

RAPORT STIINTIFIC – ETAPA 2

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

A. Rezumatul etapei 2. Partea 1.....	2
I. Detalii experimentale si teoretice	2
I.1. Detalii experimentale	2
I.2. Detalii computationale	3
II. Investigatiile proprietatilor structurale, electronice si magnetice ale compusilor	
Mn_{2-x}Co_xVAl	3
II.1. Determinari structurale	3
II.2. Calcule de structura electronica de benzi	5
II.3. Masuratori magnetice	8
II.4. Investigatii de fotoemisie in banda de valenta (VB-XPS)	10
III. Investigatiile proprietatilor structurale, electronice si magnetice ale compusilor	
Mn_{2-x}Cu_xVAl	10
III.1. Determinari structurale	10
III.2. Calcule de structura electronica de benzi	12
III.3. Masuratori magnetice	14
IV. Investigatiile proprietatilor structurale, electronice si magnetice ale compusilor	
Mn₂CoAl	16
IV.1. Calcule de structura electronica de benzi	16
IV.2. Determinari structurale.....	17
B. Rezumatul etapei 2. Partea 2.....	17
I.1. Calcule de structura electronica pt. compusii Heusler de tipul Cr ₂ MnAl	17
I.2. Determinari structurale pentru compusii Heusler de tipul Cr ₂ YZ.....	18
C. Concluzii si perspective	19
D. Referinte	20

I. 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. Urmarim 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.

I. Detalii experimentale si teoretice

I.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. Puritya 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 Bruker D8 Advance cu radiatie Cu K. Analiza termica diferentiala (DTA) a fost efectuată 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.

I.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). Adicional, 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].

II. Investigatiile proprietatilor structurale, electronice si magnetice ale compusilor Mn_{2-x}Co_xVAI

II.2. Determinari structurale

Fig. 1 si 2 prezinta difractogramele XRD pentru aliajele Mn_{2-x}Co_xVAI cu x = 0, 0.2, 0.6 si x = 1.0. Indexand reflexiile caracteristice, s-a aratat ca aliajul Heusler Mn_{2-x}Co_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 X₂YZ sunt trei pozitii cristalografice diferite, atomii de Mn ocupand pozitia Wyckoff 8c, in timp ce V ai 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 ocupariile 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 Mn₂VAI, unde tratamentul termic s-a facut la 700 °C, toate aliajele Mn_{2-x}Co_xVAI (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.

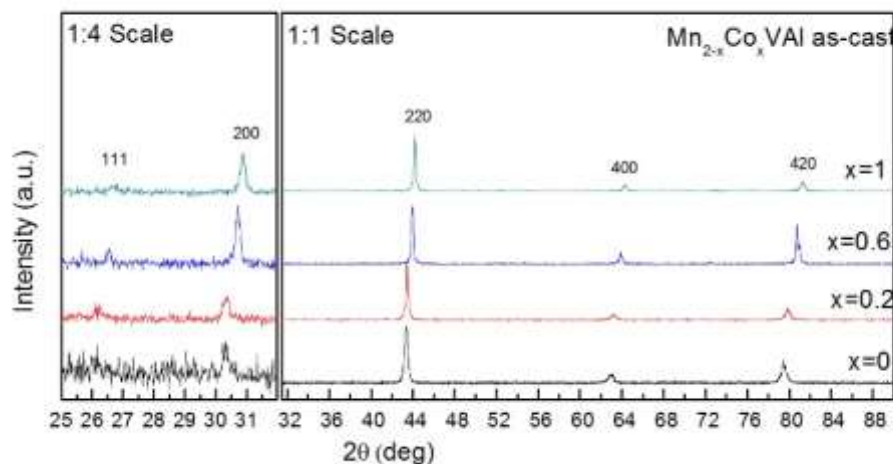


Fig. 1 Difractogramele XRD pentru aliajele ‘as-cast’ $Mn_{2-x}Co_xVAI$ cu $x = 0, 0.2, 0.6$ si $x = 1.0$.

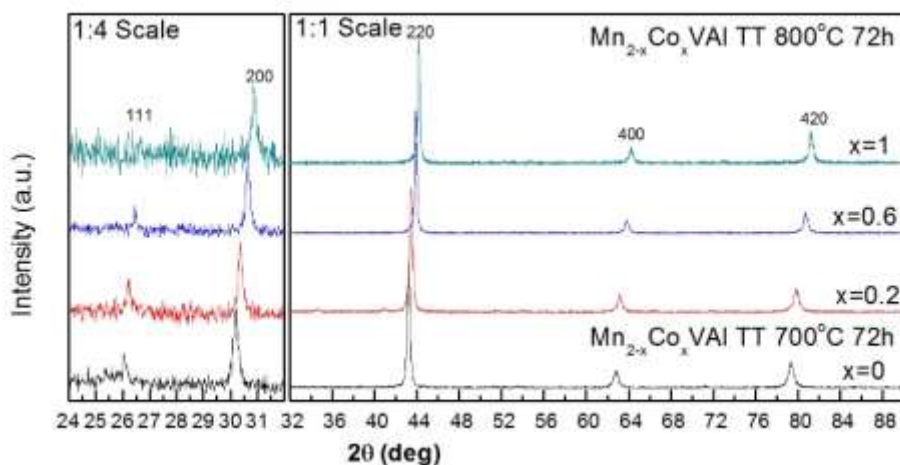


Fig. 2. Difractogramele XRD ale aliajelor $Mn_{2-x}Co_xVAI$ dupa tratamentele termice (7-800°C timp de 72 h).

Tabelul 1 Ocuparea pozitiilor cristalografice, parametrii de ordine S_{B2} si S_{L2} si respectiv constantele de retea pentru aliajele de tip $Mn_{2-x}Co_xVAI$, ‘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	<i>Mn</i>	1.99	0.005	0.005	0.99	0.74	5.901	1.99	0.005	0.005	0.995	0.72	5.900
	<i>V</i>	0.005	0.87	0.12				0.005	0.86	0.13			
	<i>Al</i>	0.005	0.12	0.87				0.005	0.13	0.86			
0.2	<i>Mn/Co</i>	1.96	0.02	0.02	0.95	0.68	5.888	1.99	0.005	0.005	0.997	0.79	5.876
	<i>V</i>	0.02	0.84	0.14				0.005	0.90	0.095			
	<i>Al</i>	0.02	0.14	0.84				0.005	0.095	0.90			
0.6	<i>Mn/Co</i>	1.80	0.10	0.10	0.81	0.53	5.853	1.99	0.005	0.005	0.982	0.59	5.830
	<i>V</i>	0.10	0.74	0.16				0.005	0.79	0.205			
	<i>Al</i>	0.10	0.16	0.74				0.005	0.205	0.79			
1.0	<i>Mn/Co</i>	1.86	0.07	0.07	0.86	0.52	5.811	1.97	0.015	0.015	0.94	0.95	5.800
	<i>V</i>	0.07	0.75	0.18				0.015	0.975	0.01			
	<i>Al</i>	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 eliminata.

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

Compusul Heusler Mn_2VAl 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_2VAl , 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 $Mn_{2-x}Co_xVAl$, pentru $x = 1$, regula Slater-Pauling arata ca valoarea momentului magnetic total ar fi zero, prin urmare compusul $MnCoVAl$ ar putea fi un ferimagnet ‘*half-metallic*’ complet compensat.

Momentele magnetice obtinute prin calcule self-consistente de structura electronica pentru compusii Heusler $Mn_{2-x}Co_xVAl$ 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 $Mn_{2-x}Co_xVAl$ ($x = 0, 0.2, 0.6$ si 1.0).

$Mn_{2-x}Co_xVAl$	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
$x=0.6$ $a_{lat} = 5.83 \text{ \AA}$			
Mn 8c	1.07	0.01	
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
$x=1.0$ $a_{\text{lat}} = 5.80 \text{ \AA}$	Mn 8c	0.20	0.00	
	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 $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{VAl}$ ($x = 0, 0.2, 0.6$ 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.

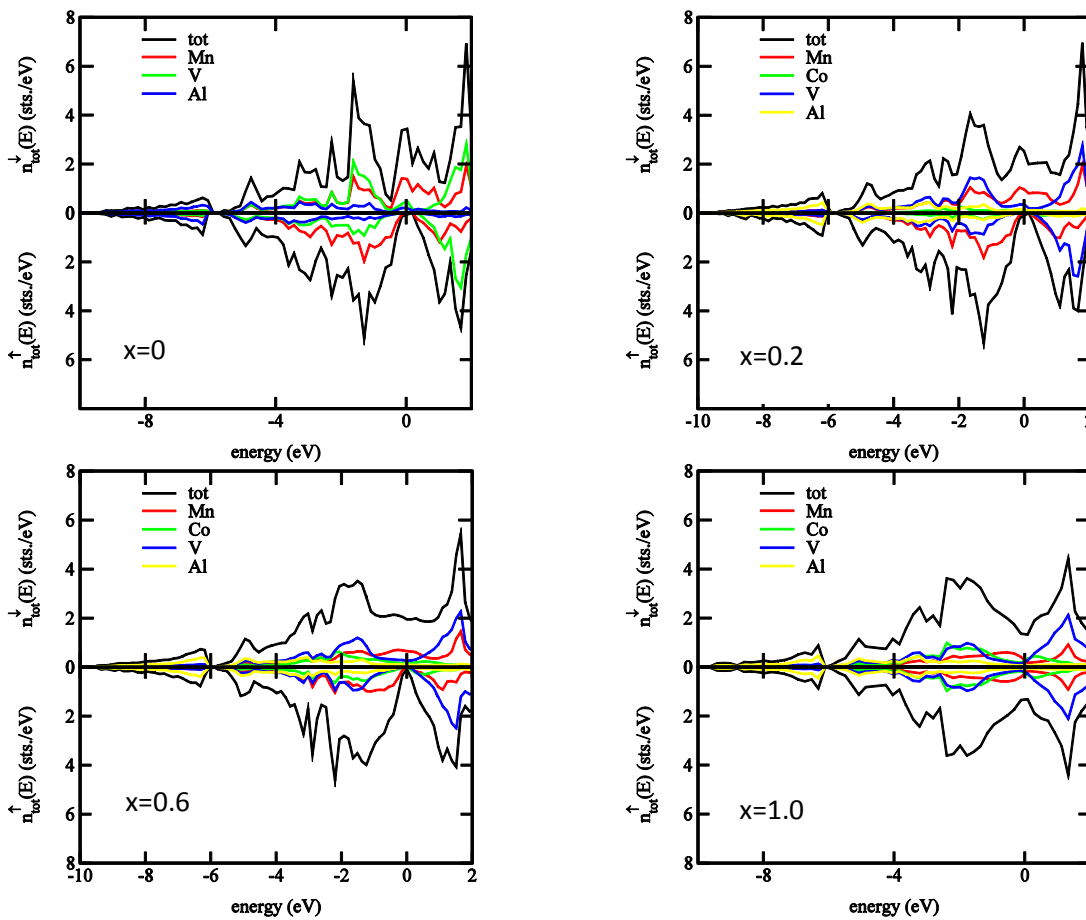


Fig. 3. Densitatile de stari calculate pentru compusii Heusler $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{VAl}$ ($x = 0, 0.2, 0.6$ si 1.0) cu metoda SPR-KKR.

Se constata existenta unui caracter *half-metalic* pentru compusii cu $x = 0, 0.2, 0.6$, inasa acest caracter este absent pentru compusul MnCoVAl ($x = 1$). 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 MnCoVAl sunt prezentate in Fig. 4. Se constata ca pentru o valoare a parametrului de retea de 5.86 \AA , 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 caracter *half-metalic* pentru proba cu caracter ferimagnetic compensat, ar fi necesara expandarea rețelei cristaline a acesteia. Analizam aceasta posibilitate prin depunerea de filme subțiri pe substraturi cu o rețea cristalină cubică, cu parametrul de rețea ușor (sub 1%) mai ridicat față de cel obținut experimental. Totuși, trebuie luat în calcul faptul că predicțiile teoretice depind de aproximațiile folosite și nu se suprapun exact cu determinările experimentale [17].

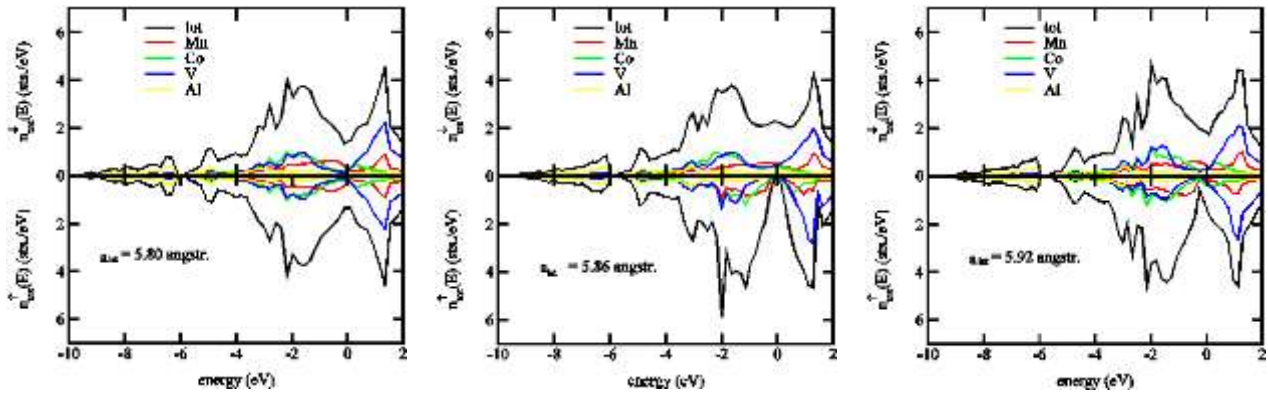


Fig. 4. Densitățile de stări pentru compusul Heusler MnCoVAI în funcție de parametrul de rețea.

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

Mn_2VAI		
$a_{lat} = 5.90$ 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 Mn_2VAI obținute prin calcul SPR-KKR, folosind ocuparea pozițiilor cristalografice determinată 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 $MnCoVAI$ obținute prin calcul SPR-KKR, folosind ocuparea pozițiilor cristalografice determinată experimental (Tabelul 1).

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.

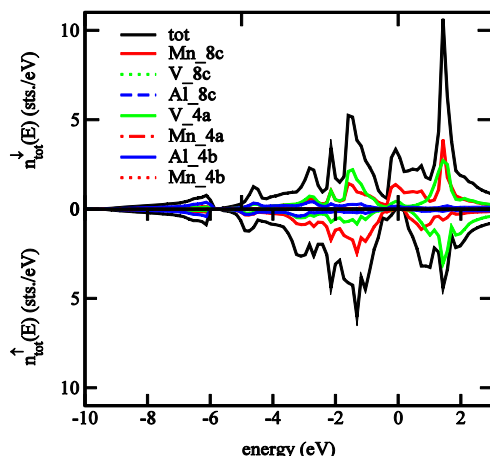


Fig. 5. Densitatea de stari rezolvata dupa spini pentru compusul Mn_2VAI ‘dezordonat’. Originea scalei de energie este nivelul Fermi.

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

II.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]

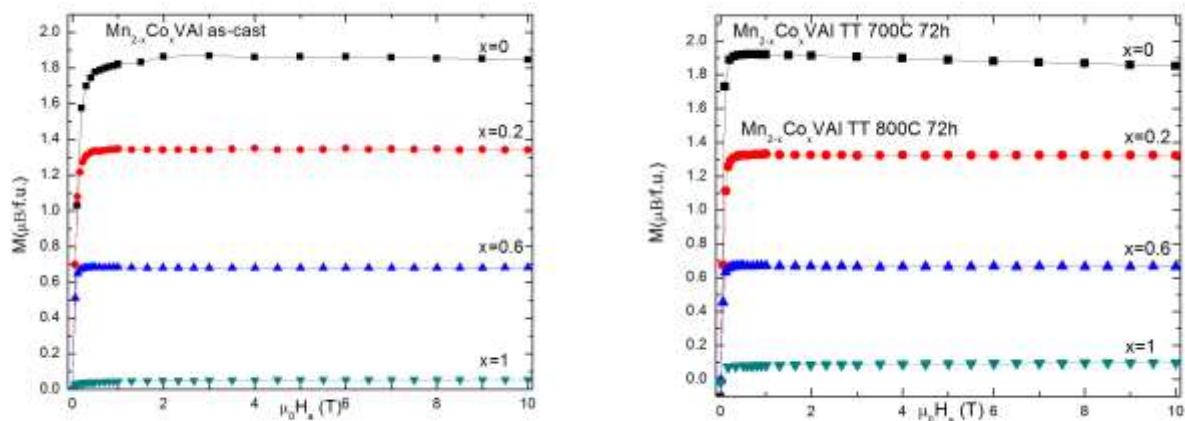


Fig 6. (a) Curbele de magnetizare in functie de campul magnetic aplicat la 2K pentru aliajele Heusler $Mn_{2-x}Co_xVAI$ ‘as-cast’. (b) Curbele de magnetizare in functie de campul magnetic aplicat la 2K pentru compusii Heusler $Mn_{2-x}Co_xVAI$ tratate termic (7-800 °C timp de 72 h)

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] .

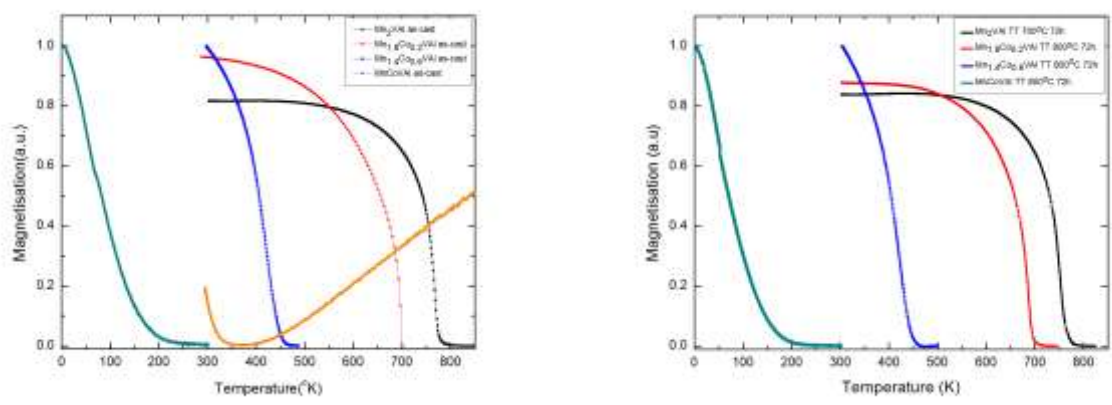


Fig. 7 Magnetizarea in functie de temperatura pentru aliajele Heusler $Mn_{2-x}Co_xVAI$ ‘as-cast’ si respectiv dupa tratamentele termice.

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

Content (x)	As-cast T_c (K)	Annealed T_c (K)	Alte valori T_c (K)
0	771	771	750 [10]
0.2	700	690	
0.6	433	445	
1.0	169	145	105[10]

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

Masuratorile de fotoemisie in banda de valenta pentru compusii Heusler $Mn_{2-x}Co_xVAI$ ‘as-cast’ sunt prezentate in Fig. 8, alaturi de spectrele teoretice, calculate folosind metoda SPR-KKR [1]. Spectrul XPS teoretic a fost descompus in contributii 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. Investigatii suplimentare (XPS spin-polarizate) sunt necesare pentru stabilirea caracterului *half-metalic* a probelor investigate.

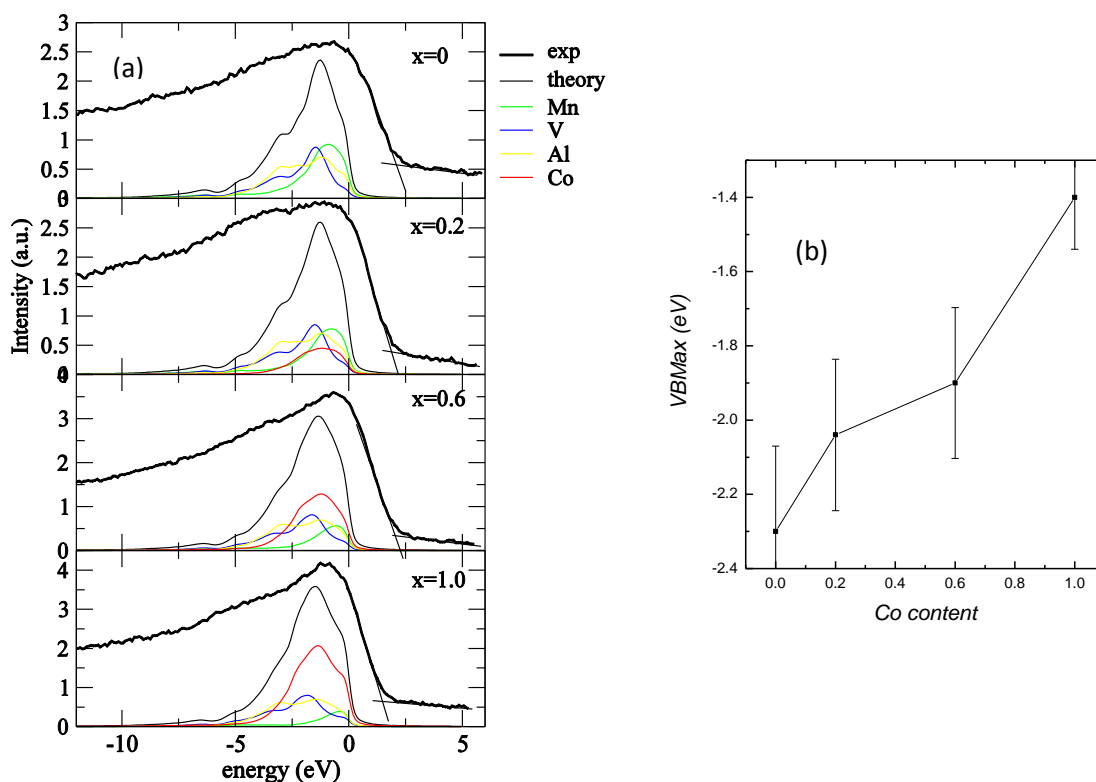


Fig. 8. (a) Masuratori VB-XPS pentru compusii Heusler $Mn_{2-x}Co_xVAI$ ‘as-cast’, impreuna cu spectrele teoretice descompuse in contributii atomice. (b) Evolutia maximului benzii de valenta in functie de concentratia de Co.

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

III.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°C si 800°C pentru 72 h pentru Mn₂VAl si respectiv Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl. Fig. 10 prezinta difractogramele XRD pentru aliajele Mn_{2-x}Cu_xVAl cu x = 0, 0.1, 0.2 si 0.5. Indexand reflexiile caracteristice, s-a gasit ca aliajul Heusler Mn_{2-x}Cu_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 X₂YZ 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_xVAl sunt prezentate in Tabelul 7.

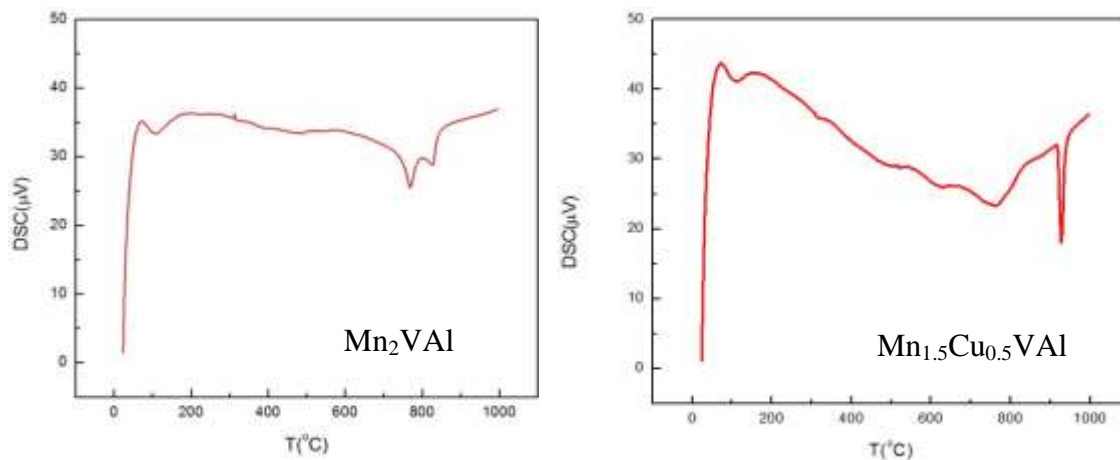


Fig. 9. Curbele DSC pentru aliajele Mn₂VAl si respectiv Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl. Doar curba obtinuta la incalzire este prezentata.

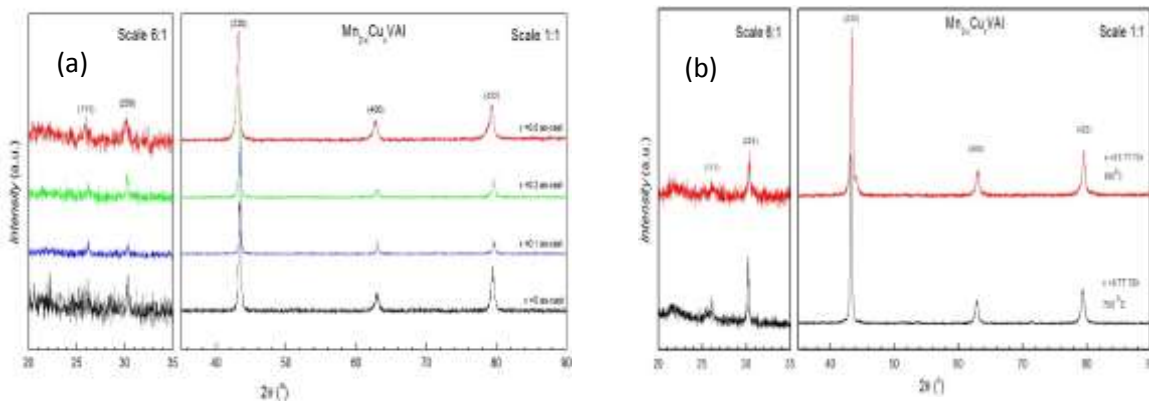


Fig 10 (a). Difractogramele XRD pentru aliajele ‘as-cast’ Mn_{2-x}Cu_xVAl cu x = 0, 0.1, 0.2 si x = 0.5. (b) Difractogramele XRD ale aliajelor Mn_{2-x}Cu_xVAl cu x = 0 si 0.5 dupa tratamentele termice (7-800°C timp de 72 h). Difractogramele sunt normalizate la intensitatea reflexiei (220).

Urmarend evolutia parametrilor de ordine in Tabelul 7, se poate concluda ca in urma tratamentului termic, parametrul de ordine S_{B2} se mentine ridicat pentru compusii Mn₂VAl. 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}
Mn_2VAl	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

III.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

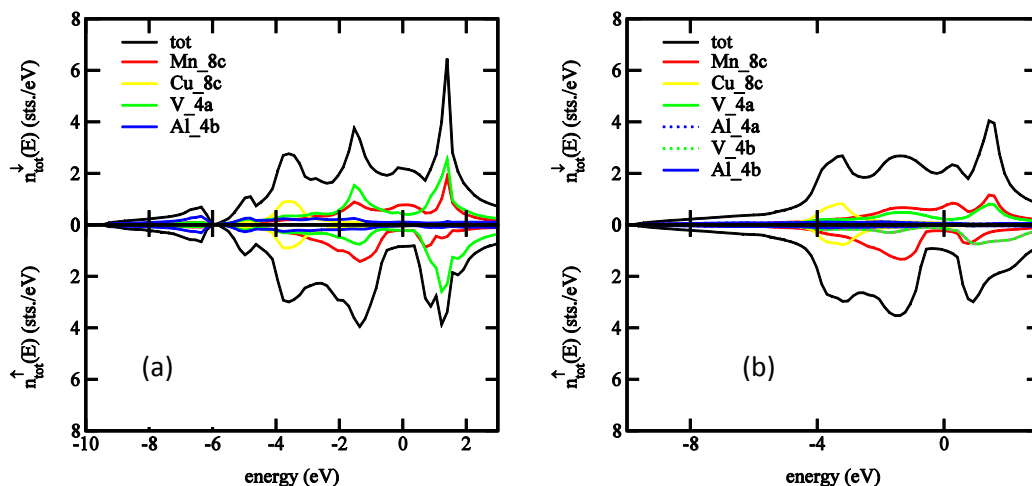


Fig. 11. DOS descompuse in contributiile elementelor constituate si dupa spini pentru compusul $Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl$ 'ideal' (a) si 'dezordonat' (b). Originea scalei de energie este nivelul Fermi.

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 coordonare 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 coordonarea 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 %.

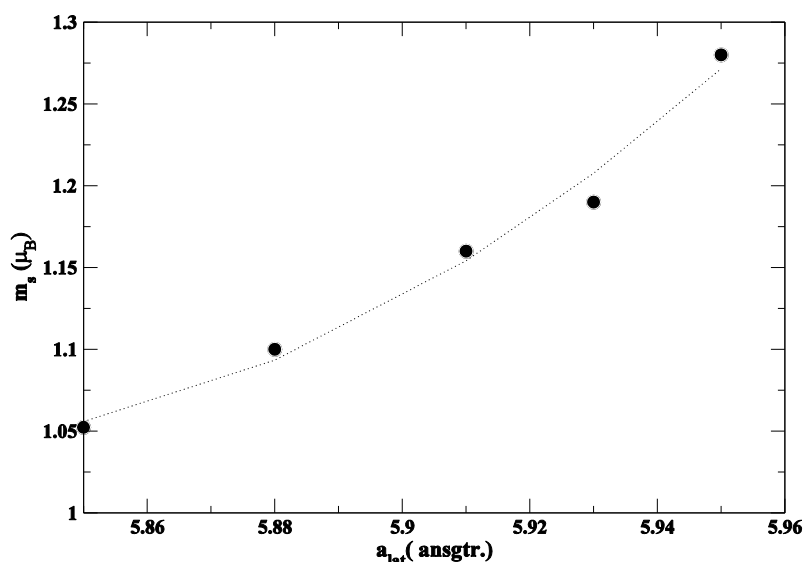


Fig. 12 Dependenta momentului magnetic de spin de variatia parametrului de retea pentru compusul $Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAI$.

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'.

III.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.

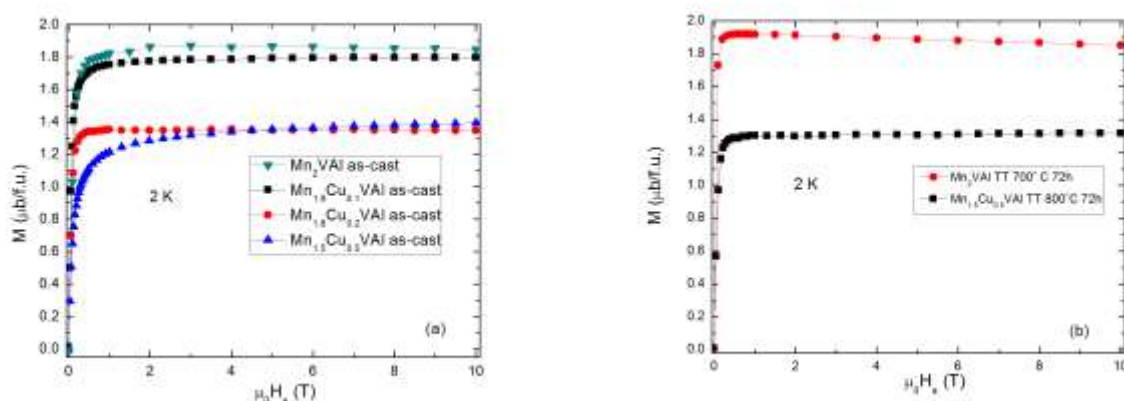


Fig. 13. Magnetizarea masurata in functie de campul magnetic aplicat la o temperatura constanta de 2 K pentru compusii Heusler $Mn_{2-x}Cu_xVAI$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ si 0.5).

Se constata o scadere a magnetizarii la dopajul cu Cu, inasa 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
	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 ($\mu_B/f.u.$)	$m = N_{val}-24$ $ m ^*$ ($\mu_B/f.u.$)
Mn_2VAl	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 magnetizarii 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.

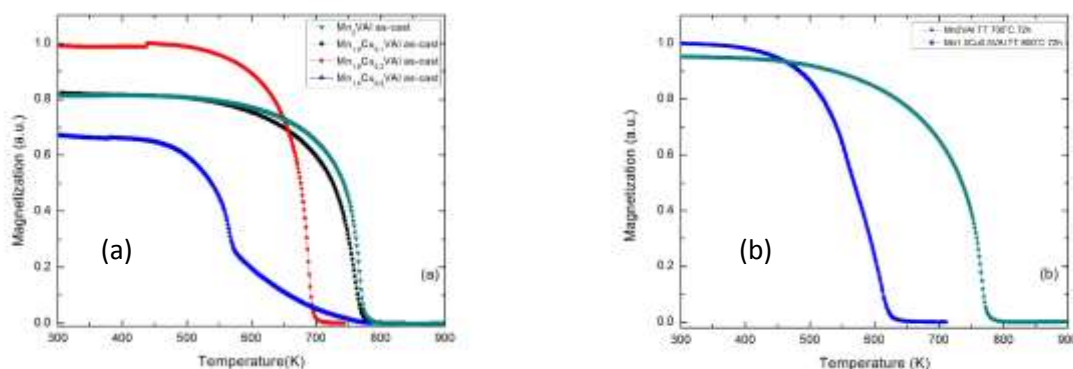


Fig. 14 Magnetizarea in functie de temperatura pentru aliajele Heusler $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ 'as-cast' (a) si respectiv dupa tratamentele termice (b).

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)
Mn_2VAl	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 [22], 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.

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

IV.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.

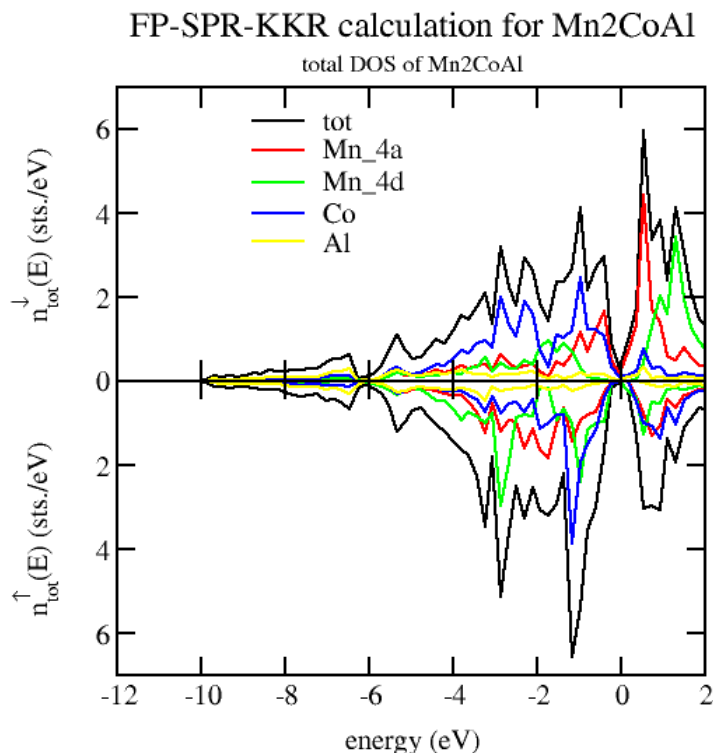


Fig. 15 Densitatea de stari calculata prin metoda SPR-KKR pentru compusul Mn_2CoAl .

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

IV.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*’.

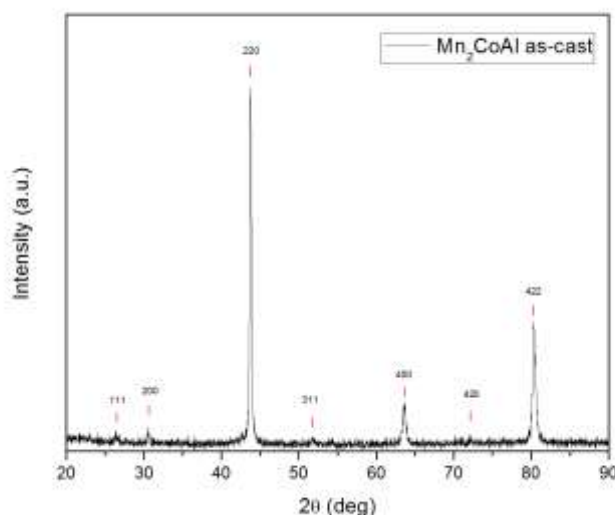


Fig. 16 Difractograma XRD pentru compusul Mn_2CoAl ‘as-cast’.

B. Rezumatul etapei 2. Partea 2

IV.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 Å) 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 inasa sub 100%, din cauza ca *spin-up* DOS nu este nul la nivelul Fermi. De mentionat inasa 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 ($-2 \mu_B$).

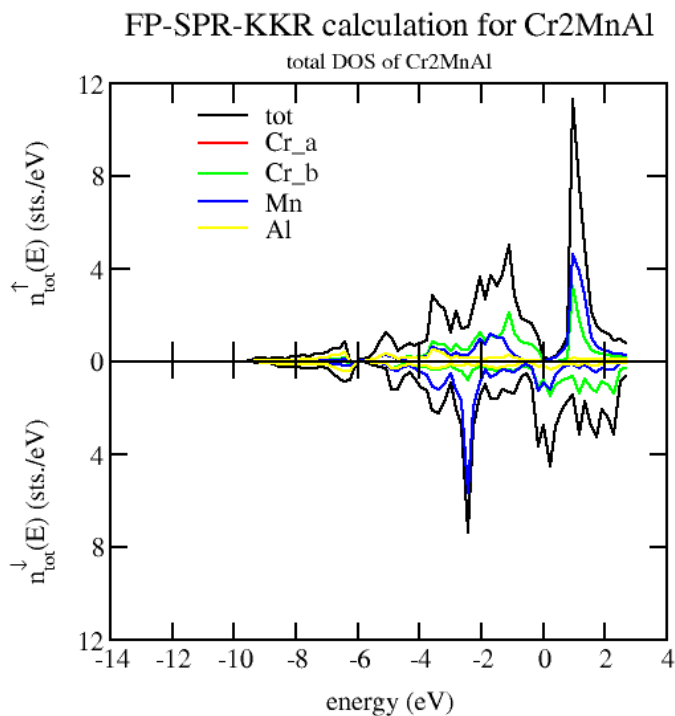


Fig. 17 Densitatea de stari calculata prin metoda SPR-KKR pentru compusul Mn_2CoAl

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

I.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.

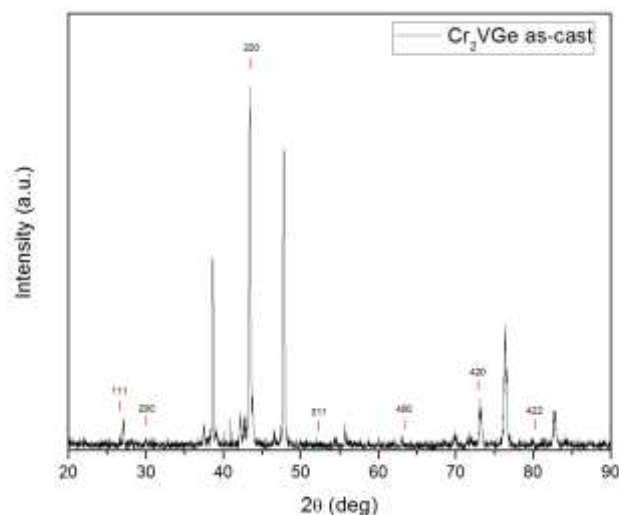


Fig. 18 Difractograma XRD pentru compusul Cr_2VGe 'as-cast'.

V. 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).

D. Referinte

- [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] *Electronic structure and magnetic properties of Fe₁₆N₂ 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 ; D. Benea, O Isnard and V. Pop, J. Magn. Magn. Mater. 420 (2016) 75.
- [18] *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
- [19] *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
- [20] *The influence of the Co doping on the electronic and magnetic properties of the half-metallic ferrimagnet Mn₂VAI*, D. Benea, R. Gavrea, T. Radu, R. Erhan and V. Pop, Joint European Magnetic Symposia (JEMS), Glasgow 22–26 Aug 2016
- [21] *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
- [22] R. Gavrea, A. Bolinger, V. Pop, O. Isnard and D. Benea, *Electronic Structure and Magnetic Properties of the Mn_{2-x}Cu_xVAI Heusler compounds*, Rom. J. of Phys., submitted.
- [23] M. Sekania, W. H. Appelt, D. Benea, H. Ebert, D. Vollhardt and L. Chioncel, *Scaling behavior of the Compton profile of alkali metal elements*, Phys. Rev. B, submitted <https://arxiv.org/pdf/1602.01855v1.pdf>
- [24] 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*, Phys. Rev. B, submitted, <https://arxiv.org/pdf/1611.05361v1.pdf>

[25] D. Benea , A. Östlin, J.A. Weber, L. Chioncel, Positron annihilation spectroscopy for the pure and Niobium doped $ZrCo_2Sn$ Heusler compound, *Materials Today: Proceedings*, submitted

[26] Teodora Radu, Cristian Iacovita, Diana Benea, and Rodica Turcu, *X-Ray Photoelectron Spectroscopic Characterization of Iron Oxide Nanoparticles*, *Applied Surface Science*, submitted