



“UNIVERSITATEA BABEŞ – BOLYAI”

CLUJ – NAPOCA

FACULTATEA DE FIZICĂ



Rezumatul tezei de doctorat

„Studiul proprietăţilor fizice ale unor
compuşii semimetalici”

Coordonator ştiinţific

Prof.Dr. Romulus Tetean

Doctorand

Grasin Robert O.

Cuvinte cheie: aliaje Heusler și half - Heusler dopate cu pământuri rare; difracția de raze X; Microscopie electronică; Structura de bandă; măsurători magnetice; spectre XPS.

Cluj – Napoca

2012

Introducere	1
A. Aliaje Heusler	2
A.1 Proprietăți structurale ale aliajelor Heusler	2
A.2 Proprietăți magnetice ale aliajelor de tip Heusler	4
B. Tehnici experimentale de preparare și caracterizare a semimetalelor.	5
B.1 Prepararea probelor prin topire în arc sau prin levitație.....	5
B.1.1 Topire în arc.....	5
B.1.2 Cuptorul prin inducție și levitație	5
B.2 Caracterizarea structurală a semimetalelor.	5
B.2.1 Caracterizarea structurală a semimetalelor prin difracție de raze X.	5
B.2.2 Caracterizarea structurală a semimetalelor prin microscopie electronică de transmisie (TEM).....	6
B.3 Caracterizarea electrică a probelor prin metoda celor 4 puncte.....	6
B.3.1 Determinarea magnetorezistenței în aliajele de tip Heusler.....	6
B.4 Caracterizarea magnetică a semimetalelor cu magnetometrul cu proba vibrantă (VSM).....	7
B.6 Structura electronică a semimetalelor analizate cu XPS.....	7
B.7 Calcule de structură de bandă	7
C. Proprietăți fizice ale aliajelor full-Heusler.....	8
C.1 Proprietăți structurale ale aliajelor de tip full – Heusler	8
C.1.1 Prepararea probelor.....	8
C.1.2 Analiza structuralăcu difracție de raze X ale aliajelor full – Heusler	8
C.1.3 Analiza structurală Co_2MnSi și $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{Si}$ prin microscopie electronică.....	9
C.2 Analiza XPS a aliajelor de tip full – Heusler	11
C.3 Cacule de structură de bandă a aliajelor full-Heusler	12
C.4 Investigații magnetice (VSM) ale aliajelor de tip full – Heusler	14
C.5 Proprietăți electrice ale aliajelor full – Heusler	15
C.6 Concluzii referitoare la proprietățile fizice ale aliajelor full-Heusler.....	16
D. Proprietățile fizice ale aliajelor semi – Heusler.....	17
D.1 Analiza structurală a aliajelor de tip semi – Heusler	17
D.1.1 Prepararea probelor.....	17
D.1.2 X – Ray diffraction	17
D.1.3 Analiza structurală cu TEM al aliajelor de tip semi – Heusler	18
D.2 Investigații XPS al aliajelor de tip semi – Heusler compounds.....	19
D.2.1 Spectrele XPS ale păturilor energetice interne (core level).....	20
D.2.2 Spectrele XPS al benzilor de valență.....	21
D.3 Calcule de densități de stări în aliaje semi – Heusler	21
D.4 Proprietățile magnetice ale aliajelor de tip semi-Heusler	22
D.5 Concluzii referitoare la proprietățile fizice ale aliajelor half-Heusler	25
Concluzii.....	26
Referințe	27

Introducere

În ultimii 30 de ani, un interes foarte mare privind dezvoltarea materialelor utilizate în spintronică a apărut datorită potențialului mare pe care îl au în fabricarea dispozitivelor electronice ale generațiilor următoare. În dispozitivele electronice clasice, sarcina electronului este purtătorul de informații. Un mare pas în acest domeniu, a fost descoperirea semimetalelor feromagnetice, materiale în care spinul electronului preia rolul de purtător al informației. Aceasta este ca și o consecință directă a existenței unui "gap" la nivelul Fermi pentru una din orientările spinilor.

Teoretic rata polarizării spinilor în aceste semimetale este de 100%, dar din cauza limitelor experimentale, în probele preparate în laborator rata spinilor polarizați nu depășește $\sim 30 \div 45\%$. Așa zisul aliaj Heusler are cel mai mare potențial în dezvoltarea materialelor cu aplicații în spintronică. Calcule de structură de bandă au confirmat că datorită cuplajului între momentele magnetice ale spinilor electronilor itineranți ai metalelor de tranziție (TM) 3d și spinii electronilor 4f ai pământurilor rare (RE), va apărea o bandă interzisă pentru una din orientările spinilor.

Scopul cercetării noastre a fost de a identifica și a pregăti noi compuși semimetali, cu un grad ridicat de polarizare a spinilor. Eforturile adunate în acest domeniu de cercetare, va conduce cu siguranță la dezvoltarea de noi materiale cu proprietăți fizice dorite, cu un impact mare asupra industriei de dispozitive electronice.

Această teză de doctorat sintetizează rezultatele noastre. În capitolul A, după o introducere generală privind "aliajele Heusler", sunt prezentate proprietățile lor structurale și magnetice. În capitolul B sunt descrise dispozitivele experimentale folosite pentru producerea probelor precum și aparatura de analiză folosită în caracterizarea proprietăților probelor este prezentată. Următoarele două capitole, C și D, includ rezultatele noastre privind sistemele half- și full-Heusler studiate, și anume: $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{RE}_x\text{Si}$ în capitolul C, respectiv $\text{NiMn}_{1-x}\text{RE}_x\text{Sb}$ în capitolul D. Concluziile parțiale pe fiecare grup de materiale sunt rezumate la sfârșitul capitolului corespunzător. La sfârșitul lucrării, veți găsi concluziile generale, urmată de lista de articole, figuri și tabele.

A. Aliaje Heusler

Semimetalele feromagnetice (HMF) sunt o nouă clasă de materiale cu proprietăți fizice interesante. Proprietățile "half-metalice" au fost prezise în 1983 de către De Groot [Groo] din banda de structură a aliajului de tip semi - Heusler (a se vedea mai jos pentru o descriere) NiMnSb. În conformitate cu De Groot semimetalele sunt acele materiale care la nivelul Fermi au o bandă interzisă pentru electronii cu spinii direcționați într-una din orientări. Ca urmare, aceste materiale ar putea fi de 100% polarizat la $T = 0$ K. În plus, din cauza polarizării totale la zero K, rezistivitatea electrică ar fi infinită pentru electronii cu spinii unidirecționați. Acesta este motivul pentru care aceste semi-metale sunt cei mai promițători candidați pentru dispozitive spintronice : memorii magnetice non – volatile cu acces aleator (non-volatile random acces memory(NVRAM)), senzori magnetici, etc. [Pri]

Aliajul full-Heusler Mn_2Val a fost primul material propus pentru investigații complexe experimentale și teoretice. [Ishi4,Itoh] Totodată aliajele Heusler ca de exemplu NiMnSb, cunoscut ca și compus semi-Heusler, au monopolizat interesul inițial al experimenaliștilor, însă în ultimii ani acest interes îndreptându-se și asupra așa numitului aliaj full-Heusler cu precădere cele pe bază de Co, ca de ex. Co_2MnAl . Aceste aliaje sunt cunoscute din anul 1971, când Webster [Web] a sintetizat-o pentru prima dată.

În această lucrare sunt prezentate, rezultatele studiilor noastre, atât teoretice cât și experimentale, ale efectelor dopajelor cu atomi ai pământurilor rare asupra proprietăților fizice ale diferitelor aliaje Heusler.

A.1 Proprietăți structurale ale aliajelor Heusler

În conformitate cu cele prezentate mai sus, două familii de aliaje de tip Heusler sunt cunoscute, una având stoichiometria 1:1:1 (semi-Heusler) iar alta cu stoichiometria 2:1:1 (full-Heusler). Formula generală generică pentru primul compus este XYZ pentru aliajul semi-Heusler, care cristalizează într-o structură cubică non-centrosimetrică, grupul cu Nr: 216, $F\bar{4}3m$, ($C1_b$) care poate fi derivată dintr-o structură de tip tetraedral a ZnS-ului ocupând atomii de pe pozițiile octaedrale. Pozițiile corespunzătoare Wyckoff sunt $4a$ (0, 0, 0), $4b$ (1/2, 1/2, 1/2), și $4c$ (1/4, 1/4, 1/4).

Aliajul Heusler de tip X_2YZ cristalizează într-o structura cubică de tip $Fm\bar{3}m$ (grupul cu Nr: 225) având prototip aliajul Cu_2MnAl ($L2_1$) [Heus2, Heus3]. Atomii X

ocupă pozițiile Wyckoff $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$) iar atomii Y și Z sunt localizați în pozițiile $4a$ ($0, 0, 0$) respectiv $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$).

Structura aliajelor semi- și full-Heusler sunt prezentate în Fig. A.1.3, și în general pot fi considerate ca și o combinație a patru structuri cubice cu fețe centrate întrepătrunzătoare.

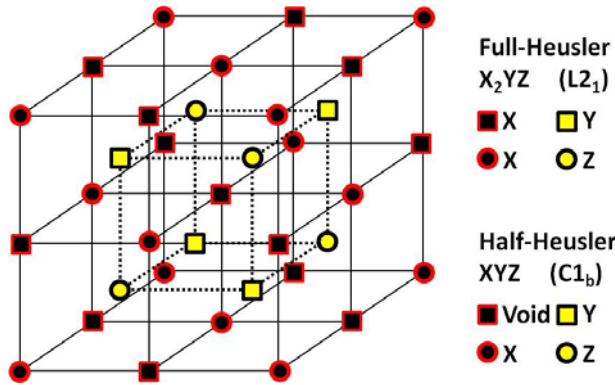


Fig. A.1.3 Structuri de tip $C1_b$ și $L2_1$ adoptate de aliajele semi- și full-Heusler

Când una din pozițiile X este vacantă, structura va fi cea corespunzătoare structurii de tip $C1_b$ al aliajului semi-Heusler.

X_2YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89			Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Fig. A.1.4. Elemente ce pot forma aliaje de tip Heusler [Graf].

Elementele ce pot forma aceste aliaje de tip Heusler sunt prezentate în Fig.A.1.4. Se poate observa că aceste aliaje de tip Heusler sunt combinații a metalelor de tranziție cu metale slabe (sau nemetale) dar și pământuri rare pot forma aceste structuri, făcându-le interesante din punct de vedere magnetic.

A.2 Proprietăți magnetice ale aliajelor de tip Heusler

Materialele XYZ au doar o singură subrețea magnetică deoarece doar atomii din pozițiile octaedrale pot să aibă moment magnetic, precum sunt prezentate în Fig. A.2.1. Aliajele XYZ semi-Heusler sunt magnetice doar pentru $X = \text{Mn, Co}$, sau RE . Aceasta rezultă din caracterul localizat al celor patru electroni $3d$ ai Mn^{3+} și ai electronilor $4f$ care au moment magnetic. Totuși, experimental sa dovedit existența unui moment slab indus pe atomii de Ni și pe unele metale de tranziție. În cazul în care aliajele Heusler conțin și atomi ai pământurilor rare, în cele mai multe cazuri acestea sunt semiconductori sau semimetale, antiferomagneți cu temperatura Néel joasă [Gofr, Casp]. Ionii magnetici ocupând subrețeaua NaCl, distanța între ele este destul de mare, ceea ce conduce la o interacțiune magnetică bazată pe mecanism de super-schimb. Doar puține aliaje de tip Heusler cu conținut de pământ rar sunt descrise în literatură. Una dintre acestea este NdNiSb [Heyn, Hart]. Aliajele semi-Heusler cu conținut de Mn sunt feromagneți semimetalici cu temperatura Curie ridicată.

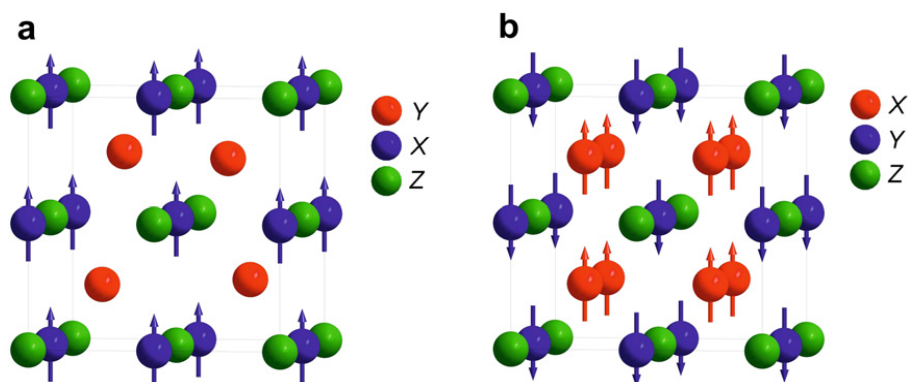


Fig. A.2.1. (a) Aliaj semi-Heusler XYZ având doar o subrețea magnetică datorită faptului că doar atomii din pozițiile octaedrale au moment magnetic localizat. (b) Aliaj full-Heusler X_2YZ având două subrețele magnetice care se pot cupla fero- sau antiferomagnetic. [Graf]

În aliajele Heusler X_2YZ situația este total diferită pentru că cei doi atomi care ocupă pozițiile tetraedrale X fac posibilă interacțiunea magnetică între atomii X și o subrețea magnetică secundară – mai delocalizată – (compară Fig.A.2.1) Datorită celor două subrețele magnetice, aliajele Heusler X_2YZ pot să prezinte diferite stări magnetice: feromagnetic, ferimagnetic și feromagnetism semimetalic. Majoritatea aliajelor Heusler sunt feromagneți ce saturează într-un câmp magnetic exterior mai mic de 5 kOe la temperaturi joase, dar totodată pot fi antiferomagneți, cu precădere aliajele cu conținut de Mn în poziția Y .

B. Tehnici experimentale de preparare și caracterizare a semimetalelor.

B.1 Prepararea probelor prin topire în arc sau prin levitație.

B.1.1 Topire în arc

Semimetalele investigate în lucrarea de față au fost pregătite prin topire cu arc electric a cantităților corespunzătoare a elementelor constitutive de înaltă puritate, utilizând cuptorul de topire cu arc electric al Institutului de Fizică a Universității Babeș-Bolyai. Pentru o omogenitate mai bună a probelor, mai multe proceduri de topire s-au efectuat pe ambele părți ale probei. Materiale de înaltă puritate, mai mult de 99.9%, au fost folosite ca elemente constitutive de început. Am luat în considerare, de asemenea, nivelul ridicat de oxidare al elementelor de pământuri rare. Pentru a diminua efectele oxidării, acestea au fost curățate doar chiar înainte de introducerea lor în cuptor. În unele cazuri, în scopul de a elimina tensiunile și pentru a obține o singură probă omogenă, ulterior probele au fost tratate termic.

B.1.2 Cuptorul prin inducție și levitație

Topirea prin inducție este o metodă de încălzire a materialelor conducătoare de electricitate. În 1831 Michael Faraday a inventat solenoidul și a descoperit principiul de inducție, ceea ce a condus la înțelegerea și exploatarea efectelor de încălzire aferentă. Temperatura depinde de proprietățile intrinseci ai materialului ca de exemplu rezistivitate, permeabilitate, căldura specifică și câmpul magnetic. Unele dintre probe studiate au fost pregătite în cuptorul cu inducție și levitație. Dezavantajul acestora se datorează cantității mai mari a elementelor constitutive.

B.2 Caracterizarea structurală a semimetalelor.

B.2.1 Caracterizarea structurală a semimetalelor prin difracție de raze X.

Pentru analiza structurală a probelor noastre am folosit difractometrul Bruker D8 Advance, al Facultății de Fizică din Universitatea Babeș-Bolyai. Măsurătorile sunt asistate de calculator și sunt automatizate. Probele au fost investigate în geometria Bragg-Brentano. Rezultatele experimentelor sunt difractogramele de raze X ale probelor

analizate. Folosind un program de calcul adecvat, analiza calitativă/cantitativă difractogramelor a fost efectuat determinând: structura probei, determinarea fazei, parametrii de rețea, rafinarea Rietveld, etc.

B.2.2 Caracterizarea structurală a semimetalelor prin microscopie electronică de transmisie (TEM)

Pentru a obține mai multe informații referitoare la structura sistemelor analizate, probele au fost analizate și prin microscopie electronică, respectiv difracție de electroni pe o suprafață delimitată. În cazul în care microscopul este echipat cu dispozitive de analiză cantitativă ca de exemplu EDS (energy dispersive spectroscopy) sau EELS (electron energy loss spectroscopy) Astfel de aparat a fost folosit în analiza probelor noastre.

B.3 Caracterizarea electrică a probelor prin metoda celor 4 puncte.

În cazul semiconductorilor și a metalelor, una din metodele cele mai rapide și relativ simple în măsurarea rezistivității electrice este metoda celor patru puncte. Acesta oferă, de asemenea, informații valoroase despre temperatura de tranziție a probei investigate. Această metodă a celor patru puncte a fost folosită pentru investigarea proprietăților electrice ale semimetalelor noastre.

B.3.1 Determinarea magnetorezistenței în aliajele de tip Heusler.

În laboratorul nostru, un sistem de măsurare a rezistivității de tip Cryogenic este folosit. Seria RnX a sistemului de măsurare oferă o gamă largă pentru o serie de măsurători referitoare la proprietățile materialelor în funcție de temperatură, timp și câmp magnetic. Se pot măsura rezistivități AC și DC, magnetizări și susceptibilități. Echipamentul standard permite măsurători de rezistivități în domeniul 10^6 și până la 10^{-6} Ohmi în domeniul temperaturilor cuprinse între 1.6 și 300 K. În cazul măsurătorilor în câmp magnetic exterior, aparatul poate efectua măsurători în câmpuri până la 7 T. Măsurători de rezistență sunt efectuate prin metoda celor patru puncte în curenți de la 1 A până la 100 mA. Sensibilitatea măsurătorilor este cuprinsă între 0.1V și 1000 mV. [Cry]

B.4 Caracterizarea magnetică a semimetalelor cu magnetometrul cu proba vibrantă (VSM)

Măsurătorile magnetice au fost efectuate în câmpuri de până la 12 T în intervalul de temperatură 4.2-900 K în laboratorul Facultății de Fizică al UBB. La temperaturi joase (sub 300K) aparatul de tip VSM – Cryogenic a fost folosit pentru măsurarea magnetizării spontane al probelor și pentru determinarea prin extrapolare a magnetizării spontane la 0 K precum și valoarea temperaturii Curie. La temperaturi înalte (peste T_C) variația susceptibilității magnetice în funcție de temperatură a fost obținută folosind balanța Weiss în domeniul temperaturilor 300-900 K în câmpuri magnetice până la 1T. Caracterizarea magnetică a probelor se efectuează prin corelarea datelor referitoare la starea ordonată magnetic și starea paramagnetică, ceea ce permite determinarea momentelor magnetice ale probelor analizate.

B.6 Structura electronică a semimetalelor analizate cu XPS

Structura electronică a semimetalelor a fost investigată cu spectrometru fotoelectronic în domeniul razelor X. Măsurătorile au fost efectuate pe un spectrometru PHI Model 5600 Multi-Technique System produs de Perkin Elmer Corporation, aflat la Univeristatea din Osnabrück. Măsurătorile XPS au fost folosite pentru a determina: nivele interne, nivelele benzilor de valență, despicierea multiplet, etc. a semimetalelor.

B.7 Calcule de structură de bandă

Două tipuri de calcule teoretice au fost folosite în determinarea teoretică a structurilor de bandă a semimetalelor parțial substituite cu atomi ai pământurilor rare. În cazul aliajelor full-Heusler X_2YZ calcule bazate pe "functional density theory" (DFT), cu aproximația densității locale a spinilor (LSDA) a fost folosită în simularea densității de stări, a momentelor magnetice a atomilor în cuplaj feromagnetic și antiferomagnetic.

În cazul aliajelor semi-Heusler, structura electronică în cuplajul feromagnetic a fost calculat "self-consistent" prin metoda Korringa–Kohn–Rostocker (KKR) a spinilor polarizați în aprximația sferei atomice (ASA). [Wein,Goni,Stru,Pacu]

C. Proprietăți fizice ale aliajelor full-Heusler

În capitolul C analiza proprietăților fizice ale aliajelor full-Heusler și ale celor parțial substituie cu atomi ai pământurilor rare. Sistemele studiate au fost $\text{Co}_2\text{M}_{1-x}\text{RE}_x\text{A}$ unde M – sunt metale Mn or Cr, RE – sunt impurități lantanide precum Gd, Tb, Dy, Ho,Er și A – componenta nonmetalică precum Si or Al. Este importantă demonstrarea faptului că după substituția parțială cu lantanide, structura rămâne neschimbată.

C.1 Proprietăți structurale ale aliajelor de tip full – Heusler

C.1.1 Prepararea probelor

Compușii Co_2MnSi și $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{RE}_x\text{Si}$ cu concentrația $x=0, 0.01, 0.05,$ și 0.1 iar RE=Gd, Ho, și Tb au fost preparate în cuptorul cu arc electric, folosind elemente constituente de înaltă puritate. Probele au fost topite de mai multe ori, asigurând astfel o bună omogenitate. Ulterior topirii probele au fost tratate termic mai multe zile la temperaturi de peste 1000°C .

C.1.2 Analiza structurală cu difracție de raze X ale aliajelor full – Heusler

Structura cristalografică a compușilor preparați a fost investigată cu difracție de raze X pe probe solide mojarate. Analiza Rietveld a fost efectuată folosind programul de calcul FullProf. Difracția de raze X a probei fără substituție este prezentată în Fig.C.1.2.1

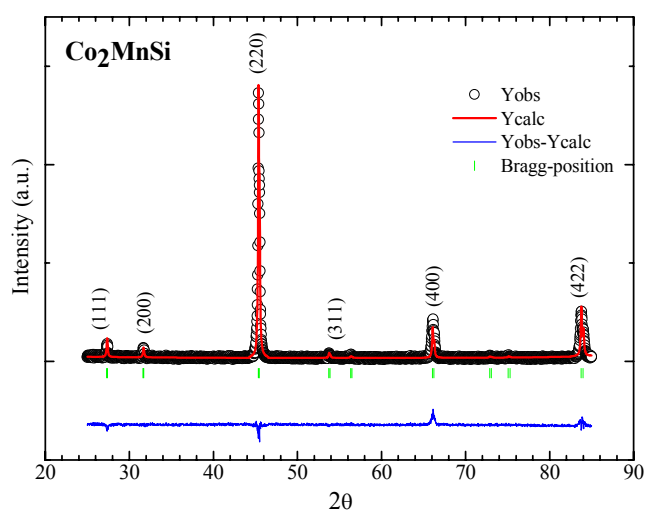


Fig. C.1.2.1 XRD pattern of undoped Co_2MnSi

Analiza Rietveld arată că, în limitele erorilor experimentale, compușii analizați sunt formate dintr-o singură fază, cu structură de tip BiF₃, care cristalizează în rețea cubică ($Fm\bar{3}m$). Parametrul de rețea a fost determinată a fi 5.654 Å.

Difracția de raze X a probei fără cu substituție de Gd (x=0.01) este prezentată în Fig.C.1.2.2. Analiza Rietveld a confirmat că structura formată este de tipul BiF₃. Rezultatele sugerează că Gd a intrat în structură. Rezultate similare au fost înregistrate și în cazul substituțiilor cu concentrații mai mari de Gd (x=0.05)

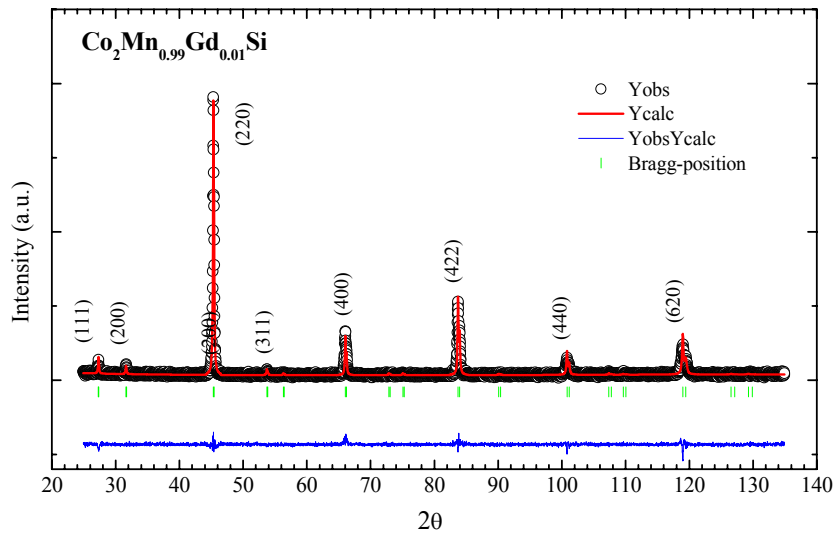


Fig. C.1.2.2 Diffractograma probei $Co_2Mn_{0.99}Gd_{0.01}Si$

Rezultate similare au fost obținute și în cazul aliajelor cu dopaj de Tb, $Co_2Mn_{1-x}Tb_xSi$ dar în acest caz s-a dovedit că numai o cantitate foarte mică de Tb poate intra în subrețeaua aliajului Co_2MnSi . Doar în cazul aliajului $Co_2Mn_{0.99}Tb_{0.01}Si$ s-a găsit că proba este formată dintr-o singură fază, cu structură de tip BiF₃, Parametrul de rețea a fost determinată a fi 5.654 Å. Compușii cu concentrații de $x=0.05$ și $x=0.1$ nu au putut fi sintetizate într-o fază unică și omogenă.

C.1.3 Analiza structurală Co_2MnSi și $Co_2Mn_{0.9}Tb_{0.1}Si$ prin microscopie electronică

Pentru analiza TEM probe subțiri plan paralele au fost preparate din probele rezultate din topirea în cuptorul în arc electric.

În Fig. C.1.3.1 sunt prezentate imaginile TEM și SAED ale aliajului Co_2MnSi .

Prin analiza probelor prin microscopie s-a confirmat faptul ca probele studiate sunt omogene, și doar incluziuni mici, dispersate în probă au fost găsite. Deoarece sunt dispersate acestea nu influențează proprietățile fizice ale aliajelor.

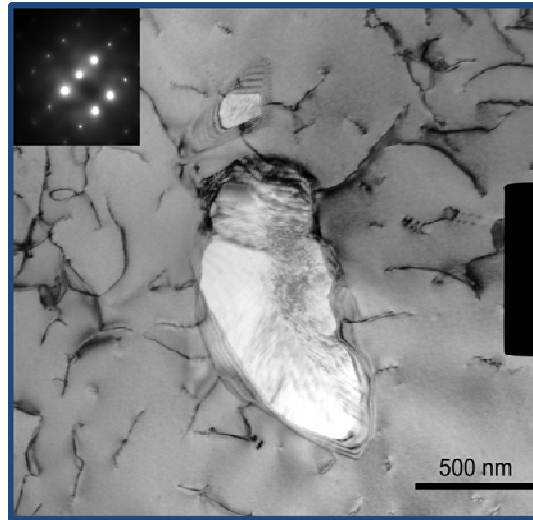


Fig. C.1.3.1 TEM and SAED pattern of Co_2MnSi

Difracția de electroni a confirmat faptul ca probele pot fi identificate ca fiind Co_2MnSi (30 – 0447 card of JCPDFWIN) cu structură cubică de tip BiF_3 . Imaginile TEM pentru $Co_2Mn_{0.9}Tb_{0.1}Si$ sunt prezentate în Fig.C.1.3.2. Tb formează o a doua fază lamelară.

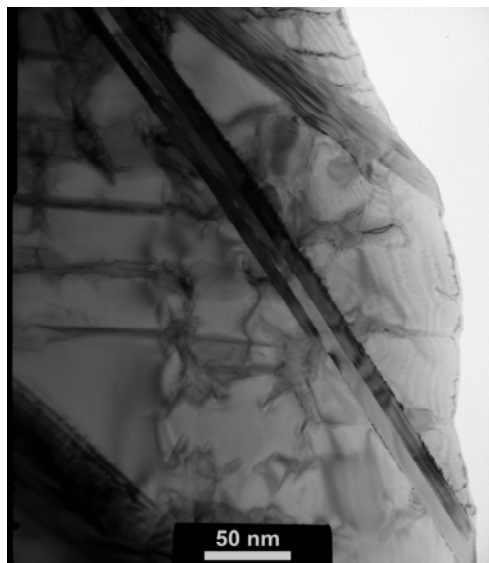


Fig. C.1.3.2 Imaginea TEM a aliajului $Co_2Mn_{0.9}Tb_{0.1}Si$

C.2 Analiza XPS a aliajelor de tip full – Heusler

În Fig.C.2.1 sunt prezentate spectrele XPS pentru $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{Si}$ în domeniul energiilor de legătură 95 eV – 170 eV. În acest domeniu spectral pot fi analizate liniile Si 2p, Co 3s, Gd 4d și Si 2s. Spectrul a fost normat la linia Co 3s iar spectrul Gd pur este prezentat pentru comparație. Se evidențiază faptul că linia Gd 4d în $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.99}\text{Gd}_{0.05}\text{Si}$ este situat la nivele energetice mai mari decât în Gd pur, ceea ce înseamnă că Gd a intrat în structură și se află în poziții interstițiale.

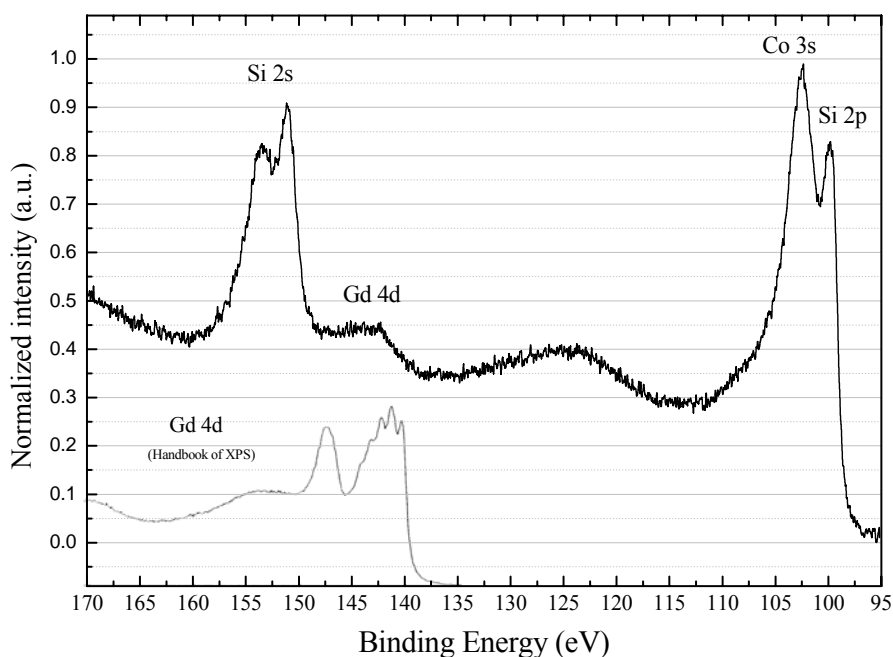


Fig. C.2.1 Spectrul XPS al $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Si}$

În Tabelul C.2.1 intensitățile teoretice al Gd 4d și al Si 2s sunt prezentate. Aproximarea valorilor experimentale de cele teoretice evidențiază calitatea bună a probelor.

Tabel C.2.1 The calculated concentrations of the rare earth elements in $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.99}\text{Gd}_{0.05}\text{Si}$

Nivel energetic	En. de legătură (eV)	Secțiunea eficace	Concentrația	Intensitatea teoretică	Intensitatea experimentală
Co 3s	102.5	0.011	2	1	1
Gd 4d	142.5	0.142	0.01	0.065	0.09
Si 2s	151.2	0.013	1	0.59	0.48

C.3 Cacule de structură de bandă a aliajelor full-Heusler

Pornind din valorile determinate ale constantelor de rețea, au fost efectuate calcule teoretice ale structurilor de bandă a compușilor $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.875}\text{Ho}_{0.125}\text{Si}$ și Co_2MnSi , folosind o superrețea de 8 ori mai mare decât celula elementară. Un model d-f a fost folosit în aproximația câmpului mediu în care nivelele Mn 3d și Ho 4f au fost descrise cu metoda LDA+U, prin care interacțiunea 3d-4f a fost considerată a fi o perturbație. Densitățile de stări calculate pentru $\text{Co}_{16}\text{Mn}_8\text{Si}_8$ și $\text{Co}_{16}\text{Mn}_7\text{HoSi}_8$ sunt prezentate în Fig. C.3.1

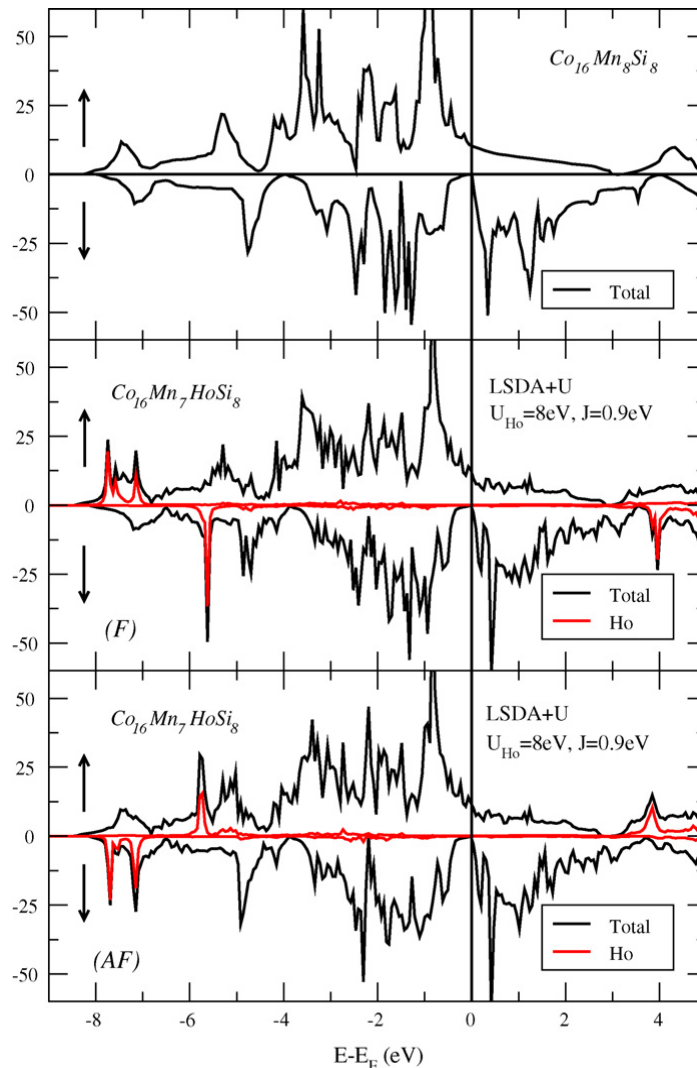


Fig. C.3.1 Densitățile de stări al Co_2MnSi și $\text{Co}_{16}\text{Mn}_7\text{HoSi}_8$

Analiza structurii de benzi al aliajelor dopate cu atomi ai pământurilor rare a arătat că proprietățile semimetalice sunt total conservate în cazul în care Ho substituie Mn. Tabelul C.3.1 prezintă momentele magnetice pentru compusul pur și cel dopat cu Ho. Se observă o diminuare a momentului pe Co ca rezultat al dopajului.

Tabel C.3.1 Momentele magnetice atomice (în μ_B /atom) pentru compușii cu și fără dopaj.

$\text{Co}_{16}\text{Mn}_8\text{Si}_8$	LSDA	
M_{Co1}	1.00	
M_{Co2}	1.00	
M_{Mn}	3.03	
M_{Si}	0.03	
$\text{Co}_{16}\text{Mn}_7\text{HoSi}_8$	LSDA+U	
	AF	F
M_{Co1}	0.9636	0.9652
M_{Co2}	0.9636	0.9652
M_{Mn}	2.9848	2.9821
M_{Ho}	-4.1189	3.8827
M_{Si}	-0.0241	-0.0250

Pentru a verifica influența dopajului cu RE asupra proprietăților electronice și magnetice al aliajelor full-Heusler, am considerat substituția cu Gd. Resultate similare au fost obținute ca și în cazul dopajului cu Ho.

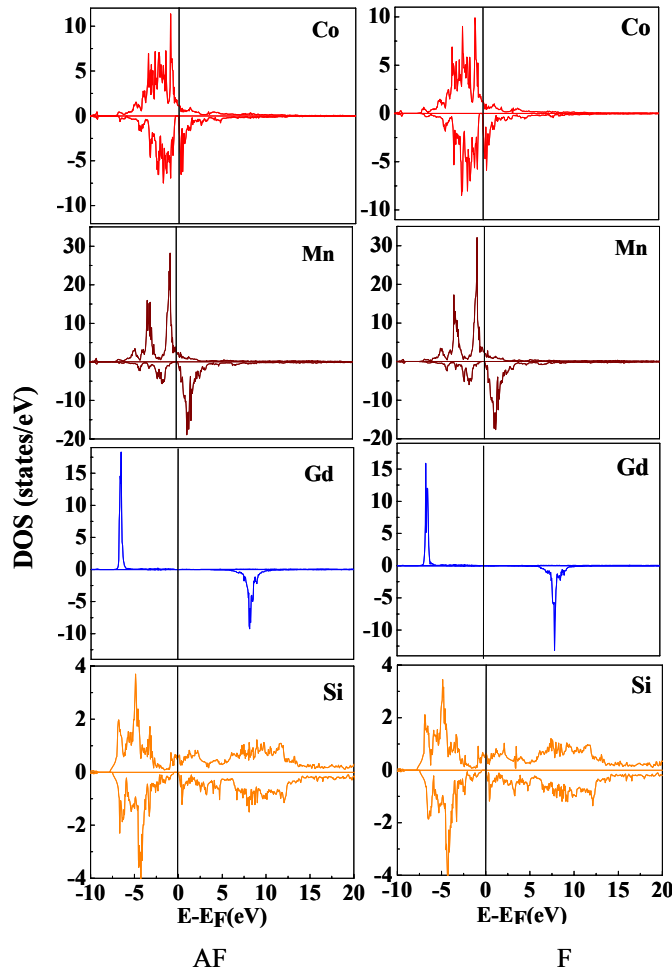


Fig. C.3.4 Densitățile de stări parțiale pentru $\text{Co}_{16}\text{Mn}_7\text{GdSi}_8$ în cazul cuplajului AF și F.

Tăria cuplajului a fost evaluată prin calcule *ab initio*, a energiei totale a compusului $\text{Co}_{16}\text{Mn}_7\text{GdSi}_8$ pentru cuplajul *f-d* parallel și antiparallel. Energia minima s-a găsit a fi în cazul cuplajului AF. Rezultate similare au fost găsite și pentru probele dopate cu Tb.

C.4 Investigații magnetice (VSM) ale aliajelor de tip full – Heusler

Măsurători magnetice pe compușii $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.9}\text{Ho}_{0.1}\text{Si}$ și Co_2MnSi în domeniul temperaturilor 4.2-990 K în câmpuri exterioare de până în 12 T au arătat că magnetizarea spontană a probelor dopate scade față de aliajul pur datorită cuplajului AF între dopant și momentele magnetice ale Mn și a Ho.

Izotermele de magnetizare pentru $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Si}$ sunt prezentate în Fig. C.4.1.

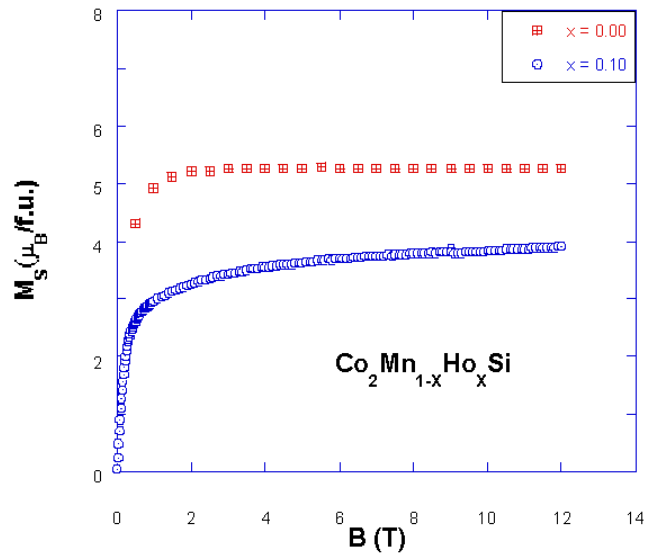


Fig. C.4.1 Izoterma de magnetizare la 4.2 K

Se observă că aliajul nedopat saturează într-un câmp de 3T iar proba dopată cu Ho nu atinge saturația nici în câmp de 9T. Momentele experimentale au fost obținute în conformitate cu legea de aproximării la saturație. Valorile obținute pentru Co_2MnSi și $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.9}\text{Ho}_{0.1}\text{Si}$ sunt $5.07\mu_B/\text{f.u.}$ respectiv $3.52\mu_B/\text{f.u.}$ Aceste rezultate sunt în concordanță bună cu calculele teoretice și sugerează ca Ho a intrat în structura aliajului.

C.5 Proprietăți electrice ale aliajelor full – Heusler

Examinând valorile rezistivității, al aliajelor full-Heusler, la temperaturi foarte mici proprietățile semimetalice pot fi demonstrate. Măsurători cu metoda celor 4 puncte au fost efectuate pe probe de $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Si}$ ($x=0.05$), în laboratoarele Facultății de Fizică al UBB. Dependența de temperatură a rezistivității electrice este prezentată în Fig. C.5.1.

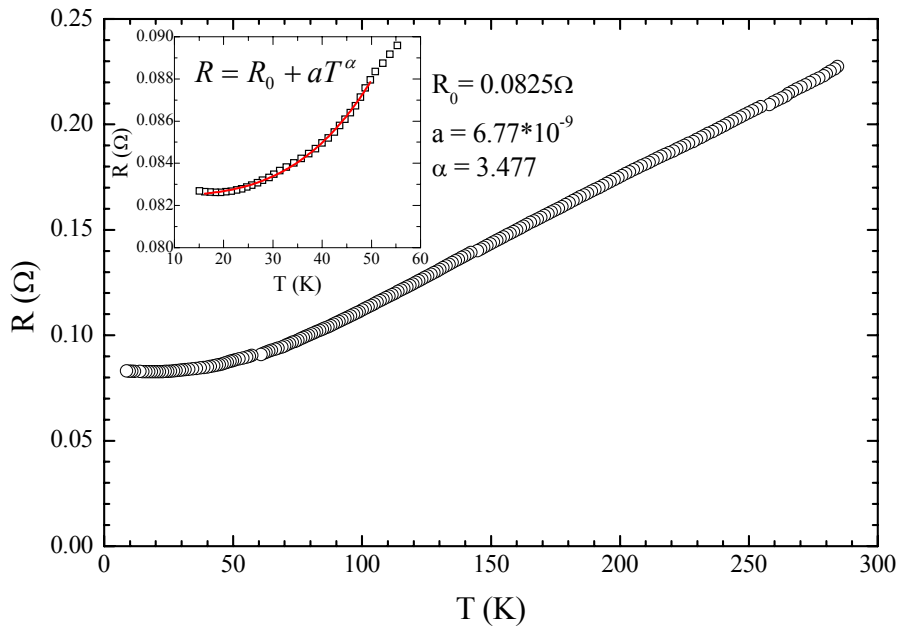


Fig. C.5.1 Dependența de temperatură a rezistivității electrice a aliajului $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Si}$, în inset este prezentat fitul în regiunea temperaturilor joase ($T < 50$ K)

În acest caz variația temperaturii în regiunea temperaturilor joase a fost fitat cu ecuația:

$$R = R_0 + aT^\alpha \quad (\text{C8})$$

Dacă α este 2 prezența unei împrăștieri de tip spin – flip este evidențiată înseamnă că materialul nu este un feromagnet semimetalic. În acest caz $\alpha \approx 3.5$, deci proba este un semimetal.

C.6 Concluzii referitoare la proprietățile fizice ale aliajelor full-Heusler

Aliajele Co_2MnSi și toate probele cu substituție de RE precum $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{RE}_x\text{Si}$ (cu x între 0 și 0.1 iar RE = Ho, Gd, Tb) au fost preparate cu succes prin topire în cuptor cu arc electric și tratament termic ulterior topirii.

Analiza structurală cu difracție de raze X au arătat că toate probele sunt faze unice, care cristalizează în structură de tip BiF_3 aparținând grupului $Fm\bar{3}m$. În cazul Tb doar o cantitate mică ($x > 0.01$) de Tb poate să substituie Mn. În concentrații mai mari apare o fază secundară bogată în Tb.

Analiza TEM a arătat că probele sunt omogene și doar mici incluziuni au fost găsite în proba analizată. Deoarece acestea sunt dispersate nu influențează proprietățile fizice ale probei. În cazul probelor cu concentrații mai mari de 0.01 de Tb structura lamelară a fost evidențiată.

Analiza XPS a evidențiat calitatea bună a probelor, precum și faptul că elementul dopant intră în structura aliajului și nu este localizat interstițial.

Calculul de structură de bandă au arătat că proprietățile semimetalice nu sunt afectate de dopajul cu RE. Cuplajul AF între momentele spinilor RE $4f$ și momentele electronilor itineranți Mn $3d$ a fost evidențiat.

Valorile momentelor magnetice obținute din măsurători de magnetizare sunt în concordanță bună cu cele calculate teoretic în cazul unui cuplaj antiparalel între momentele magnetice ale pământului rar și momentul magnetic al metalului.

Lipsa unei dependențe T^2 al rezistivității electrice sub temperaturi de 50 K, indică clar lipsa unei împrăștieri de tip spin-flip. În concluzie caracterul semimetalic al aliajelor de tip full-Heusler a fost demonstrat.

D. Proprietățile fizice ale aliajelor semi – Heusler

Capitolul D prezintă proprietățile fizice ale aliajelor de tip semi-Heusler. NiMnSb cristalizează în structura cubică de tip $C1_b$ aparținând grupului $F\bar{4}3m$. Această structură poate fi descrisă ca și întrepătrunderea a trei rețele cubice cu fețe centrate de Ni, Mn și Sb.

D.1 Analiza structurală a aliajelor de tip semi – Heusler

D.1.1 Prepararea probelor

Compușii $NiMn_{1-x}RE_xSb$ cu $x = 0, 0.05$ și $RE = Gd, Dy, Ho, Er$ au fost au fost preparate în cuptorul cu arc electric, folosind elemente constituente de înaltă puritate. Probele au fost topite de mai multe ori, asigurând astfel o bună omogenitate. Ulterior topirii probele au fost tratate termic 5 zile la temperaturi de peste $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

D.1.2 X – Ray diffraction

Structura cristalină a fost analizată cu difractometrul Bruker 8 XD. Difractogramele aliajului NiMnSb sunt prezentate în Fig. D.1.2.1

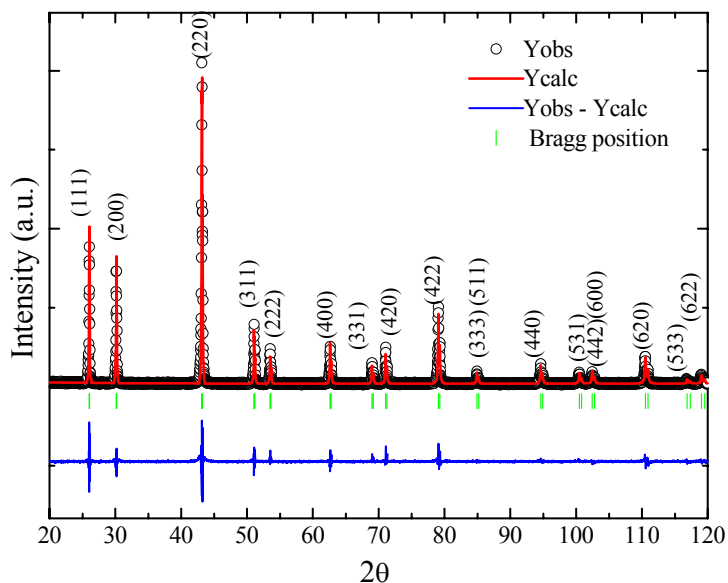


Fig. D.1.2.1 Difractograma aliajului NiMnSb

Analiza structurală cu difracție de raze X al compusului $NiMn_{1-x}RE_xSb$ arată că în limitele erorilor experimentale, compusul formează o singură fază cu structura cubică de

tipul $C1b$ aparținând grupului $F\bar{4}3m$. Constanta de rețea a crescut de la valoarea $a=0.593$ nm ($x=0$) la 0.594 nm ($x=0.05$). Această mică creștere poate fi explicată cu raza ionică mai mare a atomilor de pământ rar în comparație cu raza ionică a Mn.

În Fig. D.1.2.3 o reprezentare comparativă a difractogramelor compușilor NiMnSb, NiMn_{0,95}Ho_{0,05}Sb și NiMn_{0,95}Gd_{0,05}Sb.

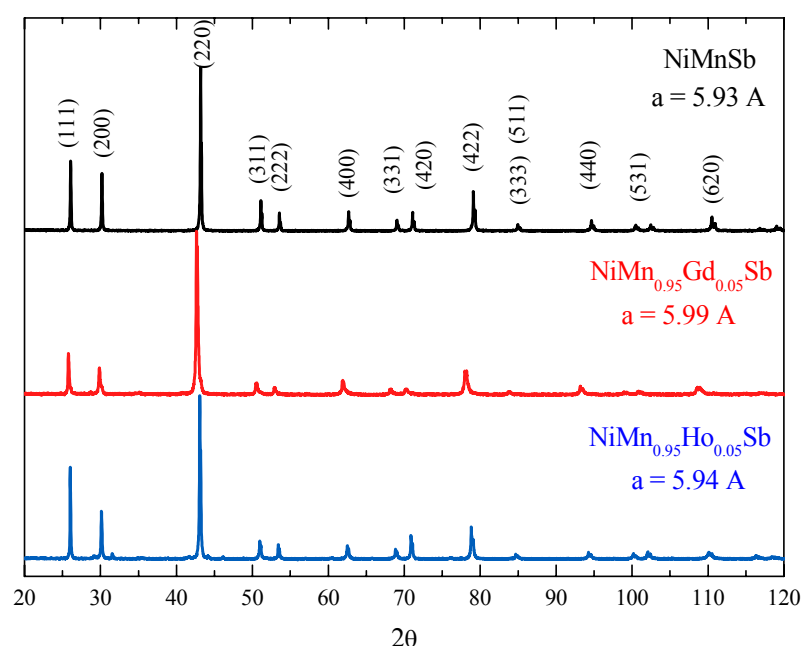


Fig. D.1.2.3 Difractogramele de raze X al NiMnSb, NiMn_{0,95}Ho_{0,05}Sb și NiMn_{0,95}Gd_{0,05}Sb

Toate investigațiile cu difracție de raze X al aliajelor NiMnSb cu o substituție parțială $x=0.05$ cu Ho, Gd sau Dy, s-a dovedit ca substituenții au intrat în rețeaua de bază. Lucrarea de doctorat prezintă valorile ocuparea pozițiilor atomice ca rezultat al analizei Rietveld.

D.1.3 Analiza structurală cu TEM al aliajelor de tip semi – Heusler.

Omogenitatea probelor a fost evidențiată prin investigații de microscopie electronică în transmisie al probelor NiMn_{0,95}Gd_{0,05}Sb. Fig. D.1.3.1 prezintă imaginea TEM al compusului NiMn_{0,95}Gd_{0,05}Sb. Similar cazului Co₂MnSi prezența unor mici incluziuni a fost găsită, însă fiind dispersate în material și comparând rezultatele cu alte tehnici de analiză, am concluzionat că prezența acestor incluziuni nu influențează proprietățile fizice ale probei.

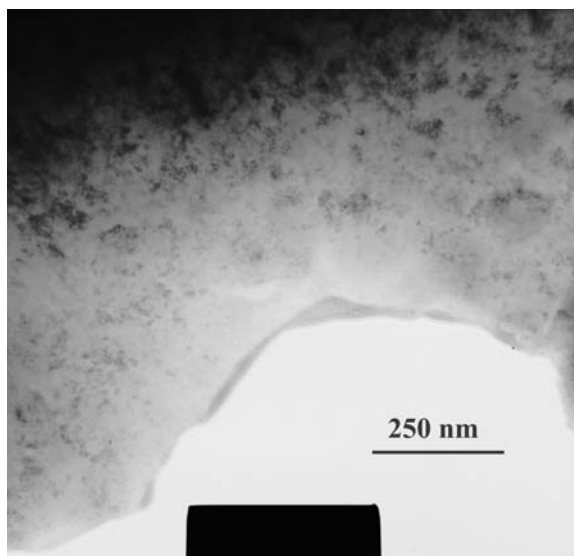


Fig. D.1.3.1 Imaginea TEM al $NiMn_{0.95}Gd_{0.05}Sb$

Analiza EDS a arătat că aceste probe nu conțin alte elemente decât cele constituențe.

D.2 Investigații XPS al aliajelor de tip semi – Heusler compounds.

Pentru a ilustra calitatea bună a probelor, spectre de control (survey spectra) au fost înregistrate. Rezultatele sugerează că nu există contaminări, deci spectrul XPS este reprezentative pentru toată masa probei. Spectrul de control al NiMnSb este prezentat în Fig. D.2.1

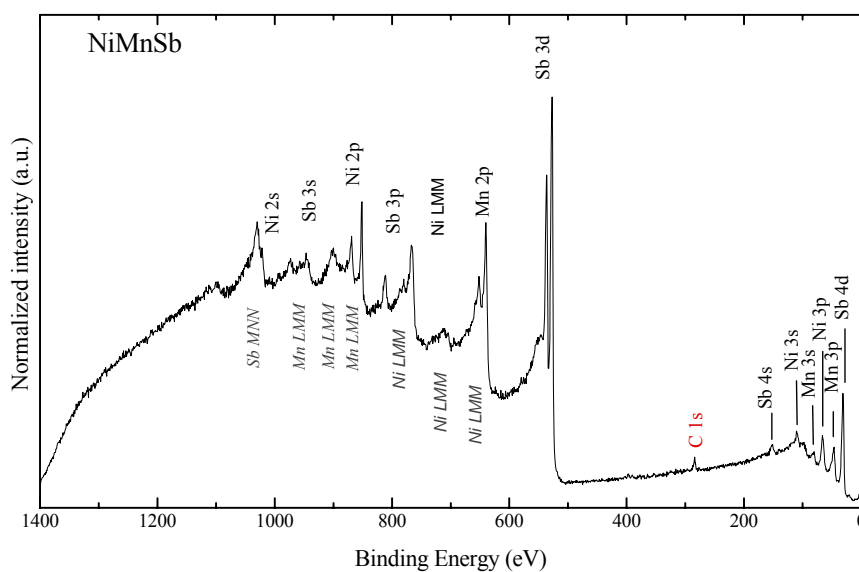


Fig. D.2.1 Spectrul de control al aliajului pur NiMnSb.

D.2.1 Spectrele XPS ale păturilor energetice interne (core level)

Spectrele XPS ale păturilor energetice interne precum spectrele benzilor de valență pot să dezvăluie informații importante referitoare la structura electronică a compușilor cu metale de tranziție 3d.

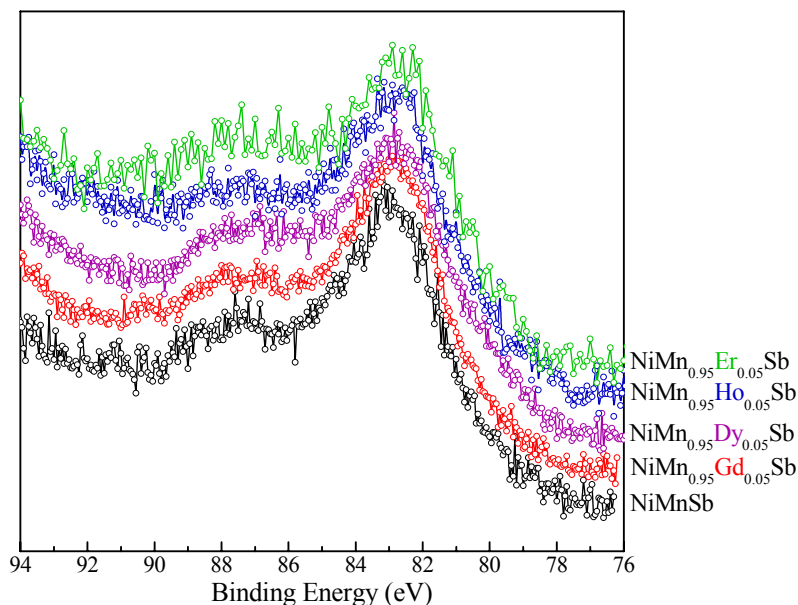


Fig. D.2.1.1 Spectrul "core level" al $NiMn_{1-x}RE_xSb$

Din raportul intensităților liniilor Sb 4s și RE 4f, concentrația impurității poate fi calculată în compușii $NiMn_{0.95}R_{0.05}Sb$. Aceste valori ale concentrațiilor pentru fiecare substituție sunt prezentate în Tabelul D.2.1.2

Tabel D.2.1.2 Concentrația calculată a RE în compușii $NiMn_{0.95}R_{0.05}Sb$

Nivel en.	Secțiunea ef.	Concentrația	Int. teoretică	Int. experim
Sb 4s	0.011	1	1	1
Gd 4d	0.14	0.05	0.64	0.73
Ho 4d	0.14	0.05	0.75	0.5
Er 4d	0.14	0.05	1.03	0.57
Dy 4d	0.14	0.05	0.71	0.6

După cum se vede și în Tabelul D.2.1.2 exceptând substituția Er, valorile calculate sunt în concordanță cu cele experimentale, ceea ce dovedește că RE a intrat în structura $NiMn_{0.95}RE_{0.05}Sb$.

Putem să concluzionăm că, rezultatele XPS al aliajelor de tip semi-Heusler sunt în concordanță cu rezultatele analizelor XRD. Elementele substituente ocupă poziții atomice în structura aliajelor semi-Heusler.

D.2.2 Spectrele XPS al benzilor de valență

În Fig.D.2.2.1 este prezentată spectrul XPS comparativ în regiunea energetică corespunzătoare benzilor de valență pentru $\text{NiMn}_{0.95}\text{RE}_{0.05}\text{Sb}$ cu $\text{RE} = \text{Ho}, \text{Gd}, \text{Dy}$ și Er .

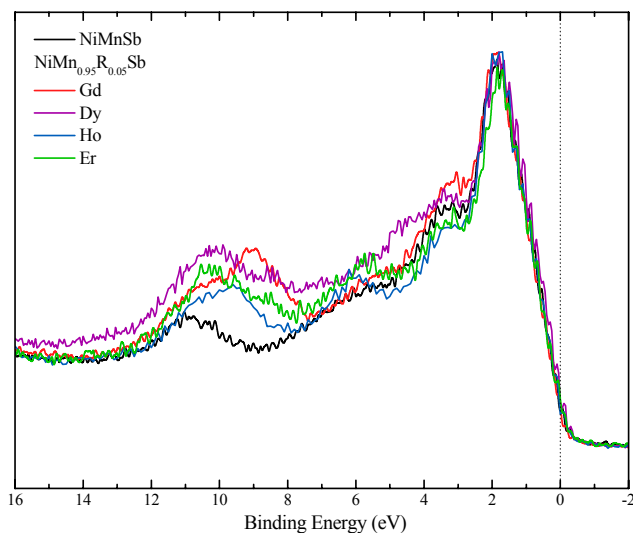


Fig. D.2.2.1 Spectrul XPS al benzii de valență al aliajelor NiMnSb și $\text{NiMn}_{0.95}\text{R}_{0.05}\text{Sb}$

Toate rezultatele experimentale în regiunea benzilor de valență sugerează că pământul rar a intrat în structura compusului de bază și nu formează faze secundare în aliajele $\text{NiMn}_{0.95}\text{RE}_{0.05}\text{Sb}$.

D.3 Calcule de densități de stări în aliaje semi – Heusler

Densitățile de stări (DOS) pentru $\text{Ni}_8\text{Mn}_7\text{GdSb}_8$ sunt prezentate în Fig.D.3.1.

A fost considerat un cuplaj feromagnetic (F) respectiv antiferomagnetic (AF) al spinilor Gd ($4f$) cu Mn ($3d$). Analiza structurilor de benzi al aliajelor dopate arată că proprietățile semimetalice se conservă. Acest efect este determinat de cuplajul Gd ($4f$) cu Mn ($3d$). Rezultate similare au fost obținute pentru toate probele dopate cu pământuri rare.

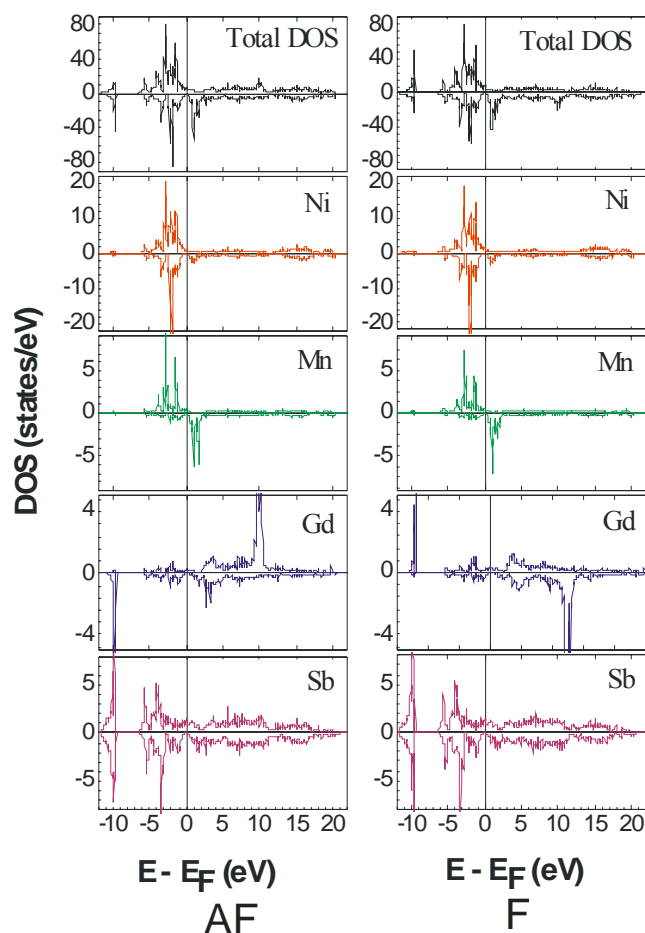


Fig. D.3.1 Densitate de stări pnetri $Ni_8Mn_7GdSb_8$ în cazul cuplajelor AF, F

A fost observată o modificare mică a momentului magnetic datorită dopajului cu Gd. Momentele magnetice calculate sunt $4.00 \mu_B/f.u.$ (NiMnSb) și $2.62 \mu_B/f.u.$ (AF), respectiv $4.38 \mu_B/f.u.$ (F) pentru compusul $Ni_8Mn_7GdSi_8$.

D.4 Proprietățile magnetice ale aliajelor de tip semi-Heusler

Pentru început, variația magnetizării în funcție de temperatură a aliajului pur și cel dopat cu pământuri rare a fost analizat. Metodele de analiză au fost similare cu cele prezentate în cazul aliajelor de tip full-Heusler.

Dependența de temperatură a magnetizării într-un câmp magnetic exterior de aprox. 0.2 T este prezentată în Fig. D.4.1

Temperaturile Curie au fost detrminate pentru valoarea minimă a dependenței dM/dT , prezentat în Fig. D.4.2.

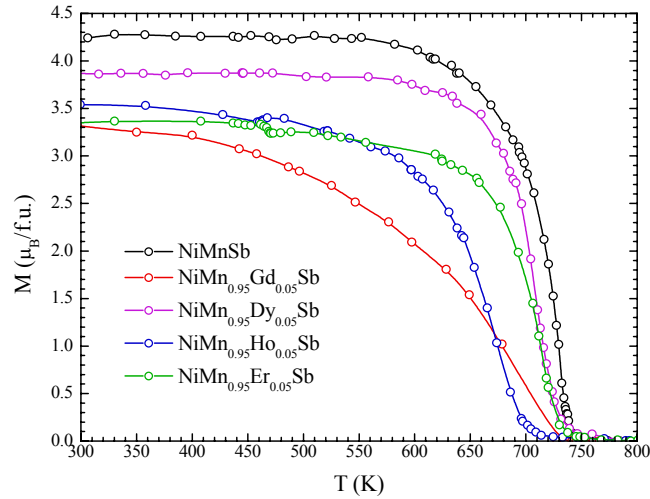


Fig. D.4.1 Dependența de temperatură a magnetizării pentru $NiMnSb$ și $NiMn_{0.95}RE_{0.05}Sb$ într-un câmp magnetic exterior de aprox. $0.2T$

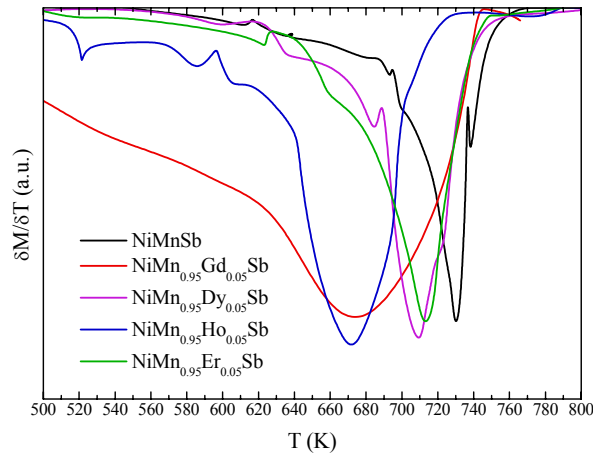


Fig. D.4.2 Dependența de temperatură a dM/dT pentru $NiMnSb$ și $NiMn_{0.95}R_{0.05}Sb$.

Temperatura Curie pentru $NiMnSb$ a fost determinată la valoarea de $T_C = 729,3$ K ceea ce este în bună concordanță cu valorile din literatură $T_{C(\text{theor})} = 730$ K [Borc]. Rezultatele experimentale prezentate în Tabelul D.4.1 arată că datorită substituției T_C scade până la valoarea de 673 K. Acest fapt se datorează prezenței pământului rar care slăbește interacțiunile metal-metal și în consecință conduce la scăderea T_C .

Table D.4.1 T_C în compusul pur NiMnSb și aliajele cu dopaj de RE

Compus	T_C
NiMnSb	729.29
NiMn _{0.95} Er _{0.05} Sb	711
NiMn _{0.95} Dy _{0.05} Sb	710
NiMn _{0.95} Gd _{0.05} Sb	678
NiMn _{0.95} Ho _{0.05} Sb	673

Izotermele de magnetizare la 4.2K, sunt prezentate în Fig. D.4.3. Din aceste izoterme de magnetizare la 4.2K magnetizarea spontană a fost determinată. Valorile determinate experimental sunt $4.07 \mu_B/\text{f.u.}$ ($x=0$) respectiv $3.59 \mu_B/\text{f.u.}$ ($x=0.05$).

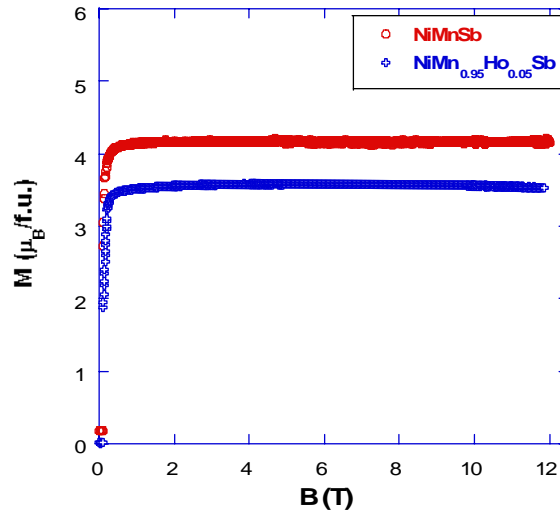


Fig. D.4.3 Izotermele de magnetizare la 4.2 K al NiMnSb și NiMn_{0.95}Ho_{0.05}Sb

Valorile magnetizării în cazul compușilor cu substituție parțială cu pământuri rare arată o scădere a magnetizării cu creșterea concentrației de element dopant. Aceasta sugerează că momentele magnetice ale Ho sunt orientate antiparalele cu cel al metalului de tranziție. Astfel măsurătorile magnetice confirmă încă odată rezultatele obținute din XPS și anume ca Ho ocupă poziții în structura aliajului. Rezultate similare au fost obținute și pentru celelalte elemente dopante.

D.5 Concluzii referitoare la proprietățile fizice ale aliajelor half-Heusler

Compuși de $\text{NiMn}_{1-x}\text{RE}_x\text{Si}$ (cu x între 0 și 0.1 și RE = Gd, Dy, Ho, și Er) au fost preparate în cuptorul cu arc electric, iar după aceasta probele au fost tratate termic timp de 5 zile la temperaturi peste $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Analiza de difracție de raze X au confirmat că probele preparate cristalizează structura cubică de tip C1_b având grupul $F\bar{4}3m$. În probele substituie structura a fost neschimbată față de structura aliajului pur dacă concentrația elementului dopant a fost între $0 < x < 0.05$. În cazul concentrațiilor mai mari au apărut faze secundare.

Investigațiile TEM au fost în concordanță cu rezultatele XRD. Omogenitatea probelor studiate a fost confirmată.

Spectrele de fotoemisie electronică au confirmat faptul că atomii RE au intrat în structura aliajului semimetalic.

Calculul de structură de bandă au arătat că un cuplaj AF între RE ($4f$) – Mn ($3d$) este mai favorabil energetic față de cuplajul F.

Momentele magnetice obținute din izoterme de magnetizare sunt în concordanță bună cu valorile calculate teoretic în cazul unui cuplaj antiparalel al momentelor magnetice al metalelor cu cel al pământurilor rare.

Aliajele dopate au T_C mai mic față de aliajul pur, ceea ce confirmă efectul de slabire a interacțiunilor intra Mn($3d$ - $3d$) precum interacțiunile Ni-Mn.

Concluzii

Studiile structurale, electronice și magnetice ale aliajelor semi- și full-Heusler indică faptul că înlocuirea Mn-ului cu atomi ai pământurilor rare a fost reușită, și materiale noi cu posibile aplicații în spintronică au fost sintetizate.

Investigații structurale precum difracție de raze X și microscopie electronică au evidențiat că structurile cristalizează în structurile cubice tipice aliajelor Heusler. În funcție de concentrația elementelor substitutive s-au evidențiat limitele în care s-au format faze unice.

Investigații XPS au arătat că atomii substituenți ocupă poziții atomice în structura aliajului dopat. Totodată pozițiile preferențiale au fost evidențiate.

Calculare teoretice au confirmat faptul că substituția parțială a Mn nu afectează proprietățile semimetalice ale aliajelor.

Totodată cuplajul AF între spinii electronilor itineranți ai Mn ($3d$) și spinii ($4f$) ai pământurilor rare a fost evidențiat în măsurătorile magnetice care sunt în bună corelare cu rezultatele teoretice a calculului de structuri de bandă. S-a evidențiat scăderea T_C odată cu doparea cu RE a semimetalelor de tip Heusler.

Referințe

- [Borc] C.N. Borca et al., Phys.Rev.B 64, 052409 (2001)
- [Bur] E. Burzo, A. Chelkowski, H.R. Kirchmayr, *Landolt Börnstein Handbook*, Vol. 19d2, Springer – Verlag, Heidelberg 1990, p. 130.
- [Bur2] E. Burzo, I. Balazs, L. Chioncel, E. Arrigoni, F. Beuiseau, Phys. Rev. B **80**, 214422 (2009)
- [Casp] Casper F, Felser C. Z Allgem Anorg Chem 2008;634:2418 – 22.
- [Cry] Cryogenic, www.cryogenic.com
- [Fang] Fang CM, de Wjis GA, de Groot RA. J Appl Phys 2002;91:8340 – 4
- [Gal1] I. Galanakis, P. H. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66, 134428 (2002).
- [Gofr] Gofryk K, Kaczorowski D, Plackowski T, Leithe – Jasper A, Grin Y. Phys Rev B 2005;72:094409.
- [Goni] A.Gonis, Green Function for Ordered and Disordered Systems, North – Holland, Amsterdam, 1992.
- [Graf] T. Graf, C. Felser, S. S.P. Parkin, Progress in Solid State Chemistry 39 (2011) 1 – 50
- [Groot] de Groot RA, Mueller FM, van Engen PG, Buschow KHJ. Phys Rev Lett 1983;50:2024.
- [Hart] Hartjes K, Jeitschko W. J Alloys Compd 1995;226:81 – 6.
- [Heyn] Heyne L, Igarashi T, Kanomata T, Neumann K – U, Ouladdiaf B, Ziebeck KRA. J Phys Condens Matter 2005;17:4991 – 9.
- [Ishi4] S. Ishida, S. Asano, and J. Ishida, J. Phys. Soc. Japan. 53 2718 (1984).
- [Itoh] H. Itoh, T. Nakamichi, Y. Yamaguchi, and N. Kazama, Trans. Japan Inst. Met. 24 265 (1983).
- [Ji] Y. Ji, G.J. Strijkers, F.Y. Yang, C.L. Chien, Phys. Rev. B 64 (2001) 224425.
- [Kübl] Kübler J, Williams AR, Sommers CB. Phys Rev B 1983;28:1745 – 55
- [Pacu] R.Pacurariu, PhD thesis, UBB Cluj – Napoca, 2008
- [Paul] Pauling L. Phys Rev 1938;54:899.
- [Slat] Slater JC. Phys Rev 1936;49:537.
- [Stra] P. Strange, Relativistic Quantum Mechanics, University Press, Cambridge, 1998.
- [Tete] R. Tetean, L. Chioncel, E. Burzo, N. Bucur, A Bezerghianu and I. G. Deac, Applied Surface Science, Vol 255, Issue 3, 685 – 687 (2008)
- [Web] P.J.Webster, J. Phys. Chem. Solids 32 (1971) 1221.
- [Wein] P. Weinberger, Electron Scattering Theory for Order and Disordered Matter, University Press, Oxford, 1990.