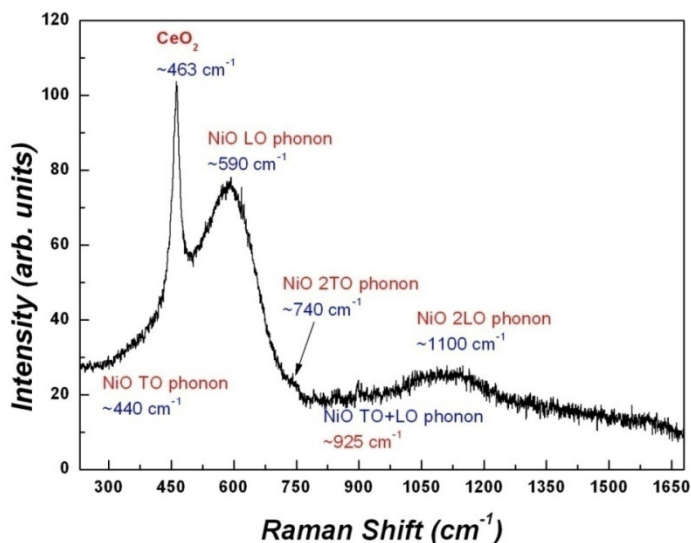
Spectreul XPS corespunzător nivelelor interne Ni 2p și Ce 3d (Fig. 21.) indică existență pe suprafața particulelor de Ni a celor trei tipuri de oxizi: NiO [74],  $CeO_2$  și  $Ce_2O_3$  [75, 76]. În timpul bombardării cu ioni de argon apare o nouă structură ( $E_B=852.7\text{ eV}$ ) ce poate fi atribuită Ni metallic [77]. Apariția liniei corespunzătoare Ni metallic se datorează atingerii miezului metallic în urma curățării suprafeței cu ioni de argon. În plus o mică contribuție la peakul de Ni provine din pierderea oxigenului din NiO în urma procesului de bombardare [78]. Raportul

**Fig. 21.** Spectrul XPS al nivelelor interne Ni 2p și Ce 3d al pudrei de  $CeNi_5$  oxidată în aer la: a)  $T=590^\circ C$  pentru  $\tau=1h$  și bombardare cu ioni de argon timp de  $t=10min$ , b)  $T=590^\circ C$  fără curățarea suprafeței, c)  $T=340^\circ C$  pentru  $\tau=40min$  și bombardare cu ioni de argon timp de  $t=17min$

temperature de tratament. La  $800^\circ C$  doar unul din cele două tipuri de oxizi ai ceriului a putut fi detectat și anume  $CeO_2$  (Fig. 22.).

### 3.2.5. Spectroscopie Raman

Măsurătorile Raman au fost folosite ca și o metodă complementară pentru a confirma rezultatele obținute prin XPS. Măsurătorile s-au efectuat pe baza principiului geometriei de împrăștiere, folosind o instalație *micro-Raman* alcătuită dintr-un microscop *Olympus* cuplat cu



Peakul Raman situat la  $\approx 463 \text{ cm}^{-1}$  corespunde modului  $\text{CeO}_2$  triplu degenerat  $F_{2g}$  [79]. Câteva benzi de vibrație aparținând  $\text{NiO}$  [80] pot fi de asemenea identificate: modurile  $TO$  (la  $440 \text{ cm}^{-1}$ ) și  $LO$  (la  $590 \text{ cm}^{-1}$ ),  $2TO$  (la  $740 \text{ cm}^{-1}$ ),  $TO+LO$  (la  $925 \text{ cm}^{-1}$ ) și  $2LO$  (la  $1500 \text{ cm}^{-1}$ ).

**Fig. 23.** Spectrul Raman al pudrei de  $\text{CeNi}_5$  tratată în aer la  $800^\circ\text{C}$  timp de 1h

### 3.2.6. Concluzii

**Fig. 23.** Spectrul Raman al pudrei de  $\text{CeNi}_5$  tratată în aer la  $800^\circ\text{C}$  timp de 1h.

Studiile XRD ale pudrei de  $\text{CeNi}_5$  oxidată în aer la diferite temperature până la  $800^\circ\text{C}$ , sugerează faptul că în urma tratamentului termic are loc apariția clusterilor metalici de  $\text{Ni}$  acoperiți cu  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  și  $\text{CeO}_2$ . Dimensiunea miezului de  $\text{Ni}$  și grosimea stratului de  $\text{NiO}$  format la suprafață au fost evaluate prin aproximarea profilelor de difracție folosind mai multe metode: *Cauchy*, *Gauss*, *Voigt* și *GFF*. Rezultatele obținute sugerează că dimensiunea cristalitelor pentru  $\text{Ni}$  și  $\text{NiO}$  crește cu temperatura de la  $34\text{nm}$  la  $77\text{nm}$  și de la  $9\text{nm}$  la  $19\text{nm}$  respectiv datorită proceselor de recristalizare. Imaginile TEM confirmă aceste rezultate. Spectrele XPS indică existență oxidului de nichel  $\text{NiO}$ , precum și a oxizilor de ceriu  $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$  pe suprafață particulelor. Raportul dintre cele două straturi ale oxidului de ceriu  $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$  și grosimea stratului de oxid de nichel  $\text{NiO}$  cresc odată cu creșterea temperaturii folosite pentru tratamentul termic. Componenta corespunzătoare nichelului metalic a fost detectată în banda de valență numai după curățarea suprafeței prin bombardare cu ioni de argon. Ușoara deplasare a curbei de histereză confirmă existența interfeței feromagnet/antiferomagnet.

### 3.3. Studiul structurii electronice și a proprietăților magnetice a unor compuși aparținând sistemului ternar $\text{Al-Dy-Ni}$ ( $\text{AlDyNi}$ , $\text{AlDyNi}_4$ , $\text{AlDy}_3\text{Ni}_8$ ) [81]

În cadrul sistemului metalic ternar  $\text{Al-Dy-Ni}$  au fost raportați 10 compuși având structuri cristalografice diferite [58].

Prima vecinătate a atomilor de  $\text{Dy}$  și  $\text{Ni}$ , precum și distanțele  $\text{Ni-Ni}$ ,  $\text{Dy-Dy}$ ,  $\text{Dy-Ni}$ , sunt diferite pentru fiecare compus în parte. Acest lucru conduce la stări diferite corespunzătoare atomilor de nichel și influențează de asemenea și interacțiunile  $\text{Dy-Ni}$ .

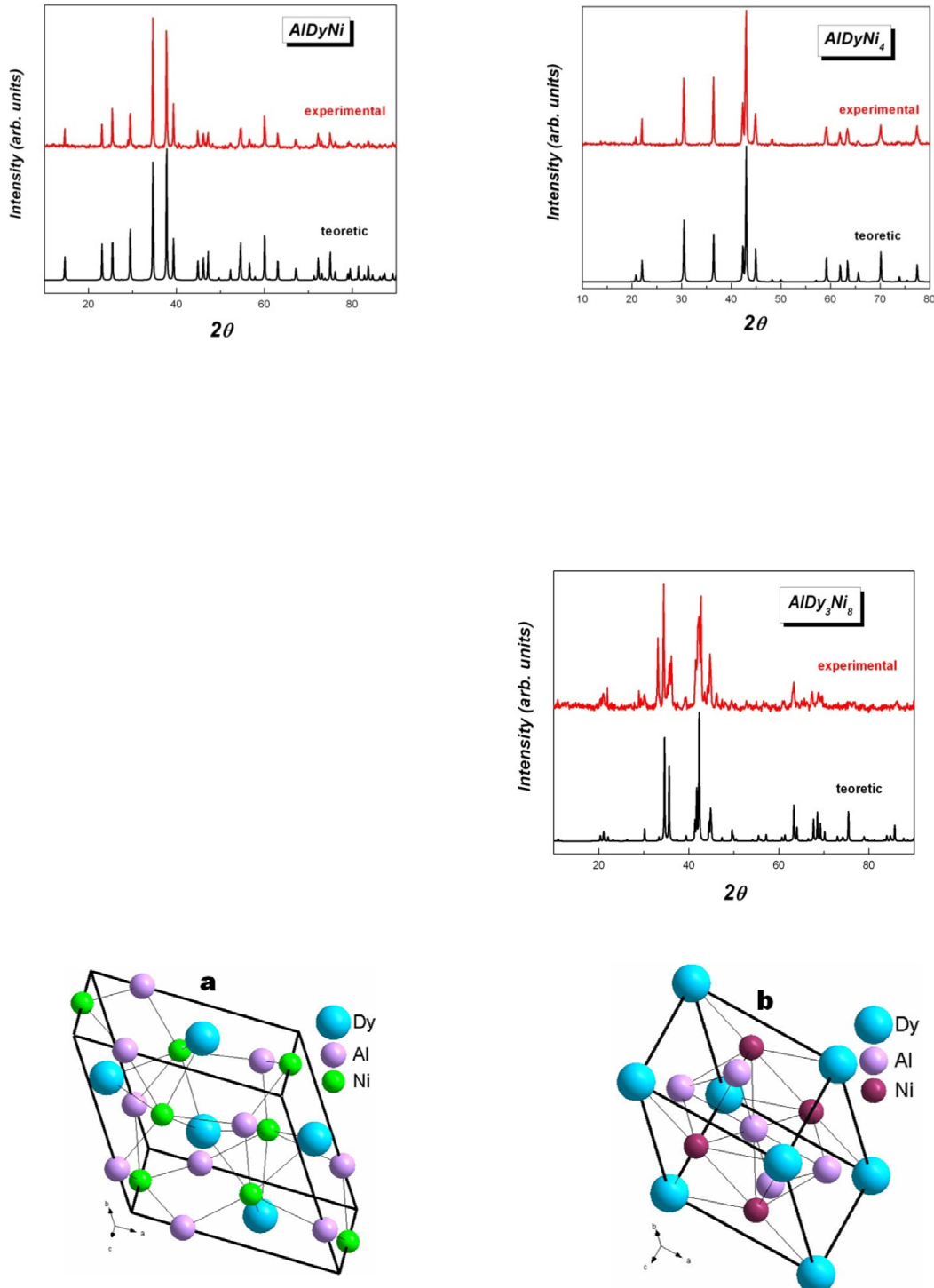
Lărgimea benzii  $3d$  a metalelor de tranziție ( $T$ ) este determinată de suprapunerea dintre orbitalii  $d$  ai atomilor învecinați și depinde de numărul de atomi cu orbitali  $d$  aflați în prima vecinătate cât și de integrala de hopping  $J_h$ , care este foarte sensibilă la distanțele  $T-T$  [82]. Pe de altă parte hibridizarea dintre stările  $\text{Ni } 3d$ ,  $\text{Dy } 5d6s$  și  $\text{Al } 3sp$  poate duce la o umplere parțială sau totală a benzii  $\text{Ni } 3d$ . În foarte mulți compuși ai nichelului cu pământurile rare atomii de  $\text{Ni}$  nu poartă moment magnetic datorită transferului de sarcină de la electronii de conducție a pământului rar la banda  $\text{Ni } 3d$  [83].

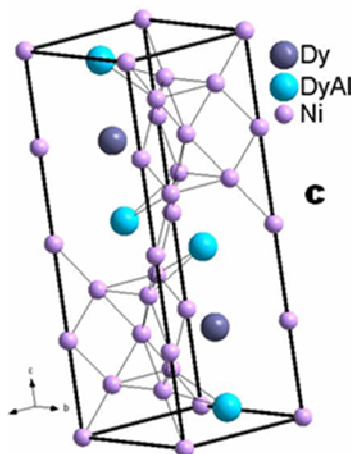
În cele ce urmează va fi prezentat comportamentul magnetic și structura electronică doar pentru trei din cei zece compuși aparținând sistemului  $\text{Al-Dy-Ni}$  ( $\text{AlDyNi}$ ,  $\text{AlDyNi}_4$  și  $\text{AlDy}_3\text{Ni}_8$ ).

### 3.3.1. Prepararea și caracterizarea structurală a probelor

Prin metoda topirii în arc electric, în atmosferă controlată de argon, au fost preparați următorii compuși aparținând sistemului *Al-Dy-Ni*:  $AlDyNi$ ,  $AlDyNi_4$ ,  $AlDy_2Ni_2$ ,  $AlDy_3Ni_8$ ,  $Al_2Dy_3Ni_6$ ,  $Al_2DyNi$ ,  $Al_4DyNi$ ,  $Al_3DyNi_2$ ,  $Al_7Dy_2Ni_3$ ,  $Al_{16}DyNi_3$ . Puritatea elementelor constituente a fost 99.9% Dy, 99.99% pentru Ni și 99.999% în cazul Al.

După preparare probele au fost supuse difracției de raze X pe suprafața pentru a li se verifica calitatea și s-a observat că doar trei din cei zece compuși preparați ( $AlDyNi$ ,  $AlDyNi_4$  și  $AlDy_3Ni_8$ ) sunt monofazici având tipul de structură așteptat (**Fig. 24.**)





**Fig. 24.** Spectrele XRD și celulele elementare corespunzătoare compușilor  $AlDyNi$  (a),  $AlDyNi_4$  (b) și  $AlDy_3Ni_8$  (c)

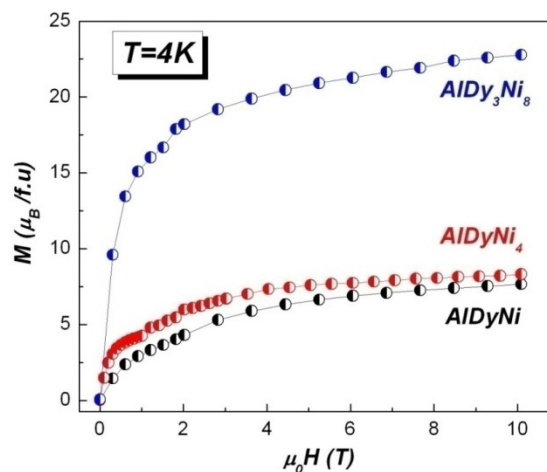
Parametrii de rețea obținuți după rafinarea spectrelor de difracție sunt redați în **Tabelul 4**.

**Tabelul 4.** Tipurile de structură și parametrii de rețea corespunzători compușilor  $AlDyNi$ ,  $AlDyNi_4$  și  $AlDy_3Ni_8$

Compușul	Tipul de structură	Simbol Pearson	a (nm)	c (nm)
$AlDyNi$	$Fe_2P$	hP9	6.9939	3.8496
$AlDyNi_4$	$CaCu_5$	hP6	4.9260	4.0330
$AlDy_3Ni_8$	$CeNi_3$	hP24	5.0370	16.1000

### 3.3.2. Măsurători magnetice

În vederea elucidării comportamentului magnetic al compușilor investigați a fost necesară efectuarea mai multor tipuri de măsurători magnetice. Variația magnetizării în funcție de câmpul magnetic aplicat, la  $T = 4K$  (**Fig. 25.**), a fost înregistrată în Franța, la Laboratoarele Louis Néel din Grenoble. În efectuarea măsurătorilor s-a folosit un magnetometru cu probă vibrantă (VSM), în câmpuri de până la 10 T. Măsurarea susceptibilității magnetice s-a făcut cu ajutorul balanței orizontale de tip Weiss aparținând Institutului „Ioan Ursu”, de la temperatura camerei până la 600 K, iar în domeniul de temperatură 5-300K s-a utilizat un magnetometru de tip VSM aparținând aceluiași Institut. Pentru măsurarea susceptibilității AC s-a folosit un magnetometru SQUID în domeniul de temperatură 4.2-300 K. Și aceste măsurători au fost efectuate tot în Franța, la Laboratoire de Crystallographie CNRS, Grenoble. Variația magnetizării în funcție de câmpul magnetic



**Fig. 25.** Dependența magnetizării de câmpul magnetic aplicat, la  $T = 4K$ , pentru compușii  $AlDyNi$ ,  $AlDyNi_4$  și  $AlDy_3Ni_8$



aplicat, la  $T = 4K$  este redată în **Fig. 25**.

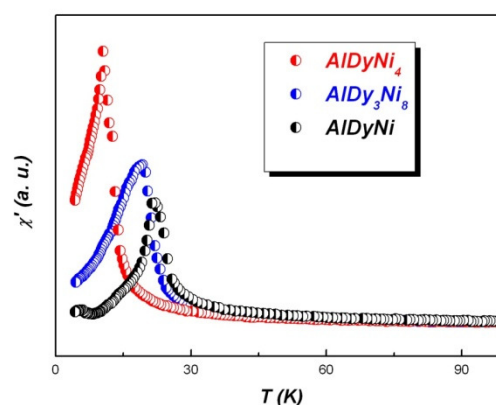
Dependența magnetizării în funcție de câmpul magnetic aplicat este caracteristică materialelor feromagnetice. Magnetizarea spontană (**Tabelul 5**) s-a obținut prin extrapolarea la  $H \rightarrow 0$  a părții liniare (în regiunea câmpurilor intense) a curbei  $M(H)$ . Valorile momentului magnetic per atom de Dy în starea ordonată sunt mai mici decât valoarea corespunzătoare ionului liber  $Dy^{3+}$  ( $10 \mu_B$ ). Acest lucru este caracteristic multor compușilor ce conțin Dy [84] și poate fi explicat ținând cont de efectul câmpului cristalin; starea de bază a ionului  $Dy^{3+}$  este  ${}^6H_{15/2}$  [42].

**Tabelul 5.** Valorile temperaturile Curie feromagnetice ( $T_C$ ) și paramagnetice ( $\theta$ ), momentele magnetice per formula unitate în starea ordonată ( $\mu$ ) respectiv paramagnetică ( $\mu_{eff}$ ) în cazul compușilor  $AlDyNi$ ,  $AlDyNi_4$  și  $AlDy_3Ni_8$

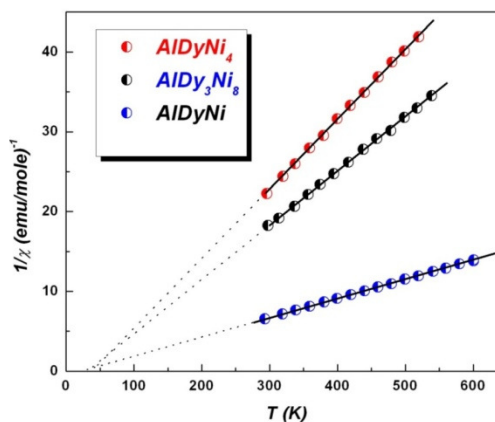
Compus	$T_C$ (K)	$\mu$ ( $\mu_B/f.u.$ )	$\theta$ (K)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B/f.u.$ )
$AlDyNi$	25	6	30	10.88
$AlDyNi_4$	14	6.9	6	10.94
$AlDy_3Ni_8$	22	19.2	11	18.33

În domeniul de temperatură 75-300 K, partea reală a susceptibilității în curent alternativ (AC) –  $\chi'$  – este constantă, de aceea, pentru a obține o mai bună rezoluție necesară determinării temperaturii Curie, în **Fig. 26**. a fost reprezentat doar intervalul de temperatură 4-75 K. Valorile temperaturilor Curie  $T_C$  corespunzătoare sunt date în **Tabelul 5**. În cazul compusului  $AlDyNi_4$ ,  $T_C = 14K$ . Această valoare este în acord cu studiile anterioare efectuate de *Tolinski et al.* [85].

În domeniul temperaturilor înalte, susceptibilitatea magnetică respectă o lege de tip Curie-Weiss  $\chi = C/(T-\theta)$  (**Fig. 27**). În cazul compusului  $AlDyNi$ , momentul magnetic efectiv per atom de Dy, determinat din constanta Curie, este  $10.88 \mu_B$ , mai mare decât în cazul ionului  $Dy^{3+}$  ( $10.6\mu_B$ ). Această valoare se explică dacă considerăm polarizarea electronilor 5d datorită interacțiunilor de schimb locale 4f-5d. Deoarece această polarizare este orientată în aceeași direcție ca și cea a momentelor localizate 4f, un moment magnetic excedentar per atom de Dy este de așteptat. Aceasta este în acord cu multe experimente anterioare în urma cărora s-a descoperit că electronii 5d contribuie la momentul magnetic total al atomului de pământ rar [86]. În plus, pe lângă această contribuție, în compușii  $AlDyNi_4$  și



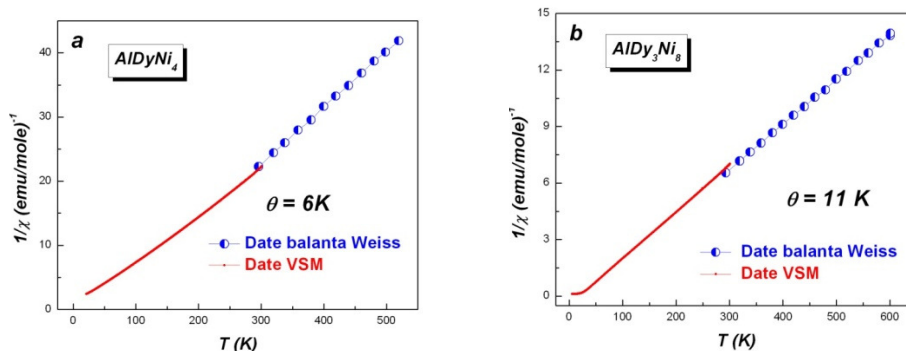
**Fig. 26.** Dependenta de temperatură a  $\chi'$  pentru compușii  $AlDyNi$ ,  $AlDyNi_4$  și  $AlDy_3Ni_8$



**Fig. 27.** Dependenta de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru compușii  $AlDyNi$ ,  $AlDyNi_4$  și  $AlDy_3Ni_8$

$AlDy_3Ni_8$ , atomii de  $Ni$  au de asemenea un moment magnetic mic lucru confirmat de măsurătorile XPS. Valoarea mică contribuției  $Ni$  se datorează existenței fluctuațiilor de spin la poziția atomului de  $Ni$ .

În cazul probelor  $AlDyNi_4$  și  $AlDy_3Ni_8$  s-au efectuat și măsurători de susceptibilitate în regiunea temperaturilor mai mici decât temperatura camerei (**Fig. 28**). Temperaturile Curie paramagnetice corespunzătoare sunt de  $6K$  în cazul  $AlDyNi_4$ , respectiv  $11K$  pentru  $AlDy_3Ni_8$ .



**Fig.28.** Variația inversului susceptibilității cu temperatura, măsurată cu balanța Weiss (linii și cercuri albastre) respectiv VSM (linii și puncte roșii) pentru compușii  $AlDyNi_4$  (a) și  $AlDy_3Ni_8$  (b)

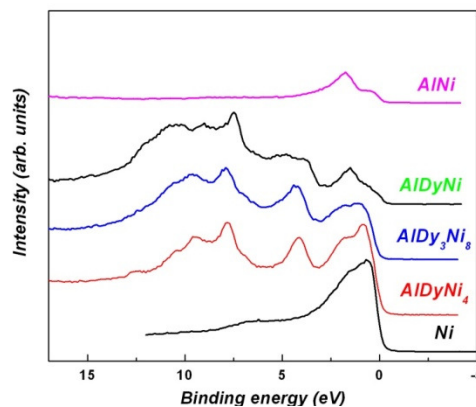
Compușii  $AlDyNi_4$  și  $AlDy_3Ni_8$  ordonează ferimagnetic sub temperaturile Curie corespunzătoare, lucru dovedit de valoarea mai mică a valorii temperaturii Curie paramagnetice comparativ cu temperatura Curie aferentă stării ordonate ( $\theta < T_c$ ) (**Tabelul 5**). Deoarece momentul magnetic per atom de  $Ni$  este mult mai mic comparativ cu momentul magnetic corespunzător  $Dy$ , se poate considera că materialele sunt feromagnetice. La temperaturi ridicate susceptibilitatea magnetică respectă o lege de tip Curie-Weiss. Puternica hibridizare dintre stările  $Ni 3d$ ,  $Dy 5sp$  și  $Al 3sp$  duce la o umplere treptată a benzii  $3d$  a  $Ni$ . Pentru  $AlDyNi_4$  și  $AlDy_3Ni_8$ , atomii de  $Ni$  au un moment magnetic mic, în timp ce în cazul compusului  $AlDyNi$  banda  $3d$  a  $Ni$  este complet ocupată, atomii de  $Ni$  neavând moment magnetic. Umplerea totală a benzii  $3d$  a  $Ni$  se datorează numărului mare de atomi de  $Al$  și  $Dy$  în prima vecinătate a atomilor de  $Ni$ .

### 3.3.3. Spectre XPS

Structura electronică a compușilor  $AlDyNi$ ,  $AlDyNi_4$  și  $AlDy_3Ni_8$  este investigată pe baza spectrelor XPS corespunzătoare benzii de valență și nivelelor interne. Toate spectrele au fost înregistrate la temperatura camerei, folosind o sursă monocromatizată  $Al K\alpha$ . Presiunea în camera principală a fost pe toată durata măsurătorii în jur de  $10^{-10}$  mbar. Înainte de înregistrarea spectrelor probele au fost curățate în camera de preparare prin pilirea suprafeței. Contaminarea a fost monitorizată prin înregistrarea nivelelor  $C 1s$  și  $O 1s$  observându-se ușoara contaminare a probei datorită afinității ridicate pentru oxigen a pamantului rar.

#### Spectrele benzii de valență

În **Fig. 29**, sunt prezentate spectrele benzii de valență corespunzătoare compușilor studiați comparativ cu cea a nichelului metalic pur și a compusului de referință  $AlNi$ .



**Fig. 29.** Spectrele benzii de valență corespunzătoare compușilor  $AlDyNi$ ,  $AlDyNi_4$  și  $AlDy_3Ni_8$  împreună cu cea a nichelului metalic pur și a compusului  $AlNi$

Principala contribuție în banda de valență este dată de electronii  $3d$  ai  $Ni$  și de electronii  $4f$  ai  $Dy$ . Banda  $3d$  a nichelului este situată în apropierea nivelului  $Fermi$ , în timp ce banda  $4d$  a disprosiului este mai localizată, fiind despicată în mai multe componente. Compusul de referință  $AlNi$  este un paramagnet *Pauli* având banda  $Ni 3d$  complet plină [87].

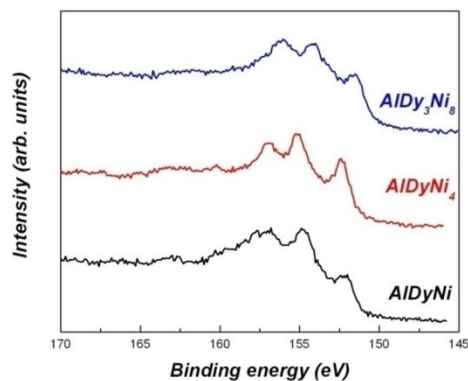
Maximul benzii  $Ni 3d$  este deplasat spre energii de legătură mai mari comparativ cu  $Ni$  metalic pur, ceea ce sugerează o umplere parțială a benzii datorată puternicei hibridizări dintre stările  $Ni 3d$ ,  $Dy 5sp$  și  $Al 3sp$ . Pentru compusul  $AlDyNi$ , banda  $3d$  a  $Ni$  este complet ocupată, lucru confirmat prin poziția maximului benzii de valență la  $\sim 1.5 eV$ , în concordanță cu cel observat în cazul paramagnetului *Pauli*  $AlNi$ .

### Spectrele XPS ale nivelelor interne

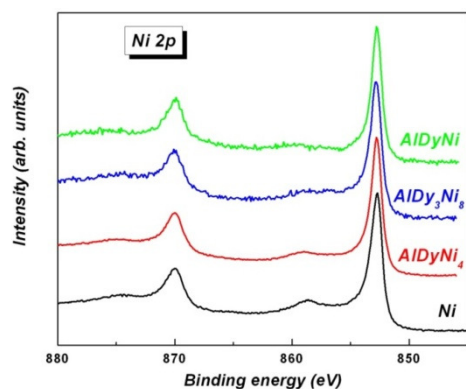
#### Spectrele XPS ale nivelelor interne $Ni 2p$

Spectrele XPS corespunzătoare nivelelor interne  $Ni 2p$  sunt prezentate în **Fig. 30.** comparativ cu spectrul aferent nichelului metalic pur.

Scăderea în intensitate a structurii satelite a liniei  $Ni 2p$  comparativ cu cea a  $Ni$  metalic confirmă umplerea parțială a benzii  $Ni 3d$ . Aceste spectre confirmă și faptul că atomii de  $Ni$  au moment magnetic pentru compușii  $AlDyNi_4$  și  $AlDy_3Ni_8$ , moment care în starea ordonată este orientat antiparalel cu momentul magnetic asociat atomilor de  $Dy$ , datorită cuplajului  $4f-5d-3d$ . În cazul compusului  $AlDyNi$  structura satelită dispăre sugerând umplerea totală a benzii  $3d$  a  $Ni$ .



**Fig. 31.** Spectrele XPS ale nivelelor interne  $Dy 4d$  pentru compușii  $AlDyNi$ ,  $AlDyNi_4$  și  $AlDy_3Ni_8$



**Fig. 30.** Spectrele XPS ale nivelelor interne  $Ni 2p$  pentru compușii  $AlDyNi$ ,  $AlDy_3Ni_8$  și  $AlDyNi_4$  comparativ cu  $Ni$  metalic pur

#### Spectrele XPS ale nivelelor interne $Dy 4f$

În **Fig. 31.** sunt prezentate spectrele XPS ale nivelelor interne  $Dy 4d$  pentru cei trei compuși studiați. O deplasare chimică mai mică de  $0.4 eV$ , comparativ cu spectrul asociat disprosiului pur [72], a fost pusă în evidență.

Despicarea de schimb în compușii studiați este similară cu cea găsită în  $Dy$  pur, sugerând că nivelele  $Dy 4f$  nu sunt afectate aproape deloc de aliere.

### **3.3.4. Concluzii**

Structura electronică și proprietățile magnetice ale compușilor  $AlDyNi$ ,  $AlDyNi_4$  și  $AlDy_3Ni_8$  au fost studiate pe baza mai multor metode de investigare: XPS, XRD, măsurători magnetice statice și dinamice. Compușii sunt monofazici și cristalizează în următoarele structuri:  $Fe_2P$ ,  $CaCu_5$  și  $CeNi_3$ . Toate probele ordonează ferromagnetic sub temperaturile *Curie* corespunzătoare. La temperaturi ridicate susceptibilitatea magnetică urmează o lege de tip *Curie-Weiss*. Spectrele XPS corespunzătoare benzii de valență și nivelelor interne  $Ni 2p$  indică prezența unui moment magnetic mic la poziția  $Ni$  în  $AlDy_3Ni_8$  și  $AlDyNi_4$ , și o umplere totală a benzii  $Ni 3d$  pentru  $AlDyNi$ .

### 3.4. Studiul structurii electronice și a proprietăților magnetice a unor compuși aparținând sistemului $MnSb_{1-x}Bi_x$ ( $x=0, 0.2, 0.5$ și $0.95$ ) [88]

Compusul intermetalic  $MnBi$  a captat interesul comunității științifice odată cu recunoașterii proprietăților sale magneto-optice [89]. Anizotropia magnetică uniaxială foarte mare la temperatura mediului ambiant [90] precum și proprietățile magneto-optice îl recomandă ca fiind un candidat ideal pentru aplicarea în diferite dispozitive bazate pe magneți permanenți [91] și dispozitive având memorie magneto-optică rescriptibilă [92]. Compusul binar  $MnBi$  prezintă două faze cristalografice: faza caracteristică pentru temperaturi scăzute (*LTP*) având o structură hexagonală și o fază ortorombică ce se formează la temperaturi mai ridicate (*HTP*) cu o tranziție structurală la  $628K$  [93]. De-a lungul timpului au fost făcute numeroase încercări în vederea preparării de fază unică  $MnBi$ , prin diferite metode cum ar fi topirea în arc electric sau metode de solidificare rapidă [94, 95], fără a se putea evita formarea de precipitați ai  $Mn$  sau matrici ale  $Bi$  [96]. Până în prezent nu s-a reușit prepararea de fază unică  $MnBi$ . Pentru a înlătura acest inconvenient s-a încercat stabilizarea compusului  $MnBi$  fie prin variația stoichiometriei fie prin aliere cu alte elemente cum ar fi:  $Cu, Al, Nb, Si$  fără nici un success [97-99]. Structura electronică a compusului  $MnBi$  indică faptul că atomii de  $Mn$  posedă un moment magnetic de  $3.6 \mu_B$ , iar atomii de  $Bi$  au un moment magnetic de  $-0.15 \mu_B$ , datorat hibridizărilor  $s-d$  respectiv  $p-d$  dintre atomii de  $Bi$  și  $Mn$  [93].

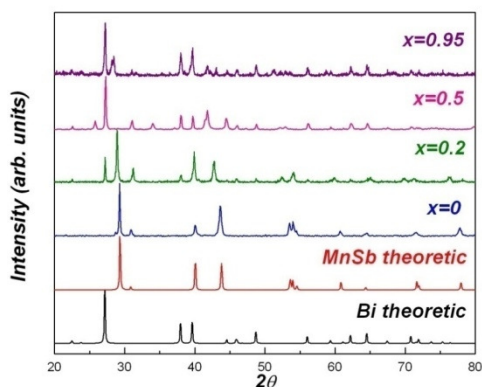
Pe de altă parte, compusul feromagnetic  $MnSb$  prezintă o structură electronică similară cu cea pentru  $MnBi$  și de asemenea cristalizează în două structuri diferite: *nichel-arsen* ( $NiAs$ ) respectiv *zinc-blendă* ( $ZB$ ).  $MnSb$  prezintă o configurație  $3d^{5.5}$  a atomilor de  $Mn$ , cu un moment magnetic de  $3.5 \mu_B$  la poziția  $Mn$  și  $-0.06 \mu_B$  la cea a  $Sb$ , respectiv o temperatură *Curie* corespunzătoare mult deasupra temperaturii camerei ( $T_c=587 K$ ) [32, 33, 100]. Din moment ce atât  $MnSb$  cât și  $MnBi$  prezintă o structură hexagonală de tip  $NiAs$  este posibil ca și compușii aparținând noului sistem ternar  $Mn-Sb-Bi$  să formeze tot o structură hexagonală.

Scopul investigării acestei clase de compuși este de a obține materiale noi, cu proprietăți îmbunătățite, prin studierea modificărilor structurale și ale structurii electronice, induse prin substituirea  $Sb$  cu  $Bi$  în sistemul  $MnSb_{1-x}Bi_x$  ( $x=0, 0.2, 0.5$ , și  $x=0.95$ ).

#### 3.4.1. Prepararea și caracterizarea structurală a probelor

Pentru început s-a încercat, de mai multe ori fara succes, prepararea compusului  $MnBi$  in stare monofazică, prin metoda topirii în arc electric în atmosferă controlată de argon. Apoi s-a recurs la ideea stabilizării fazei  $MnBi$  prin aliere cu elemente nemagnetice. Pentru aceasta s-au preparat mai mulți compuși prin aliere cu  $Sb, Sn, Al$ . S-au obținut compuși monofazici doar in cazul alierii cu  $Sb$ .

Ținând cont de faptul că, în condiții normale de preparare nu s-a putut obține compusul  $MnBi$  pur, iar  $MnSb$  este un compus izostructural cu el, ușor de obținut la temperatura camerei, am încercat să îmbunătățim proprietățile magnetice ale  $MnSb$  prin substituirea  $Sb$  cu  $Bi$ . S-au preparat, patru probe aparținând sistemului  $MnSb_{1-x}Bi_x$ , pentru următoarele concentrații ale atomilor de  $Bi$ :  $x=0, 0.2, 0.5$ , și  $x=0.95$ . Pentru prepararea acestor compuși s-au folosit materiale de înaltă puritate: 99.99% pentru  $Mn$  și  $Sb$ , respectiv 99.9% în cazul  $Bi$ .



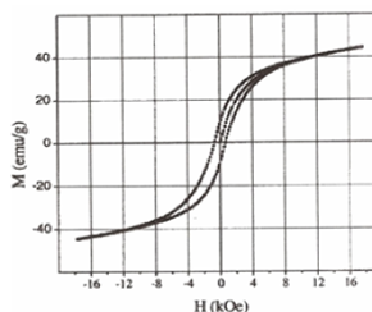
**Fig. 32.** Spectre XRD experimentale obținute în cazul compușilor  $MnSb_{1-x}Bi_x$  ( $x=0, 0.2, 0.5$  și  $0.95$ ) și spectrul teoretic al  $Bi$  și  $MnSb$

După preparare calitatea probelor a fost verificată prin difracției de raze X. Spectrele de difracție corespunzătoare compușilor studiați sunt redată în **Fig. 32**. Împreună cu spectrul teoretic al  $Bi$  metallic pur respectiv cel al  $MnSb$ . Compușii obținuți prin substituția  $Sb$  cu  $Bi$  în  $MnSb$  au aceeași structură cristalografică hexagonală, de tip  $NiAs$ , ca și compusul părinte  $MnSb$  și de asemenea observată pentru  $MnBi$ . Se poate observa prezența unor mici pick-uri de  $Bi$  neraționat în toate probele investigate. Aceasta fază nereacționată apare datorită segregării bismutului în timpul procesului de preparare. Faza de  $Bi$  pur este mică în comparație cu faza de tip  $MnSb_{1-x}Bi_x$ , exceptând compusul cu  $x=0.95$ , unde reușește să depășească structura de tip  $NiAs$ .

### 3.4.2. Măsurători magnetice

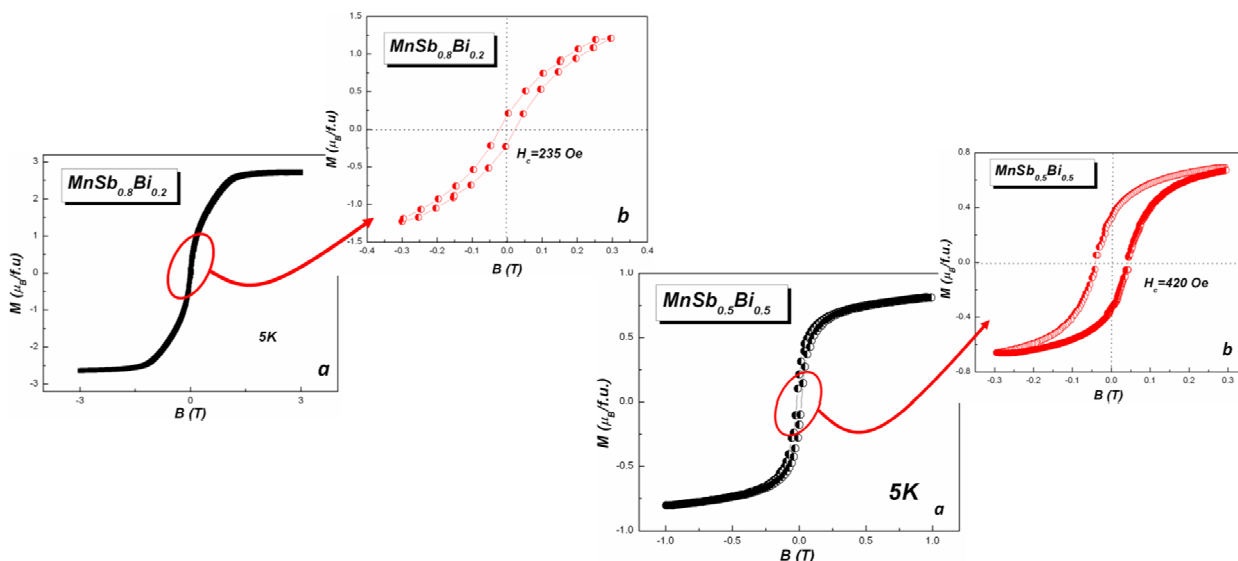
În condiții normale de preparare nu s-a putut obține compusul  $MnBi$  în stare pură. În anul 1904, *Heusler* a raportat pentru prima dată natura feromagnetică a aliajelor  $Mn-Bi$  [101]. *Tielman* a publicat prima curbă de magnetizare teoretică a compusului  $MnBi$  [102]. Calculele teoretice au arătat că particulele monodomeniale de  $MnBi$  prezintă un câmp coercitiv foarte mare  $H_c \sim 1.2 T$  [103], datorită simetriei hexagonale, ceea ce denotă și o anizotropie puternică.

În **Fig. 33**, este prezentat ciclul de histereză obținut de *Saha et al.* [104] pentru faza *LTF* a  $MnBi$ , măsurată la temperatura camerei. Valoarea câmpului coercitiv este de  $0.66 kOe$ .



**Fig. 33.** Magnetizarea în funcție de câmpul magnetic extern a fazei *LTF* a  $MnBi$

În **Fig. 34**, sunt prezentate ciclurile de histereză corespunzătoare compușilor  $MnSb_{0.8}Bi_{0.2}$  și  $MnSb_{0.5}Bi_{0.5}$  măsurate cu ajutorul *VSM*, la  $5K$ , în câmpuri de pâna la  $3 T$ . Inseturile prezintă regiunea câmpurilor foarte mici.



**Fig. 34.** Curbele de histereză corespunzătoare compușilor  $MnSb_{0.8}Bi_{0.2}$  și  $MnSb_{0.5}Bi_{0.5}$

Din curba de histereză corespunzătoare compusului  $MnSb_{0.8}Bi_{0.2}$  (a), prin extrapolarea la zero a magnetizării se obține magnetizarea de saturație care poate fi folosită în calcularea momentului magnetic per formula unitate, și se obține o valoare egală cu  $2.85 \mu_B/f.u.$ . Această valoare este mai mică decât cea determinată în cazul compusului  $MnSb$  ( $3.5 \mu_B/f.u.$ ), datorită formării de soluție solidă  $MnSb_{1-x}Bi_x$ .

Câmpul de anizotropie pentru  $MnSb$  este  $H_a=0.26T$ . Prin substituția  $Sb$  cu  $Bi$  în  $MnSb$  se obțin materiale cu o anizotropie îmbunătățită. De exemplu în cazul  $MnSb_{0.8}Bi_{0.2}$  se obține un câmp de anizotropie de aproximativ  $1.5T$ .

În cazul  $MnSb$ , sub formă de filme uniaxiale și policristale, s-au obținut câmpuri coercitive cuprinse între  $(110-200)Oe$  [105]. Din inseturile care prezintă magnetizarea în regiunea câmpurilor mici se poate observa o creștere considerabilă a valorilor corespunzătoare câmpurilor coercitive pentru cei doi compuși  $MnSb_{0.8}Bi_{0.2}$  ( $H_c = 235 Oe$ ) și  $MnSb_{0.5}Bi_{0.5}$  ( $H_c = 420 Oe$ ).

### 3.4.3. Spectre XPS

Nivelele interne și nivelele benzii de valență pot oferi informații prețioase în ceea ce privește structura electronică. Ca și în cazul probelor prezentate anterior contaminarea suprafeței a fost monitorizată prin înregistrarea nivelelor  $C 1s$  și  $O 1s$  aceasta fiind aproape absentă, lucru ce indică buna calitate a probelor investigate.

#### Spectrele benzii de valență

Pentru radiația  $Al K-\alpha$  secțiunile eficace de împrăștiere pentru  $Mn$ ,  $Sb$  și  $Bi$  sunt comparabile, în consecința nivelele benzii de valență sunt dominate de trei mari contribuții: una provenită de la  $Sb 5p$ , alta de la  $Mn 3d$  și cea dată de stările  $Bi 6p$ . În Fig. 35 sunt prezentate spectrele benzii de valență pentru compușii din sistemul  $MnSb_{1-x}Bi_x$  ( $x=0, 0.2, 0.5$  și  $0.95$ ).

Substituția stibiului cu bismut în  $MnSb$  duce la apariția unei noi formațiuni situată la energii de legătură mai mari. Această formațiune este caracteristică pentru faza de tip  $MnBi$  și intensitatea ei crește odată cu creșterea concentrației de  $Bi$ .

Formațiunea spectrală situată la  $10-11eV$  este caracteristică nivelelor  $Sb 5s$  și  $Bi 6s$  [47]. Deplasarea acestei linii este

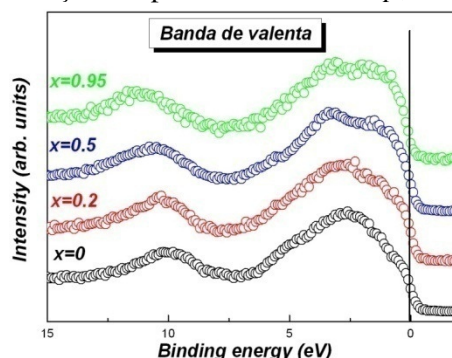


Fig. 35. Nivelele benzii de valență pentru compușii din sistemul

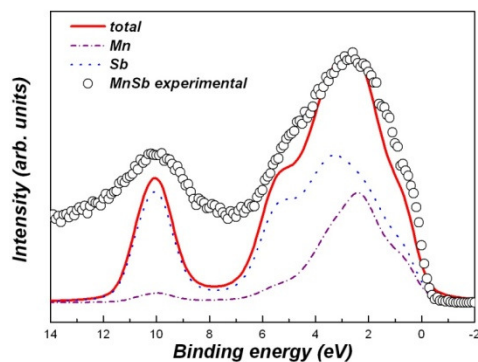


Fig. 36. Spectrul XPS al benzii de valență teoretic (linii) și experimental (cercuri) corespunzător compusului  $MnSb$

generată de contribuția dată de nivelele  $Bi 6s$  ( $10.5 eV$ ).

O mai bună înțelegere a principalelor caracteristici din banda de valență necesită o comparare a spectrului experimental cu spectrul teoretic al benzii de valență. Calculele de structură de bandă s-au făcut cu ajutorul pachetului *Munich SPR-KKR*. În Fig. 36. este prezentat spectrul experimental și spectrul teoretic în cazul compusului  $MnSb$ . Spectrul benzii de valență calculat al compusului  $MnSb$  este în acord cu rezultatele experimentale, sugerând faptul că spectrul măsurat este reprezentativ pentru materialele masive. Luând

în considerare asemănările dintre structura electronică a  $MnSb$  respectiv  $MnBi$  putem spune ca spectrul teoretic al compusului  $MnSb$  este de asemenea reprezentativ pentru soluțiile solide de tipul  $MnSb_{1-x}Bi_x$ .

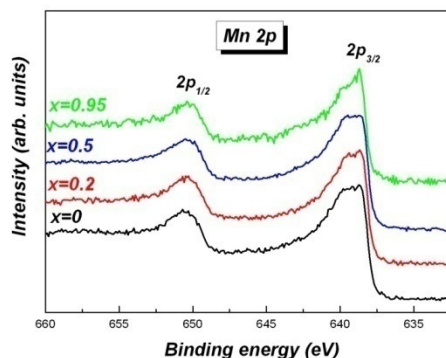
### Spectrele XPS ale nivelelor interne

#### *Spectrele XPS ale nivelelor interne Mn 2p*

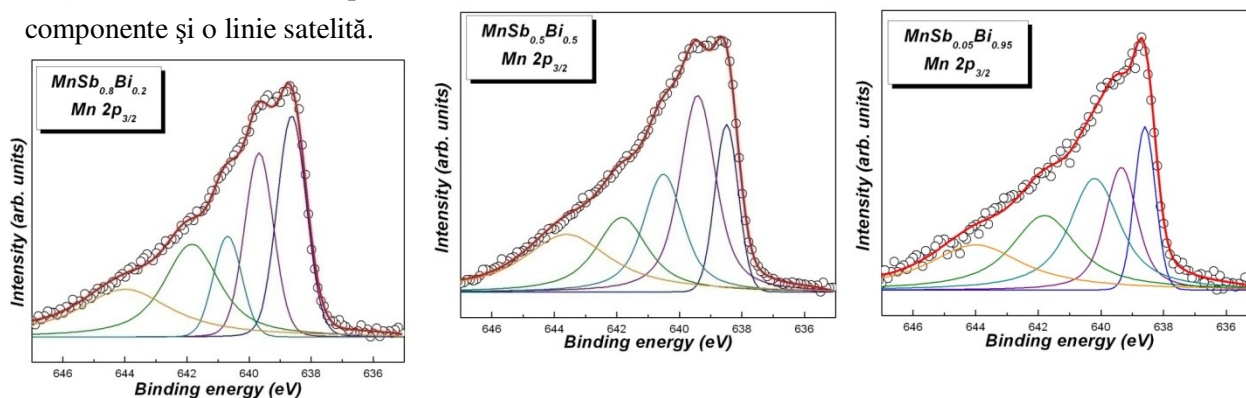
Spectrele XPS ale nivelelor interne  $Mn\ 2p$  ai compușilor din sistemul  $MnSb_{1-x}Bi_x$  ( $x = 0, 0.2, 0.5$  și  $0.95$ ) (Fig. 37.) prezintă o despicare de aproximativ  $11\text{ eV}$  ce poate fi identificată între distanțele dintre centrul de energie ai stărilor  $2p_{3/2}$  și  $2p_{1/2}$ . Înlocuirea stibiului cu bismut nu aduce nici un fel de modificare semnificativă în banda  $Mn\ 2p$ .

În cazul manganului atomic rezultatele teoretice și experimentale au demonstrat existența unei structuri fine a spectrului fotoelectronilor  $2p$ , structură cauzată de interacția golurilor  $2p$  cu electronii de valență  $3d$  [106].

În Fig. 38. sunt prezentate rezultatele fitării liniei  $Mn\ 2p_{3/2}$  în cazul tuturor compușilor investigați. Aceste rezultate au fost obținute prin folosirea programului *Unifitt*, considerând patru componente și o linie satelită.



**Fig. 37.** Spectrele XPS ale nivelelor interne  $Mn\ 2p$  pentru compușilor din sistemul  $MnSb_{1-x}Bi_x$



**Fig. 38.** Rezultatele fitării liniei XPS corespunzătoare nivelelor interne  $Mn\ 2p_{3/2}$  (linii solide) pentru compușii  $MnSb_{1-x}Bi_x$  ( $x = 0, 0.2, 0.5$  și  $0.95$ ) suprapuse cu spectrele măsurate experimental (cercuri)

Ca și în cazul compușilor din sistemul  $In_{1-x}Mn_xSb$ , lărgimea la semiînălțime a fiecărei linii de multiplet a fost considerată între  $1-1.5\text{ eV}$ , cu o contribuție *Lorentiană* de  $0.4\text{ eV}$  (în concordanță cu timpul de viață al stărilor libere  $Mn\ 2p$  [46]) respectiv o contribuție *Gaussiană* de  $0.6-0.8\text{ eV}$  (conform lărgimii date de aparatul de măsură). Intensitatea relativă a acestor stări variază în funcție de vecinătatea atomilor de  $Mn$ , reflectând modificările proprietăților stărilor  $Mn\ 3d$ .

Energiile de legătură ale fitării componentelor provenite din despicarea de multiplet și energia minimă de separare dintre cele patru componente, energie ce corespunde despicării de schimb a stărilor libere  $Mn\ 2p$  sunt prezentate în tabelul de mai jos (Tabelul 6).

Energia minimă de separare dintre cele patru componente are o valoare cuprinsă între  $1.01\text{ eV}$  și  $1.12\text{ eV}$ . Aceste valori confirmă formarea de soluție solidă  $MnSb_{1-x}Bi_x$  prin substituirea stibiului cu

bismuth în compusul  $MnSb$ . Deoarece despicarea de schimb ( $\Delta_{ex}$ ) este aproximativ aceeași în toate probele investigate se poate spune că stările  $Mn 3d$  în compușii din sistemul  $MnSb_{1-x}Bi_x$  nu sunt afectate de către aliere.

**Tabelul 6.** Energia de legătură corespunzătoare celor patru componentelor utilizate în procesul de fitare și energia minimă de separare dintre ele în cazul compușilor  $MnSb_{1-x}Bi_x$

x	Energia de legătură (eV)				
	Componenta 1	Componenta 2	Componenta 3	Componenta 4	$\Delta_{ex}$ (eV)
0	638.5	639.3	640.3	641.5	1.01
0.2	638.6	639.6	640.7	641.8	1.07
0.5	638.4	639.4	640.5	641.8	1.12
0.95	638.6	639.3	640.1	641.7	1.06

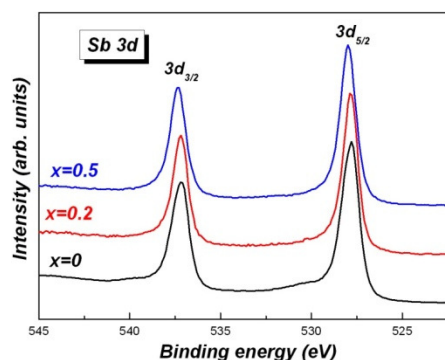
#### Spectrele XPS ale nivelelor interne Sb 3d

Spectrele XPS corespunzătoare nivelelor interne  $Sb 3d$  pentru compușii din sistemul  $MnSb_{1-x}Bi_x$  ( $x = 0, 0.2, 0.5$  și  $0.95$ ) sunt prezentate în **Fig. 39**.

Lipsa liniei oxigenului  $1s$  la  $531 eV$ , în spectrul XPS al nivelelor interne  $Sb 3d$  dovedește lipsa contaminării și demonstrează buna calitate a probelor investigate. Mica deplasare chimică ce poate fi observată se explicată datorită modificărilor induse vecinătății atomilor de  $Sb$ .

#### 3.4.4. Concluzii

Până în prezent nu s-a reușit prepararea compusului  $MnBi$  monofazic. Pentru a depăși acest impediment am încercat stabilizarea fazei  $MnBi$  prin aliere cu  $Sb$ . Substituția  $Sb$  cu  $Bi$  în  $MnSb$  conduce la formarea de noi compuși cu proprietăți îmbunătățite ce păstrează aceeași structură cristalografică ca și a compusului părinte. Măsurătorile XRD indică formarea de soluție solidă  $MnSb_{1-x}Bi_x$ . Pentru concentrații mari de  $Bi$  ( $x=0.95$ ) se poate observa ca apare un amestec de  $Bi$  metallic pur și fază  $MnSb_{1-x}Bi_x$ . Prezența  $Bi$  nereacționat se datorează segregării în timpul procesului de preparare. Măsurătorile magnetice la temperaturi joase confirmă formarea de materiale îmbunătățite cu anizotropie magnetică și câmpuri coercitive ridicate. Nivelele XPS ale benzii de valență și nivelele interne  $Mn 2p$  confirmă formarea de soluție solidă  $MnSb_{1-x}Bi_x$ . Calculele de structuri de benzi sunt în accord cu măsurătorile experimentale, sugerând faptul că spectrele măsurate sunt reprezentative pentru materiale masive. Liniile XPS corespunzătoare nivelelor interne  $Mn 2p_{3/2}$  prezintă o despicare de multiplet ce rezultă din interacțiunile de schimb dintre golul creat în urma procesului de fotoemisie și stările libere  $3d$ . Stările  $Mn 3d$  nu sunt afectate de către aliere.



**Fig. 39.** Spectrele XPS ale nivelelor interne  $Sb 3d$  pentru compușilor din sistemul  $MnSb_{1-x}Bi_x$



## REFERENCES

- [1] P.O.M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **123**, 714-733 (1929)
- [2] J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford (1932)
- [3] M. A. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954)
- [4] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 58 (1956)
- [5] K. Yoshida, *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957)
- [6] P. Weiss, *J. Phys. Radium* **6**, 661 (1907)
- [7] A. H. Morrish, *The physical principles of magnetism*, New York: John Wiley and Sons. (1965)
- [8] E. C. Stoner, *Proc. Roy. Soc. London* **A165**, 372 (1938)
- [9] E.C. Stoner, *Proc. Roy. Soc.* **A169**, 339 (1939)
- [10] J.H. Van Vleck, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 220 (1953)
- [11] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961)
- [12] J. Friedel, *Can. J. Phys.* **34**, 1190 (1956); *Nuovo Cimento Suppl.* **7**, 287 (1958)
- [13] S. Alexander and P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **133**, A1594 (1964)
- [14] T. Moriya, *Prog. Theor. Phys.* **33**, 157(1965)
- [15] K. Sigbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.E. Karlsson, I. Lindgren, ESCA-Atomic, *Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Almquist and Wicksell, Uppsala (1967)
- [16] K. Sigbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Heden, K. Harmin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne, Y. Baer, *ESCA Applied to free molecules*, North Holland Amsterdam (1969)
- [17] W.E. Spicer, *Phys. Rev.* **112**, 114 (1958)
- [18] N. Berglund and W. E. Spicer, *Phys. Rev.* **136**, A1044 (1964)
- [19] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications*, Springer-Verlag, Berlin (1995)
- [20] V. K. Pecharski and Z. V. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Kluwer Academic Publisher, Boston (2003)
- [21] G. Nolze and W. Kraus, *PowderCell 2.3 Program*, BAM Berlin (2000)
- [22] H. Ebert, *Electronic Structure and Physical Properties of Solids*, vol. 535, pp. 191; editor: H. Dreysse, Lecture Notes in Physics, Springer, Berlin, (2000); *The Munich SPRKKR package, Version 3.6*, <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/ebert/sprkkr>
- [23] P. Weinberger, *Electron Scattering Theory for Order and Disordered Matter*, University Press, Oxford (1990)
- [24] A. Gonis, *Green Function for Ordered and Disordered Systems*, North-Holland, Amsterdam (1992)
- [25] P. Strange, *Relativistic Quantum Mechanics*, University Press, Cambridge (1998)
- [26] L. Rednic, I. Deac, E. Dorolti, M. Coldea, V. Pop, V. Rednic, M. Neumann, *Cent. Eur. J. Phys.*, DOI: 10.2478/s11534-009-0140-7
- [27] L. Rednic, I. Deac, E. Dorolti, M. Coldea, V. Pop, V. Rednic, M. Neumann, *J. Optoelectron. Adv. Mat. – Symposia* **2** (1), 27-30 (2010)
- [28] G. A. Prinz, *Science* **282**, 1660 (1998)
- [29] G. Avery, D. W. Goodwin, W. D. Lawson and T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc.* **B 67** 761-767 (1954)
- [30] T. Wojtowicz, W. L. Lim, X. Liu et al., *Physica E* **20** (3-4), 325 (2004)
- [31] V.M. Novotortsev, I.S. Zakharov, A.V. Kochura, S.F. Marenkin, R. Laiho, E. Lehderanta, A. Lashkul, A. G. Veresov, A.V. Molchanov and G.S. Yurev, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 51, 1627 (2006)
- [32] J.W. Allen and W. Stutius, *Solid State Commun.* **20**, 561(1976)

- [33] W.J. Takei, De.E. Cox and G. Shirane, *Phys Rev.* **129(5)**, 2008 (1963)
- [34] P. Kushwaha, R. Rawat and P. Chaddah, *J. Phys. Condens Matter* **20** (2008)
- [35] C. Estournes, T. Lutz, J. L. Guille, *J. Non-Cryst. Solids* 197, 192(1996)
- [36] V.S. Goncharov and M.V. Ryzhkovskii, *Pis'ma Zh. Tekh. Fiz.* **27 (13)**, 39 (2001)
- [37] Zheng Rongkun, *Exchange bias in magnetic nanoparticles*, Thesis, Hong-Kong, University of Science and Technology (2004)
- [38] F. J. Darnell, E.H. Cloud and H.S. Jarrett, *Physical Review* **130(2)**, 647(1963)
- [39] R. Harris M. Plischke and M.J. Zuckermann, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 160 (1973)
- [40] Chao-Cheng Lin, Chih-Huang Lai, D.H. Wei, Y. J. Hsu, Han-Ping D. Shieh, *J. Appl. Phys.* **95**, 6846 (2004)
- [41] T. Hori, H. Shiraishi and Y. Nakagawa *J. Appl. Phys.* **79** (8), 6633(1996)
- [42] Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York (1975)
- [43] H. Ebert, *J.Phys: Condens. Matter* **1**, 9111(1989)
- [44] S. Plogmann et al., *Phys. Rev B* **60**, 6428 (1999)
- [45] V. Rednic, M. Coldea, S.K. Mendiratta, M. Valente, V. Pop, M. Neumann, L. Rednic, *J. Magn. Magn. Mat.* (2009), doi:10.1016/j.jmmm.2009.06.020
- [46] M.O. Krause and J. H. Oliver, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8, 329(1979)
- [47] L. Rednic, M. Coldea, I. G. Deac, V. Rednic, N. Aldea, M. Neumann – accepted for publication in *Modern Phys. Lett. B*
- [48] L. Rednic, M. Coldea, V. Rednic, N. Aldea – accepted for publication in *Studia Physica*
- [49] S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanagis, C. M. Sorobsen, K. J. Klabunde, *MRS Symp. Proc.* **206**, 55 (1991)
- [50] W. Gong, H Li, Z. Zhao, J. Chen, *J. Appl. Phys.* **69**, 5119 (1991)
- [51] T. Hayashi, T. Ohno, S. Yatsuya, R. Uyeda, *Japanese J. Appl. Phys.* **16**, 705 (1977)
- [52] M. B. Stern, Y. Cheng, *J. Appl. Phys.* **75**, 6894 (1994)
- [53] A. Gavrin, C. L. Chien, *J. Appl. Phys.* **73**, 6949 (1933)
- [54] J. M. Broto, J. C. Ousset, H. Rakoto, S. Askenazy, Ch. Dufor, M. Brien, P. Mauret, *Solid State Commun.* **85**, 263 (1993)
- [55] J. P. Wang, D. H. Han, H. L. Luo, N. F. Gao, Y. Y. Liu, *J. Magn. Mater.* **L251**, 135 (1994)
- [56] A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, John Wiley and Sons, 1965
- [57] K. B. Sundaram, P. F. Wahid, O. Melendez, *J. Vac. Sci. Technol.* **A15**, 52 (1997)
- [58] P. Villar and D. L. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases vol. 1* Cleveland, OH: American Society of Metals (1994)
- [59] M. Coldea, D. Andreica, M. Bitu, V. Crisan, *J. Magn. Mater.* **157/158**, 627 (1996)
- [60] L. Nordström, M.S.S. Brooks, and B. Johansson, *Phys.Rev.* **B 46**, 3458 (1992)
- [61] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures – For Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley & Sons, Inc. (1974)
- [62] B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, Inc., New York (1990)
- [63] D. Balzar, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **98**, 321 (1993)
- [64] N. Aldea, A. Gluhoi, P. Marginean, C. Cosma, Xie Yaning, *Spectrochim. Acta Part B*, **55**, 997 (2000)
- [65] R. A. Young, *The Rietveld method*, International Union of Crystallography, Oxford University Press (1993)
- [66] D. Grignoux, F. Givord, R. Lemaire, H. Launois and F. Sayetat, *J. Physique* **43**, 173 (1982)
- [67] T. Moriya, *J. Magn. Mater.* **14**, 1 (1979)
- [68] J. Nogues and I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 203-232 (1999)
- [69] A. E. Berkowitz, Kentaro Takano, *J. Magn. Magn. Mat.* **200**, 552 (1999)

- [70] J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, Z. Zolnerek and R. Lässer, *Physical Review B* **27**, 12, 7330 (1983)
- [71] J. K. Lang, Y. Baer and P. A. Cox, *J. Phys. F.* **11**, 121(1981)
- [72] Y. Baer, H. R. Ott, J. F. Fuggle and L. E. De Long, *Phys. Rev. B.* **24**, 5384 (1981)
- [73] J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, Z. Zolnerek, Ch. Freiburg and M Campagna, in *Valence Instabilities*, edited by P. Wahter and H. Boppart (Nord-Holand, Amsterdam, 1982), p. 267
- [74] G.K. Wertheim, S. Hüfner, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1028 (1972)
- [75] J. G. Clabes, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 2887 (1988)
- [76] K. B. Sundaram, P. F. Wahid, O. Melendez, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A15**, 52 (1996)
- [77] S. Uhlebrock, Chr. Scharfschwerdt, M. Neumann, G. Illing and H-J Freund, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 7973-7978 (1992)
- [78] A.R. Gonzales-Elipe, G. Munuera and S. Witzel, *Z. Phys. B* **83**, 185 (1991)
- [79] M. Radović, Z. D. Dohčević-Mitrović, A. Golubović, B. Matović, M. Šćepanović and Z. V. Popović, *Acta Physica Polonica A* **116**, 614 (2009)
- [80] R. E. Dietz, W. F. Brinkman, A. E. Meixner, H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 814 (1971)
- [81] V. Rednic, M. Coldea, L. Rednic, L.G. Pascut, N. Aldea, S. Pintea and M. Neumann, *Journal of Physics: Conf Series* **182**, 012077 (2009)
- [82] J. Mathon, *Contemporary Physics* **32**, 143 (1991)
- [83] H. R. Kirchmager, E. Burzo, Landolt-Börstein, New Series **III/19d2**, 248 (1990).
- [84] J. H. K. Buschow, *Rep. Prog. Phys.* **42**, 1373 (1979)
- [85] T. Tolinski, W. Schäfer, A. Kowalczyk, B. Andrzejewski, A. Hoser and A. Szlaferek, *J. Alloys Comp.* **385**, 28 (2004)
- [86] M. Coldea, V. Pop, M. Neumann, O. Isnard and L.G. Pășcuț, *J. Alloys Comp.* **390**, 16 (2005)
- [87] Ch. Müller, H. Wonn, W. Blau, P. Ziesche and P. V. Krivitshii, *Phys Stat Sol. B* **95**, 215 (1979)
- [88] L. Rednic, M.Coldea, V. Rednic, M. Neumann, D. Benea, *Studia Physica 2*, 65-71 (2008)
- [89] H. J. Williams, R. C. Sherwood, F. G. Foster, and E. M. Kelley, *J. Appl. Phys.* **28**, 1181(1957)
- [90] C. Guillard, *J. Phys Radium* **12**, 143 (1951)
- [91] J. B. Yang, K. Kamaraju, W.B. Yelon, W. J. James, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1846 (2001)
- [92] P.M. Oppeneer, V.N. Antonov, T. Kraft, H. Eschrig, A.N. Yaresko, A.Ya. Perlov, *J. Appl. Phys.* **80**, 1099. (1996)
- [93] R. Coehoorn and R. A. De Groot, *J. Phys. F: Met. Phys.* **15**, 2135 (1985)
- [94] H. Yoshida, T. Shima, T. Takahashi, H. Fujimori, *Mater. Trans. JIM* **40**, 455 (1999)
- [95] X. Guo, Z. Altounian, J.O. Stom-Olsen, *J. Appl. Phys.* **69**, 6067 (1991).
- [96] S. Saha, M.Q. Huang, C.J. Thong, B.J. Zande, V.K. Chandhok, S. Simizu, R.T. Obermyer, S.G. Sankar, *J. Appl. Phys.* **87**, 6040 (2000)
- [97] Y. J. Wang, *J. Magn. Magn. Mater.* **84**, 39 (1990)
- [98] P. Bandaru, T. D. Sands, Y. Kubota, and E. E. Marinero, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1 (1998)
- [99] R. F. Sabiryanov and S. S. Jaswal, *J. Appl. Phys.* **85**, 8 (1999)
- [100] R. Coehoorn, C. Haas and R.A. de Groot, *Phys. Rev. B* **31**, 1980 (1990)
- [101] F. Heusler, *Z. Angew Chem.* **17**, 260 (1904)
- [102] K. Thielman, *Ann. Physik* **137**, 41 (1940)
- [103] C. Guillaud, Thesis, University of Strasbourg, France (1943)
- [104] S. Saha, R. T. Obermyer, B. J. Zande, V. K. Chandhok, S. Simizu and S. G. Sankar, *J. Appl. Phys.* **91**(10), 8525 (2002)

[105] Ruixuan Dai, NuoFu Chen, X. W. Zhang and Changtao Peng, *Journal of Crystal Growth* **299**(1), 142 (2007)

[106] Ph. Wernet, B. Sonntag, M. Martins, P. Glatzel, B. Obst and P. Zimmermann, *Phys. Rev. A* **63**, 050702(R) (2001)

