

*Facultatea de Fizica
Universitatea Osnabrück*

*Facultatea de Fizica
Universitatea Babeş-Bolyai*



Vasile REDNIC

***Investigarea structurii electronice si
magnetice a materialelor magnetice
avansate***

Rezumatul tezei de doctorat

Coordonatori:

Prof. Dr. Manfred NEUMANN

Prof. Dr. Marin COLDEA

**Osnabrück
Ianuarie 2010**

Cuprins

Introducere	1
1. Aspecte teoretice	2
1.1 Introducere in magnetism.....	2
1.2 Proprietati magnetice ale sistemelor metalice.....	2
1.3 Spectroscopia fotoelectronica	4
2. Tehnici de preparare si caracterizare.....	5
3. Structura electronica si proprietatile magnetice ale aliajelor $Mn_{1-x}Al_xNi_3$	6
3.1 Caracterizare structurala	6
3.2 Spectre XPS.....	7
3.3 Masuratori magnetice	8
3.4 Calcule de structuri de banda	10
4. Structura electronica si proprietatile magnetice ale aliajelor $Mn_{1-x}Al_xNi$	12
4.1 Caracterizare structurala	12
4.2 Spectre XPS.....	13
4.3 Masuratori magnetice	15
5. Structura electronica si proprietatile magnetice ale aliajelor $Ni_{1-x}Mn_xAl$	18
5.1 Caracterizare structurala	18
5.2 Spectre XPS.....	19
5.3 Masuratori magnetice	20
6. Structura electronica si proprietatile magnetice ale aliajelor $Ni_{0.7-x}Al_xMn_{0.3}$.....	22
6.1 Caracterizare structurala	22
6.2 Spectre XPS.....	22
6.3 Masuratori magnetice	24
Concluzii.....	26
Bibliografie selectiva	27

Cuvinte cheie: *aliaje si compusi; difractie de raze X; masuratori magnetice; spectre XPS; moment locale; structura de banda*

Introducere

Problema momentelor locale confinate la pozitia elementului de tranzitie (T), adica un comportament localizat al electronilor itineranti, este una dintre cele mai importante probleme ale fizicii aliajelor si compusilor intermetalici magnetici. A fost determinat experimental ca in anumite conditii momentul magnetic al unui metal tranzitional ramane localizat cand solubilizeaza in alt metal de tranzitie. Conditia de existenta a unui moment local la pozitia elementului 3d este $\pi\Delta / U < 1$, unde Δ este largimea starilor d (corespunzand starilor legate virtual in modelul Friedel) si U este energia de corelare Coulombiana intre electronii d.

Largimea benzii 3d $\Delta = Z^{1/2}J_h$ depinde de numarul de atomi din prima vecinatate Z cu orbitali d si integrala de hopping J_{oh} , care este foarte sensibila la distanta dintre atomi. Pe de alta parte, taria si semnul interactiunilor dintre momentele locale invecinate sunt determinate de fractia de ocupare a orbitalilor d si de orientarea acestor orbitali in retea. Prin aliere cu alte elemente, vecinatatea atomului de metal tranzitional se schimba. Aceasta conduce la modificari structurale cu efecte remarcabile in structura electronica si proprietatile magnetice fata de compusul parinte.

Intelegerea si prevederea proprietatilor materiei la nivel atomic reprezinta una dintre marile realizari a stiintei ultimilor ani. In acest context, avantajul spectroscopiei fotoelectronice, in studiul structurii electronice si a proprietatilor materiei este datorat progresului atat in tehnica experimentală cat si in dezvoltarea modelelor teoretice. Tehnica fotoemisiei a fost dezvoltata suficient pentru a deveni o unealta majora in studiul experimental al solidelor. Aceste tehnici sunt de asemenea atractive pentru studiul schimbarilor in, sau distrugerea, ordinii cristaline.

Detaliile fine ale relatiilor dintre structura electronica si proprietatile magnetice ale materiei reprezinta o provocare in fizica corpului solid. Legatura este evidenta chiar si din punct de vedere didactic: electronii sunt ' Purtatorii ' momentului magnetic de spin iar miscarea lor in jurul nucleului da nastere la un moment magnetic orbital. Dintr-un alt punct de vedere, informatiile despre structura electronica se dovedesc a fi esentiale pentru intelegerea comportamentului magnetic.

Spetrele XPS dau informatii despre energia de legatura a electronilor, banda de valenta si densitatea de stari la nivelul Fermi, hibridizarea dintre orbitali, starea de valenta a ionilor si transferul de sarcina dintre elemente. Pozitia energetica si largimea benzii de valenta, comporarea benzii de valenta cu cea calculata, despicarea nivelelor interne 3s, prezenta structurilor satelite ale benzii de valenta si a nivelelor interne 2p dau informatii despre gradul de localizare a electronilor 3d, gradul de ocupare al benzii 3d, efectele fluctuatiilor de spin si de valenta, care sunt elementele de baza in explicarea proprietatilor magnetice ale sistemelor metalice pe baza de elemente 3d.

In studiul de fata a fost ales sistemul ternar Al-Mn-Ni din urmatoarele motive:

- Manganul este de mare interes deoarece conform regulilor lui Hund momentul magnetic al atomului liber poate avea valoarea maxima de $5 \mu_B$. Aliajele antiferomagnetice formate de mangan cu nichel, paladiu si platina au temperaturi Néel foarte ridicate, care fac din ele materiale cu posibile aplicatii practice, cum ar fi straturi de fixare a magnetizarii in dispozitive GMR si TMR.
- Nichelul metalic este un feromagnet avand un moment magnetic de $0.6 \mu_B/\text{Ni}$. Prin aliere cu Al, hibridizarea dintre Ni 3d-Al 3sp duce la o umplere partiala (AlNi_3) sau totala (AlNi) a benzii Ni 3d in functie de concentratia Al si distantele dintre atomii de Al si Ni.

- Variind concentrația elementelor din prima vecinătate a atomului elementului de tranziție și distanța dintre atomi apar modificări importante în structura cristalografică și electronică cu efecte remarcabile în proprietățile magnetice a aliajelor din sistemul ternar Al-Mn-Ni.

Scopul acestei teze este de a studia schimbările în structura cristalografică, electronică și magnetică a aliajelor din sistemul ternar Al-Mn-Ni prin modificarea concentrației elementelor constituente.

Teza este organizată pe 6 capitole, urmată de sumar. Capitolul 1 conține o scurtă introducere teoretică în magnetismul sistemelor metalice, precum și principiile spectroscopiei fotoelectronice în domeniul razelor X, care este tehnica de bază folosită pentru investigarea structurii electronice a aliajelor și compusilor intermetalici. Detalii referitoare la prepararea probelor și la tehnicile experimentale folosite în caracterizarea sistemelor sunt descrise în Capitolul 2. Următoarele 4 capitole conțin rezultatele experimentale ale sistemelor $Mn_{1-x}Al_xNi_3$, $Mn_{1-x}Al_xNi$, $Ni_{1-x}Mn_xAl$, și $Ni_{0.7-x}Al_xMn_{0.3}$. Proprietățile structurale, electronice și magnetice ale aliajelor și compusilor sunt investigate prin difracția de raze X, spectroscopia fotoelectronică în domeniul razelor X, calcule de structuri de bandă, măsurători de magnetizare și susceptibilitate magnetică.

Capitolul 1. Aspecte teoretice

1.1 Introducere în magnetism

Originea magnetismului se află în mișcările orbitale și de spin ale electronilor și în modul în care aceștia interacționează. Clasificarea materialelor magnetice se poate realiza analizând răspunsul acestora la acțiunea câmpurilor magnetice. Se disting următoarele tipuri principale de comportament magnetic: Diamagnetismul, Paramagnetismul, Feromagnetismul, Antiferomagnetismul și Ferimagnetismul. 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.

La nivel atomic magnetismul provine din mișcările electronilor: orbitale în jurul nucleelor și de spin. Nucleul atomic poate de asemenea să aibă moment magnetic, dar acesta este foarte mic, neglijabil în comparație cu cel al electronilor. În mecanica cuantică, conform principiului lui Pauli, fiecare electron se găsește pe un nivel de energie definit de un set unic de numere cuantice: n , l , m_l , and m_s . Momentele totale orbital și de spin pentru fiecare nivel energetic sunt cunoscute și sunt date de $\hbar l$ and $\hbar s$, unde $h=2\pi\hbar$ este constanta Planck. Momentul magnetic al electronului este de asemenea cunoscut în unități $\mu_B=e\hbar/2mc$ și este dat de relația $m=\mu_B(l+2s)$. Momentul magnetic al unui atom liber este suma momentelor electronilor. Momentul cinetic total și momentul magnetic total sunt $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$ și respectiv $\mathbf{M}=\mu_B(\mathbf{L}+2\mathbf{S})=g_J\mu_B\mathbf{J}$, unde g_J este factorul Lande. Exceptând câțiva atomi grei, este valabil cuplajul Russell-Saunders și $\mathbf{L}=\sum\mathbf{l}$ and $\mathbf{S}=\sum\mathbf{s}$. În descrierea magnetismului atomic, pe lângă mișcările orbitale și de spin ale electronilor, trebuie de asemenea considerată și interacțiunea dintre electroni.

1.2 Proprietățile magnetice ale sistemelor metalice

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.

Magnetismul sistemelor metalice și în special al celor care conțin metale de tranziție 3d este una din problemele centrale în fizica stării condensate. Controversa descrierii metalelor de tranziție derivă din caracterul aparent dual al electronilor 3d responsabili pentru proprietățile magnetice. Deși aceștia sunt electroni în esență itineranți, descriși în starea fundamentală de teoria de bandă, proprietățile fizice la temperaturi finite sunt mult mai bine descrise în modelul electronilor localizați.

Interacțiunile magnetice dintre momentele magnetice localizate determină comportamentul magnetic al unui material. Cuplajul magnetic dintre momentele magnetice este cel mai des descris utilizând hamiltonianul Heisenberg::

$$H = -\sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$$

unde i și j pot fi restricționați la primii vecini sau primele perechi de momente magnetice, ținând cont de faptul că interacțiunile magnetice au rază mică de acțiune, care descrește exponențial cu distanța. Valorile pozitive ale constantei de cuplaj sau integralei de schimb. 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. Utilizarea denumirii de Hamiltonian Heisenberg se datorează discuției originale al acestuia asupra conceptului cuantic de schimb electronic și introducerii termenului de integrală de schimb în lucrarea teoretică asupra atomului de heliu [3]. Dacă orbitalii magnetici ai atomilor vecini sunt suficienți de extinși pentru a avea loc o suprapunere a acestora are loc o interacțiune directă între spini, denumită schimb direct. Originea interacțiunii de schimb este diferența dintre energiile stărilor cu spini paraleli și antiparaleli, ca rezultat al principiului lui Pauli. Acest schimb direct are loc în compușii intermetalici 3d și este cea mai puternică interacțiune interatomică. Dacă orbitalii magnetici ai atomilor vecini sunt localizați și nu se suprapun, cum e în cazul metalelor 4f, schimbul poate avea loc prin intermediul electronilor de conducție, fenomen denumit interacțiune schimb indirectă de tip RKKY. Dacă nu există electroni de conducție, electronii externi care participă la legături covalente mediază interacțiunea de schimb. Aceasta este interacțiunea de superschimb, introdusă de Kramers [4,5].

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 [6], care este utilizat mai ales în explicarea feromagnetismului sistemelor itinerante.

Atât modelele localizate, cât și cele de bandă, nu reușesc să descrie complet comportamentul magnetic al metalelor de tranziție. Este foarte clar că electroni d trebuie tratați ca electroni localizați în izolatorii magnetici și ca electroni itineranți corelați în metalele de tranziție. Eforturile teoreticienilor din 1950 și până în prezent s-au concentrat asupra găsirii unui model unic care să considere efectul corelării electron-electron în modelul electronilor itineranți. S-au dezvoltat 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 momentele locale în metale. Modelul momentelor locale a fost cel care a rezolvat controversa dintre modelele localizate și cele itinerante. Un moment magnetic local desemnează un moment magnetic permanent localizat într-o anumită regiune din sistemul metalic, de exemplu la poziția unui anumit atom, dar fără ca electronii d să fie localizați. Importanța corelărilor electron-

electron în metalele de tranziție a fost semnalată de către Van Vleck, care prezintă posibilitatea apariției momentelor localizate în metalele 3d [7]. Un model explicit care descrie momentele locale în metale a fost elaborat de Anderson [8] pe baza teoriei lui Friedel a momentelor legate virtual în aliaje magnetice diluate [9]. Conceptul de moment local în metale al lui Anderson este deosebit de important în dezvoltarea teoriei metalelor feromagnetice și antiferomagnetice. În unele cazuri un feromagnet metalic poate fi considerat ca un ansamblu de momente locale asociate cu stări legate virtual. Deși în aceste cazuri momentul local nu este la fel de bine definit ca și în cazul izolatoarelor magnetici, un model de tip Heisenberg poate fi utilizat cu succes. Cuplajul dintre momentele localizate în feromagneți și antiferomagneți a fost studiat de Alexander și Anderson [10] și Moriya [11] în cadrul modelului Anderson, generalizând mecanismul de schimb la o pereche de stări virtuale legate în metale. Semnul interacțiunii dintre momentele magnetice ale atomilor din prima vecinătate este în primul rând determinat de gradul de ocupare al orbitalilor d [12]:

- o când fiecare orbital atomic d este aproape pe jumătate plin, cuplajul dintre momentele locale este antiferomagnetic
- o când orbitalii d sunt aproape plini sau foarte puțin ocupați cuplajul dintre momentele locale este feromagnetic

Aceste simple reguli au fost aplicate cu succes în interpretarea calitativă a proprietăților magnetice ale unor metale magnetice, aliaje și compuși intermetalici.

1.3 Spectroscopia fotoelectronică

Spectroscopia fotoelectronică, inițiată de Siegbahn și colaboratorii săi [13], constituie una dintre cele mai importante tehnici experimentale utilizate pentru obținerea de informații asupra structurii electronice ale atomilor, moleculelor și solidelor [14,15]. Într-un experiment de fotoemisie, fotonii proveniți de la o sursă monocromatică interacționează cu atomii de la suprafața probei producând emisia de electroni prin efect fotoelectric. Fotoelectronii sunt analizați în funcție de unghiul de emisie și de energia cinetică. Deoarece doar electronii care părăsesc proba fără pierderi de energie prin ciocniri inelastice poartă informații directe despre structura electronică a solidului, XPS analizează doar un strat de ordinul zecilor de Å de la suprafața probei, fiind o tehnică foarte sensibilă de analiză a suprafețelor. Majoritatea fotoelectronilor suferă ciocniri inelastice în probă și formează fondul spectrelor de fotoemisie.

Spectroscopia fotoelectronică în doemniul razelor X (XPS) constă în analiza energiei fotoelectronilor emiși în urma iradierii probei cu un fascicol monoenergetic de raze X ($h\nu > 1000$ eV). Cel mai des se utilizează radiațiile X ale Mg K_{α} (1253,5 eV) și Al K_{α} (1486,6 eV), ale căror adâncime de penetrare în proba solidă este de ordinul 1-10 μm . De-a lungul deceniilor de dezvoltare a fotoemisiei ca tehnică spectroscopică de analiză au fost elaborate numeroase teorii asupra caracteristicilor spectrale. O descriere riguroasă a fotoemisiei implică o tratare cuantică a procesului de emisie al unui electron de pe un orbital atomic dintr-un solid, fotoelectron care este detectat după ce părăsește suprafața probei. Mai puțin riguros, dar extrem de util în interpretarea spectrelor XPS, este modelul în trei secvențe, care împarte experimentul de fotoemisie în trei procese distincte și independente: fotoexcitarea electronilor în solid, transportul fotoelectronilor spre suprafața probei și evadarea fotoelectronilor în vid. În cadrul unui experiment obișnuit de XPS se măsoară energia cinetică a fotoelectronilor, din care se determină energiile de legătură a electronilor emiși. Datele se reprezintă ca un grafic al intensității (de obicei exprimată în număr de evenimente reprezentând numărul de electroni) în funcție de energia electronilor fotoemiși. Deoarece fiecare element chimic are un set specific energii de legătură, metoda XPS este

utilizată pentru identificarea elementelor chimice de la suprafața probelor. În consecință spectrul obținut reproduce structura electronică a unui compus. Primul pas în studiul prin XPS al unui material îl constituie înregistrarea unui spectru în intervalul de valori ale energiei de legătură cuprins între 0 și 1400 eV, care conține toate liniile caracteristice stărilor energetice ale elementelor chimice componente. Acest spectru general permite stabilirea intervalelor energetice pentru care se vor înregistra ulterior spectrele liniilor de interes. Un spectru XPS poate fi împărțit în spectru primar, care provine de la fotoelectronii care părăsesc proba fără a suferi ciocniri inelastice și spectru secundar sau fondul spectrului XPS, care provine de la fotoelectronii care au pierdut o parte din energia lor cinetică în urma ciocnirilor inelastice în drumul spre suprafața probei. Fotoelectronii care provin de pe nivelele interne ale atomilor determină cele mai intense linii în spectrele XPS. Pozițiile acestora sunt specifice fiecărui atom și fiecărui nivel energetic și sunt adesea utilizate pentru identificarea elementelor chimice. Spectrele benzii de valență sunt caracterizate printr-o structură de bandă situată la energii de legătură mici (< 20 eV). Din banda de valență se pot obține informații asupra structurii electronice, a gradului de ocupare cu electroni, a densității de stări la nivelul Fermi.

Capitolul 2. Tehnici de preparare și caracterizare

Probele policristaline au fost preparate prin topirea într-un cuptor cu arc electric în atmosferă controlată de argon a elementelor constituente (metale de înaltă puritate, $>99.99\%$). În calculul maselor elementelor constituente ale compușilor preparați s-au respectat raporturile stoichiometrice. Pierderea totală de masă a fost în cazul fiecărei probe mai mică de 1%. Omogenitatea probelor a fost verificată prin difracție de raze X, iar calitatea lor din punct de vedere al contaminării a fost verificată prin monitorizarea nivelelor 1s ale oxigenului și carbonului în spectrele XPS.

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 AXS D8 Advance.

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 un magnetometru cu probă vibrantă pentru măsurarea magnetizării spontane a probelor și determinarea temperaturilor Curie. La temperaturi înalte (mai mari decât temperaturile de tranziție magnetică) s-a determinat variația susceptibilităților magnetice cu temperatura utilizând o balanță de tip Weiss.

Structura electronică a materialelor studiate a fost investigată prin măsurători de XPS, efectuate la Universitatea tehnică din Osnabruck cu un spectrometru PHI Model 5600 Multi-Technique System (Perkin Elmer Corporation). Întregul dispozitiv se află în vid ultra înalt (de obicei $p \leq 10^{-10}$ mbar) pentru a se evita contaminarea suprafeței probei și pierderile de energie prin ciocniri ale fotoelectronilor între probă și analizor.

Calcul de structuri de benzi au fost efectuate utilizând pachetul de programe Munich SPR-KKR versiunea 3.6 [16]. 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) [17,18].

Capitolul 3. Structura electronica si proprietatile magnetice ale aliajelor

$Mn_{1-x}Al_xNi_3$ [19-21]

Acest capitol prezinta efectul substitutiei Mn cu Al in $MnNi_3$, investigat prin XRD, masuratori magnetice, XPS si calcule de structura de banda. Compusii $MnNi_3$ si $AlNi_3$ sunt izostructurali si cristalizeaza in tipul de structura $AuCu_3$, formand solutii solide pe intreg domeniul de concentratii.

Studiile anterioare au aratat ca gradul de dezordine cristalografica in $MnNi_3$, definit ca raportul dintre pozitiile de Ni ocupate de Mn si numarul total de atomi de Mn din retea, depinde de metoda de preparare si de tratamentul termic [22]. Proprietatile magnetice ale $MnNi_3$ sunt puternic influentate de gradul de dezordine, spre exemplu, temperatura Curie pentru $MnNi_3$ ordonat este de 770 K, dezordonat 132 K [23,24] iar valorile magnetizarii sunt diferite. In compusul $MnNi_3$ dezordonat, din moment ce interactiunile Mn-Mn din prima vecinatate sunt antiferomagnetice, un numar de atomi de Mn nu contribuie la magnetizare. Pe masura ce compusul devine ordonat, interactiunile feromagnetice Mn-Ni sunt dominate si se observa o crestere in magnetizare. Compusul $MnNi_3$ complet ordonat a fost obtinut dupa un tratament termic de 32 de zile la temperaturi intre 673K si 828K [25]. Proprietatile magnetice ale compusului $AlNi_3$ au fost de interes din momemnt ce compusul a fost raportat ca slab feromagnet Stoner-Wohlfarth, cu $T_C = 41.5K$ [26]. Proprietatile magnetice ale aliajelor din sistemul $Mn_{1-x}Al_xNi_3$ au fost studiate doar pentru un interval restrans de concentratii, mai exact $x \geq 0.7$ [27,28]. Probele investigate au fost ordonate cristalografic dupa un tratament termic de 2 zile la 1323K [28] si respectiv 24h la 1123K [27]. A fost aratat ca Al substitue Mn in cazul compusilor ordonati cristalografic. Nu exista o investigare sistematica in legatura cu comportamentul magnetic a soluiiei solide $MnNi_3 - AlNi_3$ in corelare cu masuratori XPS.

3.1 Caracterizare structurala

Sase probe din sistemul $Mn_{1-x}Al_xNi_3$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$) au fost preparate. Pentru a putea studia influenta Al in ordinea cristalografica nu a fost facut nici un tratament termic dupa racirea probelor. Masuratorile XRD s-au efectuat pe suprafata datorita duritatii probelor. Difractogramele obtinute sunt prezentate in Fig. 3.1 impreuna cu similarile pentru $MnNi_3$ si $AlNi_3$ generate folosind programul PowderCell. Toate aliajele studiate sunt faze unice avand aceeasi structura cristalografica la fel ca si a compusului parinte $MnNi_3$. Parametrul de retea descreste monoton cu concentratia de Al de la $a=3.5854 \text{ \AA}$ pentru $MnNi_3$ la $a=3.5770 \text{ \AA}$ pentru $Mn_{0.3}Al_{0.7}Ni_3$. Parametrul de retea pentru $MnNi_3$ este foarte apropiat de cel raportat in literatura [29].

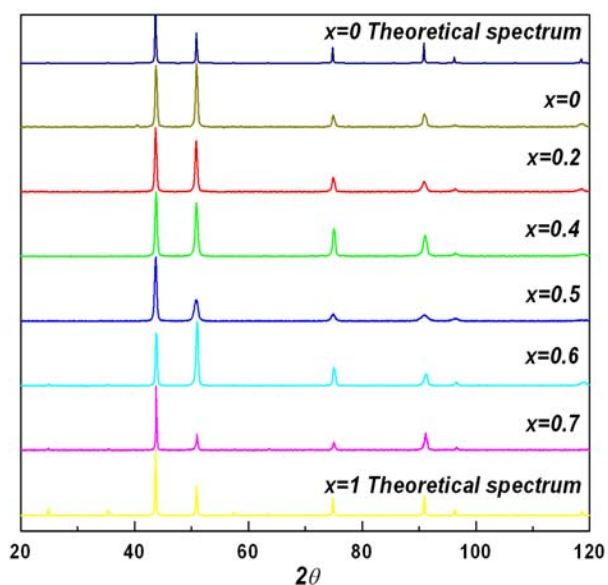


Fig. 3.1. Difractogramele aliajelor $Mn_{1-x}Al_xNi_3$ si similarile pentru $MnNi_3$ si $AlNi_3$

3.2 Spectre XPS

Spectrele XPS ale benzii de valenta ale aliajelor $Mn_{1-x}Al_xNi_3$ si Ni metalic sunt prezentate in Fig. 3.2. Pentru radiatia Al K_{α} , sectiunea eficace a starilor Ni 3d este de aproximativ 4 ori mai mare decat a starilor Mn 3d [30]. Considerand de asemenea si raportul dintre continutul de Ni si de Mn din aliaje, putem spune ca banda de valenta a aliajelor $Mn_{1-x}Al_xNi_3$ este dominata de starile Ni 3d, care sunt preponderente la nivelul Fermi la fel ca si in Ni metalic. Starile Mn 3d sunt concentrate la baza benzii de valenta la o energie de legatura de aproximativ 3 eV, asa cum a fost gasita experimental si demonstrata de calculele de structuri de benzi in mai multe aliaje pe baza de Mn [31-33]. Spectrele benzii de valenta ale compusilor investigati prezinta structuri satelite la aproximativ 6.5 eV, care descresc in intensitate odata cu cresterea concentratiei de Al. Centrele benzii de valenta sunt deplasate spre energii de legatura mai mari si densitatea de stari (DOS) la nivelul Fermi descresce odata cu cresterea concentratiei de Al, sugerand o umplere partiala a benzii Ni 3d datorita hibridizarii cu starile Al 3sp. In metale si aliaje starile 3d se deplaseaza gradual spre energii de lagatura mai mari odata cu cresterea starii de ocupare a benzii d si in consecinta are loc o descrestere in desitatea de stari la nivelul Fermi.

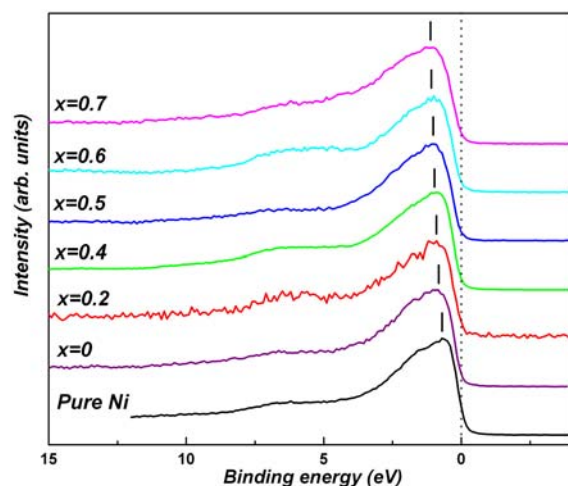


Fig. 3.2. Spectrele XPS ale benzii de valenta in aliajele $Mn_{1-x}Al_xNi_3$ si in Ni metalic.

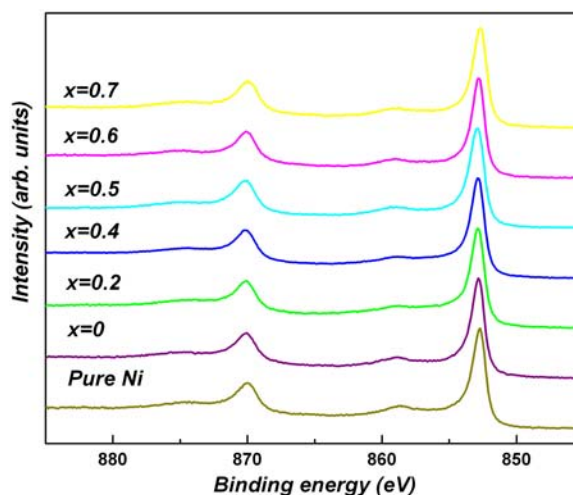


Fig. 3.3. Spectrele XPS ale liniei Ni 2p in aliajele $Mn_{1-x}Al_xNi_3$ si in Ni metalic.

Spectrele XPS ale liniei Ni 2p in aliajele $Mn_{1-x}Al_xNi_3$ si in Ni metalic sunt prezentate in Fig. 3.3. La fel ca si in Ni metalic linia Ni $2p_{3/2}$ in aliajele investigate prezinta structuri satelite la

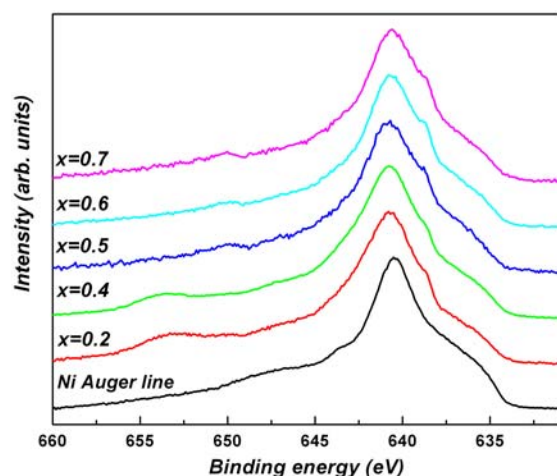


Fig. 3.4 Spectrele XPS ale liniei Ni 2p in aliajele $Mn_{1-x}Al_xNi_3$ inainte de substragerea liniei Auger

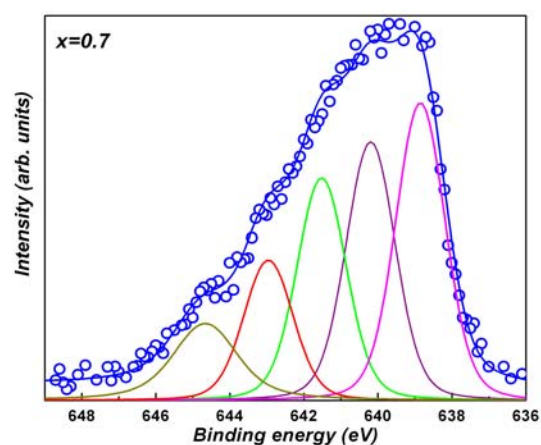


Fig. 3.5. Rezultatele fitului liniei Mn $2p_{3/2}$ a aliajului $Mn_{0.3}Al_{0.7}Ni_3$

o distanta de aproximativ 6.5 eV fata de linia principala. Observarea satelitilor dovedeste existenta starilor libere in banda Ni 3d. Intensitatea relativa a satelitului este proportionala cu starile neocupate din banda Ni 3d si descreste cu cresterea concentratiei de Al. Aceasta confirma umplerea partiala a benzii Ni 3d. Un comportament similar a fost observat si in alti compusi pe baza de Ni [34].

Exista o suprapunere intre linia XPS Mn 2p si linia Auger a Ni $L_2M_{23}M_{45}$ (Fig. 3.4). Dupa sustragerea liniei Auger a Ni si inlaturarea fondului, folosind un fond de tip Shirley, a fost fitata linia Mn $2p_{3/2}$, pentru cativa dintre compusii investigati, cu patru componente si o linie satelita situata la aproximativ 644.5 eV. Rezultatul fitului este prezentat in Fig. 3.5, avand energia medie de separare intre componente $\Delta_{ex} \approx 1.1$ eV. Aceasta este o dovada clara a existentei momentelor locale la pozitia atomilor de Mn.

3.3 Masuratori magnetice

Valorile magnetizarii spontane, pentru fiecare temperatura, au fost determinate din curbele $M(H)$ prin extrapolarea portiunii lineare la $H \rightarrow 0$. Dependenta de temperatura a magnetizarii spontane a aliajelor $Mn_{1-x}Al_xNi_3$ este prezentata in Fig. 3.6.

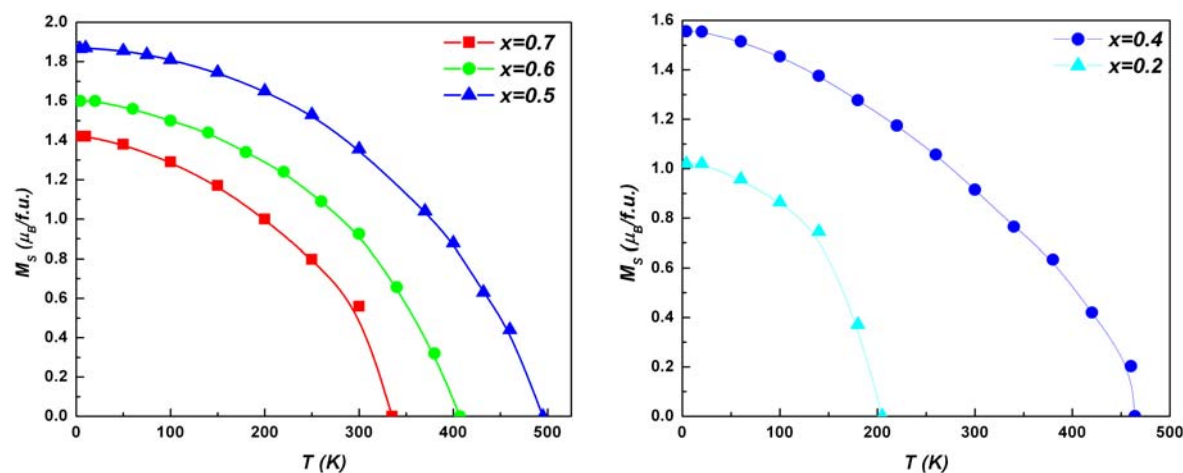


Fig. 3.6. Dependenta de temperatura a magnetizarii spontane a aliajelor $Mn_{1-x}Al_xNi_3$

Variatia magnetizarii cu temperatura sugereaza un comportament feromagnetic, sub temperaturile Curie corespunzatoare. Totusi, valorile magnetizarii spontane arata ca pentru concentratii mari de Mn apar perechi antiferomagnetice Mn-Mn care conduc la valori mai mici ale magnetizarii spontane pe formula unitate.

In Fig. 3.7 este aratata dependenta de temperatura a inversului susceptibilitatii magnetice in domeniul paramagnetic pentru compusii investigati. In zona temperaturilor inalte susceptibilitatea magnetica urmeaza o lege de tip Curie-Weiss, $\chi = C / (T-\theta)$. Susceptibilitatea magnetica a materialelor ferimagnetice urmeaza o lege hiperbolica de tip Néel. Totusi, la temperaturi mari asimptota la hiperbola este de forma Curie-Weiss. Temperaturile Curie (determinate din curbele Arrot), temperaturile Curie paramagnetice si momentele magnetice atat in starea ordonata cat si in cea paramagnetica sunt date in Tabelul 3.1.

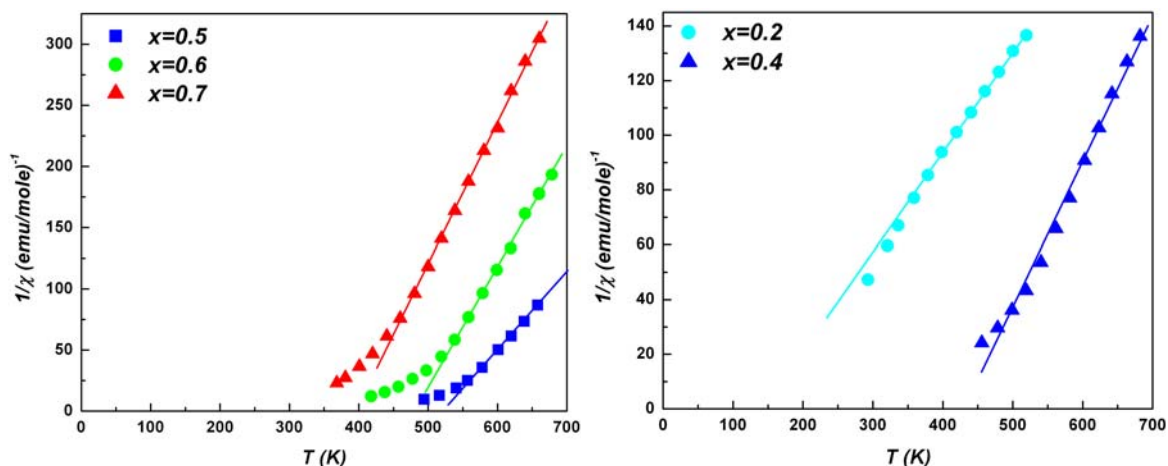


Fig. 3. 7. Inversul susceptibilitatii magnetice in functie de temperatura pentru aliaje $Mn_{1-x}Al_xNi_3$

Tabelul 3.1. Temperaturile Curie T_C , temperaturile Curie paramagnetice θ , momentele magnetice in starea ordonata (μ_s) si paramagnetica (μ_{eff}) pentru aliajele studiate.

Compound	T_C (K)	μ_s ($\mu_B/f.u.$)	θ (K)	μ_{eff} ($\mu_B/f.u.$)
$Mn_{0.8}Al_{0.2}Ni_3$	205	1.02	137	4.7
$Mn_{0.6}Al_{0.4}Ni_3$	464	1.56	426	3.9
$Mn_{0.5}Al_{0.5}Ni_3$	495	1.86	518	3.6
$Mn_{0.4}Al_{0.6}Ni_3$	407	1.6	477	2.9
$Mn_{0.3}Al_{0.7}Ni_3$	335	1.42	397	2.6

In Fig. 3.8, valorile temperaturilor Curie T_C si ale temperaturilor Curie paramagnetice θ obtinute sunt reprezentate impreuna cu valorile T_C din masuratori magnetice anterioare, in functie de continutul de Al. Exista o buna concordanta intre aceste rezultate si cele raportate anterior pentru $x \geq 0.5$ in cazul probelor ordonate cristalografic. Pe de alta parte pentru $x < 0.5$ T_C sunt mai mici decat se astepta (cazul aliajelor ordonate). Acestea sugereaza o crestere in ordinea cristalografica a aliajelor $Mn_{1-x}Al_xNi_3$ odata cu cresterea concentratiei de Al. Descrestearea monotona a T_C cu cresterea concentratiei de Al in aliajele ordonate poate fi explicata prin reducerea numarului de perechi feromagnetice Mn-Ni. In opozitie, pentru aliajele dezordonate T_C creste odata cu cresterea concentratiei de Al datorita scaderii numarului de perechi antiferomagnetice Mn-Mn. Temperaturile Curie paramagnetice θ pentru aliajele ordonate sunt mai mari decat T_C , specific pentru materialele feromagnetice, in timp ce pentru aliajele dezordonate, $\theta < T_C$, caracteristic comportamentului ferimagnetic.

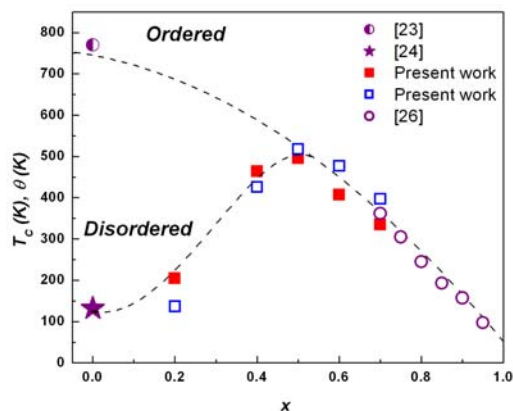


Fig. 3.8. Temperaturile Curie T_C si temperaturile Curie paramagnetice θ obtinute sunt reprezentate impreuna cu valorile T_C din masuratori magnetice anterioare, in functie de continutul de Al

Corelarea datelor XPS cu masuratorile magnetice, in starea ordonata si paramagnetica, sugereaza existenta momentelor locale la pozitia atomilor de Mn si Ni in aliajele $Mn_{1-x}Al_xNi_3$. Compusul $AlNi_3$, este cunoscut ca si un sistem cu fluctuatii de spin, are banda Ni 3d aproape plina avand un moment magnetic in starea ordonata $\mu=0.075 \mu_B/Ni$ [35]. Momentele magnetice ale Mn si Ni in compusul $MnNi_3$, au valorile $3.2 \mu_B$

[25] și $0.3 \mu_B$ [36] în starea ordonată și respectiv paramagnetică. Calculele de structuri de bandă în aliajele feromagnetice $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Al}_x$ au arătat că hibridizarea între stările Mn 3d și Al 3sp este foarte scăzută și momentul magnetic al Mn nu este afectat de alierea cu Al [37]. Putem presupune că momentul magnetic al Mn în aliajele studiate are aproximativ valoarea $3.2 \mu_B$ ca și în cazul compusului părinte MnNi_3 . Pe de altă parte, momentul magnetic al Ni în aliajele Ni-Al scade liniar cu creșterea concentrației de Al în zona de solubilitate solidă [38]. Cu aceste presupuneri, când concentrația de Al crește în aliajele $\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ni}_3$, momentul magnetic pe atom de Ni va scădea liniar de la $0.3 \mu_B/\text{Ni}$ în MnNi_3 la $0.075 \mu_B/\text{Ni}$ în AlNi_3 . Aceasta este confirmată și de măsurătorile XPS. Gradul de dezordine D în aliajele $\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ni}_3$ poate fi calculat din valorile momentelor magnetice în starea ordonată. În starea paramagnetică, putem estima momentele magnetice efective ale atomilor de Ni din constanta Curie, $C_{f. u} = C_{\text{Mn}} + C_{\text{Ni}}$. În Tabelul 3.2 sunt date valorile estimate ale gradului de dezordine și momentele magnetice pe atom de Ni atât în starea ordonată (μ_s^{Ni}) cât și paramagnetică ($\mu_{\text{eff}}^{\text{Ni}}$).

Tabelul 3.2. Gradul de dezordine D (%) și momentele magnetice pe atom de Ni atât în starea ordonată (μ_s^{Ni}) cât și paramagnetică ($\mu_{\text{eff}}^{\text{Ni}}$) ale aliajelor $\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ni}_3$

Compound	$\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_3$	$\text{Al}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_3$	$\text{Al}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_3$	$\text{Al}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_3$	$\text{Al}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_3$
D (%)	45	15	10	7	0
μ_s^{Ni} (μ_B)	0.25	0.21	0.19	0.16	0.14
$\mu_{\text{eff}}^{\text{Ni}}$ (μ_B)	1.70	1.32	1.23	0.75	0.74

Inegalitatea $p_c > p_s$ între numărul de spini pe atom de Ni în starea paramagnetică p_c și în cea ordonată magnetică p_s este valabilă pentru toate aliajele investigate iar raportul p_c / p_s scade cu concentrația de Al. Putem explica contribuția atomilor de Ni la susceptibilitatea măsurată în termenii teoriei renormalizării fluctuațiilor de spin [35].

3.4 Calcule de structuri de bandă

În paginile următoare sunt prezentate calculele de structura de bandă pentru aliajele $\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ni}_3$ alloys ($0 \leq x \leq 0.8$) pentru a evidenția efectul substituirii Mn cu Al în momentele locale ale Mn și Ni și a compara acestea cu cele obținute experimental. Influența gradului de dezordine în momentele magnetice ale aliajelor $\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ni}_3$ a fost de asemenea studiat. Spectrele XPS ale benzii de valență și densitățile de stări au fost calculate și comparate cu cele experimentale.

Calculele de structura de bandă în configurație feromagnetică au fost făcute pentru a

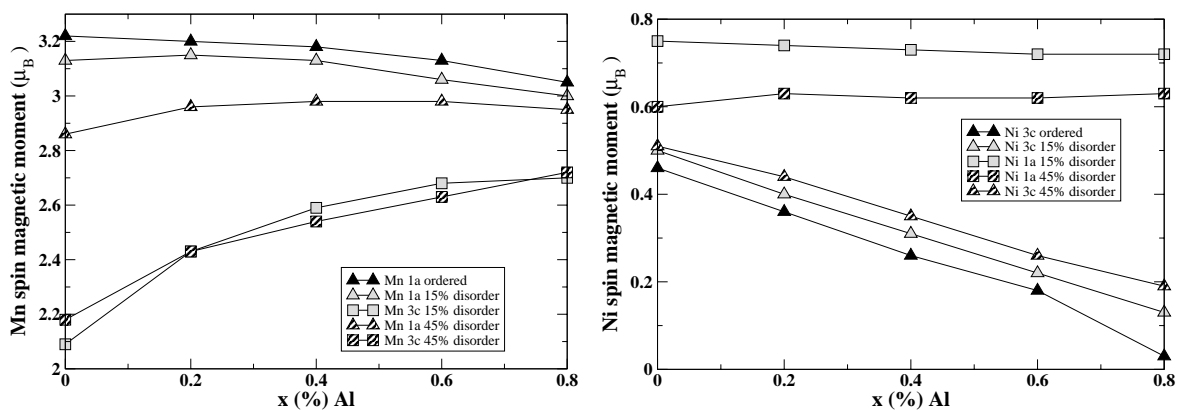


Fig.3.9. Momentele magnetice de spin calculate ale atomilor de Mn și Ni în aliajele $\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ni}_3$, pentru diferite grade de dezordine.

Momentele magnetice ale Mn si Ni in pozitii proprii (1a si respectiv 3c) sunt afectate diferit de substitutia Mn cu Al si de gradul de dezordine. Scaderea momentului magnetic al Ni 3c cu concentratia de Al se datoreaza hibridizarii starilor Ni3d-Al3sp.

Momentele magnetice pe atom de Mn sunt mai mici cand atomii de mangan sunt in pozitiile (3c) datorita descresterii distantei Mn-Mn ($d_{Mn1a-Mn3c} \approx 2.53 \text{ \AA}$), ceea ce conduce la o crestere a gradului de delocalizare a electronilor 3d. Largimea benzii 3d $\Delta = Z^{1/2}J_h$ depinde de numarul de atomi din prima vecinatate Z cu orbitali d si integrala de hopping J_{ohn} , care este foarte sensibila la distanta dintre atomi. In cazul atomilor de Mn (3c) numarul de atomi din prima vecinatate cu orbitali 3d scade odata cu introducerea Al. Aceasta inseamna ca banda 3d devine mai ingusta, electronii 3d sunt mai localizati si toate acestea conduc la o crestere a momentului magnetic al Mn (3c).

Deasemenea, momentul magnetic al Ni in pozitia (1a) este mult mai mare decat atunci cand ocupa pozitia (3c) dar este mai slab influentat de concentratia de Al. Aceasta se poate datora faptului ca atomii Ni (1a) nu au atomi de Al in prima lor vecinatate. In cazul aliajului $Mn_{0.8}Al_{0.2}Ni_3$, cu valoare mare a lui D , apare o influenta semnificativa a gradului de dezordine in momentul magnetic al atomilor de Ni (1a). Momentul magnetic orbital nu este complet inghetat de campul cristalin, dar contributia lui la momentul magnetic total este foarte mica.

Folosind gradele de dezordine determinate experimental au fost calculate momentele magnetice ale atomilor de Mn si Ni in aliajele studiate. Momentul magnetic total calculat pe celula unitate, determinat folosind D aproximat din masuratori experimentale, este in acord cu cel masurat experimental numai pentru $x \geq 0.5$. Modificarea gradului de dezordine in calculele teoretice nu aduce imbunatatiri. Valorile masurate ale momentelor magnetice pe celula unitate pentru $x \leq 0.5$ sunt in general mai mici decat cele calculate teoretic, ceea ce poate fi datorat erorilor de masura sau a prezentei impuritatilor in probele studiate, confirmand

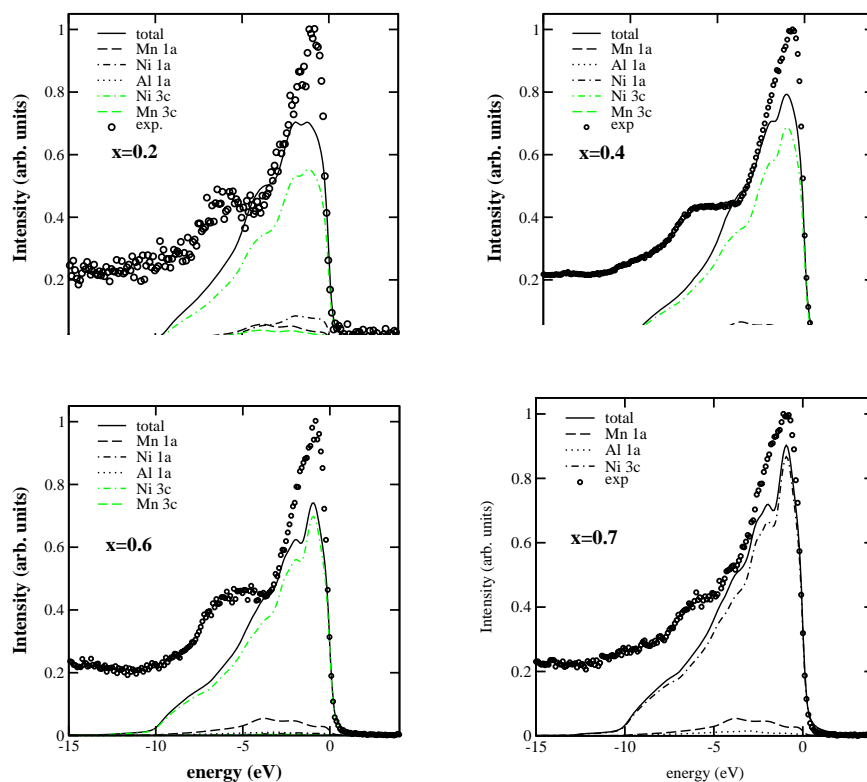


Fig.3.10. Spectrele XPS ale benzii de valenta calculate (linii) si experimentale (cercuri) ale aliajelor $Mn_{1-x}Al_xNi_3$ (0.2, 0.4, 0.6 and 0.7).

Spectrele XPS ale benzii de valenta au fost calculate pentru a permite o comparare directa a benzii de valenta calculata cu cea experimentală (Fig. 3.10). Spectrele XPS ale benzii de valenta in aliajele $Mn_{1-x}Al_xNi_3$ sunt dominate de starile Ni 3d. Contributia starilor Mn 3d are un maxim la aproximativ 4 eV. Structurile satelite de la aproximativ 6.5 eV sunt cauzate de corelarea electronica amplificata in banda Ni 3d, dovedind existenta starilor libere in aceasta banda.

Efectele de corelare nu au fost implementate in programul de lucru si de aceea satelitul nu apar in spectrele teoretice. Spectrele XPS calculate ale benzii de valenta descriu principalele caracteristici ale celor experimentale. Contributia Mn (3c) si Ni (1a) la spectrul benzii de valenta calculat pentru $x \geq 0.6$ este neglijabila deoarece gradul de dezordine este foarte mic.

Densitatea totala de stari calculata pentru aliajele investigate este prezentata in Fig. 3.11. Se poate observa ca nu exista modificari in densitatea de stari (DOS) la nivelul Fermi in banda cu spin sus dar in banda cu spin jos se observa o descrestere in DOS la nivelul Fermi odata cu cresterea concentratiei de Al, sugerand umplerea partiala a benzii Ni 3d. Aceasta confirma rezultatele experimentale.

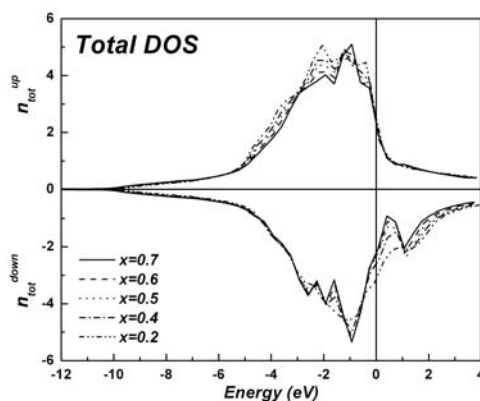


Fig.3.11. DOS pentru aliajele $Mn_{1-x}Al_xNi_3$

Capitolul 4. Structura electronica si proprietatile magnetice a aliajelor $Mn_{1-x}Al_xNi$ [39]

Compusul MnNi poseda una din cele mai ridicate temperaturi Néel ($T_N = 1073K$), un moment magnetic de $4 \mu_B/Mn$ [40] si este utilizat in dispozitive electronice bazate pe controlul spinilor magnetici ca si strat de fixare in structuri de tip valva de spin [41]. AlNi este un paramagnet Pauli cu banda 3d a Ni complet plina la temperatura camerei [42]. Proprietatile magnetice ale aliajelor $Mn_{1-x}Al_xNi$ au fost studiate doar intr-un domeniu limitat al concentratiei de Al si anume pentru $x=0.4$ [43, 44] respectiv 0.5 [45]. In cazul aliajului de tip Heusler $MnAlNi_2 \equiv Mn_{0.5}Al_{0.5}Ni$ s-a demonstrat coexistenta antiferomagnetismului si a feromagnetismului [45]. Aliajul $Mn_{0.6}Al_{0.4}Ni$, tratat termic timp de trei zile la $1273K$, prezinta o tranzitie martensitica B2-10M [44]. De asemenea s-a aratat ca in aliajul $Mn_{0.6}Al_{0.4}Ni$ obtinut printr-o racire rapida, tranzitia martensitica B2-10M este suprimata si apare o structura de tip $L2_1$.

Scopul acestui capitol este de a extinde masuratorile magnetice pe tot intervalul de concentratii si de a corela datele magnetice cu rezultatele masuratorilor XPS.

4.1 Caracterizarea structurala

Au fost preparate noua probe apartinand sistemului $Mn_{1-x}Al_xNi$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 0.9, 1$). Masuratorile XRD au scos in

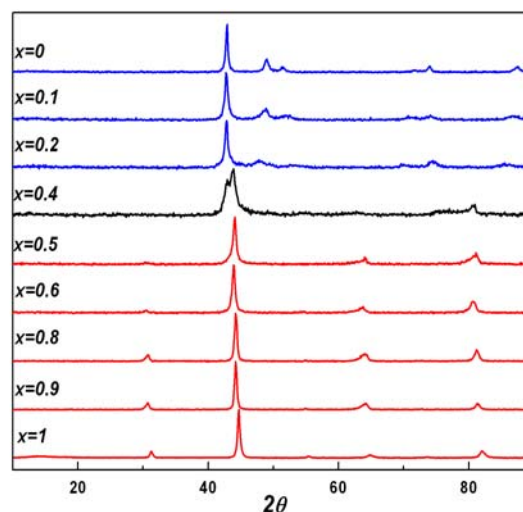


Fig. 4.1. Difractogramele aliajelor $Mn_{1-x}Al_xNi$.

evidenta aparitia unei modificari a structurii cristalografice, de la CuAuI la CsCl (B2), pentru $x = 0.4$. In Fig. 4.1 sunt prezentate spectrele XRD corespunzatoare probelor investigate. Structura aliajului $Mn_{0.6}Al_{0.4}Ni$ apare ca si o combinatie a celor doua structuri.

Faza B2 prezinta aceasi structura cu faza $L2_1$ a aliajului Heusler alloys, avand celula unitate egala cu a opta parte din celula fazei $L2_1$. In faza B2 a aliajelor $Mn_{1-x}Al_xNi$, atomii de Mn si Al sunt pozitionati aleator, astfel cea mai scurta distanta Mn-Mn este de aproximativ 0.29 nm. In structura de tip $L2_1$, unde atomii de Mn sunt separati prin intermediul atomilor de Al, cea mai mica distanta Mn-Mn este de 0.41 nm.

4.2 Spectre XPS

Spectrele corespunzatoare nivelelor interne Mn 3s pentru MnNi, $Mn_{0.9}Al_{0.1}Ni$ si $Mn_{0.8}Al_{0.2}Ni$ sunt prezentate in Fig. 4.2. Umarul ce apare in jur de 79 eV corespunde satelitului asociat nivelelor Ni 3p situat la circa 12 eV fata de linia principala, spre energii de legatura mai mari [46].

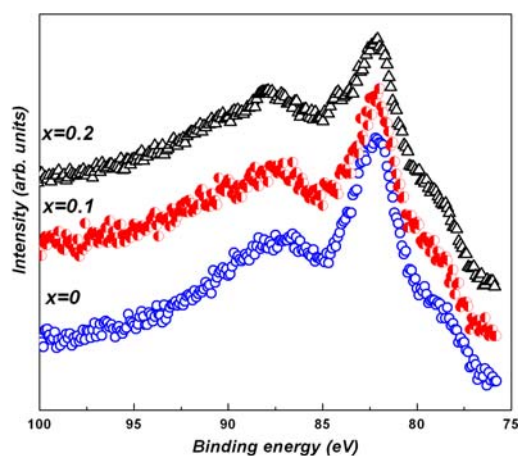


Fig. 4.2. Spectrele XPS ale liniei Mn 3s in aliajele $Mn_{1-x}Al_xNi$

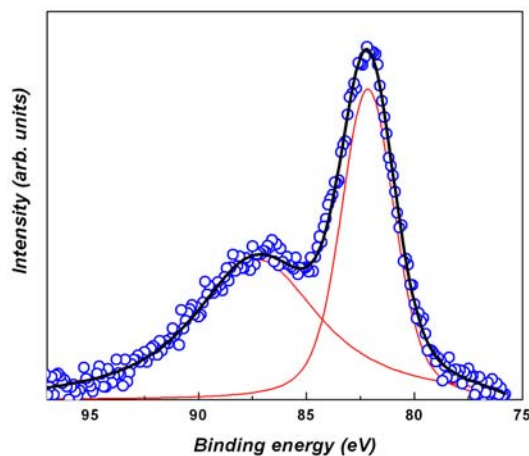


Fig. 4.3. Rezultatul fitului liniei Mn 3s in compusul MnNi

Fig. 4.3 prezinta rezultatul fitarii liniei Mn 3s pentru compusul MnNi, dupa extragerea fondului si a satelitului Ni 3p. Rezultate asemanatoare s-au obtinut si in cazul celorlalte doua aliaje $Mn_{0.9}Al_{0.1}Ni$ si $Mn_{0.8}Al_{0.2}Ni$. Toate spectrele prezinta o despicare magnetica de schimb foarte bine definita, de aproximativ 5 eV. Aceasta despicare corespunde unui spin $S \approx 2$ si unui moment magnetic de $4\mu_B/Mn$, sugerand faptul ca banda Mn 3d nu este afectata de hibridizarea cu starile Al sp. Despicarea reprezinta o dovada directa a existentei momentelor magnetice locale confinate la pozitiile ocupate de atomii de Mn.

Exista o suprapunere intre linia XPS corespunzatoare nivelelor interne Mn2p si linia Auger $L_2M_{23}M_{45}$ a Ni (Fig. 4.4). Pentru a vizualiza despicarea de multiplu a liniei Mn $3p_{3/2}$, linia Auger a fost extrasa (Fig. 4.5).

Prima vecinatate a atomilor de Mn in aliajele $Mn_{1-x}Al_xNi$ nu sufera modificari in urma alierii, fapt ce explica lipsa unei deplasari chimice a spectrelor Mn 2p.

Spectrele corespunzatoare nivelelor interne Mn $2p_{3/2}$ pentru unele dintre aliajele investigate au fost fitate ca si in capitolul anterior. Energia medie de separare este $\Delta_{ex} \approx 1.1$ eV. Acesta confirma existenta momentelor magnetice locale confinate la pozitia atomilor de Mn.

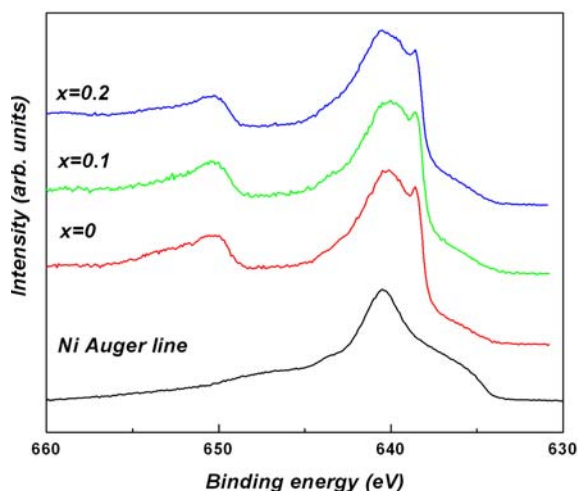


Fig. 4.4. Spectrele XPS corespunzatoare nivelelor interne Mn 2p pentru aliajele $Mn_{1-x}Al_xNi$ si linia Auger a Ni

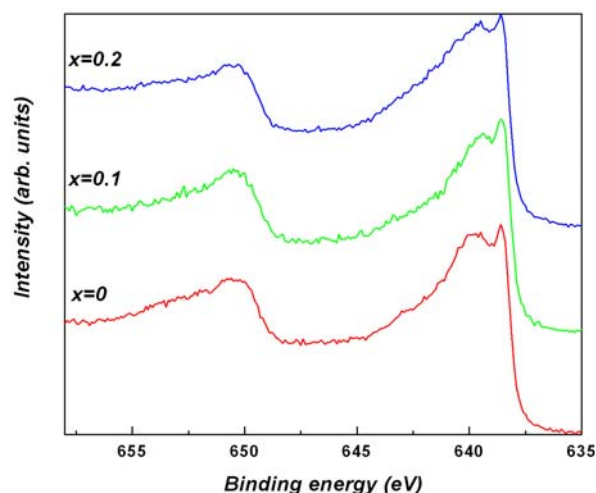


Fig. 4.5. Spectrele XPS corespunzatoare nivelelor interne Mn 2p pentru aliajele $Mn_{1-x}Al_xNi$ dupa extragerea liniei Auger a Ni

Spectrele nivelelor interne Ni 2p corecorespunzatoare aliajelor $Mn_{1-x}Al_xNi$ sunt prezentate in Fig. 4.6. Spectrele nivelelor interne Ni $2p_{3/2}$ pentru $x \leq 0.8$ prezinta o structura satelita situata la aproximativ 6.5 eV fata de linia principala spre energii de legatura mai mari. Observarea liniei satelite implica prezenta caracterului d in benzile neocupate. Intensitatea structurii satelite scade odata cu cresterea concentratiei de Al, sugerand umplerea treptata a benzii 3d a Ni datorita hibridizarii cu starile Al 3sp.

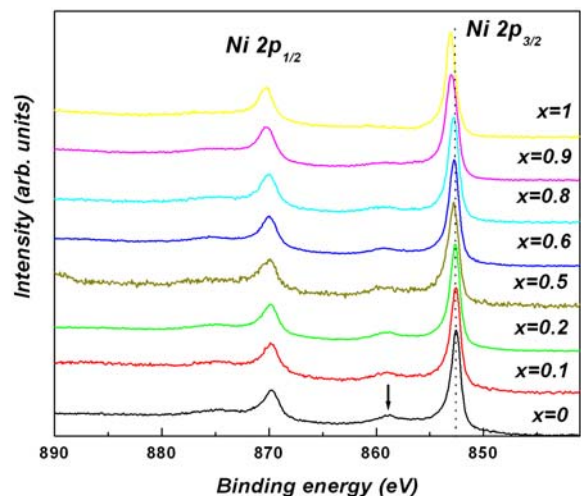


Fig. 4.6. Spectrele XPS ale nivelelor interne Ni 2p pentru aliajele $Mn_{1-x}Al_xNi$

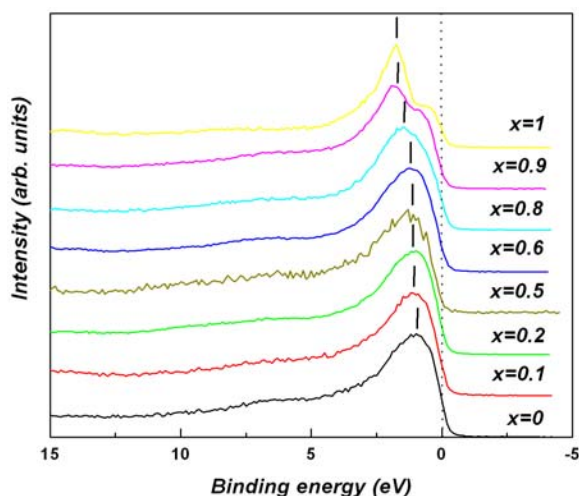


Fig. 4.7. Spectrele XPS ale benzii de valenta pentru aliajele $Mn_{1-x}Al_xNi$

Umplerea totala a benzii 3d a Ni, la temperatura camerei, pentru paramagnetul Pauli AlNi, este confirmata de absenta structurii satelite. Acest tip de comportament a fost observat si in alti compusi pe baza de Ni [47]. Prezenta structurii satelite sugereaza faptul ca atomii de Ni ar putea avea un moment magnetic mic, desi studiile anterioare au aratat ca in MnNi, atomii de Ni nu prezinta moment magnetic [48]. Aceasta inseamna ca si in prezenta unor stari libere in banda 3d a Ni, conditia Anderson de existenta a momentelor locale la pozitia atomilor de Ni, in starea magnetica ordonata, nu este indeplinita. Pe masura ce concentratia de Al creste, linia corespunzatoare nivelelor interne Ni 2p se deplaseaza spre energii de legatura mai mari. Aceste

mici deplasari chimice de datoreaza modificarii gradului de umplerea a benzii Ni 3d, ceea ce conduce la o crestere a densitatii electronice in jurul starilor Ni 2p.

Benzile de valenta corespunzatoare aliajelor $Mn_{1-x}Al_xNi$ sunt prezentate in Fig. 4.7. Banda de valenta a paramagnetului Pauli AlNi apare ca si o suprapunere intre banda Ni 3d, situata la aproximativ 2 eV, si starile Al sp situate in apropierea nivelului Fermi. Nivelele XPS ale benzii de valenta pentru probele investigate prezinta o mica structura satelita situata la aproximativ 6.5 eV, a carei intensitate scade odata cu cresterea concentratiei de Al. Benzile 3d sunt deplasate spre energii de legatura mai mari pe masura ce concentratia de Al creste, sugerand umplerea treptata a benzii 3d a Ni.

4.3 Masuratori magnetice

Tinand cont de faptul ca atomii de Ni nu poseda un moment magnetic [45, 48], interactiunea Mn-Mn este responsabila pentru proprietatile magnetice ale tuturor aliajelor investigate. Aliajele $Mn_{1-x}Al_xNi$ sunt antiferomagnetice pentru $x < 0.4$, avand temperaturi Néel foarte ridicate, 1073 K pentru MnNi [40], 1026 K pentru $Mn_{0.9}Al_{0.1}Ni$ si 820 K pentru $Mn_{0.8}Al_{0.2}Ni$. Pentru exemplificare, in Fig. 4.8 este prezentata dependenta de temperatura a susceptibilitatii magnetice masurate pentru aliajul $Mn_{0.9}Al_{0.1}Ni$. In aceste trei aliaje, distanta dintre atomii de Mn din prima vecinatate, determinata din maduratori XRD, este de aproximativ 2.64 Å. Este bine cunoscut faptul ca interactiunea Mn-Mn este antiferomagnetica atunci cand distanta dintre atomi este mai mica de 3 Å [49].

Dependenta magnetizarii de campul magnetic, la diferite temperaturi, pentru $x \geq 0.5$ prezinta o usoara curbura (Fig. 4.9), sugerand prezenta fazei feromagnetice $L2_1$, in care interactiunea dintre atomii de Mn se datoreaza unui cuplaj RKKY [50]. Pe de alta parte, magnetizarea nu satureaza nici macar la $B=10$ T, fapt ce implica existenta in aliajele investigate a fazei antiferomagnetice B2.

Pentru $0.4 < x < 1$, aliajele $Mn_{1-x}Al_xNi$ au un comportament mictomagnetic complex, cu un amestec de interactiuni feromagnetice si antiferomagnetice. Coexistenta

antiferomagnetismului si a

feromagnetismului in aliajul $Mn_{0.5}Al_{0.5}Ni$ a fost de asemenea confirmata si in literatura prin masuratori de susceptibilitate magnetica in camp (FC) si in absenta campului (ZFC) [45]. Curbele de histereza (vezi insetul) sunt deplasate spre valori mai mici ale campurilor negative, efectul de depl sare fiind mai pronuntat pentru $x=0.6$. Deplasarea magnetizarii unei componente feromagnetice se datoreaza interactiunilor de schimb dintre antiferomagnet si feromagnet la interfata. Spinii interfaciali ai componenteii feromagnetice, care este puternic cuplata cu cea antiferomagnetica, sunt fixati. La concentratii mici de Mn, $x = 0.8$ si $x = 0.9$, continutul componenteii antiferomagnetice scade (probabilitatea existentei de perechi Mn-Mn devine mai mica) ceea ce explica forma aproape simetrica a curbei de histereza pentru acest interval de concentratie. Campul coercitiv la $T = 5$ K creste odata cu scaderea concentratiei de Mn, de la 0.05 T pentru $x = 0.6$ la 0.11 T pentru $x = 0.9$. Valorile mici ale campului coercitiv pot fi

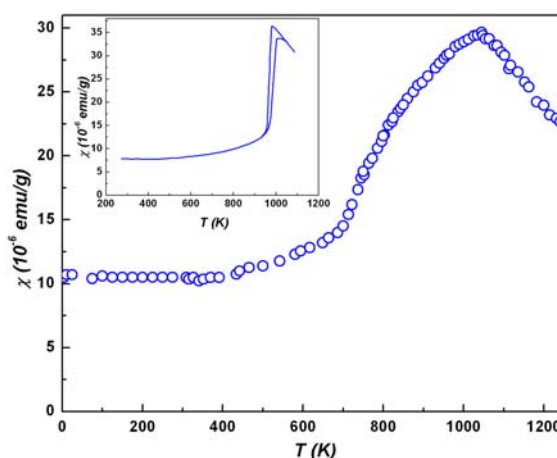


Fig.4.8. Susceptibilitatea in functie de temperatura pentru aliajul $Mn_{0.9}Al_{0.1}Ni$. In inset este data variatia cu temperatura a susceptibilitatii compusului MnNi [40].

explicate pe baza „random anisotropy model” [51]. Cresterea campului coercitiv odata cu scaderea temperaturii demonstreaza amplificarea anizotropiei magnetice locale.

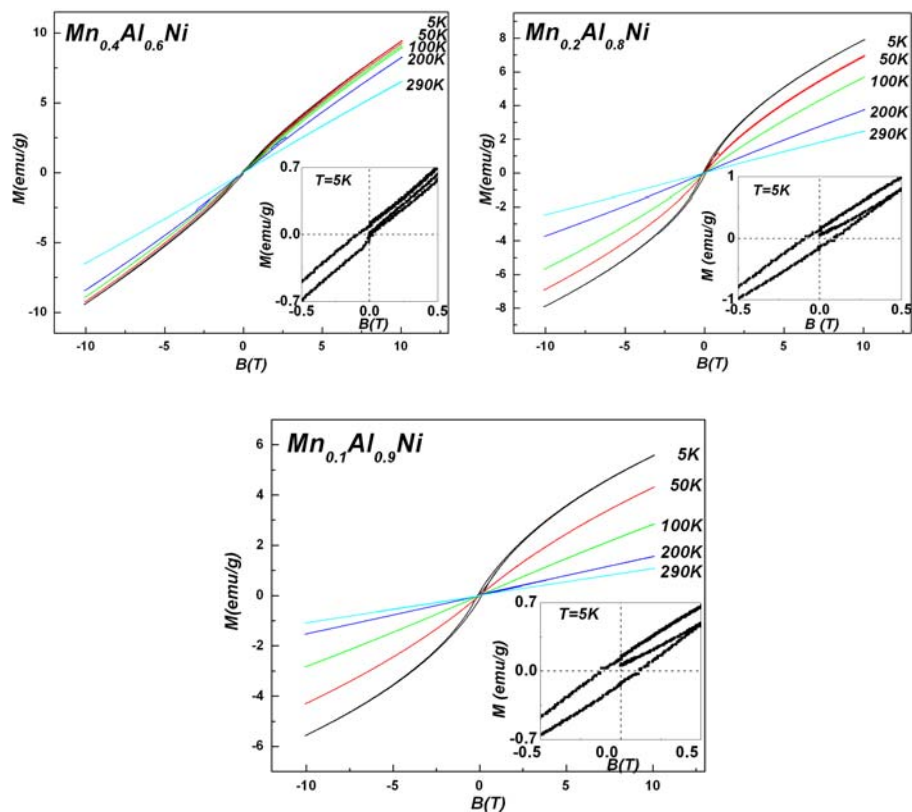


Fig.4.9. Dependenta de camp a magnetizarii magnetice, la diferite temperaturi, pentru aliajele $Mn_{0,4}Al_{0,6}Ni$, $Mn_{0,2}Al_{0,8}Ni$ si $Mn_{0,1}Al_{0,9}Ni$.

Coexistenta antiferomagnetismului si feromagnetismului in aliajele $Mn_{1-x}Al_xNi$, pentru $0.6 \leq x < 1$, este de asemenea pusa in evidenta prin masuratori magnetice la campuri magnetice mici. In Fig. 4.10 este prezentata dependenta de temperatura a susceptibilitatilor in FC si ZFC, la aplicarea unui camp magnetic extern de 0.1T. Structura experimentala deosebita a mictomagnetismului este sugerata prin scaderea abrupta a magnetizarii in apropierea temperaturii de inghetare T_f , atunci cand materialul este racit in absenta campului magnetic, rezultand despicarea dintre susceptibilitatile in FC si ZFC la o anumita temperatura.

Valoarea acestei temperaturi si de asemenea temperatura de inghetare, sunt legate de efectul de dilutie, la fel ca si in alte sisteme mictomagnetice [52]. Interactiunile de schimb de tipul Mn-Mn sunt partial rupte prin substituirea Mn cu Al. Cresterea susceptibilitatii in ZFC pentru $x = 0.6$, la temperaturi mici, a fost de asemenea observata si pentru $x=0.5$ [45], si poate fi

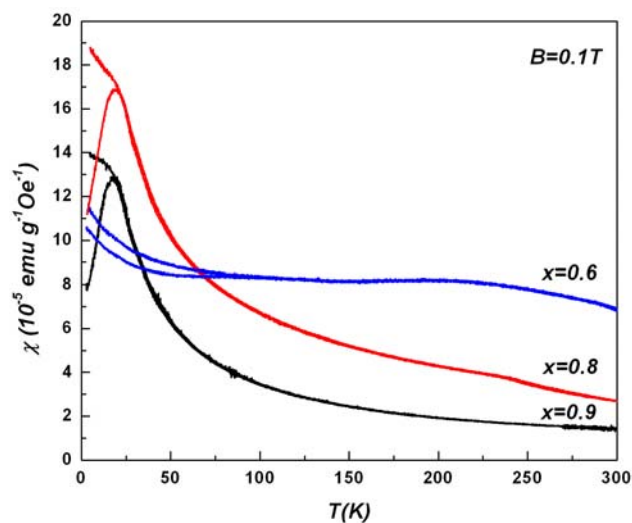


Fig. 4.10. Dependenta de temperatura a susceptibilitatilor in FC si ZFC pentru aliajele $Mn_{1-x}Al_xNi$.

explicata datorita structurii antiferomagnetice conice a fazei B2, care are o componenta feromagnetica. Aceasta structura antiferomagnetica conica a fost observata si in faza B2 a compusului $MnAlNi_2 \equiv Mn_{0.5}Al_{0.5}Ni$ [53].

Pentru determinarea contributiilor feromagnetice (FM) si antiferomagnetice (AFM) la magnetizarea masurata, si pentru a estima temperaturile Curie si Néel corespunzatoare, T_C

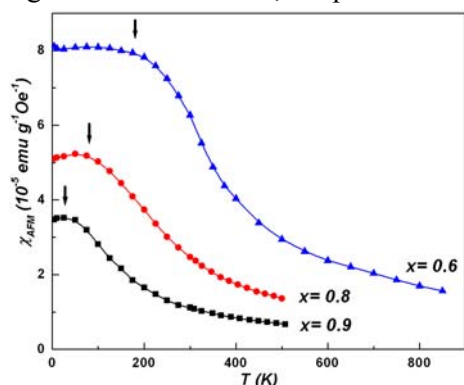


Fig. 4.11. Dependenta de temperatura a susceptibilitatii χ_{AFM} pentru aliajele $Mn_{1-x}Al_xNi$. Sagetile indica temperaturile Néel.

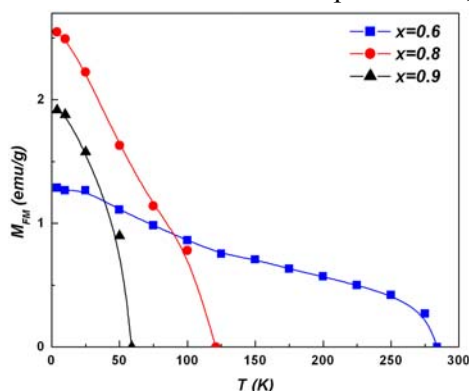


Fig. 4.12. Dependenta de temperatura a M_{FM} pentru aliajele $Mn_{1-x}Al_xNi$.

respectiv T_N , am folosit metoda curbelor Honda-Arrot pentru fiecare temperatura in parte.

In Figs. 4.11 si 4.12 este prezentata dependenta de temperatura a susceptibilitatii χ_{AFM} si respectiv a magnetizarii M_{FM} astfel determinate. Curbele $\chi_{AFM}(T)$ prezinta o coborare la o anumita temperatura, considerata corespunzand temperaturilor Néel asociate. La aproximativ aceleasi temperaturi $T \approx T_N$, curbele $M_{FM}(T)$ prezinta o usoara anomalie a magnetizarii componentei feromagnetice, datorita efectului de fixare. Temperaturile Curie, T_C , au fost determinate in aproximatia campului molecular din dependenta $M_{FM}^2(T)$. Temperaturile de tranzitie astfel determinate sunt redade in Tabelul 4.1.

Variatia termica a susceptibilitatii magnetice reciproce pentru aliajele investigate, in domeniul temperaturilor ridicate, este prezentata in Fig. 4.13. Datele experimentale urmeaza o lege de tip Curie-Weiss cu un mic termen additional χ_0 , independent de temperatura.

Valorile momentelor magnetice efective μ_{eff} si cele ale temperaturilor Curie paramagnetice, θ , sunt redade in Tabelul 4.1. Banda 3d a Ni pentru $x \geq 0.5$ este aproape plina. Aceasta presupunere este confirmata de intensitatea mica a structurilor satelite asociate iverlelor interne Ni 2p si benzii de valenta. Contributia atomilor de Ni la momentul magnetic efectiv total este neglijabila astfel momentul magnetic efectiv masurat poate fi atribuit doar atomilor de Mn. Momentele magnetice efective per atom de Mn au aproximativ aceasi valoare, corespunzatoare unui spin $S \approx 2$, intocmai ca si in compusul parinte MnNi, demonstrand faptul ca banda 3d a Mn nu este afectata prin aliere, sugerand ca hibridizarea dintre starile Mn 3d si Al 3sp

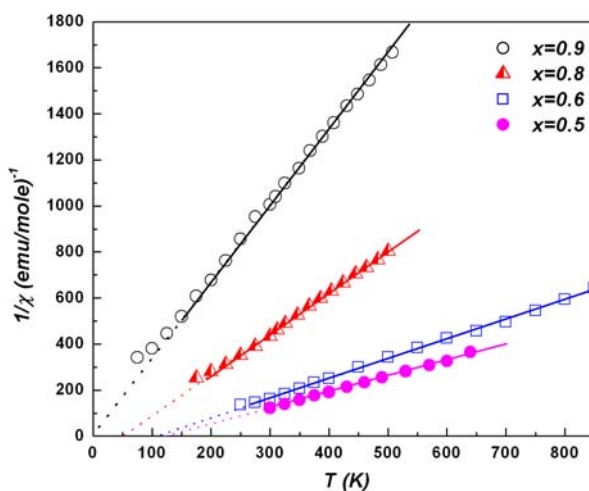


Fig. 4.13. Inversul susceptibilitatii in functie de temperatura pentru aliajele $Mn_{1-x}Al_xNi$.

este foarte mica. Temperaturile Curie paramagnetice θ sunt mult mai mici decat temperaturile Curie T_C . Acest fapt se datoreaza contributiei partii antiferomagnetice in susceptibilitatea magnetica masurata, care are o valoare negativa a lui θ , in consecinta o valoare medie a temperaturii Curie paramagnetice este observata. Proportia relativa a partilor feromagnetice si antiferomagnetice in probele investigate este de asemenea reflectata prin diferenta dintre temperaturile Curie T_C si temperaturile Curie paramagnetice θ in functie de concentratia de Al. Acesta diferenta scade odata cu concentratia de Al, confirmind scaderea componentei antiferomagnetice la concentratii mici de Mn.

Tablul. 4.1. Temperaturile de tranzitie si momentele magnetice efective ale aliajelor $Mn_{1-x}Al_xNi$

x	T_N (K)	T_C (K)	θ (K)	μ_{eff} ($\mu_B/f.u.$)	μ_{eff} (μ_B/Mn)
0.5	313*	375*	123	3.44	4.87
0.6	181	284	108	3.07	4.85
0.8	80	121	50	2.21	4.94
0.9	26	59	-3	1.55	4.90

*date luate din[45]

Capitolul 5. Structura electronica si proprietatile magnetice ale aliajelor $Ni_{1-x}Mn_xAl$ [54-56]

In cele doua capitole anterioare a fost studiata influenta substitutiei Mn de catre Al in structura cristalografica, electronica si magnetica mentinand concentratia atomica de Ni constanta. In acest capitol concentratia de Al va ramane constanta si va fi studiat efectul substitutiei Ni de catre Mn.

Nu exista raportat $AlMn$ in stare masiva, faza stabila dar exista pentru $Al_{0.89}Mn_{1.11}$ [57]. In cealalta parte a domeniului de concentratii se afla $AlNi$, paramagnet Pauli. Proprietatile magnetice ale aliajelor $Ni_{1-x}Mn_xAl$ au fost raportate in literatura [58], dar nu au fost date explicatii cu privire la valorile mici ale momentelor magnetice masurate per atom de Mn, variatia lor cu concentratia atomilor de Ni si daca Ni aduce sau nu contributie la momentul magnetic total.

Scopul acestui capitol este de a explica proprietatile magnetice a aliajelor investigate coreland rezultatele masuratorilor magnetice in stare ordonata si paramagnetica cu rezultatele XRD si XPS.

5.1 Caracterizare structurala

Sase probe apartinand sistemului $Ni_{1-x}Mn_xAl$ system ($x=0.0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$) au fost preparate. Masuratorile XRD au

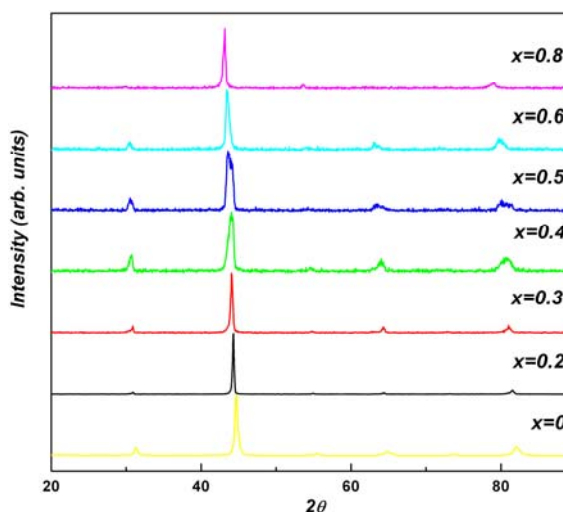


Fig. 5.1. Dufractogramele aliajelor $Ni_{1-x}Mn_xAl$.

fost efectuate pe suprafata datorita duritatii probelor. Caracterul larg al liniilor indica prezenta tensiunilor in probe. Difractogramele aliajelor $Ni_{1-x}Mn_xAl$ sunt prezentate in Fig. 5.1. Toate aliajele studiate sunt faze unice avand acelasi tip de structura CsCl (B2). Parametrul de retea estimat creste monoton cu concentratia de Mn de la $a=2.875 \text{ \AA}$ pentru NiAl la $a=2.966 \text{ \AA}$ pentru $Ni_{0.2}Mn_{0.8}Al$.

5.2 Spectre XPS

Spectrele XPS ale benzii de valenta ale aliajelor investigate sunt prezentate in fig. 5.2. Maximul benzii Ni 3d este deplasat la energia de legatura 1.8 eV in comparatie cu Ni metalic 0.6 eV [46]. Exista de asemenea o hibridizare apreciabila intre starile Mn 3d si Al 3sp care conduce, conform spectrelor liniei interne Mn 3s si masuratorilor magnetice, la o umplere partiala a benzii Mn 3d.

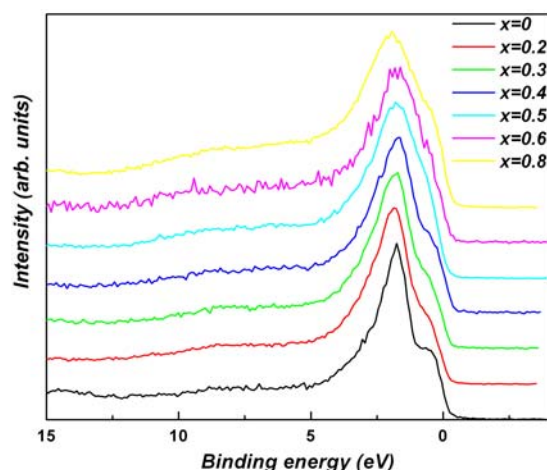


Fig. 5.2. Spectrele XPS ale benzii de valenta in aliajele $Ni_{1-x}Mn_xAl$

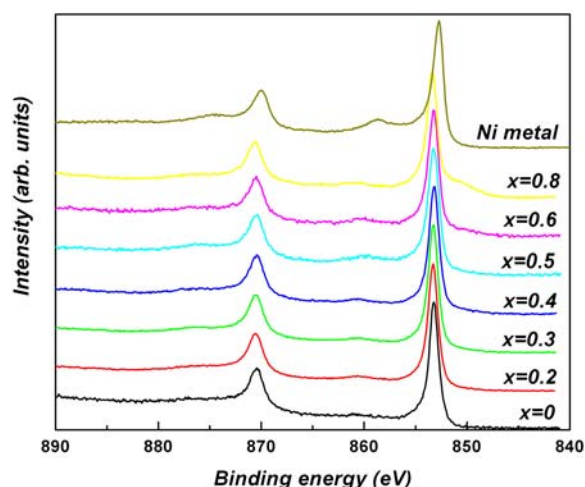


Fig. 5.3. Spectrele XPS ale liniei Ni 2p in aliajele $Ni_{1-x}Mn_xAl$ si in Ni metalic

Spectrele Ni 2p in toate aliajele studiate sunt situate la aproximativ aceeasi energie de legatura dar sunt deplasate spre energii de legatura mai mari comparativ cu Ni metalic. Asta de asemenea confirma umplerea partiala a benzii Ni 3d. Prima vecinatate a atomilor de Ni in aliajele $Ni_{1-x}Mn_xAl$ nu se schimba prin aliere, ceea ce explica lipsa deplasarii chimice ale liniei Ni 2p. Intensitatea structurii satelite a liniei Ni 2p in aliajele investigate este redusa drastic (vezi Fig. 5.3) confirmand umplerea partiala a benzii Ni 3d, exceptand pentru $x=0$ unde structura satelita dispare. Aceasta confirma masuratorile magnetice anterioare care au arata ca NiAl este un paramagnet Pauli cu banda 3d complet plina la temperatura camerei.

Spectrele XPS ale liniei interne Mn 3s prezinta o despicare de schimb de aproximativ 4 eV provenind din interactiunea de schimb dintre golul creat in timpul procesului de fotoemisie si invelisul 3d. Aceasta despicare de schimb

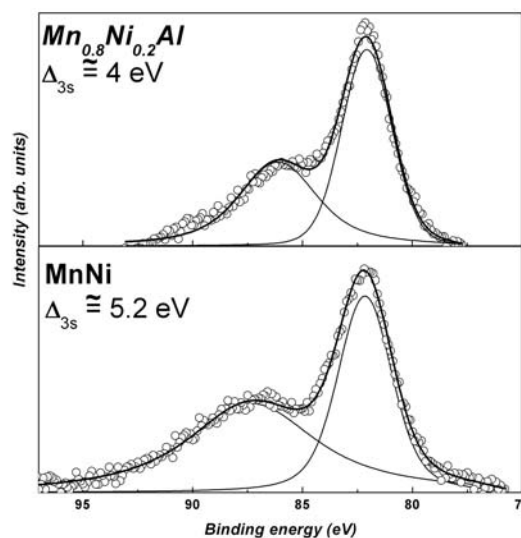


Fig. 5.4. Rezultatele fitului liniei Mn 3s curve pentru $Mn_{0.8}Ni_{0.2}Al$ si MnNi

in MnNi este de aproximativ 5.2 eV iar momentul magnetic pe atom de Mn este de aproximativ $4 \mu_B/\text{Mn}$ [40]. Despicarea de schimb este proportionala cu momentul local al Mn [46]. Fig. 5.4 prezinta rezultatul fitului liniei Mn 3s in aliajul $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Al}$, dupa sustragerea fondului, si spectrul similar din compusul MnNi.

5.3 Masuratori magnetice

Dependenta de temperatura a magnetizarii spontane a aliajelor $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}$ este arata in Fig. 5.5.

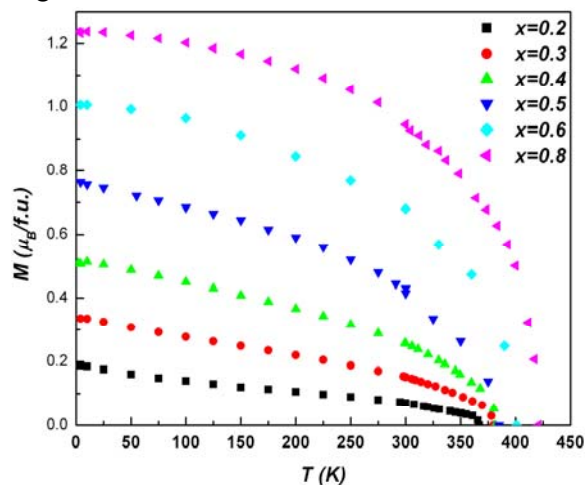


Fig. 5.5. Dependenta de temperatura a magnetizarii spontane a aliajelor $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}$

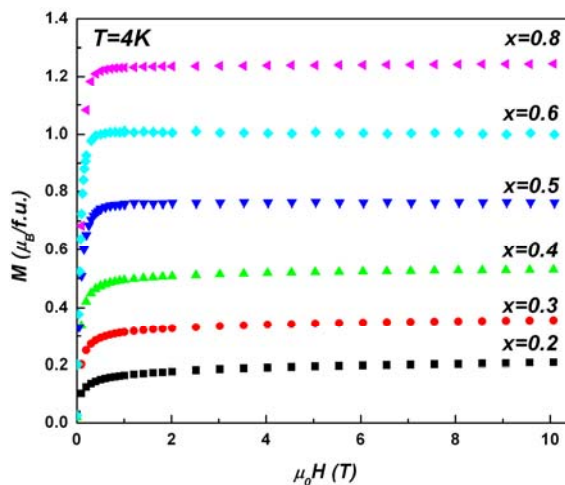


Fig. 5.6. Dependenta magnetizarii de camp la $T=4\text{K}$ a aliajelor $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}$.

Valorile si variatia magnetizarii cu campul magnetic (Fig. 5.6) si temperatura sugereaza ca toti compusii investigati au un comportament feromagnetic, sub temperaturile Curie corespunzatoare. Temperaturile Curie T_C au fost determinate in aproximatia campului molecular din dependenta $M_{\text{FM}}^2(T)$. Valorile sunt date in Tabelul 5.1.

Dependenta de temperatura a inversului susceptibilitatii magnetice pentru toate aliajele studiate, in domeniul paramagnetic, este prezentata in Fig. 5.7. Datele experimentale urmeaza o lege de tip Curie-Weiss cu un mic termen aditional independent de temperatura χ_0 . Valorile momentului magnetic efectiv μ_{eff} si ale temperaturilor Curie paramagnetice θ sunt date in Tabelul 5.1. Dupa cum se poate observa din Fig. 5.1 contributia lui χ_0 este mai pronuntata in susceptibilitatea magnetica masurata la

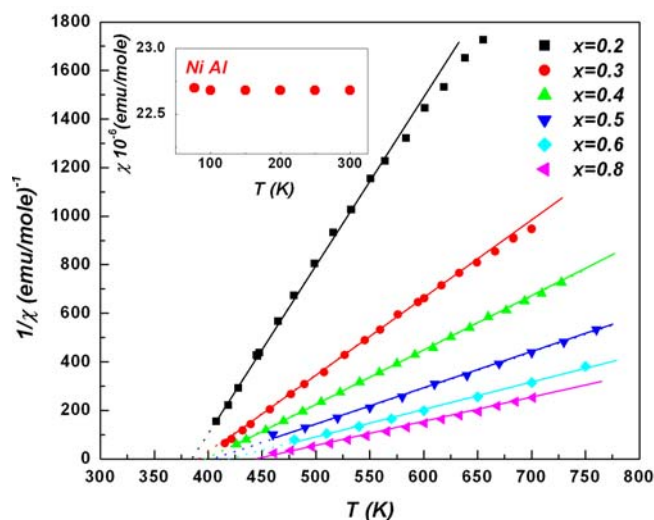


Fig.5.7. Inversul susceptibilitatii in functie de temperatura pentru aliajele $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}$ si susceptibilitatea in functie de temperatura pentru NiAl [59] in inset.

concentratii mici de Mn. Raportul, $\delta = \frac{\chi_p^{\text{meas}}}{\chi_p^0}$ dintre susceptibilitatea Pauli a electronilor d masurata si calculata in aproximatia electronilor liberi, este factorul de aplicare Stoner care pentru NiAl are valoarea $\delta = 1.8$. Aceasta valoare arata ca NiAl este un paramagnet Pauli

amplificat prin schimb, sugerand ca de asemenea aliajele $Ni_{1-x}Mn_xAl$ ar putea fi la randul lor paramagnetici Pauli amplificati prin schimb, care sunt tratati corect in teoria renormalizata a fluctuatiilor de spin [35].

Tabelul 5.1. Temperaturile Curie T_c , temperaturile Curie paramagnetice θ , momentele magnetice in starea ordonata (μ) si paramagnetica (μ_{eff}) si parametrul de retea (a) pentru aliajele $Ni_{1-x}Mn_xAl$.

	μ ($\mu_B/f.u.$)	μ_{eff} ($\mu_B/f.u.$)	T_c (K)	θ (K)	a (Å)
$x=0$					2.8752
$x=0.2$	0.19	1.06	367	385.7	2.8919
$x=0.3$	0.34	1.57	379.8	395	2.906
$x=0.4$	0.51	1.9	381.5	398.8	2.9155
$x=0.5$	0.77	2.32	385	405.5	2.927
$x=0.6$	1.01	2.66	401	422.7	2.9356
$x=0.8$	1.24	2.9	420.8	445.9	2.9664

T_c si θ cresc monoton cu concentratia de Mn in bun acord cu teoria materialelor feromagnetice, T_c fiind proportional cu numarul de vecini magnetici Z [60]. Comparand intensitatea satelitelor liniei XPS Ni 2p in acest sistem cu cele similare din sistemul anterior $Mn_{1-x}Al_xNi$, putem aproxima ca si in aliajele $Ni_{1-x}Mn_xAl$ conditia Anderson de existenta a unui moment localizat la pozitia atomilor de Ni nu este indeplinita. Deci, momentele magnetice in stare ordonata sunt atribuite doar atomilor de Mn. Valorile spinilor atomilor de Mn S_{Mn} (vezi Tabelul 5.2) au fost obtinute din relatia $\mu_{Mn} = 2 S_{Mn} \mu_B$. Folosind aceste valori, au fost calculate momentele efective per atom de Mn ($\mu_{eff}^{Mn} = 2 \sqrt{S_{Mn}(S_{Mn} + 1)} \mu_B$). In regiunea paramagnetica trebuie sa consideram contributia momentului magnetic al Ni, indus de temperatura, la susceptibilitatea magnetica (banda Ni 3d nu este complet plina). Contributia atomilor de Ni la momentul magnetic efectiv a fost calculata ($\mu_{f.u.}^2 = x\mu_{Mn}^2 + y\mu_{Ni}^2$, x si y sunt fractiile molare ale Mn si respectiv Ni). Momentul magnetic efectiv pe atom de Ni are valori rezonabile pentru $x \leq 0.4$, comparabile cu valorile observate in alte sisteme pe baza de Ni ce prezinta fluctuatii de spin [61,62]. Pentru $x > 0.4$ momentele efective calculate pe atom de Ni sunt prea mari; aceasta sugereaza ca nu toate momentele magnetice ale atomilor de Mn sunt orientate in aceeasi directie si este posibil sa avem perechi antiferomagnetice Mn-Mn. Probabilitatea de aparitie a acestor perechi creste cu concentratia atomilor de Mn.

Hibridizarea puternica Mn 3d-Al 3sp este datorata numarului mare de atomi de Al, mai exact 8, in prima vecinatate a atomilor de Mn la o distanta de ~ 2.5 Å. Aceasta explica valorile mici ale momentelor magnetice pe atom de Mn observate in aliajele $Ni_{1-x}Mn_xAl$ comparativ cu MnNi. Momentele magnetice in stare ordonata cresc cu concentratia de Mn, mai putin in cazul aliajului $x=0.8$. Aceasta variatie poate fi asociata cu o crestere a parametrului de retea care duce la o descrestere a gradului de hibridizare Mn 3d-Al 3sp. Dar odata cu cresterea concentratiei de Mn, creste si probabilitatea de formare a perechilor antiferomagnetice Mn-Mn, astfel ca un numar

Table 5.2. Momentul magnetic si spinul atomilor de Mn in starea ordonata si momentul magnetic efectiv calculat pe atom de Mn pentru aliajele $Ni_{1-x}Mn_xAl$.

	μ_{ord}^{Mn}	S_{Mn}	μ_{eff}^{Mn}
$x=0.2$	0.95	0.48	1.69
$x=0.3$	1.13	0.57	1.89
$x=0.4$	1.28	0.64	2.05
$x=0.5$	1.54	0.77	2.33
$x=0.6$	1.68	0.84	2.49
$x=0.8$	1.55	0.78	2.36

de momente magnetice ale Mn nu contribuie la magnetizare. Aceste doua fenomene influenteaza valoarea momentelor magnetice masurate.

Este bine stiut ca interactiunea Mn-Mn este antiferomagnetica atunci cand distanta este mai mica decat $\sim 2.9 \text{ \AA}$ [63], comparabila cu parametrul de retea in aliajele $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}$. Pentru valori mai mari cuplajul este antiferomagnetic. In aliajele investigate exista doua posibilitati de aparitie a perechilor antiferomagnetice Mn-Mn:

- Exista doi atomi de Mn in centrele a doua celule invecinate si parametrul de retea este mai mic decat distanta critica ($\sim 2.9 \text{ \AA}$);
- Aparitia unei dezordini cristalografice: o parte dintre atomii de Mn si Al schimba locurile, astfel ca cea mai mica distanta Mn-Mn devine $\sim 2.5 \text{ \AA}$.

Capitolul 6

Structura electronica si proprietatile magnetice a aliajelor $\text{Ni}_{0.7-x}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.3}$ [64]

In ultimele trei capitole a fost prezentat efectul substitutiei Mn cu Al si Ni cu Mn asupra structurii electronice, cristalografice si magnetice, prin pastrarea constanta a concentratiei atomice de Ni respectiv Al. Pentru a avea o imagine completa asupra sistemului Al-Mn-Ni, in acest capitol concentratia de Mn va ramane aceasi, si efectul substitutiei Ni cu Al va fi investigat.

6.1 Caracterizare structurala

Au fost preparate sapte probe apartinand sistemului $\text{Ni}_{0.7-x}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.3}$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7$). Masuratorile XRD au fost efectuate pe suprafata datorita duritatii probelor. Spectrele de difractie de raze X a aliajelor $\text{Ni}_{0.7-x}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.3}$ sunt prezentate in Fig. 6.1. Caracterul larg al liniilor indica prezenta unor tensiuni in interiorul probelor. Toate aliajele investigate sunt unifazice, cu exceptia $\text{Al}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}$ si $\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}$. Masuratorile XRD au pus in evidenta aparitia unei modificari in structura cristalografica in jur de $x = 0.2$, de la tipul de structura AuCu_3 la CsCl (B2). $\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}$ apare ca o combinatie a acestor doua structuri. Rezultatele obtinute doar in cazul probelor unifazice sunt prezentate in urmatoarele pagini.

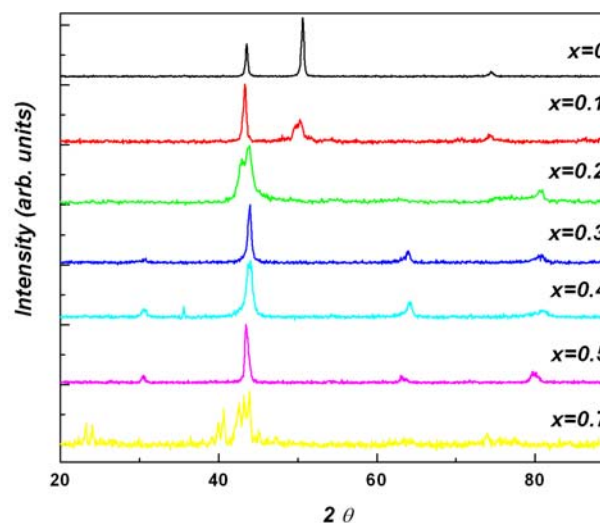


Fig. 6.1. Difractogramele aliajelor $\text{Ni}_{0.7-x}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.3}$

6.2 Spectre XPS

Spectrele XPS ale benzii de valenta pentru aliajele $\text{Ni}_{0.7-x}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.3}$ sunt prezentate in Fig. 6.2. Starile Mn 3d sunt concentrate la baza benzii de valenta in jurul valorii de aproximativ 3 eV si devin mai vizibile la concentratii mici ale Ni. Maximele benzii de valenta sunt deplasate spre energii de legatura mai mari si densitatea de stari la nivelul Fermi scade odata cu cresterea concentratiei de Al, sugerand o umplere treptata a benzii 3d a Ni datorata hibridizarii dintre starile Al 3sp si Ni 3d. In metalele si aliajele de tip d, starile 3d sunt deplasate treptat spre energii

de legatura mai mari, odata cu cresterea gradului de ocupare a starilor d, si totodata are loc o scadere a densitatii de stari la nivelul Fermi.

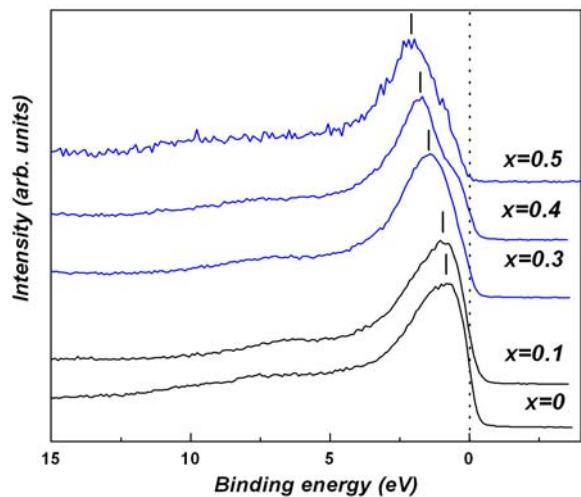


Fig. 6.2. Spectrele XPS ale benzii de valenta corespunzatoare aliajelor $Ni_{0.7-x}Al_xMn_{0.3}$.

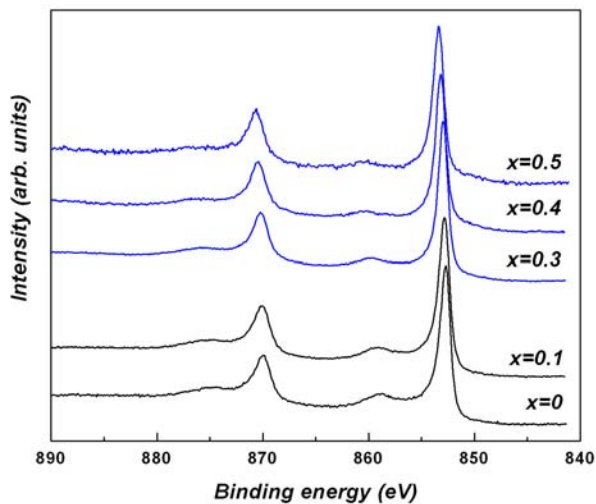


Fig. 6.3. Spectrele XPS corespunzatoare nivelurilor interne $Ni\ 2p$ ale aliajelor $Ni_{0.7-x}Al_xMn_{0.3}$

Spectrele XPS ale nivelurilor interne $Ni\ 2p$ corespunzatoare aliajelor $Ni_{0.7-x}Al_xMn_{0.3}$ sunt prezentate in Fig. 6.3. Pe masura ce concentratia de Al creste, liniile corespunzatoare nivelurilor interne $Ni\ 2p$ se deplaseaza spre energii de legatura mai mari. Aceste deplasari chimice mici se datoreaza schimbarii gradului de ocupare a benzii $3d$ a Ni , ceea ce conduce la o crestere a densitatii electronice in jurul nivelurilor $Ni\ 2p$. Intensitatea structurii satelite de la $6\ eV$ scade odata cu cresterea concentratiei de Al, confirmand umplerea treptata a benzii $3d$ a Ni . Prezenta structurii satelite sugereaza faptul ca atomii de Ni ar putea avea un moment magnetic mic.

Exista o suprapunere intre liniile XPS ale $Mn\ 2p$ si linia Auger $L_2M_{23}M_{45}$ a Ni (Fig. 6.4). Despicarea spin-orbita, ce poate fi identificata prin distanta dintre cei doi centri de energie ai starilor $Mn\ 2p_{3/2}$ respectiv $2p_{1/2}$ este $\Delta_{so} \approx 11.5\ eV$.

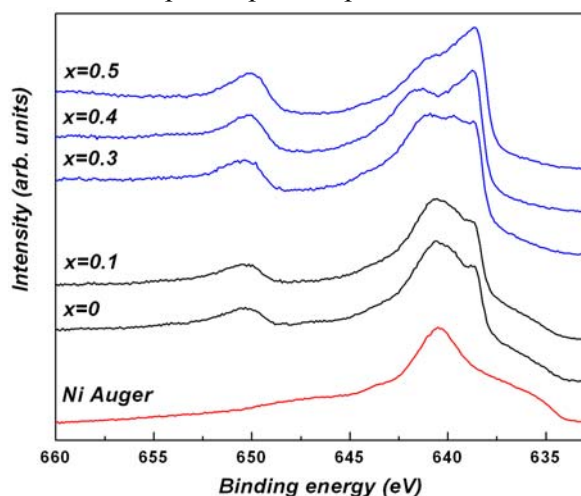


Fig. 6.4. Spectrele XPS ale nivelurilor interne $Mn\ 2p$ pentru aliajele $Ni_{0.7-x}Al_xMn_{0.3}$ si linia Auger a Ni

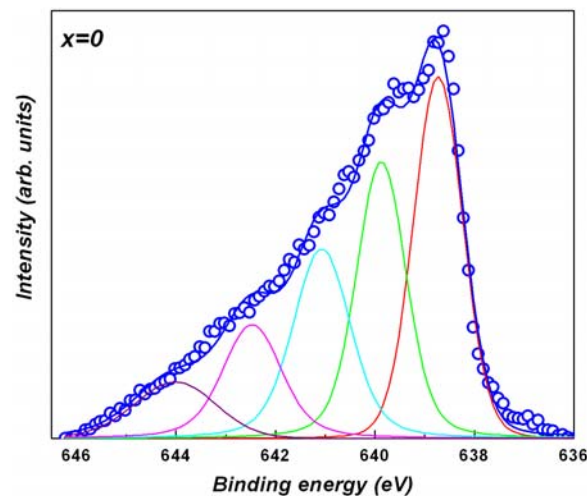


Fig. 6.5. Rezultatul fitarii liniei $Mn\ 2p_{3/2}$ in cazul aliajului $Ni_{0.7}Mn_{0.3}$

Am fitat de asemenea si spectrele corespunzatoare nivelurilor interne $Mn\ 2p_{3/2}$ pentru unele din aliajele investigate. Rezultatul fitarii liniei $Mn\ 2p_{3/2}$ in cazul aliajului $Ni_{0.7}Mn_{0.3}$ este prezentat in Fig. 6.5, avand o valoare medie a energiei de separare $\Delta_{ex} \approx 1.1\ eV$, comparabila cu valorile

observate in alte aliaje pe baza de Ni [65]. Aceasta este o dovada directa a existentei momentelor locale confinate la pozitiile ocupate de atomii de Mn.

6.3 Masuratori magnetice

Dependenta de temperatura a susceptibilitatii magnetice a aliajelor $Ni_{0.7}Mn_{0.3}$ si $Ni_{0.4}Al_{0.3}Mn_{0.3}$ este data in Fig. 6.6. Susceptibilitatea prezinta un maxim, specific pentru materialele antiferomagnetice, corespunzator temperaturii Néel. Valorile asociate temperaturii de tranzitie sunt: $T_N \approx 150K$ si $T_N \approx 125K$ pentru $Ni_{0.7}Mn_{0.3}$ si respectiv $Ni_{0.4}Al_{0.3}Mn_{0.3}$.

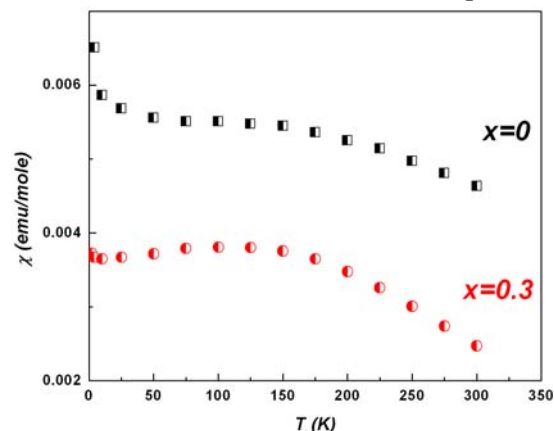


Fig. 6.6. Dependenta de temperatura a susceptibilitatii magnetice pentru aliajele $Ni_{0.7}Mn_{0.3}$ si $Ni_{0.4}Al_{0.3}Mn_{0.3}$

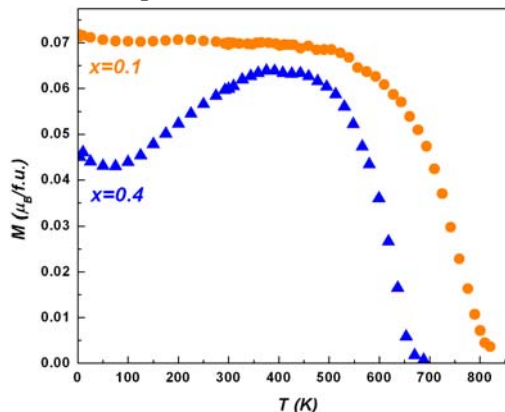


Fig. 6.7. Dependenta de temperatura a magnetizarii spontane a aliajelor $Ni_{0.6}Al_{0.1}Mn_{0.3}$ si $Ni_{0.3}Al_{0.4}Mn_{0.3}$

Cresterea susceptibilitatii magnetice la temperaturi foarte mici poate fi datorata unor impuritati feromagnetice sau unei structuri antiferomagnetice conice, care are o componenta antiferomagnetica. O structura similara a fost de asemenea observata in Capitolul 4.

Magnetizarea spontana in functie de temperatura pentru aliajele $Ni_{0.6}Al_{0.1}Mn_{0.3}$ si $Ni_{0.3}Al_{0.4}Mn_{0.3}$ este prezentata in Fig. 6.7. Valorile mici ale magnetizarii spontane sugereaza un comportament ferimagnetic al acestor doua aliaje.

Fig. 6.8 prezinta dependenta de temperatura a inversului susceptibilitatii in aliajele $Ni_{0.6}Al_{0.1}Mn_{0.3}$ si $Ni_{0.3}Al_{0.4}Mn_{0.3}$ in starea paramagnetica. Reciproca susceptibilitatii magnetice respecta o lege hiperbolica de tip Néel, specifica materialelor ferimagnetice. In general pentru materialele ferimagnetice, in zona temperaturilor inalte, asimptota la hiperbola, are o forma de tip Curie-Weiss. Din nefericire, pentru aceste doua aliaje, deoarece temperatura de tranzitie este foarte ridicata si limita maxima de temperatura a aparaturii folosite este 900K, asimptota hiperbolei nu a fost atinsa.

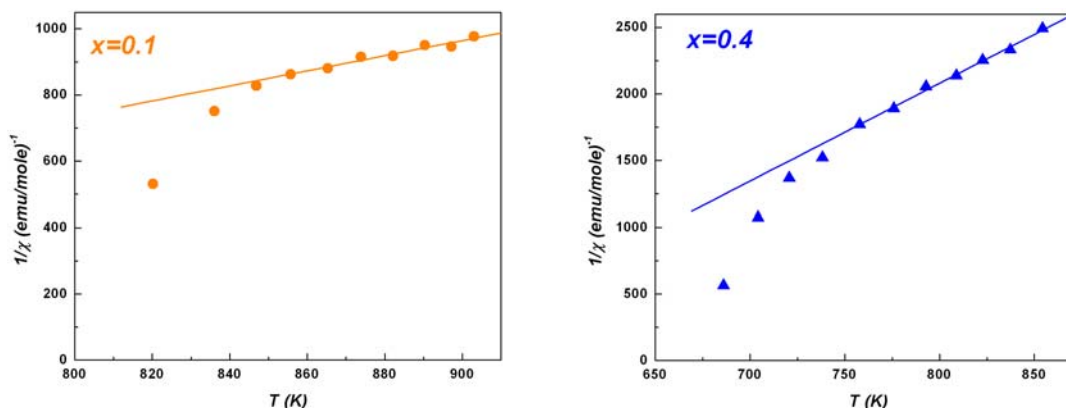


Fig. 6.8. Dependenta de temperatura a susceptibilitatii reciproce a aliajelor $Ni_{0.6}Al_{0.1}Mn_{0.3}$ si $Ni_{0.3}Al_{0.4}Mn_{0.3}$

Temperaturile Curie, T_C , au fost determinate in aproximatia campului molecular din dependenta $M_{FM}^2(T)$ si au valorile 780.5K pentru $Ni_{0.6}Al_{0.1}Mn_{0.3}$, respectiv 645K pentru $Ni_{0.3}Al_{0.4}Mn_{0.3}$.

Valorile variatiei magnetizarii cu temperatura (Fig. 6.9a) sugereaza un comportament feromagnetic al aliajului $Ni_{0.2}Al_{0.5}Mn_{0.3}$. Temperatura Curie feromagnetica, determinata in acelasi mod ca anterior are o valoare $T_C=400K$. Inversul susceptibilitatii magnetice in functie de temperatura pentru aliajul $Ni_{0.2}Al_{0.5}Mn_{0.3}$ este prezentata in Fig. 6.9b si confirma comportamentul feromagnetic. Datele experimentale respecta o lege de tip Curie-Weiss.

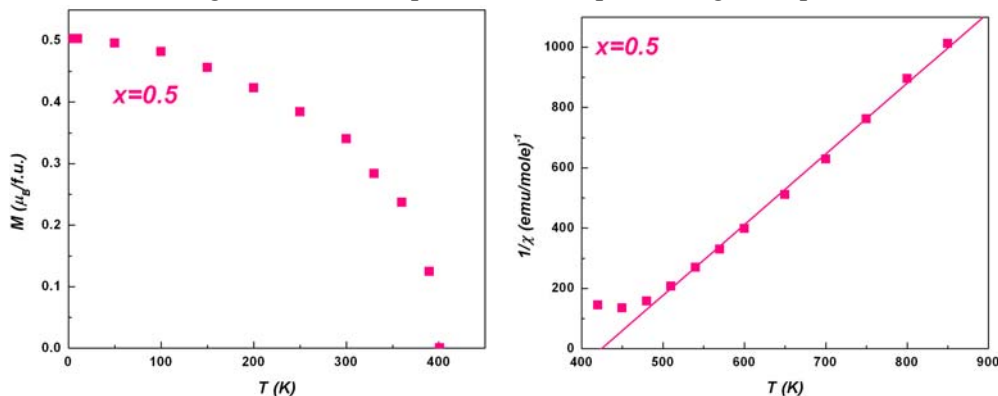


Fig. 6.9. Magnetizarea spontana (a), si inversul susceptibilitatii magnetice (b) in functie de temperatura pentru aliajul $Ni_{0.2}Al_{0.5}Mn_{0.3}$

Comportamentul magnetic al aliajelor $Ni_{0.7-x}Al_xMn_{0.3}$ este ilustrat in Fig. 6.10. Am vazut in Capitolul 3 ca in structura ordonata de tip $AuCu_3$ atomii de Mn si Al ocupa pozitiile 1a si atomii de Ni sunt situati in pozitiile 3c. In acest caz cuplajul dintre atomii de Mn este feromagnetic ($d_{Mn-Mn} > 2.9 \text{ \AA}$). In aliajele dezordonate cristalografic un numar de atomi de Mn ocupa pozitiile 3c, generand perechi Mn-Mn antiferomagnetice avand atomii de Mn din prima vecinatate situati in pozitiile 1a sau 3c ($d_{Mn-Mn} < 2.9 \text{ \AA}$). In structura de tip $AuCu_3$ 25% dintre atomi vor ocupa pozitiile 1a si 75% pozitiile 3c. Se poate observa ca in aliajul $Ni_{0.7}Mn_{0.3}$, chiar daca gradul de dezordine este considerat zero, un anumit numar de atomi de Mn vor fi fortati sa ocupe pozitiile 3c si sa formeze perechi antiferomagnetice Mn-Mn. In plus, la aceasta concentratie a atomilor de Mn, aliajul este dezordonat cristalografic (vezi Capitolul 3), avand un grad de dezordine foarte ridicat. Acest lucru explica rezultatele magnetice, care au aratat ca aliajul $Ni_{0.7}Mn_{0.3}$ are un comportament antiferomagnetic.

In Capitolul 3 am aratat de asemenea faptul ca atomii de Al joaca un rol deosebit de important in stabilizarea structurii cristalografice ordonate, si posibilitatea aparitiei de perechi antiferomagnetice Mn-Mn scade odata cu cresterea concentratiei de Al. Astfel se poate explica de ce compusul $Ni_{0.6}Al_{0.1}Mn_{0.3}$ prezinta un comportament ferimagnetic.

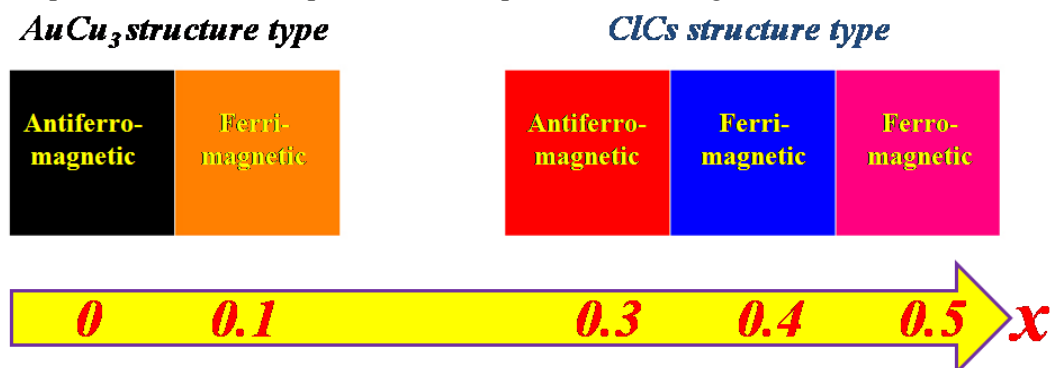


Fig. 6.10. Comportamentul magnetic al aliajelor $Ni_{0.7-x}Al_xMn_{0.3}$

Aliajul $\text{Ni}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}$ are parametrul de retea $a \approx 2.90 \text{ \AA}$. La aceasta distanta cuplajul Mn-Mn este antiferomagnetic. Aliajul $\text{Ni}_{0.3}\text{Al}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}$ prezinta un parametru de retea putin mai mare $a \approx 2.914 \text{ \AA}$, parand a fi la limita dintre cuplajul AFM si FM. Aceasta poate fi motivul pentru care acest aliaj are un comportament ferimagnetic. Parametrul de retea al aliajului $\text{Ni}_{0.2}\text{Al}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}$ este mai mare ($a \approx 2.94$) si el are un comportament feromagnetic. Aceasta inseamna ca la o astfel de distanta cuplajul dintre atomii de Mn este paralel.

Concluzii

Scopul acestei teze a fost de a vedea cum putem modifica structura cristalina, structura electronica, valorile momentelor magnetice si semnul interactiunilor dintre momentele locale schimband concentratia atomica a atomilor constituinti in sistemul ternar Al-Mn-Ni.

Proprietatile magnetice ale aliajelor si compusilor studiatii sunt puternic corelate cu proprietatile lor cristalografice si reflecta schimbarile in prima vecinatate si in distantele dintre atomii 3d. Schimband stoichiometria putem schimba tipul de structura cristalina (sistemele $\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ni}$ and $\text{Ni}_{0.7-x}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.3}$), dar chiar si daca structura cristalografica ramane aceeasi (sistemele $\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ni}_3$ and $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}$) variatia in parametrul de retea conduce la schimbari in cuplajul dintre momentele magnetice ale elementelor 3d si valorile momentelor magnetice ale acestora.

Unele dintre aliajele Al-Mn-Ni sunt dezordonate din punct de vedere cristalografic dar gradul de dezordine cristalografica descreste repede pe masura ce concentratia de Al creste. Al joaca un rol important structurii cristalografice ordonate in cazul aliajelor $\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ni}_3$. Acelasi efect a fost observat pentru aliajele $\text{Ni}_{0.7-x}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.3}$ in regiunea de concentratii mici de Al.

Spectrele XPS si masuratorile magnetice au evidentiat existenta momentelor locale confinate la pozitia atomilor de Mn in toate aliajele Al-Mn-Ni studiate.

Hibridizarea dintre starile Ni 3d si Al 3sp duce la o umplere partiala sau totala a benzii 3d a Ni, asa cum a fost indicata de spectrele XPS ale nivelelor interne si ale benzii de valenta.

Masuratorile XPS si magnetice au evidentiat ca banda Mn 3d in aliajele $\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ni}_3$ and $\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ni}$ nu este afectata de hibridizarea cu starile Al 3sp, in timp ce in aliajele $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}$ and $\text{Ni}_{0.7-x}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.3}$ banda Mn 3d este puternic afectata. Aceasta depinde iarasi de distantele interatomice.

Spectre XPS sugerea ca atomii de Ni ar putea avea un mic moment magnetic in aproape toate aliajele investigate dar, conditia Anderson de existenta a unui moment magnetic local la pozitia atomilor de Ni, in stare ordonata, este indeplinita doar pentru aliajele $\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ni}_3$. Atomii de Ni isi aduc contributia la momentul magnetic efectiv in starea paramagnetica. In cele mai multe cazuri contributia lor este mica dar pentru unele aliaje studiate fluctuatii de spin induse de temperatura au fost observate.

Masuratorile magnetice au evidentiat diferite tipuri de ordonare magnetica: feromagnetism, ferimagnetism, antiferomagnetism si pentru unele dintre aliajele studiate a fost observata o coexistenta dintre feromagnetism si antiferomagnetism. Schimband stoichiometria a fost posibil sa se treaca de la un tip de ordonare magnetica la altul. Cel mai bun exemplu este sistemul $\text{Ni}_{0.7-x}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.3}$, unde o tranzitie de la antiferomagnetism la feromagnetism prin intermediul unei faze ferimagnetice a fost evidentiatata prin balearea concentratia de Al.

Intelegerea profunda a fenomenelor magnetice si interpretarea corecta a proprietatilor magnetice ale aliajelor si compusilor intermetalici pe baza de elemente de tranzitie poate fi

realizata numai prin corelarea rezultatelor obtinute din masuratori de XPS, XRD si magnetice, coroborate cu calculele de structuri de benzi.

Bibliografie selectiva

- [1] P.O.M. Dirac, Proc. Roy. Soc. Lond. A 123 (1929) 714-733
- [2] J.H. Van Vleck, in "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities", Oxford University Press, Oxford, 1932
- [3] W. Heisenberg, Z. Physik 38 (1926) 411
- [4] H.A. Kramers, Physica 1 (1934) 825
- [5] P.W. Anderson, Phys. Rev. 115 (1959) 2-13; Solid State Physics 14 (1963) 99
- [6] E.C. Stoner, Proc. Roy. Soc. A 165 (1938) 372
- [7] J.H. Van Vleck, Rev. Mod. Phys. 25 (1953) 220
- [8] P.W. Anderson, Phys. Rev. 124 (1961) 41
- [9] J. Friedel, Can. J. Phys. 34 (1956) 1190; Nuovo Cimento Suppl. 7 (1958) 287
- [10] S. Alexander and P.W. Anderson, Phys. Rev. 133 (1964) A1594
- [11] T. Moriya, Prog. Theor. Phys. 33 (1965) 157; In "Theory of Magnetism in Transition Metals", Proc. Int. School of Phys. Enrico Fermi, vol.37, ed. by W. Marshall, Academic, New York, 1967, p.206
- [12] T. Moriya, J. Magn. Magn. Mater. 31-34 (1983) 10
- [13] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren, and B. Lindberg, "ESCA-Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy", Almquist and Wicksell, Uppsala, 1967
- [14] M. Cardona L. Ley (editors), "Photoemission in Solids I", Topics in Applied Physics vol. 26, Berlin: Springer, 1978
- [15] S. Hüfner, "Photoelectron Spectroscopy. Principles and Applications", Berlin: Springer, 2003
- [16] H. Ebert, in *Electronic Structure and Physical Properties of Solids*, editor: H. Dreyse, Lecture Notes in Physics, vol. 535, Springer, Berlin, 2000, pp. 191; The Munich SPRKKR package, Version 3.6, <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/ebert/sprkkkr>
- [17] P. Weinberger, *Electron Scattering Theory for Order and Disordered Matter*, University Press, Oxford, 1990.
- [18] A.Gonis, *Green Function for Ordered and Disordered Systems*, North-Holland, Amsterdam, 1992.
- [19] L. Rednic, R. Pacurariu, V. Rednic, L.G. Pascut, V. Pop, M. Neumann, M. Coldea; *X-ray photoelectron spectroscopy and magnetism of $AlMnNi_6$ and $Al_7Mn_3Ni_{30}$* , J. Optoelectron. Adv. Mat. **9** (2007) 568 – 571.
- [20] V. Rednic, L. Rednic, M. Coldea, V. Pop, M. Neumann, R. Pacurariu, A. R. Tunyagi, *X-ray Photoelectron Spectroscopy and Magnetism of $Mn_{1-x}Al_xNi_3$ Alloys*, Cent. Eur. J. Phys. 6(3) (2008) 434-439.
- [21] V. Rednic, D. Benea, M. Coldea, V. Pop, L. Rednic and M. Neumann, *KKR calculation of electronic band structure and XPS spectra of $Mn_{1-x}Al_xNi_3$ alloys*, sent for publication in J. Optoelectron. Adv. Mat.
- [22] M. J. Marcinkowski, R. M. Poliak, Phil. Mag., 8, 1023(1963)
- [23] C.G. Shul, M.K. Wilkinson, Phys. Rev. 97, 304 (1955)
- [24] J. S. Kouvel, C. D. Graham Jr., J. J. Becker, J. Appl. Phys., 29, 518 (1958)
- [25] P. J. Kaplan, R. L. Streever, Phys. Rev. B, 2, 3449(1970)
- [26] F. R. de Boer, C. J. Schinkel, J. Biesterbos, S. Proost, J. Appl. Phys. 40, 1049(1969)
- [27] Ul-Haq and J.G. Booth, J. Magn. Magn. Mat. 62, 256 (1986)
- [28] T. Shinohara, T. Takasugi, H. Yamauchi, T. Kamiyama, H. Yamamoto, O. Izumi, J. Magn. Magn. Mat. 53, L1 (1985)
- [29] W. B. Pearson, A handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, (Pergamon Press, New York, 1958)
- [30] J. Yeh, I. Lindau, At. Data Nucl. Tables 32,1(1958)
- [31] Y. Kurtulus and R. Dronskowki, J. Sol. State Chem., 176, 390 (2003)
- [32] R. Y. Umetsu, K. Fukamichi, A. Sakuma, J. Magn. Magn. Mat. 239, 530(2002)
- [33] S. Plogmann, T. Schlatholter, J. Braun, M. Neumann, Yu. Yarmoshenko, M. V. Yabloskikh, E. I. Shreder, E. Z. Kurmaev, Phys. Rev. B, 60(1999)
- [34] E.Burzo, N.Bucur, P.Vlaic and V.Rednic, *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008) 7
- [35] T. Moriya, Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism, (Springer-Verlag, Berlin, 1985)
- [36] J. W. Cable, E. O. Wollan, W. C. Koehler, H. R. Child, Phys. Rev. 128, 2118 (1962)
- [37] T. Busgen, J. Feydt, R. Hassdorf, S. Thienhaus, M. Moske, Phys. Rev. B 70,

014111(2004)

- [38] K. Kneller, in *Ferromagnetismus*, (Springer-Verlag, Berlin, 1962) 150
- [39] **V. Rednic**, M. Coldea, S. K. Mendiratta, M. Valente, V. Pop, M. Neumann and L. Rednic, *X-ray Photoelectron Spectroscopy and Magnetism of $Mn_{1-x}Al_xNi$ Alloys*, J. Mag. Mag. Mat 321 (2009) 3415–3421
- [40] L. Pal et al, J. Appl. Phys. **39** (1968) 538
- [41] G. Bayreuther, in *Magnetische Schicht-systeme*, 30. Ferienkurs des Instituts für Festkörperforschung, Julich, 1999
- [42] Ch. Müller, H. Wonn, W. Blau, P. Ziesche and V. P. Krivitskii, Phys Stat Sol. B 95 (1979) 215
- [43] Lluís Manosa et al, J. Appl. Phys., **93**, (2003) 8498
- [44] S. Morito, T. Kakeshita, K. Hirata, K. Otsuka, Acta mater. **46** (1998) 5377
- [45] M. Acet, E. Duman, E. F. Wassermann, L. Manosa and A. Planes, J. Appl. Phys. **92** (2002) 3867
- [46] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications*, Springer-Verlag, Berlin (1995), p. 89
- [47] **V. Rednic**, M. Coldea, L. Rednic, L. G. Pascut, N. Aldea, S. Pinteá and M. Neumann, Journal of Physics: Conf Series, **182** (2009) 012077
- [48] A. Sakuma, J. Magn. Magn. Mat. **187** (1998) 105
- [49] A. Kjekshus, R. Mollebud, A. F. Andresen, and W. B. Pearson, Philos. Mag. **16** (1967) 1063
- [50] K. H. J. Buschow, J. F. Fast, A. M. Van Diepen and H. W. de Wijn, Phys Stat Sol. **24** (1967) 715
- [51] R. Harris, M. Plischke, M. J. Zuckermann, Phys. Rev. Lett. **31**(1973) 160
- [52] T. Hori, H. Shiraishi, Y. Nakagawa, J. Appl. Phys. **79** (1996) 6633
- [53] K. R. A. Ziebeck, P. J. Webster, J. Phys. F: Met. Phys. **5**(1975) 1756
- [54] **V. Rednic**, R. Pacurariu, L. Rednic, V. Pop, M. Neumann, M. Coldea; *Magnetism and X-ray Photoelectron Spectroscopy of $AlNi_{1-x}Mn_x$ Alloys*; Studia Universitatis Babeş Bolyai, Physica, LI, **2** (2006) 20 – 26.
- [55] **V. Rednic**, R. Pacurariu, L.G. Pascut, V. Pop, M. Neumann, and M. Coldea; *X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Magnetism of Al_2MnNi and $Al_3Mn_3Ni_2$* , Moldavian Journal of the Physical Sciences, vol. **6** (2007) 86-91.
- [56] **V. Rednic**, M. Coldea, O. Isnard, M. Neumann and L. Rednic, *Electronic structure and magnetic properties of $Ni_{1-x}Mn_xAl$ alloys*, prepared for publication in Phys. Stat. Sol. B.
- [57] P. B. Braun, J. A. Goedkoop, Acta Cryst. **16** (1963) 737
- [58] Y. Hara, R. C. O' Handley, N. J. Grant, J. Magn. Magn. Mater. **54-57** (1986) 1077-1078
- [59] M. B. Brodsky and J. O. Brittain, J. Appl Phys, **40** (1969) 3615
- [60] Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York (1975)
- [61] E. Burzo, E. Gratz and V. Pop, J. Magn. Magn. Mater., **123**, (1993) 159
- [62] M. Coldea, D. Andreica, M. Bitu and V. Crisan, J. Magn. Magn. Mater., **157/158** (1996) 627
- [63] A. Kjekshus, R. Mollebud, A.F. Andresen, and W.B. Pearson, Phil. Mag. **16** (1967) 1063
- [64] **V. Rednic**, M. Coldea, O. Isnard, M. Neumann and L. Rednic, *Crystallographic and electronic structure of $Ni_{0.7-x}Al_xMn_{0.3}$ alloys*, accepted for publication in Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Physica
- [65] R. Pacurariu, **V. Rednic**, M. Coldea, D. Benea, V. Pop, O. Isnard, and M. Neumann, Phys. stat. sol. (b), **246** (2009) 50-55