

RAPORT STIINTIFIC FINAL 2015-2017

Proiect: Materiale noi de tip Heusler pentru aplicatii in spintronica (HEUSPIN)

Cod proiect: PN-II-RU-TE-2015-4-0009

Nr. contract 383/2015

Continut

I. Rezumatul etapei 1. Partea 1(2015)	2
II. Descrierea rezultatelor științifice și a gradului de realizare al obiectivelor	2
II.1. Calculul propr. electronice si magnetice pentru compusul Heusler Mn₂VAl	3
II.1.1. Detalii computationale	3
II.1.2. Rezultatele calc. de structura electronica de benzi pentru Mn₂VAl	3
II.2. Calculul propr. electronice si magnetice pt. compusul Heusler Mn₂VGa	4
II.2.1. Rezultatele calculelor de structura electronica de benzi pentru Mn₂VGa in structura L2₁	5
II.2.2. Efectele dezordinii substitutionale pentru Mn₂VGa	6
II.3. Calculul propr. electronice si magnetice ale compusilor (Mn_{1-x}Fe_x)₂VGa	7
II.4. Calculul propr. electronice si magnetice ale compusului Fe₂VGa	9
II.5. Calculul propr. electronice si magnetice ale compusului Mn₂VAs	9
II.6. Concluzii și perspective	10
III. Referinte	10
IV. Rezumatul etapei 1. Partea 2(2016)	12
IV.1. Detalii experimentale si teoretice	12
IV.1.1 Detalii experimentale	12
IV.1.2. Detalii computationale	13
V. Investigatiile proprietatilor structurale, electronice si magnetice ale compusilor Mn_{2-x}Co_xVAl	13
V.1. Determinari structurale	13
V.2. Calcule de structura electronica de benzi	15
V.3. Masuratori magnetice	18
IV.4. Investigatii de fotoemisie in banda de valenta (VB-XPS)	20
VI. Investigatiile proprietatilor structurale, electronice si magnetice ale compusilor Mn_{2-x}Cu_xVAl	20
VI.1. Determinari structurale	20

VI.2. Calcule de structura electronica de benzi	22
III.3. Masuratori magnetice	24
VII. Investigatiile proprietatilor structurale, electronice si magnetice ale compusilor Mn₂CoAl	26
VII.1. Calcule de structura electronica de benzi	26
VII.2. Determinari structurale	27
VIII. Rezumatul etapei 2. Partea 1(2016)	27
VIII.1. Calcule de structura electronica pt. compusii Heusler de tipul Cr ₂ MnAl.....	27
VIII.2. Determinari structurale pentru compusii Heusler de tipul Cr ₂ YZ	28
IX. Concluzii si perspective	29
X. Referinte	30
XI. Rezumatul etapei 2. Partea 2 (2017).....	31
XI.1 Calcule de structura electronica de benzi pentru compusii Heusler Cr ₂ YZ (Y=V, Z=Al, Ge) ..	32
XII. Calcule de str. electronica pt. compusii Heusler Mn₂CoZ (Z=Al, Ga, Ge).....	34
XIII. Proprietatilor structurale, electronice si magnetice ale compusilor Mn₂CoAl dopati cu V si Ti.....	37
XIV. Investigatii experimentale pt aliajele Heusler	45
XIV.1Determinari structurale Mn ₂ Co _{1-x} V _x Al	45
XIV.2Masuratori magnetice Mn ₂ Co _{1-x} V _x Al	48
XIV.33 Masuratori de fotoemisie de raze X. Mn _{2-x} Co _x VAl.....	50
XV Concluzii finale	50
XVI Referinte.....	51

I. Rezumatul etapei 1. Partea 1

Conform obiectivelor definite in propunerea de proiect, in aceasta etapa ne propunem sa descriem teoretic proprietatile ferimagnetilor *half-metals* din clasa Mn₂YZ (Y = V, Ti, Cr si Z = element al grupelor III, IV sau V) si sa identificam mecanismele care genereaza mecanismul ‘*half-metalicitatii*’ si ferimagnetismului (HMF_i) prin intelegerea rolului jucat de compozitia chimica, dezordine, variatia parametrului de retea si a interactiunilor de schimb in stabilirea acestui caracter. Urmaram ca prin calculele teoretice efectuate in aceasta etapa, sa realizam predictii de noi materiale HMF_i, pe care sa incercam sa le sintetizam si sa le caracterizam experimental in etapa care urmeaza.

Au fost investigate proprietatile electronice si magnetice ale compusilor de tip Mn₂YZ (Mn₂VAl, Mn₂VGa, (Mn_{1-x}Fe_x)₂VGa si Mn₂VAs) si s-a evaluat caracterul lor half-metalic si respectiv ferimagnetic (HMF_i). De asemenea, a fost analizata influenta dezordinii si a dopajului asupra caracterului HMF_i in acesti compusi.

S-au facut calcule de structura electronica de benzi prin metoda KKR, folosind diferite aproximatii pentru potentialul de corelatie si schimb. Au fost identificate aproximatiile prin care valorile gap-ului din canalul de spini majoritar si respectiv momentele magnetice de spin sunt in concordanta cu cele raportate in literatură de specialitate.

II. Descrierea rezultatelor științifice și a gradului de realizare al obiectivelor

II.1. Calculul proprietatilor electronice si magnetice pentru compusul Heusler Mn₂VAl

Calculul structurii electronice pentru compusul Mn₂VAl au fost efectuate prima oara de catre Ishida et al. [1] folosind aproximatia densitatii locale (LDA) in teoria functionalei de densitate (DFT), aratand ca Mn₂VAl este aproape de starea *half-metalica*. Ulterior, Weht si Pickett [2] au efectuat calcule folosind aproximatia gradientului generalizat (GGA) pentru potentialul de corelatie si schimb, aratand ca acest compus este ferimagnet *half-metalic*, cu momentele magnetice de 1.5 μ_B (Mn) si respectiv -0.9 μ_B (V), in concordanta cu datele experimentale. Investigatiile privind interactiunile de schimb si temperatura Curie in Mn₂VAl efectuate de Sasioglu et al. [3] au aratat ca cuplajul antiferomagnetic intre atomii de V si Mn, combinat cu cuplajul feromagnetic al spinilor Mn duce la o structura stabila de spini. Ozdogan et al. [4] au aratat ca Mn₂VAl se supune regulii Slater-Pauling, potrivit careia momentul magnetic de spin $M_t = Z_t - 24$ (unde Z_t - nr. total ai electronilor de valenta ai compusului, 22 pentru Mn₂VAl), obtinand prin calcule FPLO (full potential nonorthogonal local-orbital) scalar-relativiste in aproximatia LDA, un moment magnetic total de -2 μ_B . Insa, potrivit calculelor FPLO, compusul Mn₂VAl nu este un *half-metal*, dar o mica expansiune a rețelei ar impinge nivelul Fermi in gap-ul situat in banda de spin majoritara, compusul devenind astfel HMF_i. Pe de alta parte, un grad mic de dezordine (V-Al intermixing) ar scadea polarizarea de spin la nivelul Fermi.

In acest context, vor fi prezentate calculele efectuate in cadrul acestui proiect pentru compusul Mn₂VAl, folosind diferite aproximatii pentru potentialul de corelatie si schimb. Acest compus este considerat drept referinta pentru urmatoarele investigatii, in care vor fi luate in considerare efectele dezordinii si respectiv ale substitutiilor cu alte elemente (metale 3d sau din grupele principale III-V).

II.1.1. Detalii computationale: Structura electronica a compusilor a fost calculata self-consistent prin metoda KKR complet relativista, folosind aproximatia sferelor atomice (ASA) [5]. Pentru energia de corelatie si schimb s-a folosit aproximatia gradientului generalizat (general gradient approximation - GGA) cu parametrizarea PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof); aditional, s-a determinat pozitia nivelului Fermi folosind formula Lloyd [5]. De asemenea, interactiunea Coulomb puternica intre electronii 3d localizati ai Mn/V a fost luata in considerare folosind metoda LSDA+DMFT [5]. Implementarea metodei LSDA+DMFT permite tratarea sistemelor dopate, in combinatie cu Aproximatia Potentialului Coherent (Coherent Potential Approximation – CPA)[5]. Descrierea interactiunii efective s-a realizat folosind parametrii Hubbard U si respectiv Hund J, ale caror valori sunt de obicei considerate in analogie cu alte sisteme similare sau prin aplicarea unui model de calcul. In acest studiu, am folosit pentru parametrul de interactiune coulombiana (Hubbard U) si respectiv pentru parametrul interactiunii de schimb (Hund J) valorile de $U = 2.0$ eV si $J = 0.9$ eV, considerate adecvate pentru metalele de tranzitie 3d [6].

II.1.2. Rezultatele calculelor de structura electronica de benzi pentru Mn₂VAl

Considerand parametrul de retea experimental (5.92 Å)[7] si structura de tip L2₁ (grup spatial Fm₃m, nr. 225) cu pozitiile Mn (8c) ($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$), V (4a) (0 0 0) si Al (4b) ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$) [8], calculele efectuate folosind metoda KKR complet relativista arata valori diferite ale momentelor magnetice

pentru diferitele metode de aproximare a potentialului de corelatie si schimb pentru compusul Mn_2VAI . Conform valorilor prezentate in Tabelul 1, calculele GGA folosind metoda Lloyd pentru determinarea nivelului Fermi sunt in concordanta cu Weht et al. [2], care arata un moment magnetic de spin net de $2 \mu_B$ pentru Mn_2VAI .

Tabelul 1 Momentele magnetice calculate folosind metoda SPRKKR pentru compusul Mn_2VAI .

	GGA		GGA+Lloyd		LSDA+DMFT	
	$m_s (\mu_B)$	$m_l (\mu_B)$	$m_s (\mu_B)$	$m_l (\mu_B)$	$m_s (\mu_B)$	$m_l (\mu_B)$
Mn	1.35	0.03	1.58	0.03	1.20	0.05
V	-0.96	0.01	-1.00	0.01	-0.67	0.02
Al	-0.04	0.00	-0.04	0.00	-0.013	0.00
total	1.69	0.07	2.01	0.05	1.72	0.11

Densitatile de stari (DOS) pentru Mn_2VAI calculate folosind metodele GGA+Lloyd si respectiv LSDA+DMFT sunt prezentate in Figura 1. Se observa ca in ambele cazuri, densitatea de stari prezinta un gap situat in banda de spin majoritar (*spin-up*), dar largimea gapului si respectiv pozitia nivelului Fermi difera in functie de metoda de aproximare folosita in calcul. A se nota largimea mai mare a gapului in cazul calculelor LSDA+DMFT, insa polarizarea de spin este diferita de 100% din cauza densitatii de spini majoritari nenula la nivelul Fermi. De asemenea, observam aici ca aceste calcule au fost facute in modul complet relativist, in care cuplajul spin-orbita (SOC) este luat in considerare. In prezenta SOC, spinul electronic nu mai este un numar cuantic bun, iar functiile de unda *spin-up* nu au un caracter exclusiv (pur), ci contin si caracter *spin-down*. De aceea, DOS in interiorul gap-ului nu este strict egal cu zero, ci are o valoare apropiata de zero iar polarizarea de spin este mai mica de 100%, in acord cu Galanakis et al. [9].

In concluzie, calculele efectuate in cadrul acestui proiect pentru Mn_2VAI sunt in bun acord cu datele din literatura de specialitate. De asemenea, aproximatiile folosite (in special GGA+Lloyd) in calcule sunt adecvate pentru descrierea proprietatilor electronice si magnetice ale acestui compus.

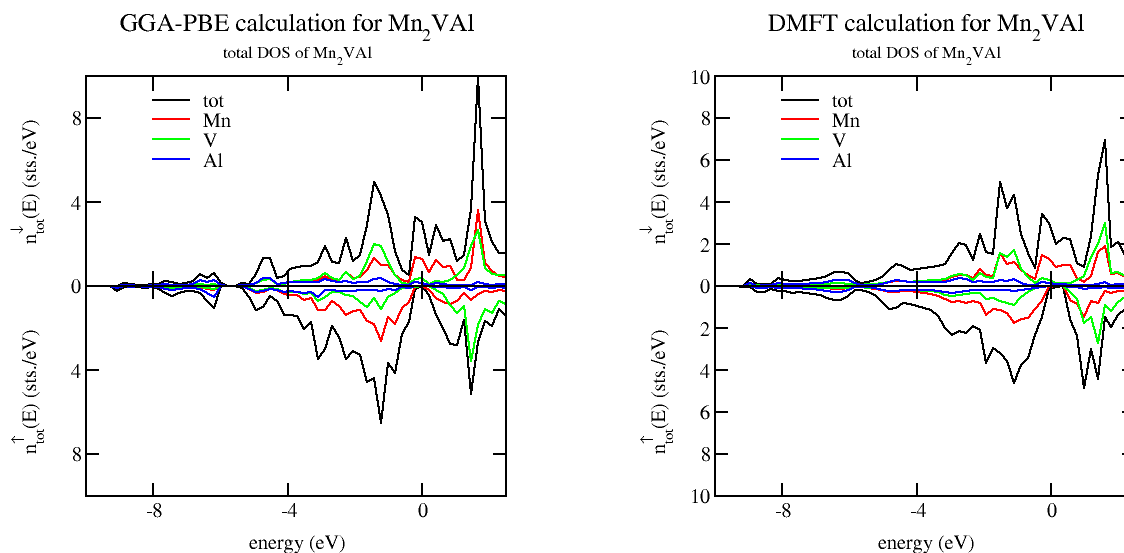


Fig. 1 Densitatile de stari (DOS) pentru Mn_2VAI calculate folosind metodele GGA+Lloyd si respectiv LSDA+DMFT. Originea axei energiei corespunde nivelului Fermi.

II.2. Calculul proprietatilor electronice si magnetice pentru compusul Heusler Mn_2VGa

Calculde de structura electronica de benzi si masuratori experimentale de difractie de neutroni si magnetorezistenta pentru compusul Mn_2VGa au fost efectuate de catre Ramesh Kumar et al. [10]. Calculele efectuate folosind metoda *plane wave self-consistent field* [10] in aproximatia GGA arata ca acest compus este aproape de starea *half-metalica* (cu un pseudo-gap de 0.2 eV) la parametrul de retea de echilibru (5.827 Å), inasa un grad de dezordine de tip *anti-site* peste 20% poate distruge aceasta stare. Masuratorile experimentale de difractie de neutroni [10] au confirmat ordinea ferimagnetica in acest sistem, cu momente magnetice de $1.28 \mu_B$ pentru atomii de Mn si respectiv $-0.71 \mu_B$ pentru atomii de V.

De asemenea, Klewe et al. [11] au investigat proprietatile structurale, magnetice si electronice ale filmelor subtiri de Mn_2VGa . In calculele de structura electronica de benzi folosind metoda KKR [5] in aproximatia GGA s-a folosit formula Lloyd pentru a imbunatati convergenta sarcinii in raport cu momentul unghiular maxim ($l_{max}=3$). S-a obtinut pentru Mn_2VGa in structura ideala $L2_1$ un moment magnetic total de $1.94 \mu_B/f.u.$, cu $1.37 \mu_B$ pentru atomii de Mn si respectiv $-0.76 \mu_B$ pentru atomii de V. In acelasi timp, calculele prin metoda FLAPW pentru structura ideala $L2_1$ duc la valori de $1.98 \mu_B/f.u.$, cu $1.47 \mu_B$ pentru Mn si respectiv $-0.91 \mu_B$ pentru V. Calculele de structura electronica folosind metoda KKR in aproximatia potentialului coerent (CPA) arata ca dezordinea chimica distruge starea *half-metalica*, inasa un *pseudo-gap* in banda de spin majoritari este prezent la nivelul Fermi.

II.2.1. Rezultatele calculelor de structura electronica de benzi pentru Mn_2VGa in structura $L2_1$

S-au efectuat calcule de structura electronica de benzi folosind metoda KKR complet relativista pentru compusul Mn_2VGa avand structura de tip $L2_1$ (grup spatial $Fm_{\bar{3}m}$ nr. 225) cu pozitiile Mn (8c) ($\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$), V (4a) (0 0 0) si Ga (4b) ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$). In prima faza, s-a determinat parametrul de retea la echilibru avand valoarea de 5.75 Å, prin minimizarea valorii energiei totale (Fig. 2).

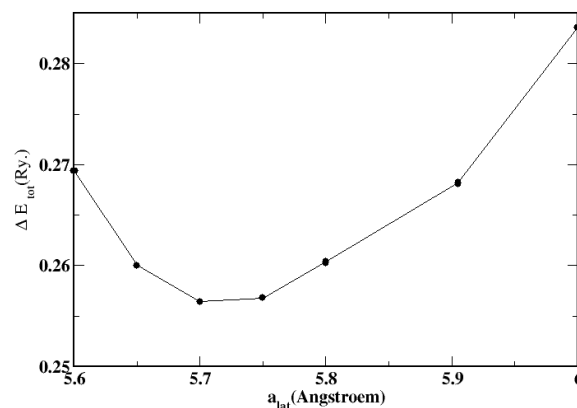


Fig. 2. Variatia energiei totale (in Ry.) in functie de parametrul de retea pentru compusul Mn_2VGa .

Calculde de densitate electronica de stari folosind metodele GGA+Lloyd si respectiv LSDA+DMFT (prezentate in Figura 3) arata ca acest compus este foarte aproape de caracterul *half-metalic* inasa din nou DOS la nivelul Fermi nu este strict egal cu zero din cauza considerarii cuplajului spin-orbita (SOC). Se observa inasa ca polarizarea de spin este aproape de 100 % iar largimea *pseudo-gap*-ului este mai mare in cazul calculelor LSDA+DMFT.

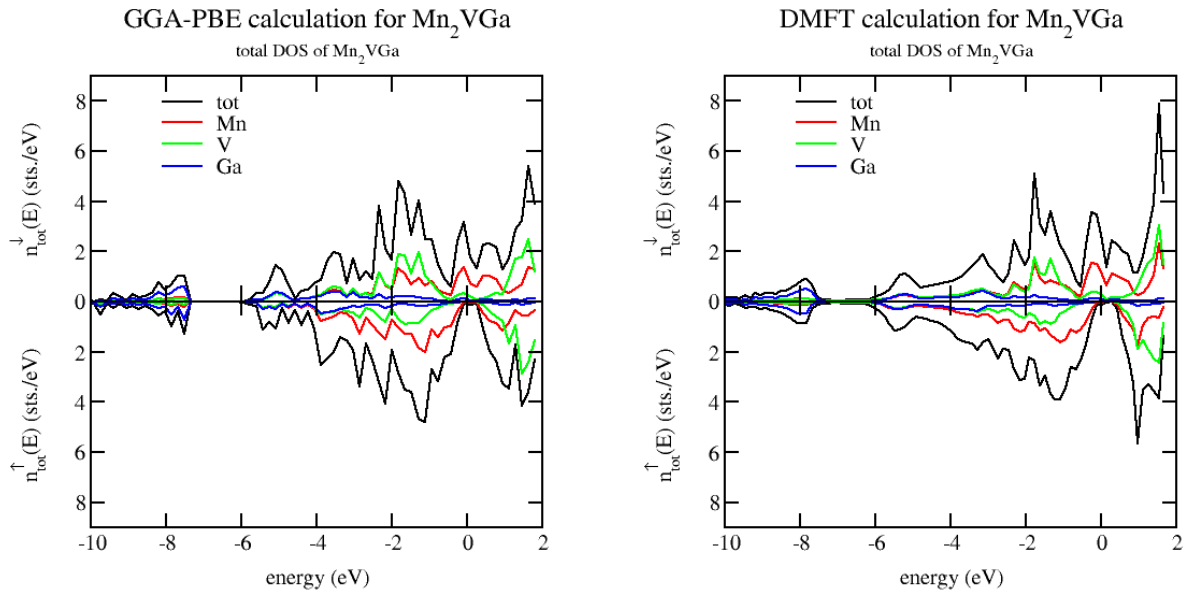


Fig. 3 Densitatea electronica de stari calculata folosind metoda KKR in modulile GGA+Lloyd, respectiv LSDA+DMFT pentru compusul Mn_2VGa .

Valorile momentelor magnetice calculate pentru compusul Mn_2VGa sunt prezentate in Tabelul 2. Pentru comparatie, sunt prezentate valorile momentelor magnetice deduse din masuratori de difractie de neutroni [10] si respectiv calculate prin metoda FLAPW [11].

Tabelul 2 Momentele magnetice calculate folosind metoda SPRKKR pentru compusul Mn_2VGa , alaturi de valorile experimentale obtinute prin difractie de neutroni [10], respectiv calculele FLAPW [11].

	GGA+Lloyd		LSDA+DMFT		ND [10]	FLAPW [11]
	m_s (μ_B)	m_l (μ_B)	m_s (μ_B)	m_l (μ_B)	m_s (μ_B)	m_s (μ_B)
Mn	1.41	0.03	1.19	0.04	1.29	1.47
V	-0.80	0.01	-0.71	0.02	-0.70	-0.91
Ga	-0.03	0.00	-0.02	0.00		
total	1.98	0.06	1.65	0.10		1.98

Comparand valorile obtinute prin calculele noastre cu valorile obtinute experimental prin difractie de neutroni [10] observam o foarte buna concordanta, in particular pentru calculele folosind metoda LSDA+DMFT. De asemenea, o buna concordanta a valorilor momentelor magnetice obtinute prin calcule KKR (metoda GGA+Lloyd) si respectiv FLAPW [11] este de remarcant.

II.2.2. Efectele dezordinii substitutionale pentru Mn_2VGa

S-a considerat in compusul Mn_2VGa o dezordine de tip $D0_3$ [8], existand mixing intre atomii de Mn si V de pe pozitiile 8c si respectiv 4a. In acest fel, ocuparea pozitiilor cristalografice va fi $(Mn_{1-x}V_x)^{8c}_2(Mn_{2x}V_{2x})^{4a}Ga^{4b}$. Calculele efectuate folosind metoda GGA+Lloyd pentru un grad de dezordine $x = 0.05$ arata ca dezordinea de acest tip distruge starea *half-metalica* a Mn_2VGa (Fig. 4), in timp ce momentele magnetice se modifica, conform Tabelului 3.

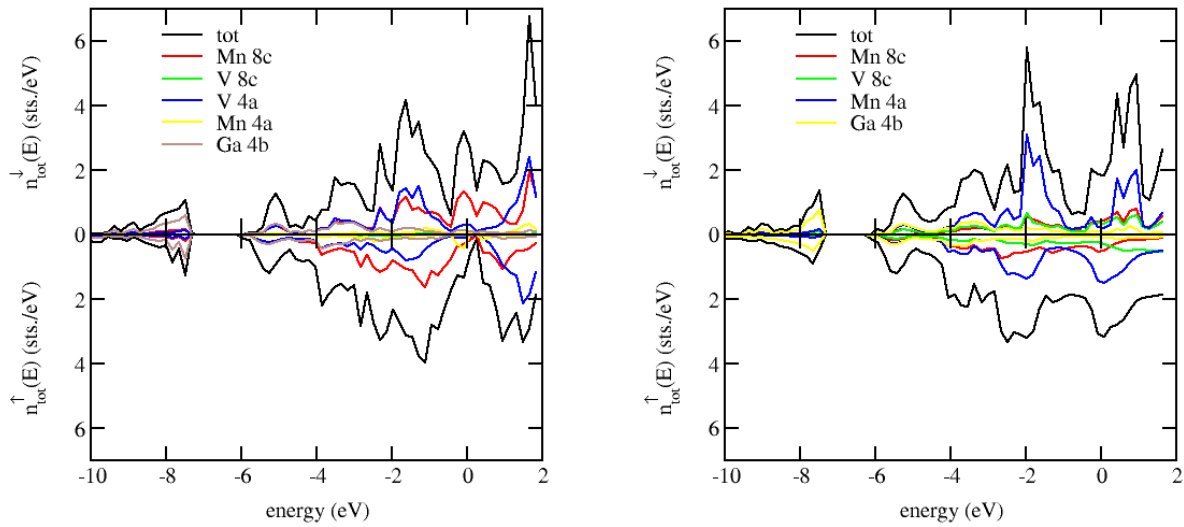


Fig. 3 Densitatea de stari electronice pentru compusul Mn_2VGa , cu dezordine de tip $D0_3$ (stanga) si respectiv $L2_{1b}$. Gradul de dezordine in cazul $D0_3$ corespunde unei valori $x = 0.05$.

Un alt tip de dezordine, denumit $L2_{1b}$ [8] a fost luat in considerare in calculele de structura electronica pentru Mn_2VGa . Considerand acest tip de dezordine, ocuparea pozitiilor cristalografice se face dupa formula $(Mn_{0.5}V_{0.5})^{8c}_2(Mn)^{4a}Ga^{4b}$, adica V din pozitia 4a va fi complet substituit cu Mn, care va ocupa atat pozitia initiala (8c) cat si pozitia 4a. Si in acest caz, conform calculelor densitatii de stari, dezordinea distruge starea half-metalica (conform Fig. 3).

Tabelul 3 Momentele magnetice calculate folosind metoda SPRKKR (GGA+Lloyd) pentru compusul Mn_2VAl in structura $L2_1$ si respectiv considerand dezordinea de tip $D0_3$ si respectiv de tip $L2_{1b}$.

	$L2_1$		$D0_3 (x = 0.05)$		$L2_{1b}$	
	$m_s (\mu_B)$	$m_l (\mu_B)$	$m_s (\mu_B)$	$m_l (\mu_B)$	$m_s (\mu_B)$	$m_l (\mu_B)$
Mn 8c	1.41	0.03	1.37	0.03	2.21	0.02
V 8c			0.48	0.00	-0.06	0.00
V 4a	-0.80	0.01	-0.74	0.01		
Mn4a			1.67	-0.01	0.16	0.00
Ga	-0.03	0.00	-0.02	0.00	-0.03	0.00
total	1.98	0.06	2.14	0.06	2.29	0.02

II.3. Calculul proprietatilor electronice si magnetice ale compusilor $(Mn_{1-x}Fe_x)_2VGa$

Conform Galanakis et al. [12], in cazul sistemelor Mn_2VAl si Mn_2VSi , dopajul cu elemente 3d poate fi o modalitate de a imbunatati proprietatile acestor materiale pentru aplicatii spintronice. Pentru folosirea lor ca si senzori, se impune obtinerea de materiale cu magnetizare apropiata de zero, pentru a nu perturba magnetic vecinatatea si pentru a avea

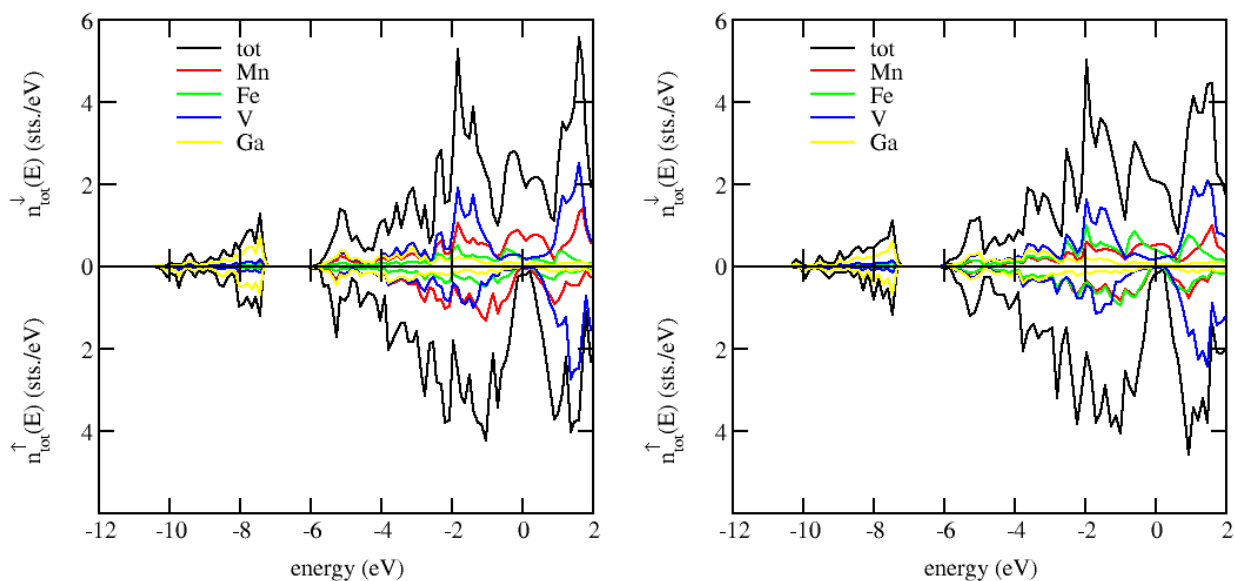


Fig. 4 Densitatea de stari electronice pentru compusii $(\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2\text{VGa}$ (stanga) si respectiv $(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_2\text{VGa}$ (dreapta) obtinute prin calcule KKR complet relativiste (GGA+Lloyd).

pierderi de energie cat mai scazute. Prin doparea Mn_2VGa cu Fe, numarul electronilor de valenta in sistem ar creste, iar potrivit regulii Slater-Pauling, pentru $(\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2\text{VGa}$ s-ar obtine $M_t = -1.5 \mu_B$, in timp ce pentru $(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_2\text{VGa}$, momentul de spin total ar fi $-1 \mu_B$. Prin calculele efectuate, ne-am propus sa analizam caracterul *half-metalic* al compusilor de tip $(\text{Mn,Fe})_2\text{VGa}$. Am considerat ca la substitutia Mn cu Fe, datorita razelor metalice foarte apropiate (1.27 \AA pt Mn si respectiv 1.26 \AA pentru Fe), pozitia in care substituie Fe este cea ocupata de Mn (8c) iar parametrul de retea nu se schimba semnificativ. Prin urmare, calculele de structura electronica KKR (GGA+Lloyd) au fost efectuate pentru $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{VGa}$, cu $x = 0.25$ si respectiv 0.5 , in structura corespunzatoare grupului spatial grup Fm_3m nr. 225 si parametrul de retea $a_{\text{lat}} = 5.75 \text{ \AA}$. Densitatile de stari pentru acesti compusi sunt prezentate in Fig. 4, in timp ce momentele magnetice calculate sunt prezentate in Tabelul 4, alaturi de valorile pentru compusul de referinta Mn_2VGa . In Fig. 4 se observa aparitia de stari electronice in gap-ul situat in banda de spini majoritari, astfel ca la nivelul Fermi, densitatea de spini majoritara este nenula iar polarizarea de spin va fi sub 100 %. Totusi, apreciem ca scaderea polarizarii de spin nu este una semnificativa.

Tabelul 4 Momentele magnetice calculate folosind metoda KKR (GGA+Lloyd) pentru compusii $(\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2\text{VGa}$ si respectiv $(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_2\text{VGa}$.

	Mn_2VGa		$(\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2\text{VGa}$		$(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_2\text{VGa}$	
	$m_s (\mu_B)$	$m_l (\mu_B)$	$m_s (\mu_B)$	$m_l (\mu_B)$	$m_s (\mu_B)$	$m_l (\mu_B)$
Mn 8c	1.41	0.03	1.28	0.03	1.13	0.02
Fe 8c			0.47	0.03	0.33	0.01
V 4a	-0.80	0.01	-0.66	0.01	-0.48	0.01
Ga 4b	-0.03	0.00	-0.02	0.00	-0.02	0.00
total	1.98	0.06	1.47	0.06	0.96	0.04

Momentele magnetice de spin ale compusilor $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{VGa}$ sunt aproape de valorile determinate prin regula Slater-Pauling; momentele magnetice de spin ale Mn scad cu cresterea concentratiei de Fe, de la $1.41 \mu_B$ pentru $x = 0$ pana la $1.13 \mu_B$ pentru $x = 0.5$. De asemenea, o scadere a momentului magnetic de spin se observa si pentru Fe, de la $0.47 \mu_B$ pentru $x = 0.25$ la $0.33 \mu_B$ pentru $x = 0.5$.

II.4. Calculul proprietatilor electronice si magnetice ale compusului Fe₂VGa

Un caz aparte corespunde situatiei in care intreg continutul de Mn din compusul Heusler (Mn_{1-x}Fe_x)₂VGa este inlocuit cu Fe. In cazul Fe₂VGa, regula Slater-Pauling arata ca momentum magnetic de spin total ar trebui sa fie nul iar compusul ar fi un semi-metal nemagnetic, cu un *pseudo-gap* la nivelul Fermi in ambele canale de spini. Potrivit calculelor efectuate de Slebarski et al. [13,14] prin metoda full potential screened-KKR (FSKKR), Fe₂VGa este un semimetal nonmagnetic cu un *pseudo-gap* localizat la nivelul Fermi, inasa prin inducerea unei dezordini (atomi de Fe ce ocupa pozitiile V), se pot crea clusteri magnetici care dau nastere unei magnetorezistente gigant (GMR) negative.

Calculule KKR de structura electronica de benzi efectuate folosind aproximatiile GGA+Lloyd, respectiv LSDA_DMFT pentru potentialul de corelatie si schimb arata ca intra-adevar acest compus este nemagnetic. Din calculule de densitati electronice de stari (Fig. 5) se observa un *pseudo-gap* in vecinatatea nivelului Fermi, inasa pozitia acestuia in raport cu *pseudo-gap*ul difera in functie de aproximatia folosita in calcul, compusul avand un comportament semimetalic. In urmatoarea etapa, ne propunem sa verificam daca substitutia cu Co sau Cr ar induce un caracter *half-metalic* in acest compus si sa analizam rolului dezordinii asupra acestui caracter.

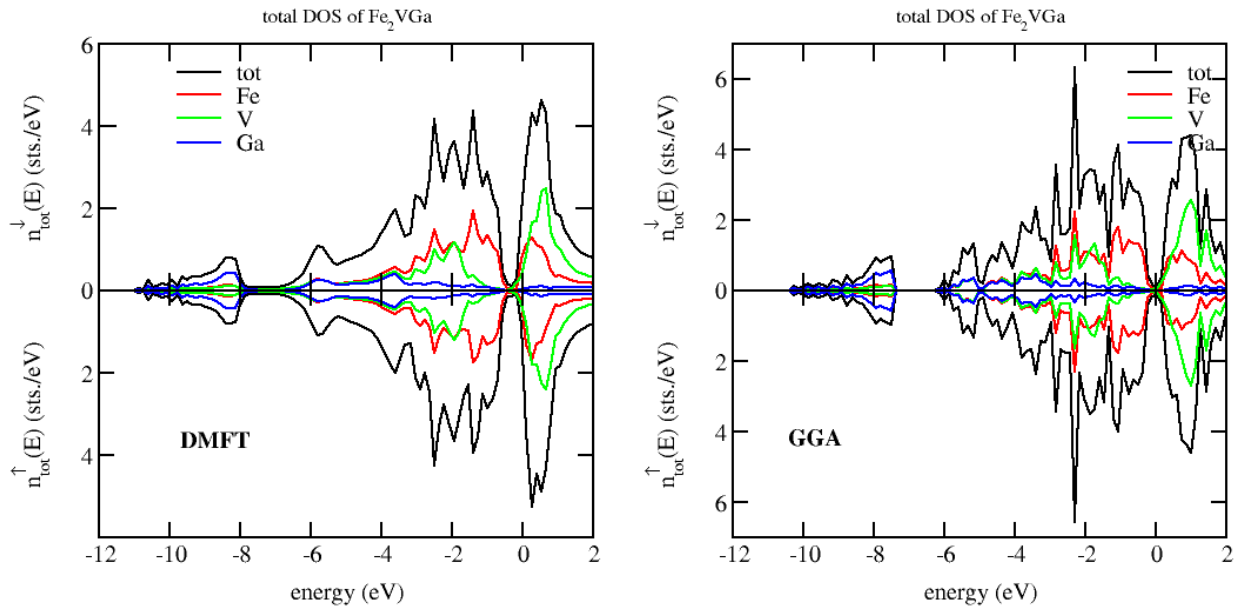


Fig. 5 Densitatea electronica de stari calculata folosind metoda KKR in modurile GGA+Lloyd, respectiv LSDA+DMFT pentru compusul Fe₂VGa.

II.5. Calculul proprietatilor electronice si magnetice ale compusului Mn₂VAs

In cazul Mn₂VAs, regula Slater-Pauling arata ca momentum magnetic de spin total ar trebui sa fie nul. Calculule KKR de structura electronica de benzi au fost efectuate pentru a verifica daca aceasta regula este respectata in cazul Mn₂VAs si respectiv pentru a testa caracterul

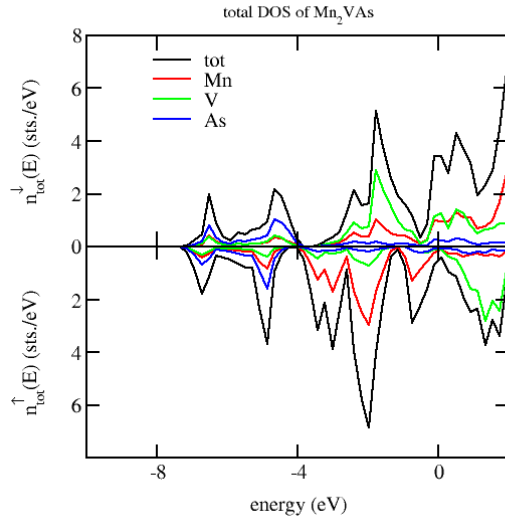


Fig. 6 Densitatea electronica de stari calculata folosind metoda KKR in modul GGA+Lloyd pentru Mn_2VAs cu $a_{lat} = 6.1 \text{ \AA}$.

half-metalic al acestui compus. S-a considerat acelasi tip de structura ca si pentru compusii anteriori (grup spatial Fm_3m nr. 225) iar parametrul de retea este in curs de minimizare. Datele preliminare arata insa ca pentru un parametru de retea $a_{lat} = 6.1 \text{ \AA}$, caracterul *half-metalic* nu se pastreaza, conform Fig. 6. Totusi, exista un *pseudo-gap* in apropierea nivelului Fermi, iar pozitia acestuia poate fi modificata prin varierea parametrului de retea.

II.6. Concluzii și perspective

Calculule de structura electronica de benzi arata ca compusii Heusler de tipul Mn_2VAl si respectiv Mn_2VGa sunt ferimagneti, insa caracterul lor *half-metalic* este discutabil din cauza considerarii cuplajului spin-orbita (SOC); analizand insa largimea *pseudo-gapului* si pozitia nivelului Fermi in acesti compusi, putem spune ca potentialul acestora pentru utilizare in domeniul spintronicii (evaluat prin gradul de polarizare la nivelul Fermi) este de luat in seama.

In cazul folosirii acestor materiale la constructia de senzori, magnetizarea lor ar trebui sa fie cat mai redusa, aceasta conditie putand fi realizata prin doparea, de ex. a Mn_2VGa cu Fe. In cazul in care substitutia Fe se face pe pozitia ocupata de Mn (raze metalice apropiate), polarizarea de spin sufera o scadere usoara. In urmatoarea etapa, se urmareste prepararea materialelor de acest tip pentru a se evalua si experimental gradul de polarizare de spin si respectiv eventualele sursele de reducere a acestuia (evaluandu-se gradul si tipul de dezordine ce apare in probe). De asemenea, se preconizeaza efectuarea de calcule pentru compusii Mn_2VAl si Mn_2VGa dopati cu alte metale 3d (Ni, Cr, Co) si evaluarea caracterului HMF_i a acestora, respectiv evaluarea efectului dezordinii asupra caracterului HMF_i a Mn_2VAl .

In cazul compusului Mn_2VAs , deoarece datele structurale lipsesc, se va evalua parametrul de retea de echilibru si respectiv energia de formare. De asemenea, caracterul HMF_i in cazul stabilitatii va fi de asemenea evaluat. Similar, pentru compusul Fe_2VGa va fi continuat studiul, luand in calcul dezordinea si respectiv substitutia Fe cu Cr.

Un alt subiect de studiu va fi, in etapa care urmeaza, studiul substitutiei V in compusii de tip Mn_2VZ cu Ti si respectiv Cr, cu evaluarea caracterului HMF_i a acestora. In final, avem in vedere si studiul proprietatilor electronice ale compusilor de tipul $Mn_2V(Z_{1-x}Z^*_x)$, cu Z, Z* apartinand grupelor III-V, urmarind pastrarea caracterului HMF_i combinat cu micsorarea magnetizarii acestora.

Compusii pentru care studiile teoretice arata un caracter HMF_i stabil in raport cu dezordinea si cu variatia parametrului de retea si respectiv o valoare scazuta a magnetizarii vor fi preparati, urmand sa li se evalueze experimental proprietatile magnetice si electronice in etapa care urmeaza.

III. Referinte

- [1] S. Ishida, S. Asano and J. Ishida, J. Phys. Soc. Japan 53 (1984) 2718
- [2] R. Weht and W. E. Pickett, Phys. Rev. B 60 (1999) 13006
- [3] E. Sasioglu, L. M. Sandratskii and P. Bruno, J. Phys. Condensed Matter 17 (2005) 995
- [4] K. Ozdogan, I. Galanakis, E. Sasioglu and B. Aktas, J. Phys. Condensed Matter 18 (2006) 13
- [5] H. Ebert, D. Ködderitzsch, J. Minár, Rep. Prog. Phys. 74 (2011) 096501
- [6] L. Chioncel, E. Arrigoni, M. I. Katsnelson and A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. B 79 (2009) 125123
- [7] C. Jiang, M. Venkatesan, J. M. D. Coey Solid State Communications 118 (2001) 513
- [8] T. Graf, C. Felser, S.P. Parkin, Progress in Solid State Chemistry 39 (2011) 1
- [9] I. Galanakis and Ph. Mavropoulos, J. Phys. Condensed Matter, 19 (2007) 315213
- [10] K Ramesh Kumar, N. Harish Kumar, P. D. Babu, S. Venkatesh and S. Ramakrishnan, J. Phys.: Condensed Matter 24 (2012) 336007
- [11] C. Klewe, M. Meinert, J. Schmalhorst, G. Reiss, J. Phys.: Condensed Matter 25 (2013) 076001
- [12] I. Galanakis, K. Ozdogan, E. Sasioglu and B. Aktas, Phys. Rev. B 75 (2007) 092407
- [13] A. Slebarski and J. Goraus, Phys. Rev. B 80 (2009) 235121
- [14] J. Goraus and A. Slebarski, Materials Science-Poland, 25 (2007) 359

IV. Rezumatul etapei 2. Partea 1:

Studiul proprietatilor structurale, electronice si magnetice ale compusilor de tip Mn_2YZ ($Y=V, Ti, Cr, Z=$ element din grupele III, IV si V)

In această etapa, continuata din 2015, ne propunem sa descriem teoretic proprietatile ferimagnetilor ‘*half-metalici*’ din clasa Mn_2YZ ($Y = V, Ti, Cr$ si $Z =$ element al grupelor III, IV sau V), sa identificam mecanismele care genereaza mecanismul ‘*half-metalicitatii*’ si ferimagnetismului (HMF_i), cu accent pe rolul jucat de compozitia chimica, dezordine, variatia parametrului de retea si a interactiunilor de schimb. Urmărim ca prin calculele teoretice efectuate in aceasta etapa, sa realizam predictii de noi materiale HMF_i, pe care sa incercam sa le sintetizam si sa le caracterizam experimental in etapa care urmeaza.

Investigatiile teoretice s-au facut asupra compusilor de tipul $Mn_{2-x}Co_xVAl$, $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ si respectiv Mn_2CoAl evaluandu-se caracterul lor half-metalic si respectiv ferimagnetic (HMF_i). De asemenea, a fost analizata influenta dezordinii si a dopajului asupra caracterului HMF_i in o parte a acestor compusi.

Aliajele mentionate au fost *preparate experimental prin topire*, determinandu-li-se structura, valoarea parametrilor de retea si respectiv gradul de dezordine, folosind difractia de raze X. Tratamentele termice efectuate in vederea scaderii gradelor de dezordine ale probelor s-au facut urmarind transformarile de faza relevate de *masuratorile DTA (analiza termica diferentiala)*. Mentionam aici si o serie de compusi (Mn_2VGe , Mn_2TiAl) preparati prin topire urmata de tratament termic, pentru care faza Heusler nu a putut fi stabilizata ca faza unica.

Seriile de compusi cu faza unica Heusler au fost investigate prin *masuratori magnetice VSM* si la balanta Weiss pentru determinarea proprietatilor magnetice (temperatura Curie, magnetizare la saturatie), verificandu-se aplicabilitatea regulii Slater-Pauling.

Masuratori de *fotoemisie de raze X* in banda de valenta (VB-XPS) au fost efectuate pentru compusul Mn_2VAl , urmarindu-se modificarea structurii electronice in banda de valenta la doparea acestuia cu Co.

IV.1 Detalii experimentale si teoretice

IV.1.1 Detalii experimentale

Aliajele Heusler de tipul $Mn_{2-x}Co_xVAl$, $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ si respectiv Mn_2CoAl au fost preparate prin topire in inductie a elementelor de start, in atmosfera de Ar purificata. Probele au fost intoarse si retopite de mai multe ori pentru o mai buna omogenitate. Creuzetele de Cu racite cu apa au asigurat o racire rapida a aliajelor dupa topire. Puritatea elementelor de start a fost Mn (99.95 wt %), Al (99.999 wt %), V (99.99 wt %), Co (99.99 wt %) si Cu (99.99 wt %). Pierderea de masa in materialele obtinute a fost mai mica de 1%. Tratamentul termic cu durata si temperatura fixata in fiecare caz in parte s-a efectuat dupa infasurarea probelor in folii de Ta si etansarea lor in tuburi de quart, finalizat cu racirea brusca in apa. Structura cristalina a fost analizata la temperatura camerei folosind un difractometru Brucker D8 Advance cu radiatie Cu K. Analiza termica diferentiala (DTA) a fost efectuata pentru a evidentia posibilele transformari structurale si tranzitii de faza in domeniul de temperatura 100-900° C sub atmosfera de Ar, cu o rata de variatie de 20°/min. Masuratorile de magnetizare au fost efectuate folosind un magnetometru VSM in domeniul de temperatura 4-800 K si camp magnetic extern aplicat de pana la 4 T. Masuratorile de fotoemisie in banda de valenta (XPS) au fost efectuate pe un aparat SPECS XPS ce foloseste o sursa Al

K α (1486.69 eV) operata o putere de 280 W. Presiunea in timpul masuratorilor a fost mentinuta la 7×10^{-9} mbar. Un neutralizator de sarcina de energie scazuta a fost folosit pentru a elimina deplasarea spectrului datorat incarcarii electrice aparute in timpul fotoemisiei. Calibrarea aparatului s-a facut folosind peak-ul de fotoemisie C 1s (284.6 eV). Analiza datelor s-a facut folosind un software CASA XPS.

IV.1.2. Detalii computationale

Structura electronica a compusilor a fost calculata self-consistent prin metoda KKR complet relativista, folosind atat aproximatia sferelor atomice (ASA) cat si modul *full potential* [1]. Pentru energia de corelatie si schimb s-a folosit aproximatia gradientului generalizat (general gradient approximation - GGA) cu parametrizarea PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). Additional, s-a determinat pozitia nivelului Fermi folosind formula Lloyd. De asemenea, interactiunea Coulomb puternica in cazul electronilor 3d localizati a fost luata in considerare folosind metoda LSDA+DMFT. Implementarea metodei LSDA+DMFT permite tratarea sistemelor in care exista dezordine substitutionala, in combinatie cu Aproximatia Potentialului Coherent (Coherent Potential Approximation – CPA)[1].

V. Investigatiile proprietatilor structurale, electronice si magnetice ale compusilor $Mn_{2-x}Co_xVAl$

V.1. Determinari structurale

Fig. 1 si 2 prezinta difractogramele XRD pentru aliajele $Mn_{2-x}Co_xVAl$ cu $x = 0, 0.2, 0.6$ si $x = 1.0$. Indexand reflexiile caracteristice, s-a aratat ca aliajul Heusler $Mn_{2-x}Co_xVAl$ cristalizeaza in structura cubica $Fm\bar{3}m$ (grupul spatial nr. 225) fara alte faze secundare detectabile. In aceasta structura cubica cu formula generala X_2YZ sunt trei pozitii cristalografice diferite, atomii de Mn ocupand pozitia Wyckoff 8c, in timp ce V si Al ocupa pozitiile 4a si 4b. Aparitia peak-urilor (111) si (220) caracteristice unei supraretele indica faptul ca probele ‘as-cast’ au un grad de ordonare ridicat. Am aplicat modelul Takamura [2] pentru a obtine parametri de ordine S_{B2} si S_{L21} folosind raporturile specifice ale intensitatilor difractogramelor XRD. Constantele de retea si parametri de ordine ale probelor ‘as-cast’ sunt prezentate in Tabelul 1. De asemenea, cu acelasi model [2], s-au determinat ocuparile pozitiilor cristalografice cu atomi de Mn, Co, V si Al, prezentate in Tabelul 1. Pentru a mari gradul de ordonare a probelor (reflectat de parametrii de ordine S_{B2} si S_{L2}), s-au efectuat tratamente termice. Anterior, s-au facut determinari DTA pentru a stabili temperatura pentru care tratamentele termice pot duce la obtinerea unei faze Heusler ordonate. Cu exceptia Mn_2VAl , unde tratamentul termic s-a facut la 700 °C, toate aliajele $Mn_{2-x}Co_xVAl$ ($x = 0.2, 0.6, 1.0$) au fost tratate termic la 800 °C timp de 72 de ore. Temperatura si durata tratamentelor termice sunt in concordanta cu valorile raportate in literatura [3]. Constantele de retea si parametri de ordine pentru probele tratate termic sunt prezentate in Tabelul 1.

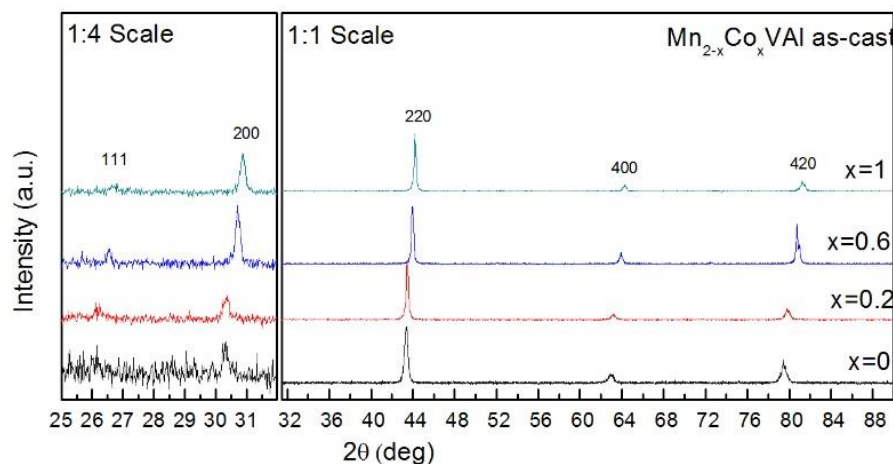


Fig. 1 Diffractogramele XRD pentru aliajele ‘as-cast’ $Mn_{2-x}Co_xVAl$ cu $x = 0, 0.2, 0.6$ si $x = 1.0$.

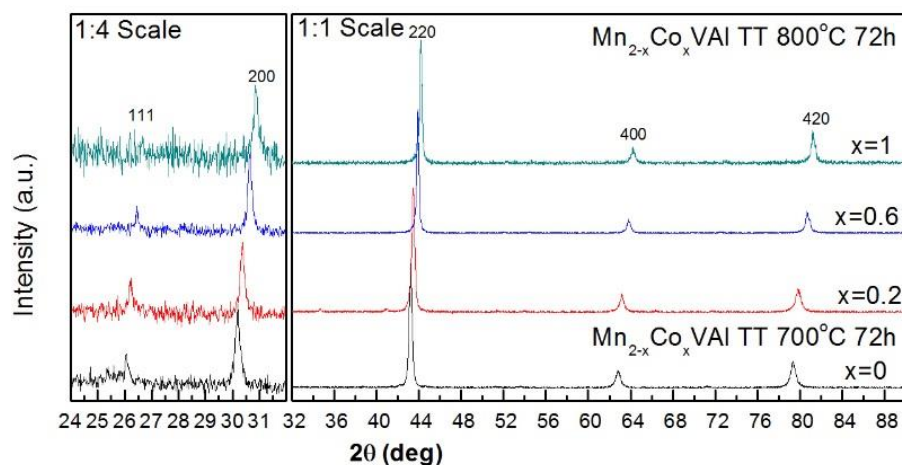


Fig. 2. Diffractogramele XRD ale aliajelor $Mn_{2-x}Co_xVAl$ dupa tratamentele termice (7-800°C timp de 72 h).

Tabelul 1 Ocuparea pozitiilor cristalografice, parametrii de ordine S_{B2} si S_{L2} si respectiv constantele de retea pentru aliajele de tip $Mn_{2-x}Co_xVAl$, ‘as-cast’ si tratate termic.

		Probe ‘as cast’							Probe tratate termic					
Co (x)	Atoms	X site	Y site	Z site	S_{B2}	S_{L2}	a_{lat} (Å)	X site	Y site	Z site	S_{B2}	S_{L2}	a_{lat} (Å)	
0	Mn	1.99	0.005	0.005	0.99	0.74	5.901	1.99	0.005	0.005	0.995	0.72	5.900	
	V	0.005	0.87	0.12				0.005	0.86	0.13				
	Al	0.005	0.12	0.87				0.005	0.13	0.86				
0.2	Mn/Co	1.96	0.02	0.02	0.95	0.68	5.888	1.99	0.005	0.005	0.997	0.79	5.876	
	V	0.02	0.84	0.14				0.005	0.90	0.095				
	Al	0.02	0.14	0.84				0.005	0.095	0.90				
0.6	Mn/Co	1.80	0.10	0.10	0.81	0.53	5.853	1.99	0.005	0.005	0.982	0.59	5.830	
	V	0.10	0.74	0.16				0.005	0.79	0.205				
	Al	0.10	0.16	0.74				0.005	0.205	0.79				
1.0	Mn/Co	1.86	0.07	0.07	0.86	0.52	5.811	1.97	0.015	0.015	0.94	0.95	5.800	
	V	0.07	0.75	0.18				0.015	0.975	0.01				
	Al	0.07	0.18	0.75				0.015	0.01	0.975				

Se poate constata o crestere semnificativa a gradului de ordonare de tip S_{B2} (in care atomii de pe pozitia X (Mn) din structura ideala X_2YZ ar ocupa alternativ si pozitia Y(V) si respectiv Z(Al)) in urma tratamentului termic. Apare si o ameliorare a gradului de ordine de tip S_{L2} (mixaj intre atomii de pe pozitia Y (V) si Z(Al)) in urma tratamentului termic, insa pentru majoritatea probelor, dezordinea de acest tip nu poate fi eliminate [17].

V.2. Calcule de structura electronica de benzi pentru compusii Heusler $Mn_{2-x}Co_xVAI$

Compusul Heusler Mn_2VAI este caracterizat de un cuplaj ferimagnetic intre momentele magnetice ale Mn si V, avand un moment magnetic de spin de $-2 \mu_B$ per formula unitate si o temperatura Curie de 760 K [4-6]. Calculele structurii electronice de benzi [4, 6] arata ca acest compus are o polarizare de spin de 100%, cu un gap la nivelul Fermi pentru electronii ‘*spin-up*’, in timp ce sub-banda electronica ‘*spin-down*’ are caracter metalic. Pe baza calculelor de structura electronica [7] si a regulii Slater-Pauling, s-a aratat ca prin dopajul acestui compus cu metale 3d, se poate obtine un ferimagnet complet compensat [7]. Un astfel de material (ferimagnet complet compensat – HMF_i) ar fi de interes in aplicatii, in forma de electrod spin-polarizat intr-o jonctiune sau ca si varf pentru STM (scanning tunnelling microscope), deoarece nu ar induce flux magnetic si nu ar afecta domeniile magnetice ale probei investigate.

Potrivit regulii Slater-Pauling [8], momentul magnetic total al unui asemenea compus Heusler este $m = N_{val}-24$. Deoarece $N_{val} = 22$ pt Mn_2VAI , dopajul cu elemente 3d avand un numar mai mare de electroni de valenta decat al Mn este necesar pentru obtinerea unui ferimagnet complet compensat. In compusii $Mn_{2-x}Co_xVAI$, pentru $x = 1$, regula Slater-Pauling arata ca valoarea momentului magnetic total ar fi zero, prin urmare compusul $MnCoVAI$ ar putea fi un ferimagnet ‘*half-metalic*’ complet compensat.

Momentele magnetice obtinute prin calcule self-consistente de structura electronica pentru compusii Heusler $Mn_{2-x}Co_xVAI$ sunt prezentate in Tabelul 2. In calcule s-au considerat: (i) parametrii de retea experimentali (sectiunea II.1) si (ii) o structura de tip $L2_1$ ideala (grup spatial Fm-3m, nr. 225) cu pozitiile Mn/Co (8c) ($\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$), V (4a) (0 0 0) si Al (4b) ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$).

Tabelul 2. Momentele magnetice obtinute prin calcule SPR-KKR pentru compusii Heusler $Mn_{2-x}Co_xVAI$ ($x = 0, 0.2, 0.6$ si 1.0).

$Mn_{2-x}Co_xVAI$	Spin	Orbital	Slater-Pauling
$x=0$ $a_{lat} = 5.89 \text{ \AA}$	$m_s (\mu_B)$	$m_l (\mu_B)$	$ m(\mu_B) $
Mn 8c	1.58	0.03	
V 4a	-1.09	0.01	
Al 4b	-0.04	0.00	
Total	2.04	0.07	2.0
$x=0.2$ $a_{lat} = 5.88 \text{ \AA}$			
Mn 8c	1.45	0.03	
Co 8c	-0.22	0.00	
V 4a	-0.92	0.01	
Al 4b	-0.03	0.00	
Total	1.63	0.05	1.6
$x=0.6$			
Mn 8c	1.07	0.01	

$a_{\text{lat}} = 5.83 \text{ \AA}$	Co 8c	-0.14	0.00	
	V 4a	-0.59	0.01	
	Al 4b	-0.01	0.00	
	Total	0.81	0.03	0.8
$x=1.0$	Mn 8c	0.20	0.00	
$a_{\text{lat}} = 5.80 \text{ \AA}$	Co 8c	-0.08	0.00	
	V 4a	-0.10	0.00	
	Al 4b	0.00	0.00	
	Total	0.03	0.00	0.0

Momentele magnetice totale in compusii Heusler $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{VAI}$ ($x = 0, 0.2, 0.6$ si 1.0) scad cu dopajul de Co, obtinandu-se valori apropiate de cele indicate de regula Slater-Pauling. Se observa cuplajul antiferomagnetic intre atomii de Mn si V, inasa magnitudinea momentelor magnetice ale Mn si V scade cu concentratia de dopant. Densitatile de stari calculate cu metode SPR-KKR pentru acesti compusii Heusler sunt prezentate in Fig. 3.

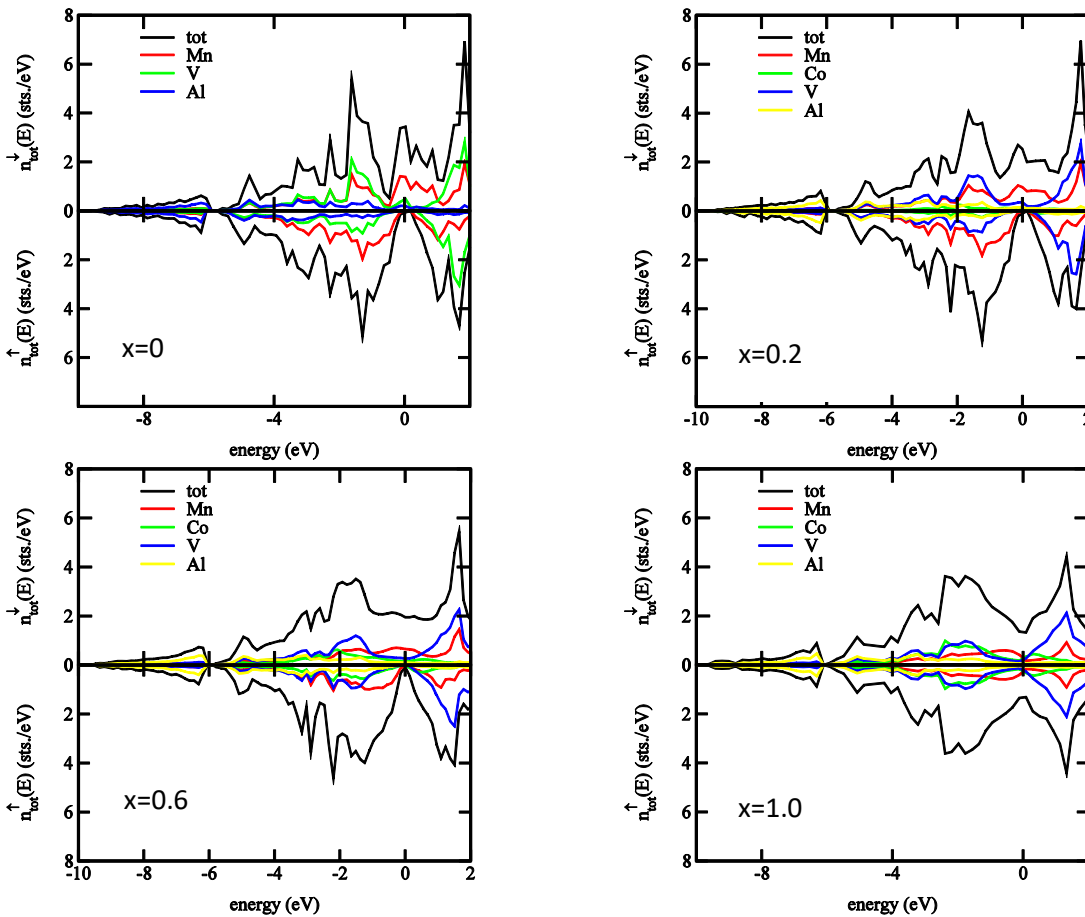


Fig. 3. Densitatile de stari calculate pentru compusii Heusler $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{VAI}$ ($x = 0, 0.2, 0.6$ si 1.0) cu metoda SPR-KKR.

Se constata existenta unui caracter *half-metalic* pentru compusii cu $x = 0, 0.2, 0.6$, inasa acest caracter este absent pentru compusul MnCoVAI ($x = 1$). Am analizat posibilitatea deschiderii ‘gap’-ului in banda de spini majoritari, in functie de parametrul de retea folosit. Calculele ce prezinta densitatea de stari (DOS) vs. parametrul de retea pentru compusul MnCoVAI sunt prezentate in Fig. 4. Se

constata ca pentru o valoare a parametrului de retea de 5.86 Å, caracterul half-metalic al acestui compus este prezent. Aceasta valoare este superioara celei obtinute pentru probele preparate experimental prin topire (5.80 Å). Prin urmare, pentru mentinerea unui carater *half-metalic* pentru proba cu caracter ferimagnetic compensat, ar fi necesara expandarea rețelei cristaline a acesteia. Analizam aceasta posibilitate prin depunerea de filme subtiri pe substraturi cu o retea cristalina cubica, cu parametrul de retea usor (sub 1%) mai ridicat fata de cel obtinut experimental. Totusi, trebuie luat in calcul faptul ca predictiile teoretice depind de aproximatiile folosite si nu se suprapun exact cu determinarile experimentale [17].

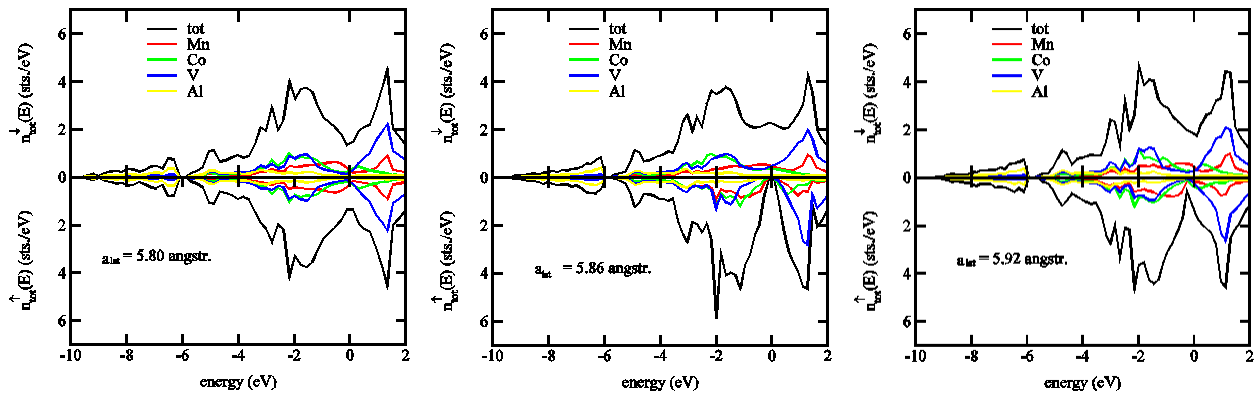


Fig. 4. Densitatile de stari pentru compusul Heusler MnCoVAI in functie de parametrul de retea.

Mn ₂ VAI		
a _{lat} = 5.90 Å	m _s (μ _B)	m _l (μ _B)
Mn 8c	1.58	0.03
V 8c	1.24	0.00
Al 8c	-0.08	0.00
V 4a	-1.07	0.01
Mn 4a	1.63	-0.02
Al 4b	-0.04	0.00
Mn 4b	-2.79	-0.01
Total/ f.u.	2.06	0.07

Tabelul 3. Momentele magnetice ale Mn₂VAI obtinute prin calcul SPR-KKR, folosind ocuparea pozitiilor cristalografice determinata experimental (Tabelul 1).

MnCoVAI		
a _{lat} = 5.80 Å	m _s (μ _B)	m _l (μ _B)
Mn 8c	0.32	0.00
Co 8c	-0.15	0.00
V 8c	0.42	0.00
Al 8c	-0.01	0.00
V 4a	-0.13	0.00
Mn 4a	-2.88	-0.01
Co 4a	-1.74	-0.12
Al 4b	0.00	0.00
Mn 4b	-2.85	-0.02
Co 4b	-1.83	-0.12
Total/f.u.	0.05	0.00

Tabelul 4. Momentele magnetice ale MnCoVAI obtinute prin calcul SPR-KKR, folosind ocuparea pozitiilor cristalografice determinata experimental (Tabelul 1).

Efectul dezordinii asupra proprietatilor magnetice ale compusilor Heusler Mn_2VAI si respectiv $MnCoVAI$ sunt prezentate in Tabelele 3 si 4. S-au luat in considerare (i) parametrul de retea determinat experimental (Sect. II.1) si (ii) ocuparea pozitiilor cristalografice determinate folosind difractogramele XRD si metoda Takamura [2].

Se constata aparitia unei configuratii de spin complexe, datorata interactiunilor de schimb care la randul lor sunt influentate de simetria locala si de distantele interatomice.

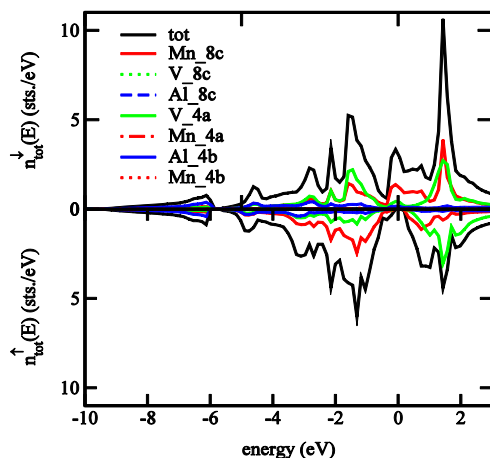


Fig. 5. Densitatea de stari rezolvata dupa spini pentru compusul Mn_2VAI 'dezordonat'. Originea scalei de energie este nivelul Fermi.

Pe ansamblu, aparitia dezordinii (preponderent de tip L_{21}) nu influenteaza semnificativ valoarea totala a momentelor magnetice, inasa influenteaza largimea 'gap'-ului din canalul de spin majoritar, asa cum se observa in Fig. 5.

V.3. Masuratori magnetice pentru compusii Heusler de tipul $Mn_{2-x}Co_xVAI$

Curbele de magnetizare in functie de campul magnetic aplicat pentru compusii Heusler $Mn_{2-x}Co_xVAI$ masurate la VSM la temperatura de 2K sunt prezentate in Fig. 6. Valorile magnetizarii la saturatie pentru compusii $Mn_{2-x}Co_xVAI$ rezultate in urma acestor masuratori sunt prezentate in Tabelul 5, alaturi de valorile existente in literatura. Valorile magnetizarii la saturatie scad cu concentratia de Co, in concordanta cu regula Slater-Pauling pentru acesti compusi ($m = N_{val} - 24$, unde N_{val} este numarul electronilor de valenta corespunzator formulei unitare a compusului), deoarece prin substitutia Mn cu Co, numarul electronilor de valenta per formula unitate creste. Se constata o usoara deviere a magnetizarii probelor fata de regula Slater-Pauling [8] pentru compusii Heusler de tip Mn_2YZ . Pe de alta parte, valorile masurate ale magnetizarii la saturatie sunt in buna concordanta cu alte date experimentale [3, 9]. Devierile valorilor magnetizarii fata de regula Slater-Pauling se datoreaza dezordinii substitutionale [10], dar si unor tipuri de imperfectiuni structurale existente in aliajele obtinute prin topire. Remarcam si o buna concordanta intre valorile masurate ale magnetizarii si respectiv cele calculate (Tabelul 2).

Tabelul 5 Magnetizarea la saturatie masurata pentru aliajele Heusler $Mn_{2-x}Co_xVAI$.

Content (x)	As-cast M_s ($\mu_B/f.u.$)	Annealed M_s ($\mu_B/f.u.$)	Alte valori M_s ($\mu_B/f.u.$)
-------------	-----------------------------------	------------------------------------	---------------------------------------

0	1.90	1.93	1.88[10] ,1.94 [3]
0.2	1.35	1.32	
0.6	0.68	0.66	
1.0	0.11	-	0.07 [10]

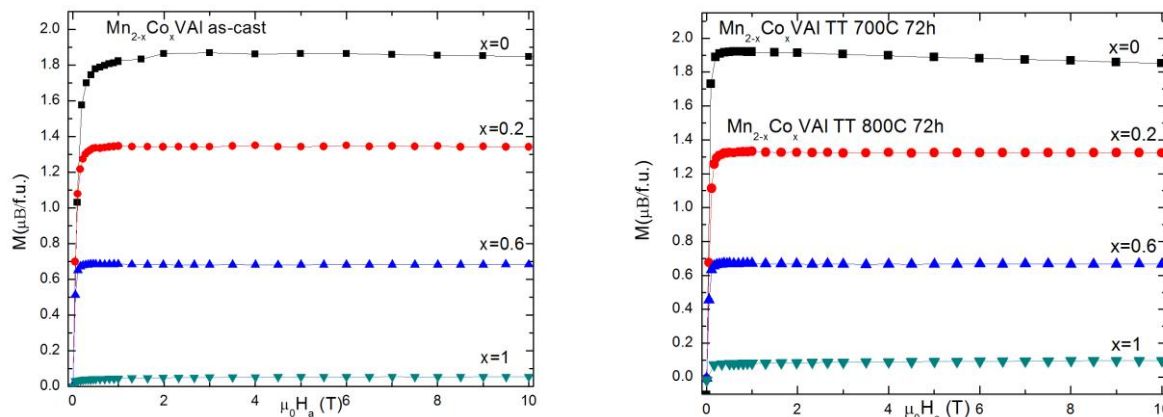


Fig 6. (a) Curbele de magnetizare in functie de campul magnetic aplicat la 2K pentru aliajele Heusler $Mn_{2-x}Co_xVAI$ ‘as-cast’. (b) Curbele de magnetizare in functie de campul magnetic aplicat la 2K pentru compusii Heusler $Mn_{2-x}Co_xVAI$ tratate termic (7-800 °C timp de 72 h)

Curbele magnetizarii in functie de temperatura pentru compusii Heusler $Mn_{2-x}Co_xVAI$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$ si 1.0) sunt prezentate in Fig. 7. Se constata o scadere a temperaturii Curie cu cresterea concentratiei de Co, valorile T_c variind intre 771 K ($x=0$) si 169 K ($x=1$) pentru probele ‘as-cast’ si respectiv 771 K ($x=0$) si 145 K ($x=1$) pentru probele tratate termic. Valorile T_c obtinute [18-21] sunt usor superioare celor raportate de DeKa et al.[10] .

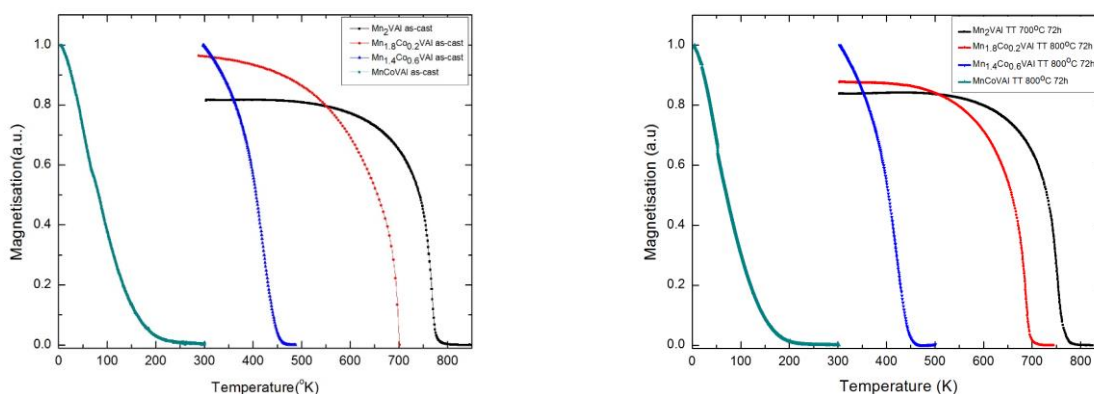


Fig. 7 Magnetizarea in functie de temperatura pentru aliajele Heusler $Mn_{2-x}Co_xVAI$ ‘as-cast’ si respectiv dupa tratamentele termice.

Tabelul 6. Temperaturile Curie pentru aliajele Heusler $Mn_{2-x}Co_xVAI$ ‘as-cast’ si respectiv tratate termic.

Content (x)	As-cast	Annealed	Alte valori
-------------	---------	----------	-------------

	T_c (K)	T_c (K)	T_c (K)
0	771	771	750 [10]
0.2	700	690	
0.6	433	445	
1.0	169	145	105[10]

V.4. Investigatii spectroscopice de fotoemisie in banda de valenta (VB-XPS)

Masuratorile de fotoemisie in banda de valenta pentru compusii Heusler $Mn_{2-x}Co_xVAl$ ‘as-cast’ sunt prezentate in Fig. 8, alaturi de spectrele teoretice, calculate folosind metoda SPR-KKR [1]. Spectrul XPS teoretic a fost descompus in contributiile individuale ale atomilor de pe fiecare pozitie cristalografica. La dopajul cu Co, se observa o crestere a contributiei acestuia (cu un maxim la o energie mai scazuta decat a Mn) si o micorare a contributiei Mn, ducand la o deplasare spre energii mai mici a maximului benzii de valenta la dopajul cu Co, asa cum se observa in Fig. 8(b). Aceasta deplasare este in concordanta cu cresterea numarului de electroni de valenta la dopajul cu Co, ceea ce duce la o deplasare a benzii de valenta spre energii mai scazute[18]. Investigatii suplimentare (XPS spin-polarizate) sunt necesare pentru stabilirea caracterului *half-metalic* a probelor investigate.

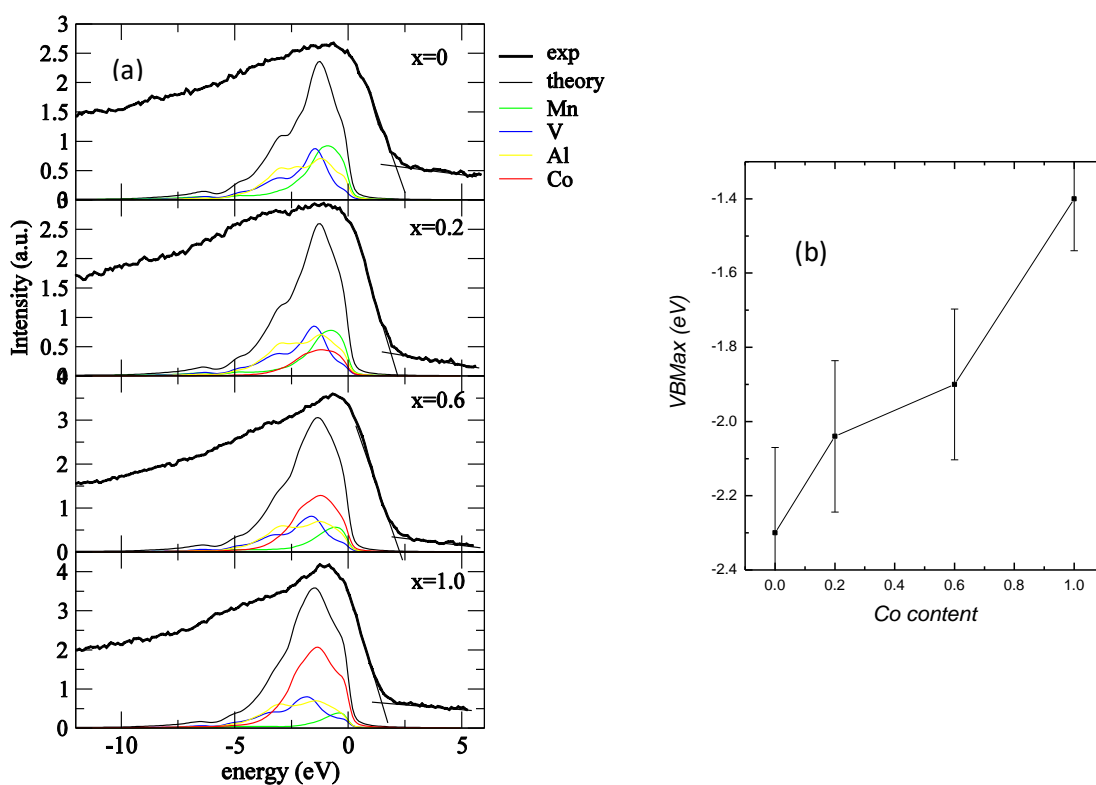


Fig. 8. (a) Masuratori VB-XPS pentru compusii Heusler $Mn_{2-x}Co_xVAl$ ‘as-cast’, impreuna cu spectrele teoretice descompuse in contributiile atomice. (b) Evolutia maximului benzii de valenta in functie de concentratia de Co.

VI. Investigatiile proprietatilor structurale, electronice si magnetice ale compusilor $Mn_{2-x}Cu_xVAl$

VI.1. Determinari structurale pentru compusii de tipul $Mn_{2-x}Cu_xVAI$

Procedura descrisa la I.1 fost urmata si pentru prepararea si determinarile structurale in cazul aliajelor Heusler de tipul $Mn_{2-x}Cu_xVAI$. Pentru a creste gradul de ordine in probe s-au efectuat tratamente termice. Masuratorile DSC efectuate pentru aliajele 'as-cast' Mn_2VAI si $Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAI$ sunt prezentate in Fig. 9. In urma analizei acestor diagrame DSC s-au efectuat tratamente termice la $700^{\circ}C$ si $800^{\circ}C$ pentru 72 h pentru Mn_2VAI si respectiv $Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAI$. Fig. 10 prezinta difractogramele XRD pentru aliajele $Mn_{2-x}Cu_xVAI$ cu $x = 0, 0.1, 0.2$ si 0.5 . Indexand reflexiile caracteristice, s-a gasit ca aliajul Heusler $Mn_{2-x}Cu_xVAI$ cristalizeaza in structura cubica $Fm\bar{3}m$ (grupul spatial nr. 225) fara alte faze secundare detectabile. In aceasta structura cubica cu formula generala X_2YZ sunt trei pozitii cristalografice diferite, atomii de Mn/Cu ocupand pozitia Wyckoff 8c, in timp ce V ai Al ocupa pozitiile 4a si 4b. Ocuparea preferentiala a Cu pe pozitia 8c a fost verificata prin calcularea energiei totale si s-a gasit o valoare minima pentru aceasta ocupare. Aparitia peak-urilor (111) si (220) caracteristice unei supraretele indica faptul ca probele 'as-cast' au un grad de ordonare ridicat. In analogie cu studiul precedent, am aplicat modelul Takamura [2] pentru a obtine parametrii de ordine S_{B2} si S_{L21} folosind raporturile specifice ale intensitatilor difractogramelor XRD. Parametrii de ordine S_{B2} si S_{L2} si respectiv constanta de retea pentru aliajele 'as-cast' si respectiv tratate termic de tip $Mn_{2-x}Cu_xVAI$ sunt prezentate in Tabelul 7.

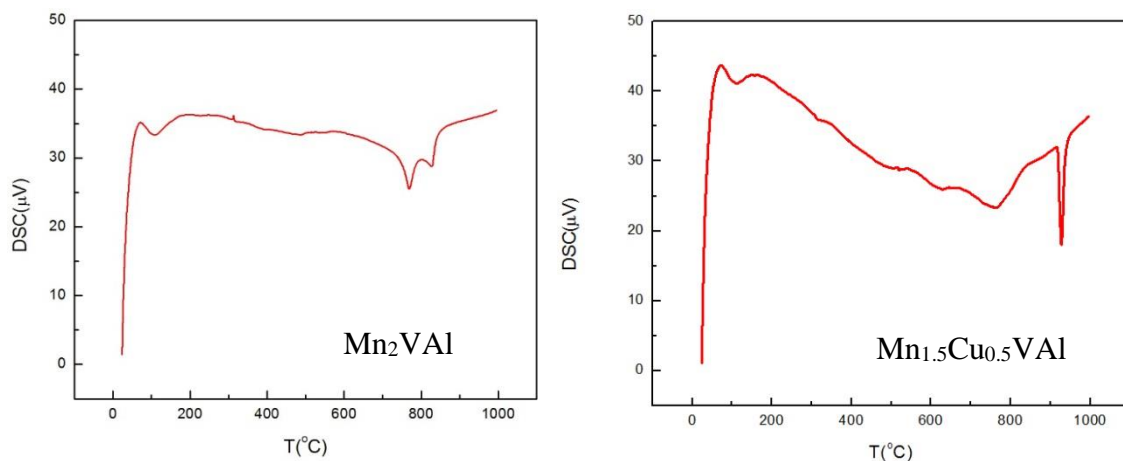


Fig. 9. Curbele DSC pentru aliajele Mn_2VAI si respectiv $Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAI$. Doar curba obtinuta la incalzire este prezentata.

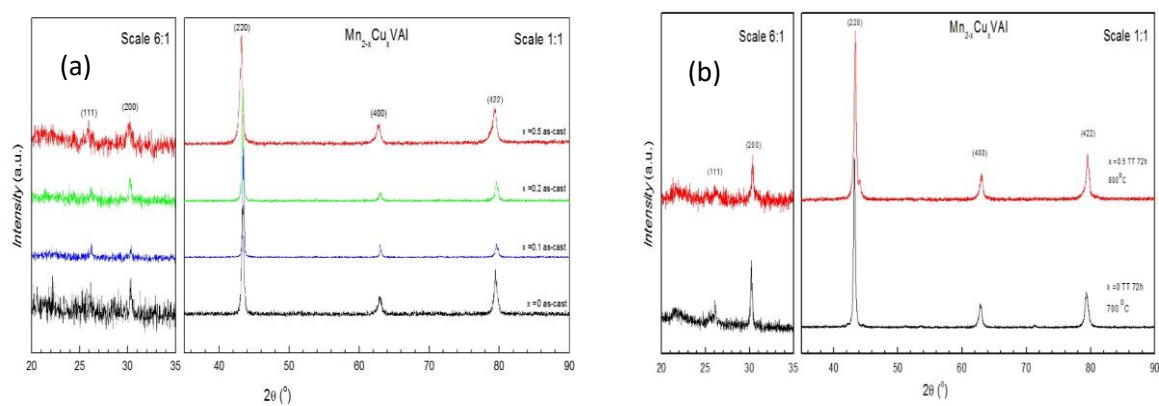


Fig 10 (a). Difractogramele XRD pentru aliajele ‘as-cast’ $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ cu $x = 0, 0.1, 0.2$ si $x = 0.5$. (b) Difractogramele XRD ale aliajelor $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ cu $x = 0$ si 0.5 dupa tratamentele termice (7-800°C timp de 72 h). Difractogramele sunt normalizate la intensitatea reflexiei (220).

Urmarind evolutia parametrilor de ordine in Tabelul 7, se poate concluziona ca in urma tratamentului termic, parametrul de ordine S_{B2} se mentine ridicat pentru compusii Mn_2VAl . In acelasi timp, in probele $Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl$ parametrul de ordine S_{B2} creste semnificativ in urma tratamentelor termice. Se observa ca parametrul de ordine S_{L21} , aflat la un nivel ridicat (0.72-0.74) in probele nedopate scade semnificativ la dopajul cu Cu, avand valoarea zero pentru compusul $Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl$.

Tabelul 7. Proprietatile cristalografice ale compusilor $Mn_{2-x}Cu_xVAl$.

Proba	As-cast			TT 700-800°C 72 h		
	a(A°)	S_{B2}	S_{L21}	a(A°)	S_{B2}	S_{L21}
Mn₂VAl	5.901	0.990	0.74	5.900	0.995	0.72
Mn_{1.9}Cu_{0.1}VAl	5.9010	0.564	0.470			
Mn_{1.8}Cu_{0.2}VAl	5.9053	0.728	0.447			
Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl	5.9132	0.738	0.592	5.905	0.975	0

VI.2 Calcule de structura electronica de benzi pentru compusii de tipul $Mn_{2-x}Cu_xVAl$

Regula Slater-Pauling pentru momentul magnetic total al compusilor Heusler de tipul $Mn_{2-x}Cu_xVAl$, $m = N_{val}-24$, arata ca pentru $Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl$, valoarea momentului magnetic ar trebui sa fie nula. Aceasta ar insemna ca prin dopajul cu Cu sa se poata obtine un ferimagnet half-metalic complet compensat. Pentru a verifica teoretic aceasta supozitie, s-au efectuat calcule de structura electronica pentru compusul $Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl$, folosind parametrul de retea determinat

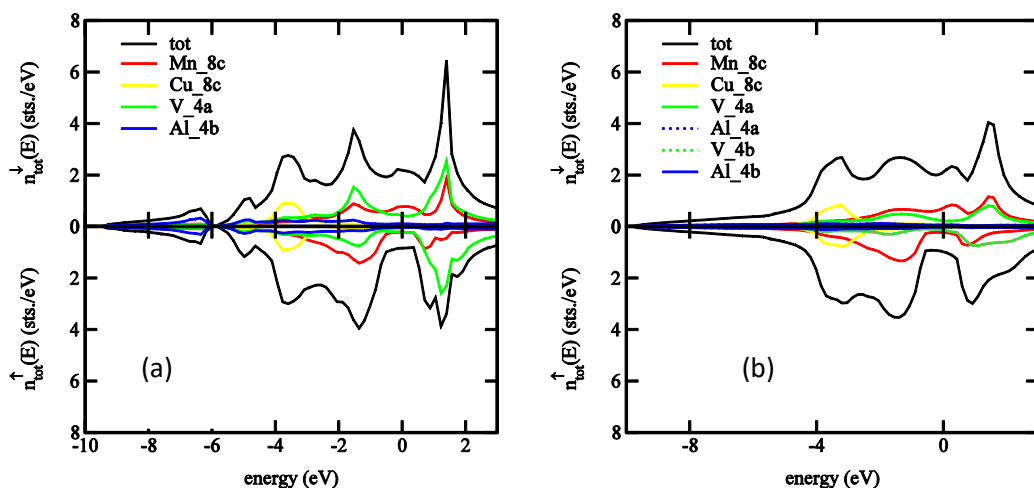


Fig. 11. DOS descompuse in contributiile elementelor constituinte si dupa spini pentru compusul $Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl$ ‘ideal’(a) si ‘dezordonat’(b). Originea scalei de energie este nivelul Fermi.

experimental. Densitatea de stari calculata pentru o structura ideala, cu atomii de Cu substituind numai atomii de Mn 8c (ocuparea preferentiala s-a stabilit prin calcularea energiei totale pentru ocupari alternative ale atomilor de Cu pe cele 3 pozitii cristalografice 8c, 4a si 4b) este prezentata in Fig. 11(a). Dupa cum se observa in aceasta figura, contributia principala a Cu la DOS este localizata in jurul energiei de -3 eV in ambele canale de spin (despicarea de schimb este neglijabila) dar este nenula la E_F in ambele canale de spin. In consecinta, compusul Heusler Mn_2VAl pierde

caracterul half-metalic la dopajul cu Cu. Calculele de structura electronica efectuate tinand cont de gradul de dezordine determinat experimental in compusul $Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl$ sunt prezentate in Tabelul 7. Densitatea de stari calculata pentru compusul $Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl$ ‘dezordonat’ este prezentata in Fig. 11(b). Dupa cum se observa, caracterul half-metalic este absent si in acest caz. Dezordinea Y-Z induce o largire a DOS in banda de valenta, aceasta extinzandu-se sub -8 eV. Gap-ul din canalul de spini majoritar in compusii aliajele Heusler de tip Mn_2YZ este rezultatul hibridizarii atomilor de Mn de pe pozitia 8c (in coordinare tetraedra) cu atomii inconjuratori. Dimensiunea *gap*ului este determinat de despicarea in camp cristalin a orbitalilor e_g si t_{2g} (in Γ), care este determinata la randul sau de simetria si coordinarea atomilor de Mn. *Gap*-ul la nivelul Fermi datorat electronilor 3d ai Mn se inchide din cauza ca starile 3d ale Cu coboara mult sub nivelul Fermi, fiind mai aproape de core, ramanand insa in preajma nivelului Fermi electronii sai 4s, care hibridizeaza cu starile Mn 3d.

Proprietatile magnetice obtinute prin calcule SPR-KKR pentru compusul $Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl$ sunt prezentate in Tabelul 8. Se observa o scadere a momentului magnetic total a compusilor Heusler la cresterea concentratiei de Cu, ca urmare a inlocuirii Mn cu Cu, numarul de vecini ai Mn de pe pozitia 8c scade, ceea ce duce la o slabire a interactiunii de schimb Mn-Mn. Totusi, momentele magnetice ale Mn nu prezinta o scadere semnificativa (sub 10 %), scaderea momentului magnetic total datorandu-se mai degraba inlocuirii atomilor ‘magnetici’ (Mn) cu cei ‘nemagnetici’ (Cu). Pe de cealalta parte, momentele magnetice ale atomilor de V scad de la $1.09 \mu_B$ (pentru Mn_2VAl) la $0.99 \mu_B$ (pentru $Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl$) (aprox. 10 %). Structura electronica a V a fost studiata prin metode complementare [23,24], urmarind efectele corelatiilor electronice asupra suprafetei Fermi. A fost studiat efectul corelatiilor electronice in studiul proprietatilor electronice si magnetice in compusii Heusler [25] si posibilitatea aparitiei de proprietati exotice datorate proprietatilor de simetrie a structurii cristaline.

Tabelul 8. Momentele magnetice ale $Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl$ calculate prin metoda SPR-KKR.

	$Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl$ ‘ideal’		$Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl$ ‘disordered’	
	m_s	m_{orb}	m_s	m_{orb}
	(μ_B)	(μ_B)	(μ_B)	(μ_B)
Mn 8c	1.47	0.03	1.47	0.03
Cu 8c	-0.05	0.00	-0.05	0.00
V 4a	-0.99	0.01	-1.04	0.02
Al 4a			-0.05	0.00
Al 4b	-0.03	0.00	-0.05	0.00
V 4b			-1.04	0.01
Total/f.u.	1.16	0.05	1.09	0.05

Momentul magnetic de spin al $Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl$ creste cu cresterea parametrului de retea, asa cum se arata in Fig. 12. Este de observat aici o variatie importanta a momentului magnetic (o crestere de 15%) pentru o variatie a constantei de retea de doar 1.7 %.

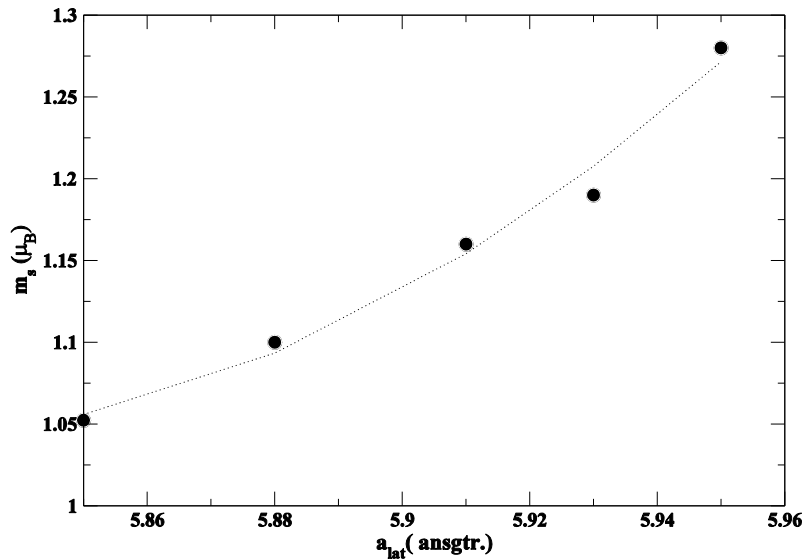


Fig. 12 Dependenta momentului magnetic de spin de variatia parametrului de retea pentru compusul $Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAI$.

Scaderea neta a momentului magnetic de spin pentru $Mn_{2-x}Cu_xVAI$ este de la $2.01 \mu_B$ ($x = 0$) la $1.16 \mu_B$ ($x = 0.5$) in cazul compusii 'ideali' si respectiv de la $2.05 \mu_B$ ($x = 1$) la $1.09 \mu_B$ ($x = 0.5$) pentru compusii 'dezordonati'.

VI.3 Masuratori magnetice pentru compusii Heusler de tipul $Mn_{2-x}Cu_xVAI$

Curbele magnetizarii in functie de campul magnetic aplicat la temperatura de 2 K sunt prezentate in Fig. 13. Magnetizarile la saturatie obtinute din aceste masuratori pentru compusii Heusler $Mn_{2-x}Cu_xVAI$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ si 0.5) sunt prezentate in Tabelul 9, impreuna cu valorile obinute prin calcule teoretice SPR-KKR.

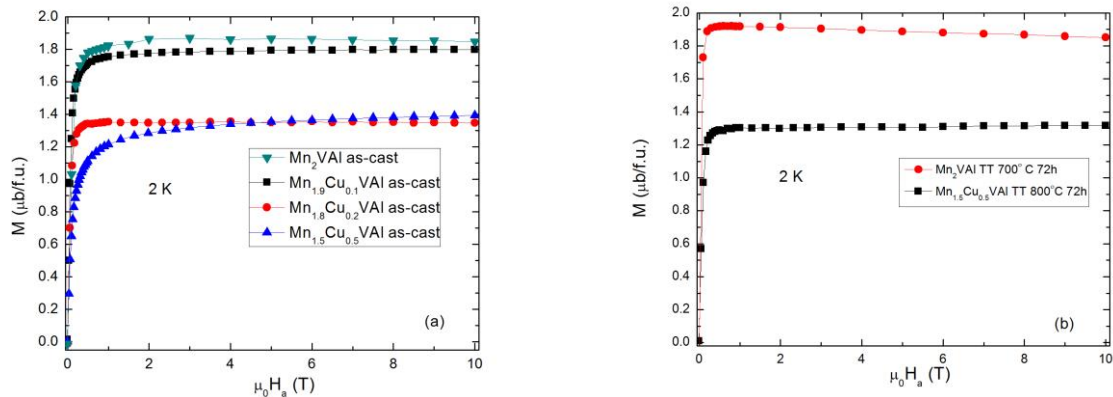


Fig. 13. Magnetizarea masurata in functie de campul magnetic aplicat la o temperatura constanta de 2 K pentru compusii Heusler $Mn_{2-x}Cu_xVAI$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ si 0.5).

Se constata o scadere a magnetizarii la dopajul cu Cu, insa valorile obtinute nu se supun regulii Slater-Pauling. Un motiv ar fi faptul ca nivelele energetice 3d ale Cu (atat spin-up cat si spin-down) sunt situate la energii relativ joase fata de nivelul Fermi, fiind complet ocupate. Astfel, conditia ca pentru atomii de tip X (in X_2YZ), orbitalii t_{2g} cu spin-down sa fie ocupati, in timp ce orbitalii e_g sa fie liberi [11] nu mai este valabila. Prin urmare, pt compusii Heusler din grupul spatial 225, ce contin Cu pe pozitia δc , pentru a explica valoarea momentului magnetic, ar trebui aplicata o regula Slater-Pauling generalizata [12-14].

Tabelul 9 Magnetizarea la saturatie pentru aliajele $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ as-cast si tratate termic.

Proba	Experiment		Theory		Slater-Pauling $m = N_{val}-24$
	As-cast M_s ($\mu_B/f.u.$)	Annealed M_s ($\mu_B/f.u.$)	'ideal' M_s ($\mu_B/f.u.$)	'disord.' M_s ($\mu_B/f.u.$)	$ m ^*$ ($\mu_B/f.u.$)
Mn₂VAl	1.90	1.93	2.01	2.05	2.0
Mn_{1.9}Cu_{0.1}VAl	1.78	-	1.83	1.86	1.6
Mn_{1.8}Cu_{0.2}VAl	1.35	-	1.60	1.68	1.2
Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl	1.29	1.33	1.16	1.09	0

*Nota: valoarea m negativa din regula Slater-Pauling obtinuta pentru compusii $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ arata ca gap-ul la E_F apare in sub-banda de spini majoritari (spin-up).

Curbele n (a) zarii in functie de temperatura pentru compusii Heusler $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ ($x = 0, 0.1, 0.2,$ si 0.5) sunt prezentate in Fig. 14. Valorile temperaturilor Curie sunt sumarizate in Tabelul 10. Se observa o scadere a temperaturii Curie cu continutul de Cu, de la 771 K la 580 K pentru probele 'as-cast' si respectiv de la 771 K la 610 K pentru cele tratate termic.

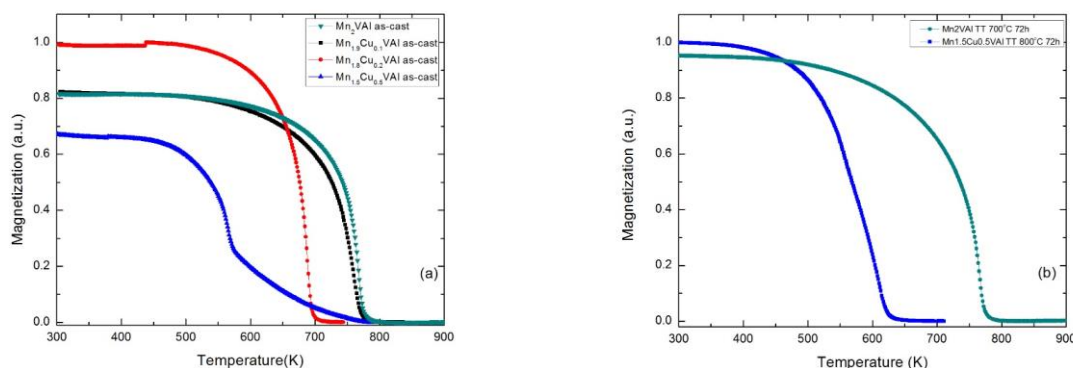


Fig. 14 Magnetizarea in functie de temperatura pentru aliajele Heusler $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ 'as-cast' (a) si respectiv dupa tratamentele termice (b).

Tabelul 10 Temperaturile Curie pentru aliajele Heusler $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ as-cast si respectiv tratate termic.

Proba	As-cast T_c (K)	Annealed T_c (K)
Mn₂VAl	771	771
Mn_{1.9}Cu_{0.1}VAl	763	
Mn_{1.8}Cu_{0.2}VAl	692	
Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl	580	610

In urma acestui studiu, concludem ca dezordinea are o influenta importanta asupra proprietatilor magnetice a compusilor $Mn_{2-x}Cu_xVAl$. Pe de alta parte, disparitia caracterului *half-metalic* nu este legata de dezordine[19].

VII. Investigatiile proprietatilor structurale, electronice si magnetice ale compusilor Mn_2CoAl

VII.1. Calculele structurii electronice de benzi

Pentru compusii Mn_2CoAl cu structura de tip $L2_1$ (grup spatial $Fm-3m$, nr. 216, ‘*inverse Heusler*’) cu pozitiile Mn (4a) (0 0 0), Mn (4d) ($\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$), Co (4b) ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) and Al ($\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$) [15], s-au efectuat calcule folosind metoda SPR-KKR in modul complet relativist. Parametrul de retea ales (5.73 Å) este in concordanta cu [15]. Densitatea de stari obtinuta prin calcule SPR-KKR este prezentata in Fig. 15. Conform Zhou et al. [15], polarizarea de spin ar fi controlabila prin aplicarea unei presiuni externe care ar duce la variatia parametrului de retea si a distantelor interatomice. Aceasta supozitie va fi analizata in perioada ce urmeaza.

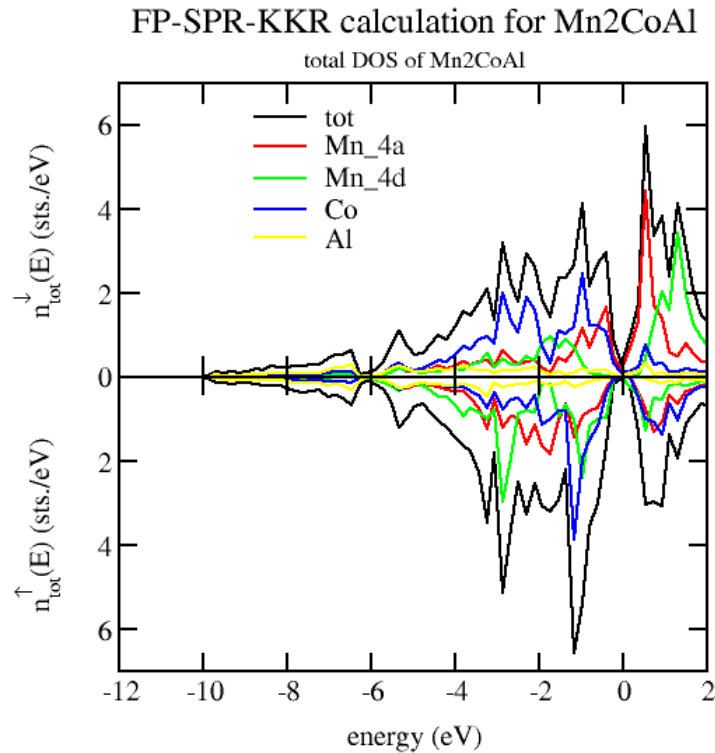


Fig. 15 Densitatea de stari calculata prin metoda SPR-KKR pentru compusul Mn_2CoAl .

Momentele magnetice calculate prin metoda SPR-KKR pentru compusul Mn_2CoAl sunt prezentate in Tabelul 11. Se observa un cuplaj ferimagnetic intre atomii de Mn de pe pozitiile 4a si 4d si respectiv intre Mn 4a si Co 4b. Momentul magnetic total corespunde valorii determinate prin regula Slater-Pauling ($2 \mu_B$).

Tabelul 11 Momentele magnetice calculate prin metoda SPR-KKR pentru compusul Heusler Mn_2CoAl .

Atom	Site	spin moment (μ_B)	orbital moment (μ_B)
Mn 4a	0, 0, 0	1.68	0.02
Mn 4d	0.75, 0.75, 0.75	-2.74	-0.01
Co 4b	0.5, 0.5, 0.5	-1.01	-0.03
Al 4c	0.25, 0.25, 0.25	0.06	0.0
		2.00	-0.03

VII.2. Determinari structurale

Compusii Heusler Mn_2CoAl au fost preparati conform procedurilor descrise la I.1. Difractogramele masurate pentru probele ‘as cast’ sunt prezentate in Fig. 16, unde se observa ca faza Heusler poate fi considerata faza unica, fara alte faze de impuritate. Investigatiile vor continua in cazul acestui compus, urmand a fi evaluat gradul de dezordine al probelor, proprietatile magnetice si respectiv caracterul ‘*half-metalic*’.

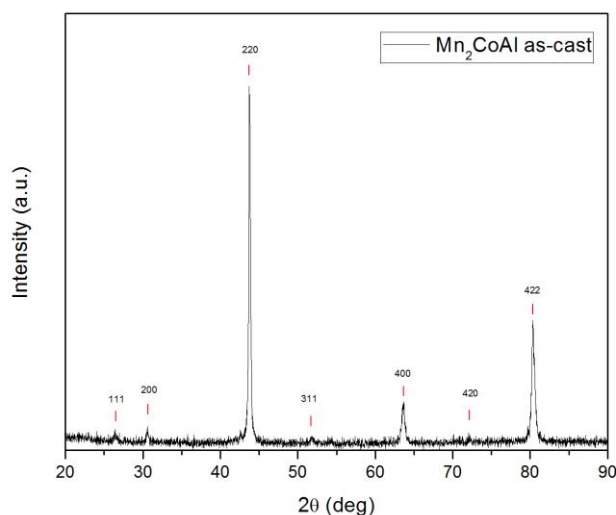


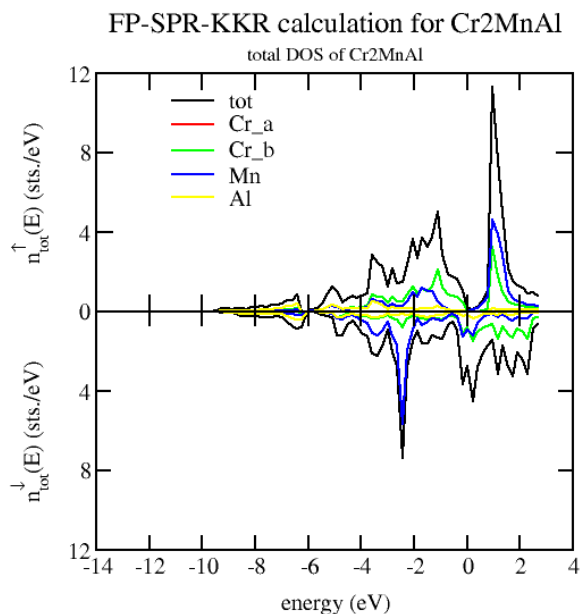
Fig. 16 Difractograma XRD pentru compusul Mn_2CoAl ‘as-cast’.

VIII. Rezumatul etapei 2. Partea 1

VIII.1. Calcule de structura electronica pt. compusii Heusler de tipul Cr_2MnAl

Pentru compusii Cr_2MnAl cu structura de tip $L2_1$ (grup spatial $Fm-3m$, nr. 216, ‘*inverse Heusler*’) cu pozitiile Cr (4a) (0 0 0), Cr (4c) ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), Mn (4b) ($\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$) si Al (4d) ($\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$)[16], s-au efectuat calcule folosind metoda KKR complet relativista. Parametrul de retea ales (5.85 \AA) este in concordanta cu [16]. Densitatea de stari obtinuta prin calcule SPR-KKR este prezentata in Fig. 17. Se observa aparitia unui pseudo-gap in sub-banda electronilor majoritari. Gradul de polarizare estimat este in sa sub 100%, din cauza ca *spin-up* DOS nu este nul la nivelul Fermi. De mentionat in sa senzitivitatea largimii acestui ‘gap’ fata de parametrul de retea, care va fi investigata in perioada urmatoare. De asemenea, va fi investigat teoretic efectul dezordinii si al vecinatatii locale asupra proprietatilor magnetice ale acestui compus si asupra caracterului ‘*half-metalic*’. Momentele magnetice pentru compusul Cr_2MnAl ‘ideal’ sunt prezentate in Tabelul 12. Se observa un cuplaj antiferomagnetic intre momentele magnetice ale Cr (4a si 4c) si respectiv Mn (4b). Momentul

magnetic total in acest compus este foarte aproape de cel determinat prin regula Slater Pauling (-2



μ_B).

Fig. 17 Densitatea de stari calculata prin metoda SPR-KKR pentru compusul Mn_2CoAl

Tabelul 12 Momentele magnetice calculate prin metoda SPR-KKR pentru compusul Heusler Cr_2MnAl .

Atom	Site	spin moment (μ_B)	orbital moment (μ_B)
Cr 4a	0, 0, 0	2.09	0.0
Cr 4c	0.5, 0.5, 0.5	2.09	0.0
Mn 4b	0.25, 0.25, 0.25	-2.29	0.01
Al 4d	0.75, 0.75, 0.75	-0.08	0.0
		1.97	0.01

VIII.2. Determinari structurale pentru compusii Heusler de tipul Cr_2YZ ($Y=Mn, V$ si $Z=Al, Ge$)

In etapa ce urmeaza, compusii de tip Cr_2YZ ($Y=Mn, V$ si $Z=Al, Ge$) vor fi preparati si investigati structural si magnetic. Dintre aceste probe, prezentam in Fig. 18 difractograma XRD pentru compusul Cr_2VGe 'as cast', unde sunt marcate peak-urile caracteristice structurii Heusler (grup spatial 216). Se observa ca faza Heusler nu este faza unica. Prin investigatii DTA urmate de tratamente termice vom incerca sa stabilizam faza Heusler ca faza unica.

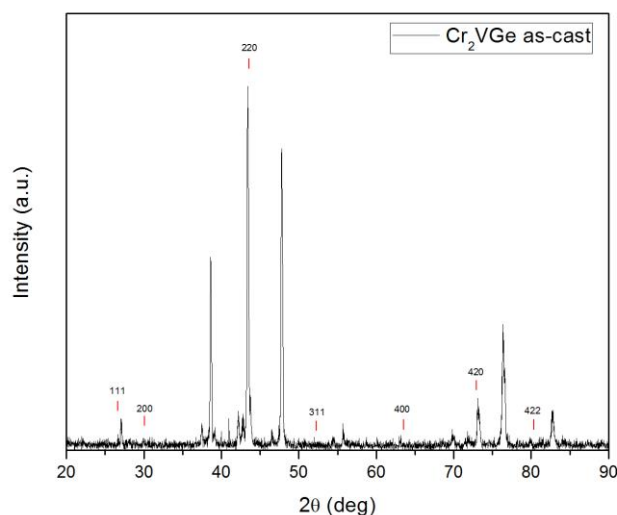


Fig. 18 Difractograma XRD pentru compusul Cr_2VGe 'as-cast'.

IX. Concluzii și perspective

Investigații *teoretice și experimentale* s-au efectuat asupra compusilor de tipul $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{VAl}$, $\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{VAl}$ și respectiv Mn_2CoAl , evaluându-se caracterul lor half-metalic și respectiv ferimagnetic (HMF_i). De asemenea, a fost analizată influența dezordinii și a dopajului asupra caracterului HMF_i în o parte a acestor compusi.

În cazul folosirii acestor materiale la construcția de senzori, magnetizarea lor ar trebui să fie cât mai redusă, această condiție putând fi realizată prin dopaj, de ex. a Mn_2VAl cu Co. Am identificat și situații în care regula Slater-Pauling folosită pentru determinarea momentului magnetic al compusilor Heusler în funcție de electronii de valență, nu este respectată (dopajul Mn_2VAl cu Cu).

În următoarea etapă, se urmărește:

- efectuarea de calcule de structură electronică pentru compusii Mn_2CoAl , Mn_2VGe , Cr_2MnAl dopați cu alte metale 3d (Cr, Co, Fe) și evaluarea caracterului HMF_i a acestora, respectiv evaluarea efectului dezordinii și presiunii asupra caracterului HMF_i a acestora. Compusii pentru care studiile teoretice arată un caracter HMF_i stabil în raport cu dezordinea și cu variația parametrului de rețea și respectiv o valoare scăzută a magnetizării vor urma să fie preparați.
- prepararea de aliaje Heusler half-metalice ferimagnetice (Mn_2CoAl , Mn_2VGe , Cr_2MnAl dopați cu alte metale 3d precum Cr, Co, Fe) în care se urmărește obținerea fazei Heusler ca fază unică.
- evaluarea proprietăților magnetice ale acestor compusi (magnetizare la saturatie, temperatura Curie).
- evaluarea experimentală a gradului de polarizare de spin a compusilor preparați, în care faza Heusler a fost identificată ca fază unică și respectiv identificarea eventualelor surse de reducere a acestuia (evaluându-se gradul și tipul de dezordine ce apare în probe).

X. Referințe

[1] H. Ebert, D. Ködderitzsch, J. Minár, Rep. Prog. Phys. 74 (2011) 096501

- [2] Y. Takamura, R. Nakane, S. Sugahara, J. Appl. Physics 105 (2009) 07B109.
- [3] C. Jiang, M. Venkatesan, J. M. D. Coey, Solid State Commun. 118 (2001) 513
- [4] R. Weht and W. E. Pickett, Phys. Rev. B 60 (1999) 13006
- [5] E. Sasioglu, L. M. Sandratskii and P. Bruno, J. Phys. Condensed Matter 17 (2005) 995
- [6] K. Ozdogan, I. Galanakis, E. Sasioglu, B. Aktas, J. Phys. Condensed Matter 18 (2006) 13
- [7] I. Galanakis, K. Ozdogan, E. Sasioglu and B. Aktas, Phys. Rev. B 75 (2007) 092407
- [8] J. C. Slater, Phys. rev 49 (1936) 931; L. Pauling, Phys. Rev. 54 (1938) 899
- [9] B. Deka, A. Srinivasan, R. K. Singh, B. S. D. C. S. Varaprasad, Y. K. Takahashi, K. Hono, J. Alloys Compd. 662 (2015) 510.
- [10] J. C Tedesco., S. S. Pedro , R. J. Caraballo Vivas, C. Cruz , V. M. Andrade, A. M. Dos Santos et al, J Phys Condens Matter. 28 (2016) 476002
- [11] G. Fecher et al, J. Appl. Phys. **99**, 08J106 (2006)
- [12] I. Galanakis and P. Dederichs, Phys. Rev. 66, 174429 (2002)
- [13] L. Wollmann, S. Chadov, J. Kubler and C. Felser, Physical Review B 90, 214420 (2014)
- [14] S. Ouardi, G. H. Fecher, B. Balke, A. Beleanu et al., Phys. Rev. B 84, 155122 (2011)
- [15] J. Zhou, B. Sa, Z Sun, C. Si and R. Ahuja, RSC Advances 5 73814 (2015)
- [16] J. Li, Y. Li, G. Zhou, Y. Sun and C. Q. Sun, Appl. Phys. Lett. 94 242502 (2009).
- [17] *Reduction of the substitutional disorder by thermic treatments in the $Mn_{2-x}Co_xVAI$ Heusler alloys*, R. Gavrea, M. Coldea, L. Barbu-Tudoran, O. Isnard, V. Pop and D. Benea, Materials Research Forum LLC, submitted
- [18] *Effects of Co for Mn substitution on the electronic properties of $Mn_{2-x}Co_xVAI$ as probed by XPS*, Radu Gavrea, Cristian Leostean, Marin Coldea, Olivier Isnard, Viorel Pop and Diana Benea, Intermetallics, submitted.
- [19] *Influence of Cu Doping on the Electronic Structure and Magnetic Properties of the Mn_2VAI Heusler Compound* , R. Gavrea, A. Bolinger, V. Pop, O. Isnard and D. Benea, physica status solidi b, in press, DOI: 10.1002/pssb.201700160

XI. Rezumatul etapei 2. Partea 2 (2017)
Studiul proprietatilor structurale, electronice si magnetice ale compusilor de tip Cr₂YZ (Y=Mn,Co,Ti ; Z= P, As, Sb, Bi, Al) –continuare din 2016

In această etapa, continuata din 2016, ne propunem sa descriem teoretic si sa determinam experimental proprietatile ferimagnetilor ‘*half-metalici*’ din clasa Cr₂YZ (Y=Mn,Co,Ti; Z = element al grupelor III, IV sau V), si a sistemelor derivate obtinute prin doparea cu elemente 3d in locul Cr sau Y. Urmărim sa identificam mecanismele care genereaza mecanismul ‘*half-metalicitatii*’ si ferimagnetismului (HMF_i), cu accent pe rolul jucat de compozitia chimica, dezordine, variatia parametrului de retea si a interactiunilor de schimb. Urmărim ca prin calculele teoretice efectuate in aceasta etapa, sa realizam predictii de noi materiale HMF_i, pe care sa incercam sa le sintetizăm si sa le caracterizăm experimental in etapa care urmeaza.

In aceiasi timp, deoarece rezultatele obtinute pentru sistemele Heusler de tip Mn₂YZ (Y=element 3d; Z= element al grupelor III-V) au fost foarte promitatoare, am continuat sa studiem aceste sisteme.

Investigatiile teoretice s-au facut asupra compusilor de tipul Cr₂VGe, Cr₂MnAl, Mn₂Co_{1-x}V_xAl, Mn₂Co_{1-x}Ti_xAl si respectiv Mn₂CoGe, Mn₂CoGa evaluandu-se caracterul lor half-metalic si respectiv ferimagnetic (HMF_i). De asemenea, a fost analizata influenta dezordinii si a dopajului asupra caracterului HMF_i in o parte a acestor compusi.

Aliajele mentionate au fost *preparate experimental prin topire*, determinandu-li-se structura, valoarea parametrilor de retea si respectiv gradul de dezordine, folosind difractia de raze X. Tratamentele termice efectuate in vederea scaderii gradelor de dezordine ale probelor s-au facut urmărind transformarile de faza relevate de *masuratorile DTA (analiza termica diferentiala)*. Mentionam aici si o serie de compusi (Cr₂VGe, Mn₂VGe, Mn₂TiAl) preparati prin topire urmata de tratament termic, pentru care faza Heusler nu a putut fi stabilizata ca faza unica.

Seriile de compusi cu faza unica Heusler au fost investigate prin *masuratori magnetice VSM* si la balanta Weiss pentru determinarea proprietatilor magnetice (temperatura Curie, magnetizare la saturatie), verificandu-se aplicabilitatea regulii Slater-Pauling.

Masuratori de *fotoemisie de raze X* au fost efectuate pentru compusul Mn_{2-x}Co_xVAl, urmărindu-se spectrele nivelelor core 3s pentru Mn si V.

Detaliile privind investigatiile experimentale si teoretice au fost prezentate anterior, in sectiunea IV.

XI.1. Calcule de structura electronica de benzi pentru compusii Heusler Cr₂YZ (Y=V, Z=Al, Ge).

Intrucat in studiile teoretice anterioare [1] s-a aratat ca in sistemele Cr₂MnZ (Z=P, As, Sb, Bi) se poate obtine comportament, hal-f-metalic, in continuarea activitatii din faza anterioara, au fost efectuate calcule de structura electronica pentru compusul Heusler Cr₂VGe (grup spatial 225, parametru de retea 5.80 Å, pozitii ocupate Cr-8c; V-4a; Ge-4b). Momentele magnetice rezultate din

calculile de structura electronica sunt prezentate in Tabelul 1. Intrucat numarul electronilor de valenta ai Cr_2VGe (NVAL) este 21, potrivit regulii Staler-Pauling, in cazul in care comousul este half-metalic, momentul magnetic de spin ar trebui sa fie $3 \mu_B$. Calculile de structura electronica au fost efectuate considerand o structura de tip Heusler (grup spatial 216, param. de retea 5.88 \AA , pozitii ocupate Cr-4a si 4b; V-4c; Ge-4d). Valorile momentelor magnetice obtinute sunt prezentate in Tabelul 2. Nici in acest caz nu a fost obtinuta o valoare a momentelor magnetice in concordanta cu regula Slater-Pauling, compusul fiind aproape de comportamentul paramagnetic. In concluzie, in urma calculilor efectuate, caracterul half-metalic nu a fost observat. Intrucat la prepararea compusului (a se vedea in raportul fazei anterioare) nu am reusit obtinerea unei faze unice a acestui compus, concluzionam ca proprietatile acestuia nu il recomanda pentru aplicatii spintronice.

Tabelul 1 Momentele magnetice calculate pentru compusul Heusler Cr_2VGe ($a_{\text{lat}} = 5.80 \text{ \AA}$, grup spatial 225).

Atom	Site	spin moment (μ_B)	orbital moment (μ_B)
Cr 8c	0, 0, 0	0.03	0
V 4a	0.25, 0.25, 0.25	-0.01	0
Ge 4b	0.75, 0.75, 0.75	0	0
		0.05	0

Tabelul 2 Momentele magnetice calculate pentru compusul Heusler Cr_2VGe ($a_{\text{lat}} = 5.88 \text{ \AA}$, grup spatial 216).

Atom	Site	spin moment (μ_B)	orbital moment (μ_B)
Cr 4a	0, 0, 0	0.02	0
Cr 4b	0.5 0.5 0.5	0.2	0
V 4c	0.25, 0.25, 0.25	-0.01	0
Ge 4d	0.75, 0.75, 0.75	0	0
		0.04	0

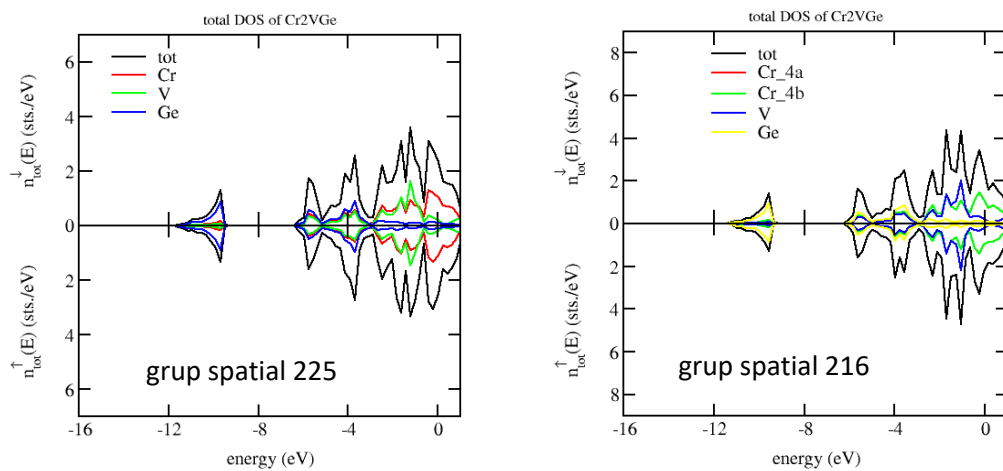


Fig. 1. Densitatea de stari calculate pentru compusul Heusler Cr_2VGe .

Calculile de structura electronica pentru compusul Cr_2VAl , efectuate considerand o structura de tip Heusler (grup spatial 225, param. de retea 5.88 \AA , pozitii ocupate Cr-8c; V-4a; Al-4b)

arata ca acest compus nu este un half-metal (Fig. 2). Momentele magnetice obtinute sunt prezentate in Tabelul 3.

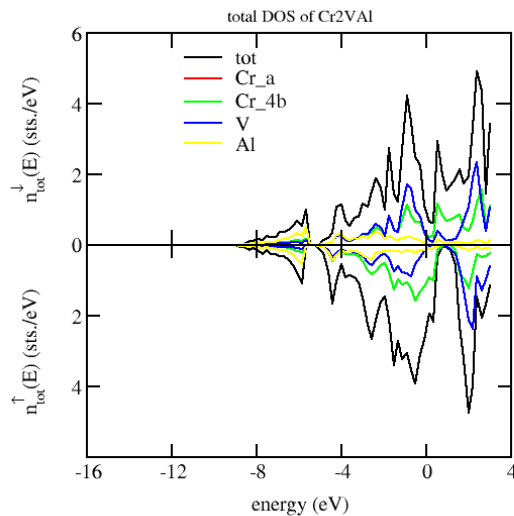


Fig. 2 Densitatea de stari calculata pentru compusul Heusler Cr₂VAI (grup spatial 225, param. de retea 5.88 Å, pozitii ocupate Cr-8c si 4b; V-4a; Al-4b)

Tabelul 3 Momentele magnetice calculate pentru compusul Heusler Cr₂VAI ($a_{\text{lat}} = 5.88 \text{ \AA}$, grup spatial 225).

Atom	Site	spin moment (μ_B)	orbital moment (μ_B)
Cr 8c	0, 0, 0	1.50	-0.01
V 4a	0.25, 0.25, 0.25	-0.64	0
Al 4b	0.75, 0.75, 0.75	0.02	0
		2.39	-0.01

Conform datelor din literatura [2], faza Heusler a acestui compus nu a putut fi obtinuta, dezordinea substitutionala facand ca structura sa fie de tip A2 (grup spatial Im-3m). Acest compus nu este magnetic, obtinandu-se prin masuratori magnetice un moment magnetic total de $0.015 \mu_B/\text{f.u.}$ Tinand cont de obiectivele proiectului (obtinerea de materiale HMF_i) si de rezultatele precedente obtinute in cazul sistemelor de tip Mn₂YZ, am considerat ca este oportun sa continuam studiul acestor sisteme.

XII. Calcule de structura electronica de benzi pentru compusii Heusler Mn₂CoZ (Z=Al, Ga, Ge).

In aceasta prim studiu, vom verifica daca in cazul compusilor Mn₂CoAl, Mn₂CoGa si Mn₂CoGe regula Slater-Pauling este verificata si daca acesti compusi au un caracter half-metalic. In urmatoarea faza a studiului urmarim ca prin substitutia Co sau Mn cu metale 3d cu un numar mai mic de electroni de valenta, sa se poate obtine un ferimagnet complet compensat. Un astfel de material (ferimagnet complet compensat – HMF_i) ar fi de interes in aplicatii, in forma de electrod spin-polarizat intr-o jonctiune sau ca si varf pentru STM (scanning tunnelling microscope), deoarece nu ar induce flux magnetic si nu ar afecta domeniile magnetice ale probei investigate.

Aliajele Heusler au formula generala X₂YZ, unde X si Y sunt metale de tranzitie iar Z- elemente s-p. Structura acestor compusi poate fi vazuta ca fiind formata din 4 subretele fcc intrepatruse ce au urmatoarele pozitii cristaline ocupate cu atomi: A (0,0,0), B ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), C ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) si D ($\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$).

Pentru ocuparea preferentiala a acestor pozitii cristalografice s-a determinat o regula empirica [3] bazata pe numarul electronilor de valenta ai atomilor X, Y si Z: atomii metalelor de tranzitie cu un numar mai mare de electroni de valenta ocupa pozitiile A si C, cei cu mai putini electroni de valenta ocupa pozitia B iar elementele (s-p) din grupele principale ocupa pozitia D. Astfel, sunt doua tipuri de structuri determinate de ocupari diferite ale atomilor X si Y: daca X are numrul de electroni de valenta mai mare decat Y, structura este de tip $L2_1$ (in care exista simetrie de inversie); in caz contrar, structura este de tip Hg_2CuTi , in care simetria de inversie este absenta.

Cei mai multi compusi Heusler ternari cristalizeaza in structura $L2_1$, apartinand grupului spatial $Fm-3m$ avand Cu_2MnAl drept prototip. Exista putine aliaje Heusler care contin 2 atomi de Mn in f.u., de ex. compusii pe baza de Mn_2V - propusi de Galanakis et al. [4] care au o structura de tip $L2_1$. Liu et al. [5] au aratat ca aliajele Heusler de tip Mn_2Co - prefera structura de tip Hg_2CuTi , avand atomii de Mn ca vecini de ordinul intai. Datorita vecinatatii celor doi atomi de Mn, interactiunile magnetice in acesti compusi sunt relativ de complexe.



Fig. 1. Compusul Heusler Mn_2VAl cu structura corespunzatoare grupului spatial 225 (stanga) si respectiv compusul Heusler Mn_2CoAl cu structura corespunzatoare grupului spatial 216 (dreapta).

- **Mn_2CoAl - Calculele structurii electronice de benzi**

Compusul Heusler Mn_2CoAl este caracterizat de un cuplaj ferimagnetic intre momentele magnetice ale Mn, avand un moment magnetic de spin de $2 \mu_B$ per formula unitate si o temperatura Curie T_c de 720 K [6], in timp ce T_c estimata prin calcule mean-field (MFA) de 890 K [7]. Calculele structurii electronice de benzi [7] arata ca acest compus are o polarizare de spin de 100%, cu un gap la nivelul Fermi pentru electronii ‘*spin-down*’, in timp ce sub-banda electronica ‘*spin-up*’ are caracter metalic. Pe baza regulii Slater-Pauling, momentul magnetic total al unui asemenea compus Heusler este $m = N_{val} - 24$. Deoarece $N_{val} = 26$ pt Mn_2CoAl , se estimeaza un moment magnetic de spin de $2 \mu_B$ pentru acest compus.

De asemenea, se arata ca Mn_2CoAl este un semiconductor magnetic [6], care poate servi ca si injector de spin in semiconductori. Are conductivitate scazuta ($2 \cdot 10^5$ S/m), concentratie scazuta a purtatorilor de sarcina ($\sim 10^{17} cm^{-3}$) si coeficient Seebeck aproape nul [6].

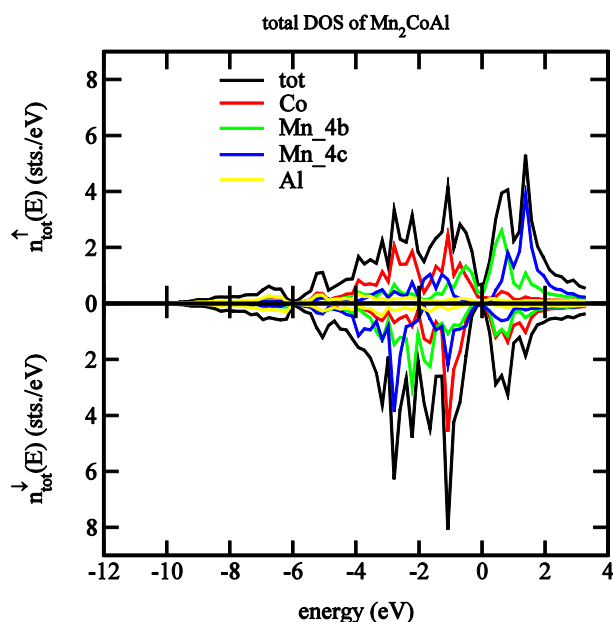


Fig. 1 Densitatea de stari calculata prin metoda SPR-KKR pentru compusul Mn_2CoAl .

Pentru compusii Mn_2CoAl de tip Heusler (grup spatial F-43m, nr. 216, ' Hg_2CuTi '-type) cu pozitiile Mn (4b) (1/2 1/2 1/2), Mn (4c) (1/4 1/4 1/4), Co (4a) (0 0 0) and Al (3/4 3/4 3/4) [9], s-au efectuat calcule folosind metoda SPR-KKR in modul complet relativist. Parametrul de retea ales (5.84 Å) este in concordanta cu [5]. Densitatea de stari obtinuta prin calcule SPR-KKR este prezentata in Fig. 1.

Se observa caracterul half-metalic al Mn_2CoAl , cu un gap de aprox. 0.2 eV in banda *spin-down*. Conform Zhou et al. [8], polarizarea de spin ar fi controlabila in acest compus prin aplicarea unei presiuni externe care ar duce la variatia parametrului de retea si a distantelor interatomice.

Tabelul 1 Momentele magnetice calculate prin metoda SPR-KKR pentru compusul Heusler Mn_2CoAl .

Atom	Site	spin moment (μ_B)	orbital moment (μ_B)
Co 4a	0, 0, 0	1.09	0.05
Mn 4b	0.5, 0.5, 0.5	-2.02	-0.02
Mn 4c	0.25, 0.25, 0.25	2.99	0.01
Al 4d	0.75, 0.75, 0.75	-0.06	0.0
		2.00	0.03

Momentele magnetice calculate prin metoda SPR-KKR pentru compusul Mn_2CoAl sunt prezentate in Tabelul 11. Se observa un cuplaj ferimagnetic intre atomii de Mn de pe pozitiile 4b si 4c si respectiv intre Mn 4b si Co 4a. Momentul magnetic total corespunde valorii determinate prin regula Slater-Pauling (2 μ_B).

- **Mn_2CoGa - Calculele structurii electronice de benzi**

Compusul Heusler Mn_2CoGa cristalizeaza in structura de tip Hg_2CuTi , asa cum a fost demonstrat de Liu et al. [5] prin difractie de raze X si rafinare Rietveld. Parametrul de retea determinat experimental prin difractie de raze X este 5.862 Å. In aceasta structura, atomii de Mn sunt vecini, aceasta vecinatate ducand la interactiuni magnetice complexe.

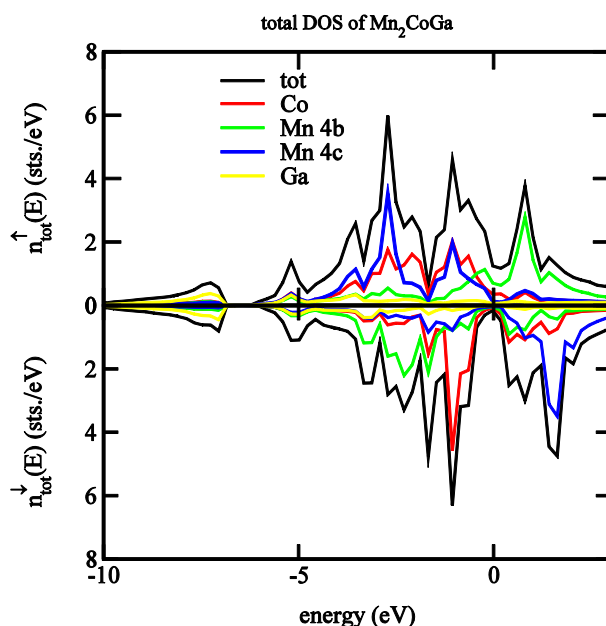


Fig. 2 Densitatea de stari calculata prin metoda SPR-KKR pentru compusul Mn_2CoGa .

Pe baza regulii Slater-Pauling, momentul magnetic total al unui asemenea compus Heusler este $m = N_{val} - 24$. Deoarece $N_{val} = 26$ pt Mn_2CoGa , se estimeaza un moment magnetic de spin de $2 \mu_B$. Calculele de structura electronica s-au facut folosind tipul de structura si parametrul de retea determinati experimental [5]. In Fig. 2. este prezentata densitatea de stari pentru compusul Mn_2CoGa . Se observa un pseudo-gap in banda de spini miniritari, inasa densitatea de stari la nivelul Fermi nu este nula. Prin urmare, desi nu este half-metalic, asa cum se mentioneaza si de catre Liu et al.[5], acest compus are totusi o polarizare de spin ridicata.

Tabelul 2 Momentele magnetice calculate prin metoda SPR-KKR pentru compusul Heusler Mn_2CoGa .

Atom	Site	spin moment (μ_B)	orbital moment (μ_B)
Co 4a	0, 0, 0	1.04	0.04
Mn 4b	0.5, 0.5, 0.5	-2.40	-0.02
Mn 4c	0.25, 0.25, 0.25	3.21	0.01
Ga 4d	0.75, 0.75, 0.75	-0.03	0.0
		1.83	0.03

Momentele magnetice calculate sunt prezentate in Tabelul 2. Se observa interactiuni magnetice complexe, constand in cuplaje antiferomagnetice intre atomii vecini Mn 4b si Mn 4c, in vreme ce Co este cuplat feromagnetic cu Mn 4c din vecinatate, in timp ce cu atomii de Mn 4b este cuplat antiferomagnetic. Valoarea momentului magnetic total nu este un numar intreg, regula Slater-Pauling nefiind respectata prin pierderea caracterului half-metalic.

- **Mn_2CoGe - Calculele structurii electronice de benzi**

Compusul Heusler Mn_2CoGe cristalizeaza in structura de tip Hg_2CuTi [9], avand un parametr de retea determinat experimental prin difractie de raze X de 5.80 \AA . Pe baza regulii Slater-Pauling,

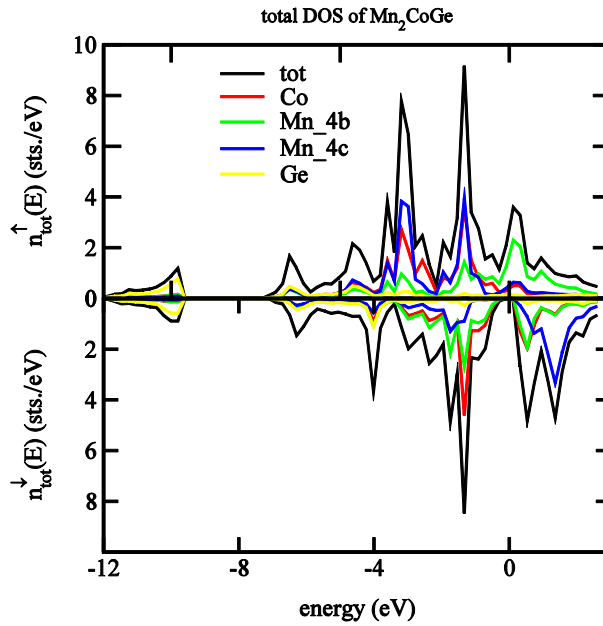


Fig. 3 Densitatea de stari calculata prin metoda SPR-KKR pentru compusul Mn_2CoGe .

momentul magnetic total al unui asemenea compus Heusler este $m = 3$ ($NVAL = 27$). Prin calcule de structura electronica, s-a stabilit un parametru de retea la echilibru de 5.82 \AA . Folosind acest parametru de retea, s-a calculat densitatea de stari prezentata in Fig. 3. Se observa caracterul half-metalic al Mn_2CoGe , cu un gap de aprox. 0.2 eV in banda *spin-down*.

Momentele magnetice calculate sunt prezentate in Tabelul 3.

Tabelul 3 Momentele magnetice calculate prin metoda SPR-KKR pentru compusul Heusler Mn_2CoGe .

Atom	Site	spin moment (μ_B)	orbital moment (μ_B)
Co 4a	0, 0, 0	1.04	0.04
Mn 4b	0.5, 0.5, 0.5	-1.11	-0.04
Mn 4c	0.25, 0.25, 0.25	3.06	0.01
Ge 4d	0.75, 0.75, 0.75	0.01	0.0
		3.01	0.01

XIII. Investigatiile proprietatilor structurale, electronice si magnetice ale compusilor Mn_2CoAl dopati cu V si Ti.

Avand in vedere caracterul half-metalic obtinut pentru Mn_2CoAl si Mn_2CoGe , in urmatoarea faza vom incerca sa obtinem ferimagneti compensati prin doparea acestor compusi cu elemente ale metalelor de tranzitie 3d, pastrandu-le in acest timp caracterul half-metalic. Folosind regula Slater-Pauling pentru determinarea momentului magnetic in acesti compusi, se arata ca numarul electronilor de valenta al Mn_2CoAl (26) si respectiv Mn_2CoGe (27) trebuie sa scada prin doparea cu elemente 3d. Acest lucru se poate realiza prin substituirea partiala a Mn sau a Co cu elemente 3d ce au un numar mai mic al electronilor de valenta decat acestia.

- Mn_2CoAl dopat cu V

Folosind regula Slater-Pauling, se arata ca MnVCoAl si respectiv Mn₂Co_{0.5}V_{0.5}Al ar putea fi ferimagneti total compensati. Prin calculele de structura electronica efectuate, vom analiza proprietatile lor magnetice si respectiv caracterul lor half-metalic.

Avand in vedere ca aliajul Heusler Mn₂CoAl cristalizeaza in structura cubica (grup spatial F-43m, nr. 216, 'Hg₂CuTi'-type) cu pozitiile Mn (4b) (1/2 1/2 1/2), Mn (4c) (1/4 1/4 1/4), Co (4a) (0 0 0) and Al (3/4 3/4 3/4)[5], s-a studiat prin calcule de energie totala ocuparea preferentiala a pozitiilor Mn(4b) si Mn(4c) in compusii Mn_{2-x}V_xCoAl.

S-au studiat urmatoarele tipuri de dopaj care ar putea duce la obtinerea unui compus Heusler HMF: i:

1. Substitutia Mn cu V in compusii de tip Mn_{2-x}V_xCoAl cu structura F-43m ('Hg₂CuTi'). Regula Slater-Pauling arata ca pentru x = 1 s-ar obtine compus HMF. Calculele energiei totale pentru acest sistem, in care s-a luat in considerare ocuparea preferentiala a atomilor de V a pozitiilor Mn (4b si 4c) sunt prezentate in Fig. 4. Dupa cum se observa, la substitutia Mn cu V, atomii de V prefera pozitia 4c. Compusul obtinut in acest mod are o energie minima corespunzatoare param. de retea de 5.805 Å, insa compusul obtinut este paramagnetic iar caracterul half-metalic este absent.

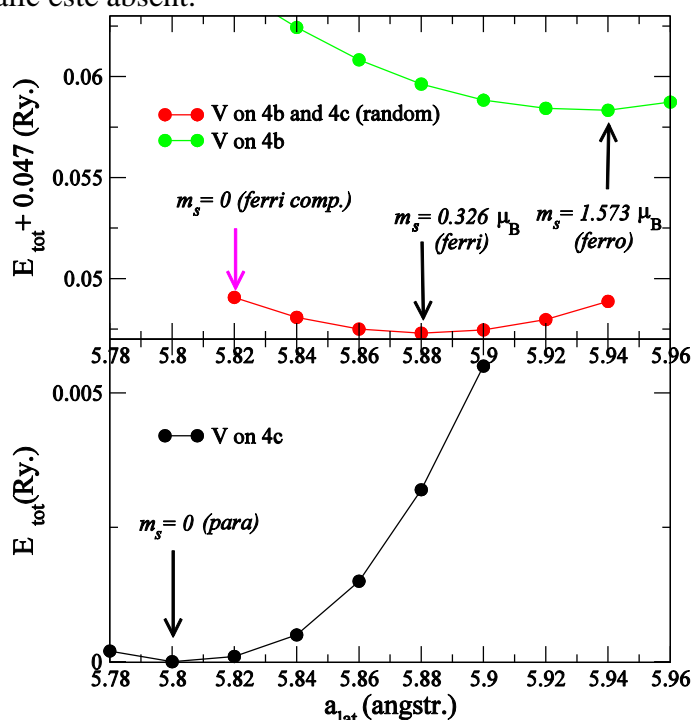


Fig 4. Variatia energiei totale vs. parametrul de retea pentru compusii Mn_{2-x}V_xCoAl (x = 1) in structura de tip F-43m, in functie de ocuparea preferentiala a V pentru pozitiile 4b si 4c ale Mn.

Se remarca existenta unui compus half-metalic, ferimagnet compensat, in cazul in care ocuparea V pe pozitiile 4b si 4c s-ar face aleator. Totusi, aparitia unui astfel de compus nu este favorabila energetic.

2. Substitutia Co cu V in compusii de tip Mn₂Co_{1-x}V_xAl cu structura F-43m (de tip 'Hg₂CuTi').

Energia totala obtinuta din calcule de structura electronica pt compusul Heusler Mn₂Co_{0.5}V_{0.5}Al, care potrivit regulii Slater-Pauling ar putea fi un feromagnet compensat, este prezentata in Fig. 5.

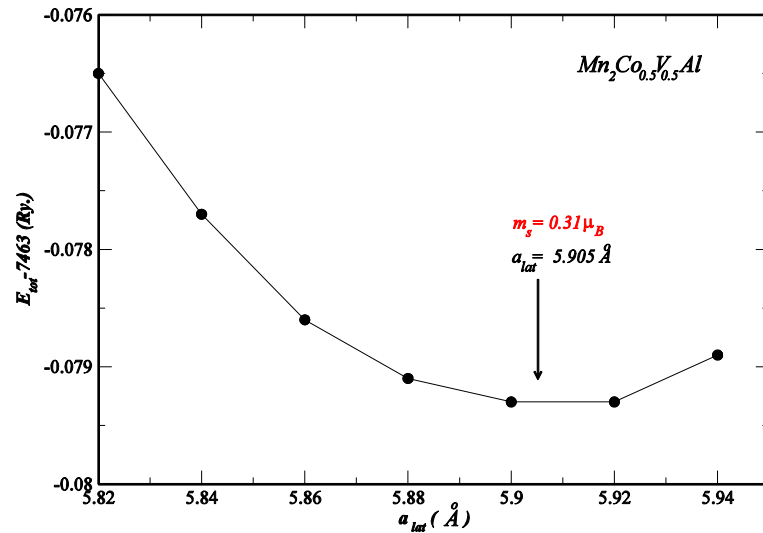


Fig. 5. Energia totala vs. parametrul de retea, calculata pentru compusul Heusler $Mn_2Co_{0.5}V_{0.5}Al$ cu structura F-43m (de tip 'Hg₂CuTi').

Parametrul de retea la echilibru, corespunzator energiei totale minime este $a_{lat} = 5.905 \text{ \AA}$. Cu acest parametru de retea s-a calculat densitatea de stari a compusului (Fig. 6) si respectiv momentele magnetice (Tabelul 4). Dupa cum se observa in Fig. 6, polarizarea de spin la nivelul Fermi este ridicata intr-un interval larg de variatie a parametrului de retea ($5.84 \text{ \AA} - 5.905 \text{ \AA}$). Totusi, densitatea de stari la nivelul Fermi nu este nula in canalul 'spin-down', ceea ce duce la disparitia caracterului half-metalic. Totusi, se remarca existenta unui pseudo-gap cu o largime semnificativa ($\sim 0.4 \text{ eV}$) deasupra nivelului Fermi, care ar putea fi exploatat in cazul transportului de spini (pozitia nivelului Fermi poate fi modificata la aplicarea de presiune exterioara sau la fabricarea de straturi subtiri).

Momentele magnetice obtinute (Tabelul 4) arata o structura de spini complexa in acest compus, cu atomii de Co si V de pe pozitia 4a cuplati antiferomagnetic, la fel ca si atomii de Mn de pe pozitiile 4b si 4c. Momentul magnetic de spin al compusului are o valoare de $0.31 \mu_B$, valoare care poate scadea prin cresterea parametrului de retea, inasa aceasta valoare nu este nula pentru domeniul param. de retea in studiu.

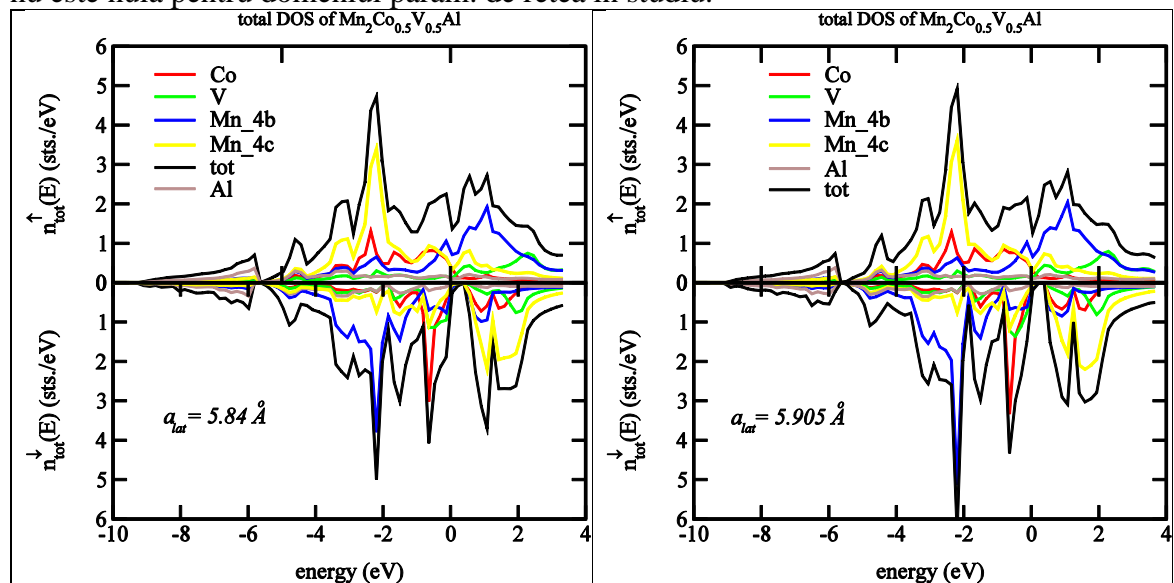


Fig. 6 Densitatea de stari calculata pentru compusul Heusler $Mn_2Co_{0.5}V_{0.5}Al$ cu structura F-43m (de tip 'Hg₂CuTi') pentru parametrul de retea la echilibru $a_{lat} = 5.905 \text{ \AA}$ si respectiv pentru $a_{lat} = 5.84 \text{ \AA}$.

Tabelul 4 Momentele magnetice calculate prin metoda SPR-KKR pentru compusul Heusler $Mn_2Co_{0.5}V_{0.5}Al$ cu structura F-43m (de tip ‘ Hg_2CuTi ’) si parametrul de retea la echilibru (5.905 Å).

Atom	Site	spin moment (μ_B)	orbital moment (μ_B)
Co 4a	0, 0, 0	1.06	0.05
V 4a	0, 0, 0	-1.49	0.01
Mn 4b	0.5, 0.5, 0.5	-2.00	-0.02
Mn 4c	0.25, 0.25, 0.25	2.58	0.01
Al 4d	0.75, 0.75, 0.75	-0.055	0.00
		0.31	0.01

In concluzie, compusul Heusler $Mn_2Co_{0.5}V_{0.5}Al$ cu structura F-43m (de tip ‘ Hg_2CuTi ’) are o polarizare de spin ridicata la nivelul Fermi si un moment magnetic de spin total scazut, inasa nu poate fi caracterizat drept un HMF_i. Totusi, este recomandata pentru investigatii experimentale suplimentare pentru determinarea acestor caracteristici.

- alta structura in care compusul Heusler $Mn_2Co_{0.5}V_{0.5}Al$ poate cristaliza este cea de tip L2₁, din grupul spatial Fm-3m avand Cu_2MnAl drept prototip, deoarece numarul electronilor de valenta pe pozitiile X si Y in X_2YZ este egal. Calculele de structura electronica de benzi arata inasa ca structura de tip Hg_2CuTi este avantajata din punct de vedere energetic. Iar in cazul in care compusul $Mn_2Co_{0.5}V_{0.5}Al$ ar adopta o structura de tip Cu_2MnAl , compusul ar fi un ferimagnet cu caracter metalic, asa cum apare in Fig. 7 si Tabelul 5.

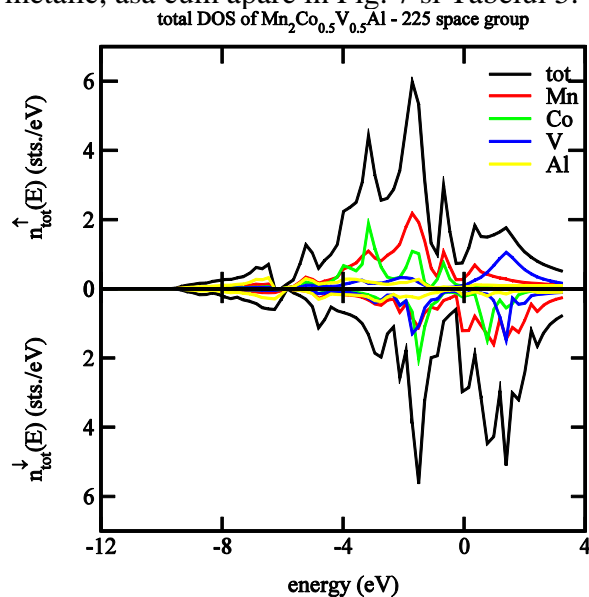


Fig. 7 Densitatea de stari calculata pentru compusul Heusler $Mn_2Co_{0.5}V_{0.5}Al$ cu structura Fm-3m (de tip ‘ Cu_2MnAl ’) pentru parametrul de retea de 5.905 Å.

Tabelul 5 Momentele magnetice calculate prin metoda SPR-KKR pentru compusul Heusler $Mn_2Co_{0.5}V_{0.5}Al$ cu structura Fm-3m (de tip ‘ Cu_2MnAl ’) si parametrul de retea de 5.905 Å.

Atom	Site	spin moment (μ_B)	orbital moment (μ_B)
Mn 8c	0.25, 0.25, 0.25	2.39	0.02
V 4a	0, 0, 0	-1.49	0.01
Co 4a	0, 0, 0	1.90	0.08

Al 4b	0.5, 0.5, 0.5	-0.09	0.00
		4.91	0.10

- Mn_2CoAl dopat cu Ti

S-a studiat evolutia caracterului HMF_i al compusului Heusler Mn_2CoAl la substitutia Co cu Ti.

1. Dupa regula Slater-Pauling, la o compozitie de $Mn_2Co_{0.4}Ti_{0.4}Al$, momentul magnetic se spin al compusului ar fi nul. Prin calculele de structura electronica de benzi, s-a stabilit un parameru de retea de echilibru pentru $Mn_2Co_{0.4}Ti_{0.4}Al$ de 5.92 Å. Cu acest parameru de retea s-a calculat densitatea de stari, considerand o structura F-43m (de tip '*Hg₂CuTi*') - mai favorabila energetic decat cea de tip '*Cu₂MnAl*' – demonstrat prin calcularea energiei totale) cu Mn pe pozitiile 4b si 4c, Co/Ti pe pozitia 4a si Al pe pozitia 4d. Dupa cum se observa in Fig. 8, compusul nu are caracter half-metalic. Din punct de vedere magnetic, se remarca o structura de spini este foarte complexa, asa cum apare in Tabelul 6, insa nu poate fi vorba de un ferimagnetism compensat in acest sistem.

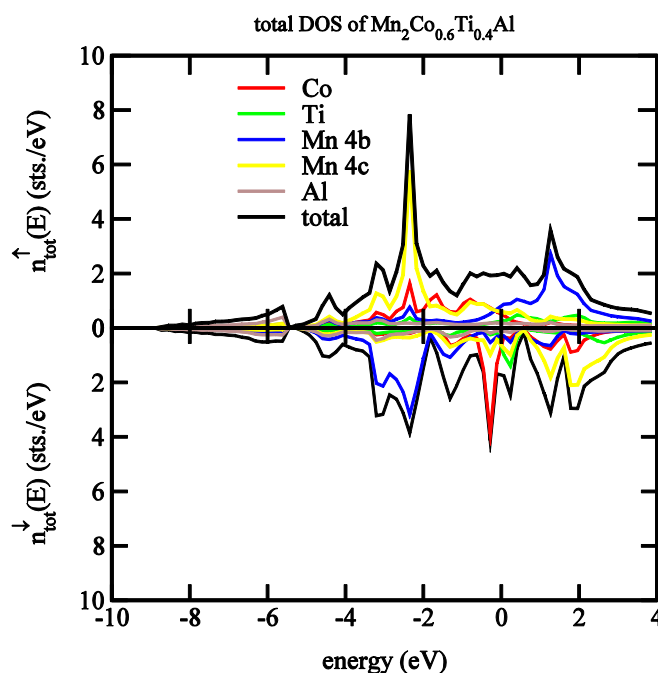


Fig 8 Densitatea de stari calculata pentru compusul Heusler $Mn_2Co_{0.6}Ti_{0.4}Al$ cu structura F-43m (de tip '*Hg₂CuTi*') pentru parametrul de retea la echilibru (5.92 Å).

Tabelul 6 Momentele magnetice calculate prin metoda SPR-KKR pentru compusul Heusler $Mn_2Co_{0.6}Ti_{0.4}Al$ cu structura F-43m (de tip '*Hg₂CuTi*') si parametrul de retea de 5.92 Å.

Atom	Site	spin moment (μ_B)	orbital moment (μ_B)
Co 4a	0, 0, 0	1.58	0.07
Ti 4a	0, 0, 0	0.39	0.01
Mn 4b	0.5, 0.5, 0.5	-3.48	0.01
Mn 4c	0.25, 0.25, 0.25	3.22	0.00
Al 4d	0.75, 0.75, 0.75	-0.06	0.00

2. In Mn_2CoAl , pentru scaderea NVAL de la 26 la 24, Mn poate fi substituit cu Ti. Pentru o compozitie de $Mn_{1.34}Ti_{0.66}CoAl$, numarul total de electroni de valenta ar fi 24. In acest mod, daca regula Slater-Pauling ar fi respectata (prin pastrarea caracterului half-metalic), s-ar obtine un ferimagnet compensat.

Calculule de structura electronica s-au efectuat pentru compusul Heusler $Mn_{1.34}Ti_{0.66}CoAl$, in structura F-43m (de tip ' Hg_2CuTi ') si parametrul de retea de 5.92 Å. (Obs.: optimizarea parametrului de retea lipseste aici.). S-au considerat 2 situatii:

- Ti substituie Mn din pozitia 4b
- Ti substituie Mn din pozitia 4c

Calculule de energie totala arata ca fiind mai stabila (cu o diferenta de energie de - 0.072268 Ry.) situatia in care Ti substituie Mn din pozitia 4c.

In Fig. 9 sunt prezentate densitatile de stari pentru cele compusul Heusler $Mn_{1.34}Ti_{0.66}CoAl$ si cele doua situatii de ocupare pozitiilor cristalografice cu Ti.

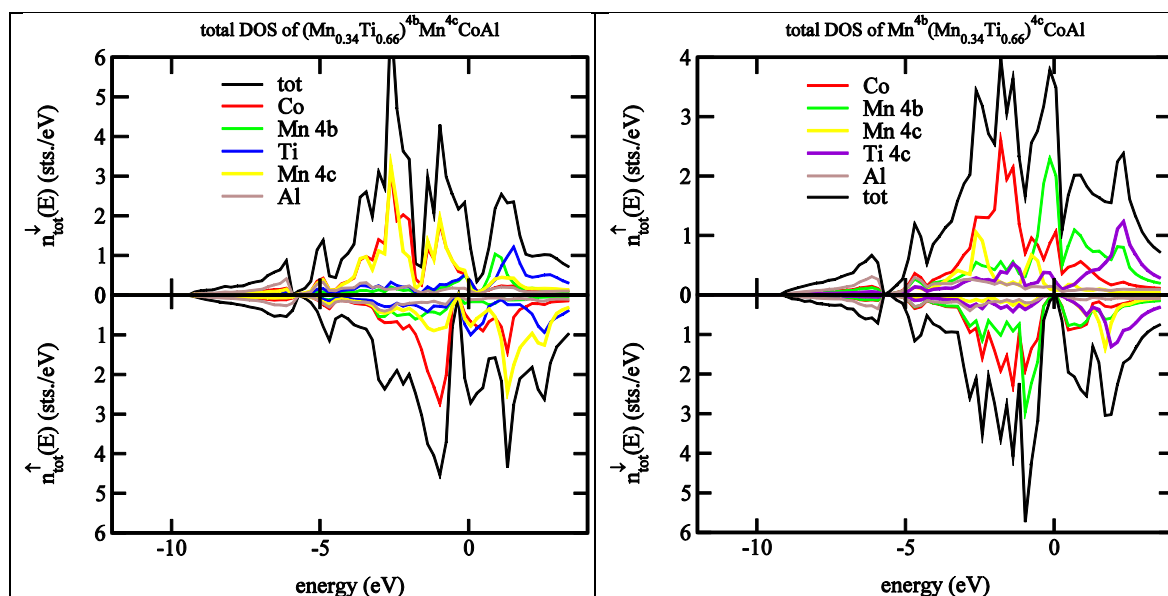


Fig. 9. Densitatile de stari pentru compusul $Mn_{1.34}Ti_{0.66}CoAl$ in structura F-43m (de tip ' Hg_2CuTi ') si parametrul de retea de 5.92 Å in cele doua situatii de ocupare a pozitiilor cristalografice a atomilor de Ti: (stanga) Ti substituie Mn in pozitia 4b si (dreapta) Ti substituie Mn in pozitia 4c.

Momentele magnetice de spin ale atomilor din compusul $Mn_{1.34}Ti_{0.66}CoAl$ in structura F-43m (de tip ' Hg_2CuTi ') si parametrul de retea de 5.92 sunt prezentate in Tabelul 7.

Tabelul 7 Momentele magnetice de spin calculate prin metoda SPR-KKR pentru compusul Heusler $Mn_{1.34}Ti_{0.66}CoAl$ cu structura F-43m (de tip ' Hg_2CuTi ') si parametrul de retea de 5.92 Å.

Atom	Site	$m_s(\mu_B)$	$m_s(\mu_B)$
		$(Mn_{0.34}Ti_{0.66})^{4b} Mn^{4c} CoAl$	$Mn^{4b}(Mn_{0.34}Ti_{0.66})^{4c} CoAl$
Co 4a	0, 0, 0	1.20	0.11

Mn 4b	0.5, 0.5, 0.5	-2.29	-1.14
Mn 4c	0.25, 0.25, 0.25	2.85	3.16
Ti 4b/4c		0.02	0.24
Al 4d	0.75, 0.75, 0.75	-0.07	0.00
		3.20	0.18

Dupa cum se observa in Fig. 9, in situatia in care Ti substituie Mn in pozitia 4c (situatia favorabila energetic), compusul Heusler $Mn_{1.34}Ti_{0.66}CoAl$ are un comportament foarte apropiat de cel half-metalic. In plus, momentum magnetic de spin este si el apropiat de cel al unui feromagnet compensat. In schimb, in situatia in care Ti substituie Mn in pozitia 4d, compusul este un ferimagnet metalic.

Ne propunem un studiu mai amplu asupra acestui compus, in care sa luam in calcul variatia parametrului de retea si respectiv ocuparea aleatorie a pozitiilor 4b si 4c cu Mn (cu estimarea costului energetic). De asemenea, ne propunem sa preparam experimental acest compus, pentru a verifica rezultatele calculelor teoretice.

- **Mn_2CoGe dopat cu V**

In Mn_2CoGe , pentru scaderea NVAL de la 26 la 24, Co poate fi substituit cu V. Pentru o compozitie de $Mn_2Co_{0.25}V_{0.75}Al$, numarul total de electroni de valenta ar fi 24. In acest mod, daca regula Slater-Pauling ar fi respectata (prin pastrarea caracterului half-metalic), s-ar obtine un ferimagnet compensat.

Calculule de structura electronica s-au efectuat pentru compusul Heusler $Mn_2Co_{0.25}V_{0.75}Ge$, in structura F-43m (de tip ' Hg_2CuTi ') si parametrul de retea de 5.82 Å. (Obs.: optimizarea parametrului de retea lipseste aici.). S-au considerat 2 situatii:

- structura cristalina corespunzatoare grupului spatial 225
- structura cristalina corespunzatoare grupului spatial 216

deoarece numarul de electroni de valenta este egal pentru atomii de tip X si respectiv Y in formula generala X_2YZ a compusilor de tip Heusler (a se vedea motivatia expusa in sectiunea III). Densitatile de stari calculate in cele 2 situatii sunt prezentate in Fig. 10. Se observa aparitia unui gap in canalul de spini majoritar in cazul $Mn_2Co_{0.25}V_{0.75}Ge$ ce cristalizeaza in grupul spatial 216, insa nivelul Fermi esta situat in banda de valenta, acest compus nefiind half-metalic. Acest lucru este vizibil si in valorile momenelor magnetice corespunzatoare (Tabelul 8) pentru care regula Slater-Pauling nu este respectata. In cazul $Mn_2Co_{0.25}V_{0.75}Ge$ ce cristalizeaza in grupul spatial 225, caracterul half-metalic este absent iar regula Slater-Pauling nu este respectata.

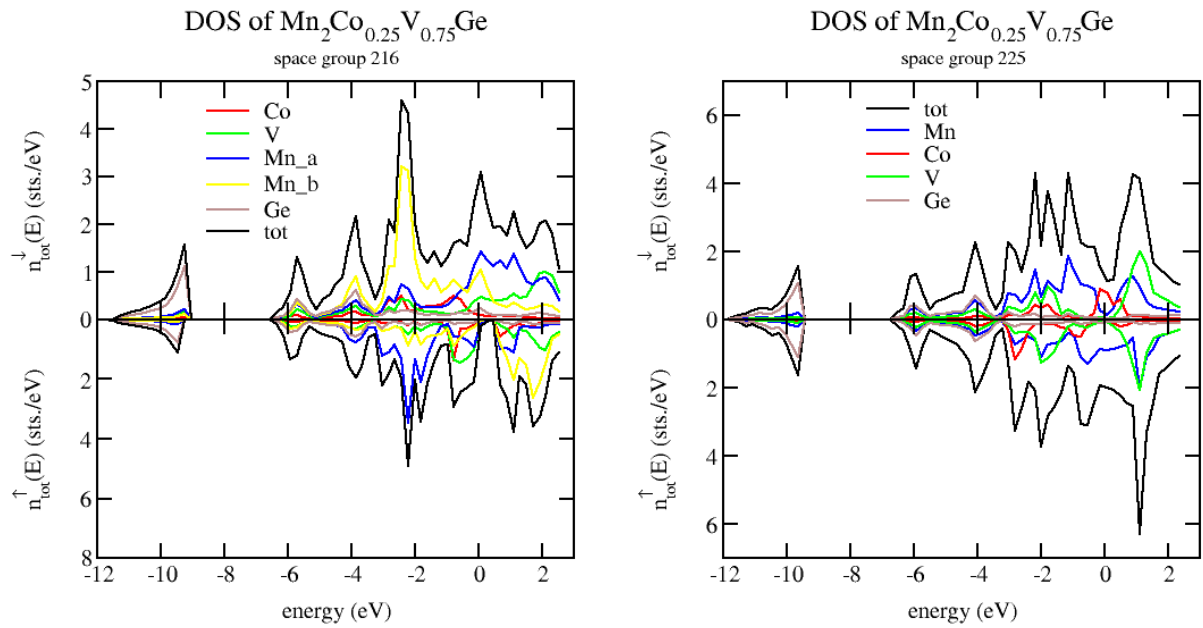


Fig. 10 Densitatile de stari calculate pentru compusul Heusler $\text{Mn}_2\text{Co}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Ge}$ cu grupul spatial 216 (stanga) si respectiv 225 (dreapta).

Tabelul 8 Momentele magnetice calculate pentru $\text{Mn}_2\text{Co}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Ge}$ in grupul spatial 216; $a_{\text{lat}} = 5.82 \text{ \AA}$

Atom	Site	spin moment (μ_B)	orbital moment (μ_B)
Co 4a	0, 0, 0	-1.24	-0.05
V 4a	0, 0, 0	1.55	-0.01
Mn 4b	0.5, 0.5, 0.5	2.37	0.02
Mn 4c	0.25, 0.25, 0.25	-2.60	0.00
Ge 4d	0.75, 0.75, 0.75	-0.01	0.00
		0.63	0.01

Tabelul 9 Momentele magnetice calculate pentru $\text{Mn}_2\text{Co}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Ge}$ in grupul spatial 225; $a_{\text{lat}} = 5.82 \text{ \AA}$

Atom	Site	spin moment (μ_B)	orbital moment (μ_B)
Co 4a	0, 0, 0	1.27	0.10
V 4a	0, 0, 0	0.43	0.01
Mn 8c	0.25, 0.25, 0.25	-0.70	-0.01
Ge 4b	0.5, 0.5, 0.5	0.03	0.00
		0.71	0.00

XIV. Investigatii experimentale pt aliajele Heusler $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$

XIV.1 Determinari structural

- $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$

Fig. 11 prezinta difractogramele XRD pentru aliajele $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ ($x = 0; 0.1; 0.3$ and 0.5) preparate din topire in inductie pornind de la elementele de start cu puritate peste 99.99 %. Indexand reflexiile caracteristice, s-a aratat ca aliajele Heusler $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ ‘as-cast’ ($x = 0; 0.1; 0.3$ and 0.5) cristalizeaza in structura cubica F-43m (grupul spatial nr. 216) fara alte faze secundare detectabile. In aceasta structura cubica cu formula generala X_2YZ sunt patru pozitii cristalografice diferite, atomii de Mn ocupand pozitia Wyckoff $4b$ ($\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$) si $4c$ ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), in timp ce Co/V si Al ocupa pozitiile $4a$ (0,0,0) si $4d$ ($\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$).

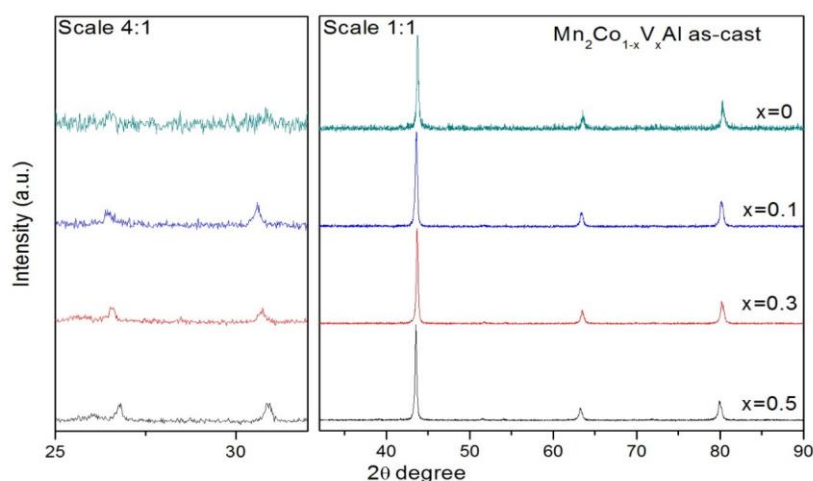


Fig.11. Difractogramele XRD pentru probele $Mn_{2-x}Co_xVAl$ ‘as-cast’.

Aparitia picurilor (111) si (200) indica o structura ordonata (dezordinea substitutionala este scazuta). Constantele de retea obtinute prin rafinarea difractogramelor XRD sunt 5.8549 Å, 5.8669 Å, 5.8628 Å and 5.8795 Å pentru probele cu $x = 0, 0.1, 0.3$ si respectiv 0.5. Variatia parametrului de retea cu concentratia de dopant (V) este prezentata in Fig 12.

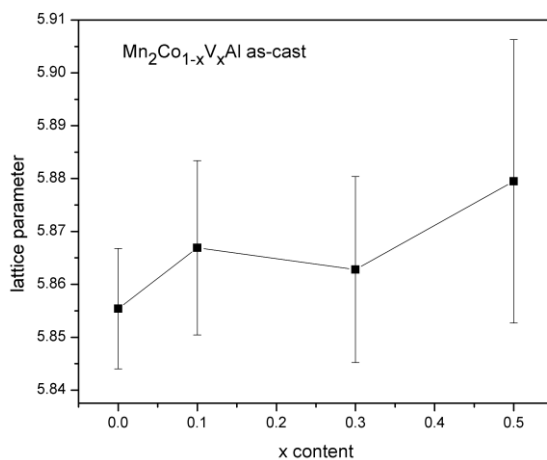


Fig 12. Variatia param. de retea in functie ce concentratia de dopant (V) pentru $Mn_{2-x}Co_xVAl$ ‘as-cast’.

Datorita varietii relativ reduse a parametrului de retea si a razelor atomic relativ egale ale Co si V, putem concluda ca atomii de V introdusi prin dopaj substituie atomii de Co de pe pozitiile cristalografice 4a (0,0,0).

De asemenea, pentru a mari gradul de ordonare a probelor, s-au efectuat tratamente termice. S-au facut determinari DTA pentru a stabili temperatura pentru care tratamentele termice pot duce la obtinerea unei faze Heusler ordonate (Fig. 13).

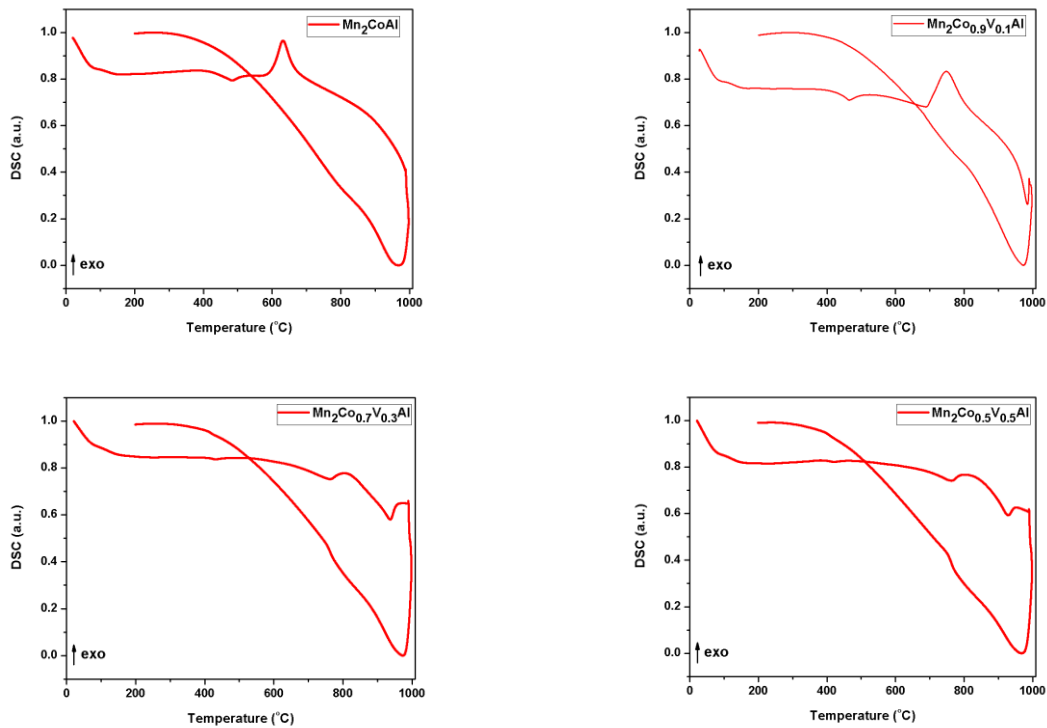


Fig. 13. Masuratorile DSC pentru probele $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ ($x = 0; 0.1; 0.3$ and 0.5).

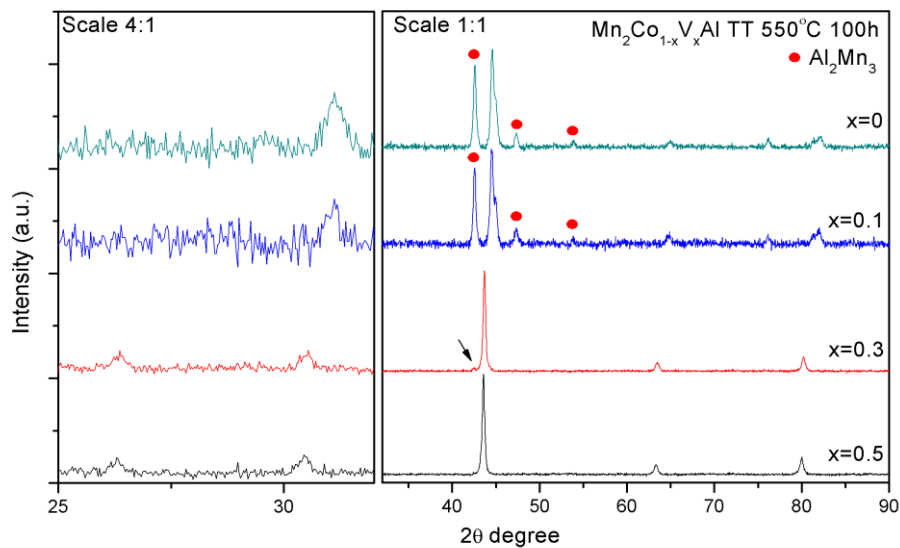


Fig.14. X-ray diffraction pattern of $Mn_{2-x}Co_xVAl$ annealed samples

In Fig. 14 sunt prezentate difractogramele XPD pentru probele tratate termic la 550 °C pentru 100 ore. Se observa ca probele nedopate ($x=0$) si respectiv proba dopata cu V ($x=0.1$) prezinta alte faze secundare, o faza fiind Al_2Mn_3 (cubic) si inca o faza necunoscuta. In proba cu $x=0.3$ (V), s-a identificat prezenta Al_2Mn_3 (notata prin sageti) alaturi de faza Heusler. Singura proba pentru care faza Heusler de tip Hg_2CuTi este faza unica a fost obtinuta pentru proba $Mn_2Co_{0.5}V_{0.5}Al$ cu valoarea param. de retea de 5.8706 Å.

- **$Mn_{2-x}Co_xTiAl$**

Fig. 15 prezinta difractogramele XRD pentru aliajele $Mn_{2-x}Co_xTiAl$ ($x = 0; 0.5; 1.0, 1.5$ si 2.0) preparate din topire in inductie pornind de la elementele de start cu puritate peste 99.99 %. Indexand reflexiile caracteristice, se observa ca doar aliajele cu $x = 1.5$ si 2.0 au faza unica Heusler (structura cubica $Fm\bar{3}m$, grupul spatial nr. 225).

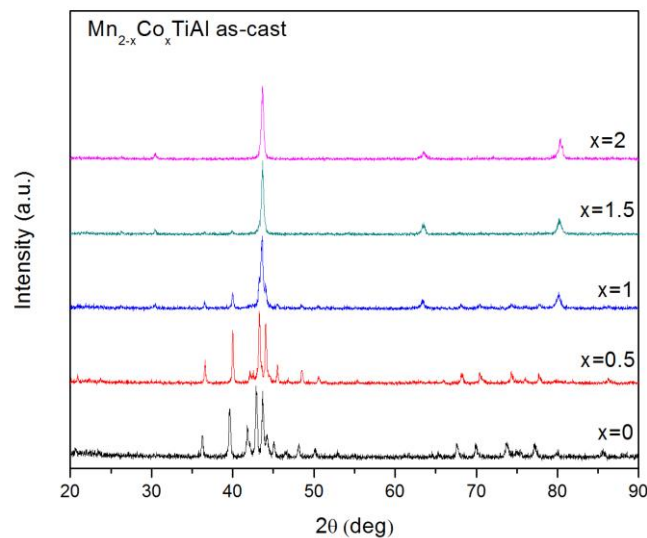


Fig.15. Difractograma de raze X pentru probele $Mn_{2-x}Co_xTiAl$ as-cast.

- **Mn_2VGe**

Fig. 16 prezinta difractogramele XRD pentru compusul Mn_2VGe preparat din topire in inductie pornind de la elementele de start cu puritate peste 99.99 %. Se observa ca picurile de suprastructura (111 si 200) lipsesc, ceea ce indica o dezordine crescuta in acest compus, care cristalizeaza intr-o structura de tip A2 (grup spatial $Im\bar{3}m$).

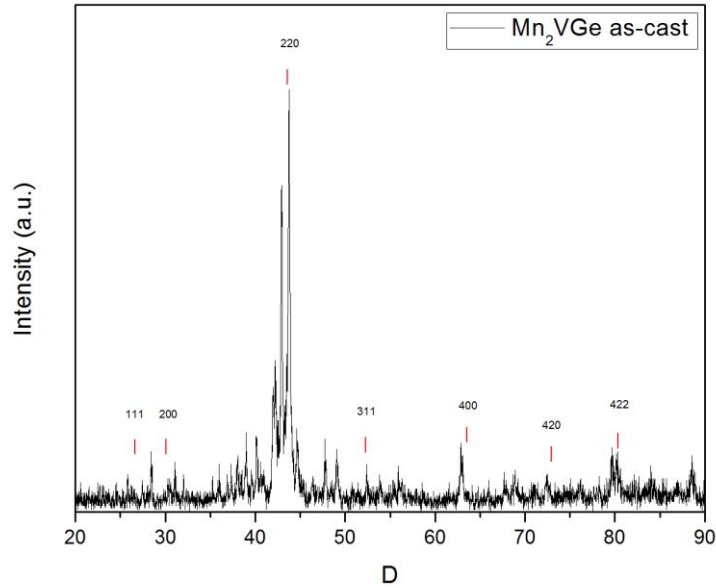


Fig.16. Difractograma de raze X pentru proba Mn_2VGe as-cast.

XIV.2. Masuratori magnetice

Dependenta de temperatura a magnetizarii normalizate masurate in camp magnetic scazut pentru probele $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ 'as-cast' si respectiv tratate termic sunt prezentate in Fig. 15.

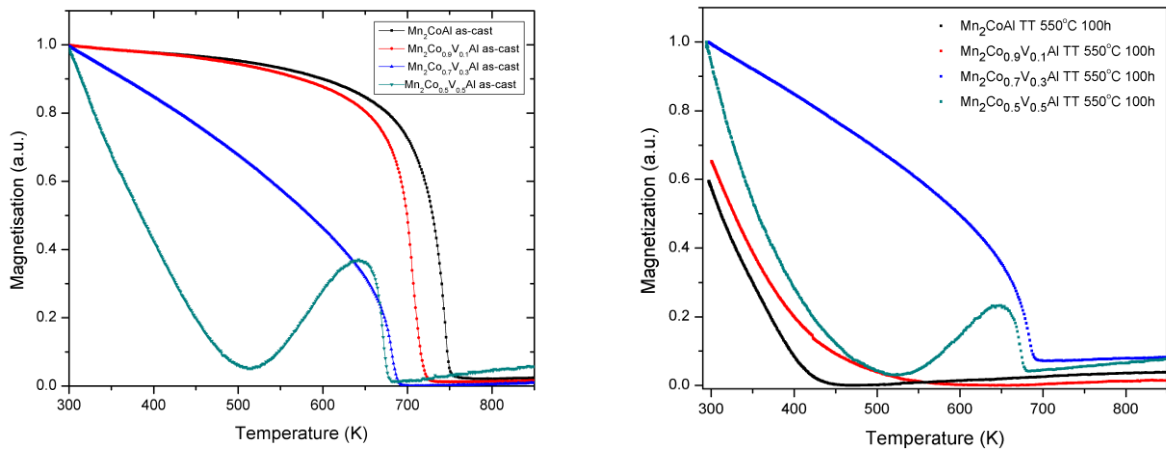


Fig.15. Dependenta de temperatura a magnetizarii pentru probele $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ as-cast (stange) si respectiv tratate termic (dreapta).

Folosind aproximatia campului molecular, din plotul $M^2(T)$, temperatura Curie T_c a fost determinata (Tabelul 10). Valorile din tabel sunt date doar pentru compusii cu faza unica de tip Heusler.

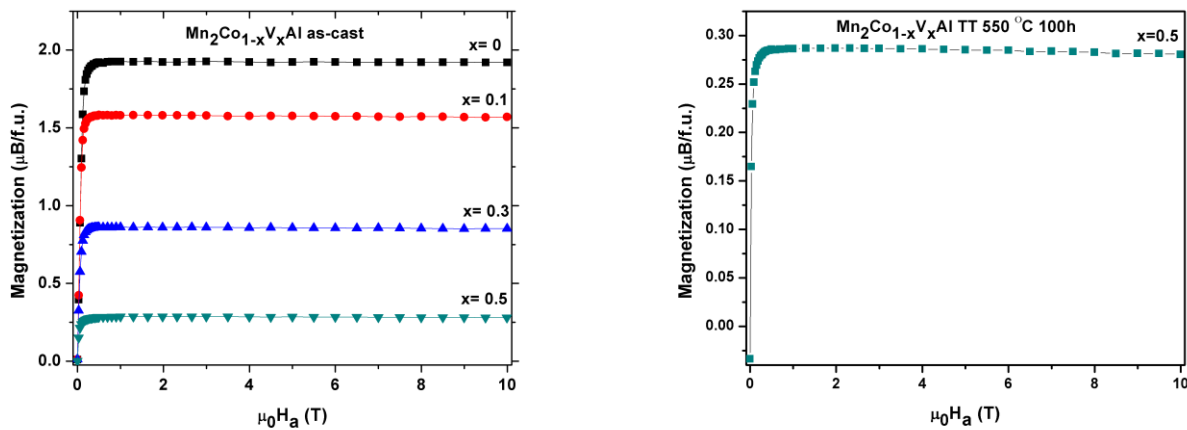
Tabel 10. The Curie temperatures for $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ as-cast and annealed alloys.

Sample	As-cast T_c (K)	Annealed T_c (K)
Mn_2CoAl	745	-
$Mn_2Co_{0.9}V_{0.1}Al$	712	-
$Mn_2Co_{0.7}V_{0.3}Al$	699	-
$Mn_2Co_{0.5}V_{0.5}Al$	671	689

Se observa o scadere a temperaturii Curie de la 745 K pentru $x = 0$ la 689 K pt $x = 0.5$. Aceasta scadere se datoreaza culajului antiferomagnetic intre V 4a si Co 4a, respectiv Mn 4c, care duce la scaderea tarii interactiunilor se schimb (momentele magnetice individuale scad, de asemenea).

Fig. 16. arata dependenta magnetizarii de campul magnetic aplicat pentru probele $Mn_{2-x}Co_xVAl$ as-cast' si tratate termic, inregistrata la 2 K, aplicand campuri magnetice de pana la 10T. Magnetizarea la saturatie M_s , determinata din curbele $M(H)$ este data in Tabelul 10. Valorile M_s respecta regula Slater-Pauling, scazand cu concentratia de dopant (V). De asemenea, valorile teoretice ale M_s sunt in buna concordanta cu cele obtinute in experiment. Prin urmare, putem concluziona ca imperfectiunile retelei care ar fi putut duce la scaderea magnetizarii sunt putine iar structura de tip inverse-Heusler de tip Hg_2CuTi este dominanta in compusii analizati.

Fig 16 Dependenta magnetizarii probelor $Mn_{2-x}Co_xVAl$ as-cast' si tratate termic, inregistrata la 2 K, in campuri magnetice de pana la 10T.



Tabelul 10. Magnetizarea la saturatie pentru probele $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ as-cast si tratate termic. Valorile sunt prezentate doar pentru compusii monofazici.

Proba	As-cast M_s ($\mu_B/f.u.$)	Annealed M_s ($\mu_B/f.u.$)
Mn_2CoAl	1.93	-
$Mn_2Co_{0.9}V_{0.1}Al$	1.58	-
$Mn_2Co_{0.7}V_{0.3}Al$	0.86	-
$Mn_2Co_{0.5}V_{0.5}Al$	0.29	0.29

XIV.3 Masuratori de fotoemisie de raze X.

In completarea masuratorilor de fotoemisie in banda de valenta pentru compusii $Mn_{2-x}Co_xVAl$, s-au efectuat masuratori pentru nivelele core 3s ale Mn si V. In spectrele nivelelor core Mn 3s si V 3s core apar despicari de schimb ce apar din cauza interactiunilor de schimb intre golul din core si invelisul 3d. De aceea, spectrele nivelelor core Mn 3s si V 3s pot fi fitate cu doua componente, corespunzand starii finale cu spin inalt ($S + 1/2$) si respectiv starii cu spin scazut ($S - 1/2$). Despicarea de schimb $\Delta_{ex} = J_{dc}(2S+1)$ [10] este proportionala cu momentele magnetice ale Mn si V ($\mu = 2S$). In Fig. 17 sunt prezentate spectrele nivelelor core Mn 3s si V 3s pt Mn_2VAl , in timp ce spectrul core Mn 3s pentru $MnCoVAl$ este prezentat in Fig. 18. Se observa lipsa despicarii de schimb pt $MnCoVAl$, ceea ce denota lipsa unui moment magnetic de spin pt Mn, in acord cu calculele teoretice efectuate [22].

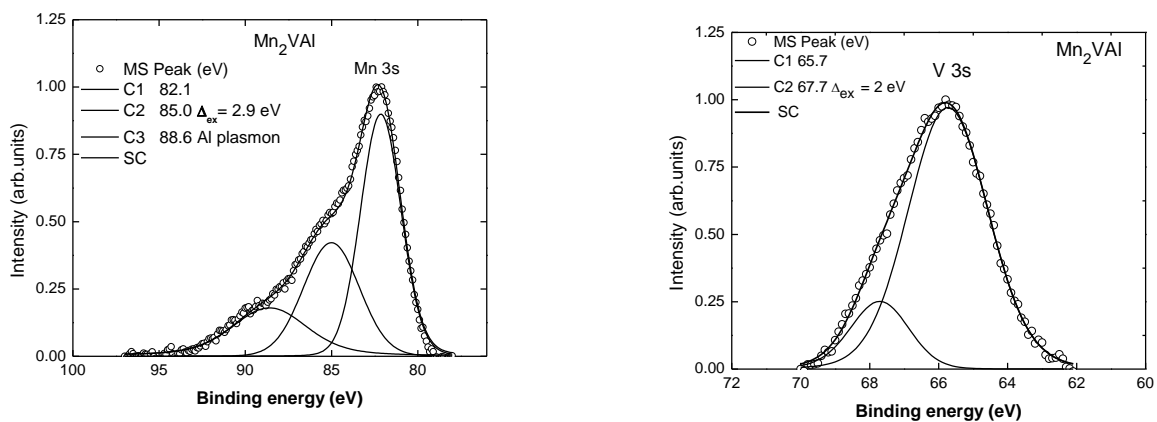


Fig. 17. Spectrele de fotoemisie de raze X ale nivelelor core Mn 3s si V 3s pentru Mn_2VAl .

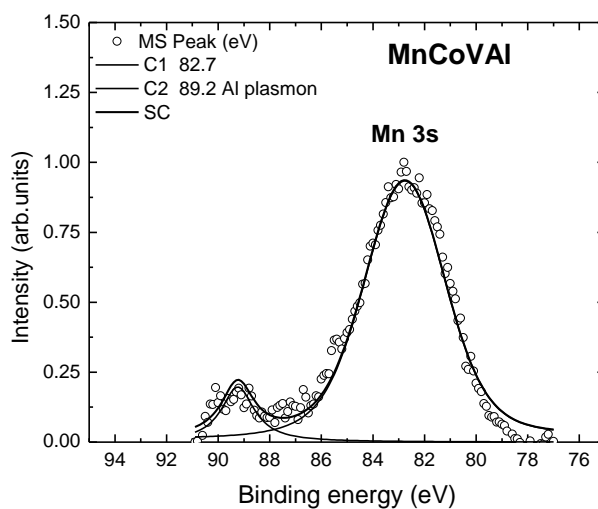


Fig 18 Spectrul de fotoemisie de raze X a nivelului core Mn 3s la $MnCoVAI$.

XV. Concluzii finale

Investigatii *teoretice si experimentale* s-au efectuat asupra compusilor de tipul $Mn_{2-x}Co_xVAl$, $Mn_{2-x}Cu_xVAl$, Mn_2VGa , Mn_2CoZ ($Z=Al, Ga$), Cr_2YZ ($Y=Mn, V, Z=Ge, Al$) evaluandu-se caracterul lor half-metalic si respectiv ferimagnetic (HMFi). De asemenea, a fost analizata influenta dezordinii si a dopajului asupra caracterului HMFi in o parte a acestor compusi.

Am studiat proprietatile magnetice pentru o parte din compusii pentru care studiile teoretice au indicat un caracter half-metalic si respective ferrimagnetic. Probele au fost preparate prin topire in inductie, tratate termic iar structura a fost determinate prin difractie de raze X.

In cazul folosirii acestor materiale la constructia de senzori, magnetizarea lor ar trebui sa fie cat mai redusa, aceasta conditie putand fi realizata prin dopaj, de ex. a Mn_2VAl cu Co. Am identificat si situatii in care regula Slater-Pauling folosita pentru determinarea momentului magnetic al compusilor Heusler in functie de electronii de valenta, nu este respectata (dopajul Mn_2VAl cu Cu).

Studiile privind dezordinea substitutionala, folosind modelul Takamura [11], au aratat ca exista posibilitatea micsorarii acesteia prin tratamente termice in cazul unei parti din compusi ($Mn_{2-x}Co_xVAl$). Pe de alta parte, masuratorile magnetice indica o dependent scazuta a proprietatilor magnetice de gradul de dezordine structurala.

Ca rezultat al studiilor combinate, teoretice si experimentale, s-au obtinut compusii ferimagnetici compensati de tipul $Mn_{2-x}Co_2VAl$ ($x = 1$) si $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ ($x = 0.5$). S-au evaluat temperaturile Curie pentru acesti compusi (289 K si respective 689 K), aratandu-se ca acesti compusi pot fi folositi in aplicatii spintronice. S-a aratat, prin calcule de structura electronica de benzi, ca acesti compusi pot fi half-metalici si prin urmare, proprietatilor ii recomanda pentru aplicatiile in spintronica.

Rezultatele studiilor efectuate pe durata acestui proiect au fost prezentate la 12 conferinte internationale [12-16, 23-29]. De asemenea, pe baza acestor studii s-au publicat 5 articole stiintifice [17-21], alte doua lucrari fiind in faza de evaluare la revistele la care au fost trimise spre publicare [22, 30].

XVI. Referinte

- [1] I. Galanakis, K. Ozdogan, E. Sasioglu and B. Aktas, Phys. Rev. B 75 (2007) 172405.
- [2] Toby Maw, Ph. D. Thesis, Loughborough University UK, 2012.
- [3] T. Graf, C. Felser, S.S.P Parkin, [Progress in Solid State Chemistry 39 \(2011\) 1](#).
- [4] I. Galanakis, K. Ozdogan, E. Sasioglu and B. Aktas, Phys. Rev. B 75 (2007) 092407
- [5] G. D. Liu, X.F. Dai, H. Y. Liu, J. P. Chen, Y. X. Li, Gang Xiao and G. H. Wu, Phys. Rev. B 77 (2008) 014424.
- [6] S. Ouardi, G. H. Fecher, B. Balke, A. Beleanu et al., Phys. Rev. B 84, 155122 (2011)
- [7] M. Meinert, J. M. Schmalhorst and G. Reiss,, J. Phys.:Condensed Matter 23 (2011) 116007
- [8] J. Zhou, B. Sa, Z. Sun, C. Si and R. Ahuja, RSC Advances 5 (2015) 73814.
- [9] C. Felser and A. Hirohata, Heusler Alloys, Properties, Growth and Applications, Springer series in materials science 2222, 2016.
- [10] G. Garreau, et al., J. Phys. IV Colloque C9. 4 (1994) 127
- [11] Y. Takamura, R. Nakane, S. Sugahara, J. Appl. Physics 105 (2009) 07B109.

- [12] *Electronic structure and magnetic properties of $Fe_{16}N_2$ doped with Ti*, D. Benea, O. Isnard and V. Pop, *E*, “20th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements”, Zaragoza (Spain), April 11th to 15th, 2016
- [13] *Investigations of the ferrimagnetism and disorder in the half-metallic Heusler alloy $Mn_{2-x}Co_xVAI$* , R. Gavrea, D. Benea, T. Radu, R. Erhan and V. Pop, “16th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science” IBWAP 2016 (7-9, July, 2016), Constanta, Romania
- [14] *Structural, magnetic and electronic properties of $Mn_{2-x}Co_xVAI$ ($x=0, 0.2, 0.6, 1$) Heusler Alloys*, R. Gavrea, T. Radu, V. Pop, O. Isnard and D. Benea, poster presentation at: International Summer School Physical and Chemical Principles in Materials Science 2016 July 11-17, 2016 in Paris – France
- [15] *The influence of the Co doping on the electronic and magnetic properties of the half-metallic ferrimagnet Mn_2VAI* , D. Benea, R. Gavrea, T. Radu, R. Erhan and V. Pop, Joint European Magnetic Symposia (JEMS), Glasgow 22–26 Aug 2016
- [16] *Investigations of the ferrimagnetism and disorder in the half-metallic Heusler alloy $Mn_{2-x}Co_xVAI$* , R. Gavrea, T. Radu, V. Pop, M. Coldea and D. Benea, 11th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM) 8-14 sept. 2016 Cluj-Napoca
- [17] *Influence of Cu Doping on the Electronic Structure and Magnetic Properties of the Mn_2VAI Heusler Compound*, R. Gavrea, A. Bolinger, V. Pop, O. Isnard and D. Benea, *physica status solidi b*, in press, DOI: 10.1002/pssb.201700160
- [18] M. Sekania, W. H. Appelt, D. Benea, H. Ebert, D. Vollhardt and L. Chioncel, *Scaling behavior of the Compton profile of alkali metal elements*, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 489, 18-27.
- [19] Josef Andreas Weber, Diana Benea, Liviu Chioncel, Hubert Ceeh, Michael Leitner, Peter Boeni, Dieter Vollhardt, Christoph Hugenschmidt *Electronic Correlations in Vanadium Revealed by Electron-Positron Annihilation Measurements*, *Physical Review B* 95 (7), 075119.
- [20] *Electronic structure and magnetic properties of $Fe_{16}N_2$ doped with Ti*, D. Benea, O. Isnard and V. Pop, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 420, 75-80.
- [21] Teodora Radu, Cristian Iacovita, Diana Benea, and Rodica Turcu, *X-Ray Photoelectron Spectroscopic Characterization of Iron Oxide Nanoparticles*, *Applied Surface Science* 405, 337-343.
- [22] Effects of Co for Mn substitution on the electronic properties of $Mn_{2-x}Co_xVAI$ as probed by XPS, Radu Gavrea, Cristian Leostean, Marin Coldea, Olivier Isnard, Viorel Pop and Diana Benea, *Intermetallics*, submitted.
- [23] *Influence of Cu Doping on the Electronic Structure and Magnetic Properties of the Mn_2VAI Heusler Compound*, R. Gavrea, A. Bolinger, V. Pop, O. Isnard and D. Benea, The European Conference PHYSICS OF MAGNETISM 2017 (PM'17), 26-30 Iunie 2017, Poznan.
- [24] *Influence of Cu Doping on the Electronic Structure and Magnetic Properties of the Mn_2VAI Heusler Compound*, R. Gavrea, A. Bolinger, V. Pop, O. Isnard and D. Benea, TIM 17 Physics Conference, 25-27 Mai 2017 Timisoara.

- [25] *Mn₂-type Heusler compounds as possible half-metallic fully compensated ferrimagnets*, D. Benea, R. Gavrea, M. Coldea, O. Isnard and V. Pop, TIM 17 Physics Conference, 25-27 Mai 2017 Timisoara.
- [26] *Mn₂-type Heusler compounds as possible half-metallic fully compensated ferrimagnets*, D. Benea, R. Gavrea, M. Coldea, O. Isnard and V. Pop, The European Conference PHYSICS OF MAGNETISM 2017 (PM'17), 26-30 Iunie 2017, Poznan.
- [27] *Mn₂-type Heusler compounds as possible half-metallic fully compensated ferrimagnets*, D. Benea, R. Gavrea, M. Coldea, O. Isnard and V. Pop, IBWAP 2017 conference, 11-14 Iulie 2017, Constanta.
- [28] *Effects of Co for Mn substitution on the electronic and magnetic properties of the Heusler Mn_{2-x}Co_xVAl alloys*, D. Benea, R. Gavrea, M. Coldea, C. Leostean, O. Isnard and V. Pop, RoPM-AM conference 2017, 17-20 Sept. Cluj-Napoca.
- [29] *Influence of Cu Doping on the Electronic Structure and Magnetic Properties of the Mn₂VAl Heusler Compound*, R. Gavrea, A. Bolinger, V. Pop, O. Isnard and D. Benea, PIM 2017 conference 27-29 Sept. 2017 Cluj-Napoca.
- [30] *Reduction of the substitutional disorder by thermic treatments in the Mn_{2-x}Co_xVAl Heusler alloys*, R. Gavrea, M. Coldea, L. Barbu-Tudoran, O. Isnard, V. Pop and D. Benea, Materials Research Forum LLC, submitted