

**FACULTATEA DE FIZICĂ "UNIVERSITATEA
BABEȘ -BOLYAI" CLUJ-NAPOCA ROMÂNIA**

**PROPRIETĂȚI STRUCTURALE, MAGNETICE ȘI
ELECTRONICE ALE ALIAJELOR PE BAZĂ DE Mn CU
APLICAȚII ÎN TEHNOLOGII AVANSATE**

Radu-Cristian Gavrea

Coordonator științific:

Prof. Dr. Viorel Pop

Mulțumiri

Sunt profund îndatorat tuturor colegilor și prietenilor mei care m-au ajutat și m-au încurajat în elaborarea acestei teze. În primul rând, aș dori să-mi exprim recunoștința conducătorului meu științific, prof. Dr. Viorel Pop, care mi-a fost un mentor cu adevărat dedicat, pentru susținerea continuă, răbdarea și discuțiile sale neprețuite.

Vreau să-mi exprim aprecierea către dr. Diana Benea pentru coordonarea științifică și pentru discuțiile pe care le-am avut de-a lungul acestor ani. Îmi sunt profund recunoscător pentru inițiativa sa în studiul noilor compuși de tip Heusler și pentru rolul ei determinant în efectuarea calculelor de structurii de benzi din acest studiu.

Mulțumirile mele se adresează și membrilor comisiei de îndrumare doctorală: prof. Dr. Romulus Tetean, prof. Dr. Daniel Andreica și prof. Dr. Iosif Grigore Deac pentru ideile și sprijinul acordat în timpul studiilor universitare.

Sunt foarte recunoscător prof. Dr. Olivier Isnard de la Universitatea Grenoble Alpes și Institutul Neel din Grenoble, Franța, nu numai pentru că mi-a oferit șansa de a lucra în grupul său, ci și pentru îndrumarea, sprijinul, interesul, comentariile și discuțiile oferite.

Mulțumesc prof. Dr. Marin Coldea de la Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, pentru sprijinul și ajutorul acordat în interpretarea unor rezultate experimentale a compușilor intermetalici pe bază de Mn și a spectrelor XPS.

Mulțumesc mult colegului și prietenului meu Răzvan Hirian pentru ajutor, sprijin și cooperare. Răzvan, îți sunt foarte recunoscător pentru tot ce am învățat de la tine.

Sunt recunoscător prof. Dr. Ionel Chicinas cât și grupului său de cercetare, de la Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca pentru că mi-au acordat sprijinul în efectuarea măsurătorilor structurale și microstructurale. Imaginile SEM discutate în această teză nu ar fi fost posibile fără ajutorul lui Lucian Barbu-Tudoran de la INCDTIM Cluj-Napoca.

Aș dori să mulțumesc grupului de cercetare de la Institutul de Fizică „Ioan Ursu”, Universitatea Babeș-Bolyai, pentru că mi-a oferit un mediu stimulat și sprijin constant.

Cel mai important, aș dori să îi mulțumesc familiei mele pentru sprijinul acordat, răbdarea și încurajarea pe parcursul acestor ani. În cele din urmă, dar nu în ultimul rând, aș dori să îi mulțumesc Alexandrei Simon pentru înțelegerea, motivația și dragostea din ultimii ani.

Conținut

Mulțumiri	i
Lista de Tabele	vi
Lista de Figuri	vii
Introducere	1
Capitolul 1.....	3
Magnetism și Materiale Magnetice.....	3
1.1 Originea momentelor atomice.....	3
1.2 Clasificarea Materialelor Magnetice.....	3
1.2.1 Diamagnetismul	3
1.2.2 Paramagnetism.....	4
1.3. Materiale magnetice ordonate.....	4
1.3.1 Feromagnetismul.....	4
1.3.2 Antiferomagnetismul	4
1.3.3 Ferimagnetism.....	5
Capitolul 2.....	6
Tehnici de Preparare și Caracterizare	6
2.1. Prepararea probelor	6
2.2 Difrakția de raze X	6
2.2.1 Modelul lui Takamura.....	6
2.3 Difrakția de neutroni	7
2.4 Calorimetrie cu scanare diferențială	7
2.5 Spectroscopie cu raze X cu Energie Dispersivă	7
2.6 Spectroscopia de fotoelectroni de raze X.....	7
2.7 Măsurători magnetice.....	8
2.7.1 Magnetometru cu extracție și probă vibrantă.....	8
2.7.2 Balanța Faraday	9
2.8 Calculul structurilor de benzi.....	9
Capitolul 3.....	10
Aliaje MnAl – Un promițător material magnetic permanent fără RE	10
3.1 Aspecte generale ale aliajelor Mn-Al	10

3.2 Proprietățile structurale, electronice și magnetice ale aliajelor $Mn_{54-x}Al_{46}Ti_x$ ($x = 2; 4$) [19]	10
3.2.1 Investigații structurale ale aliajelor $Mn_{54-x}Al_{46}Ti_x$ ($x = 2; 4$)	11
3.2.2 Calcule ale structurii electronice în aliaje $Mn_{54-x}Al_{46}Ti_x$ ($x = 2; 4$)	12
3.2.3. Investigații Magnetice Experimentale pentru aliajele de $Mn_{54-x}Al_{46}Ti_x$ ($x = 2; 4$)	13
3.3 Concluzii	16
Capitolul 4.....	17
Proprietăți structurale, magnetice și electronice ale unor aliaje Heusler pe bază de Mn.....	17
4.1 Aspecte generale privind aliajele Heusler.....	17
4.2 Influența dopajului de Cu asupra structurii electronice și a proprietăților magnetice ale compusului Heusler Mn_2VAl [26]	18
4.2.1. Studii structurale ale aliajelor $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ și 0.5)	18
4.2.2 Calcule ale structurii de benzii în aliajele $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ and 0.5).....	19
4.2.3 Studiul experimental al proprietăților magnetice în compusul intermetalic $Mn_{2-x}Cu_xVAl$	19
4.3. Studiul ferrimagnetismului și a gradului de dezordine în aliajele half-metallic $Mn_{2-x}Co_xVAl$ Heusler[28 - 29].....	22
4.3.1. Studii structurale ale compușilor $Mn_{2-x}Co_xVAl$ Heusler	22
4.3.2. Spectre fotoelectronice cu raze X ale aliajelor $Mn_{2-x}Co_xVAl$ ($x = 0, 0.2, 0.6$ and 1.0)	23
4.3.3. Calcule ale structurii de benzi din aliajele $Mn_{2-x}Co_xVAl$ ($x = 0, 0.2, 0.6$ și 1.0).....	23
4.3.4. Comportamentul magnetic ale aliajelor $Mn_{2-x}Co_xVAl$ Heusler.....	24
4.4 Ferimagnetism compensat în aliajele Heusler half-metalice Mn-Co-V-Al [36]	25
4.4.1 Caracterizarea structurală a probelor $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$	25
4.4.2 Calcule ale structurii de benzi în $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$	26
4.4.3 Comportamentul magnetic al aliajelor Heusler $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$	26
4.5 Concluzii	27
5. Concluzii generale	30
Publicații pe perioada doctoratului	32
2. Conferințe și Școli de vară.....	33
Referințe Parțiale:	34

Conținutul manuscrisului tezei de doctorat

Mulțumiri	i
Lista de Tabele	iv
Lista de Figuri	v
Introducere	1
Chapitolul 1.....	3
Magnetism și Materiale Magnetice.....	3
1.1 Originea momentelor atomice.....	3
1.2 Clasificarea Materialelor Magnetice.....	4
1.2.1 Diamagnetismul	4
1.2.2 Paramagnetismul.....	5
1.3. Materiale magnetice ordonate.....	6
1.3.1 Feromagnetismul.....	6
1.3.2 Antiferomagnetismul	8
1.3.3 Ferimagnetismul	8
Capitolul 2.....	10
Tehnici de preparare și Caracterizare	10
2.1. Prepararea probelor	10
2.2 Difrakție de raze X.....	10
2.2.1 Modelul lui Takamura.....	11
2.3 Difrakție de Neutronii	12
2.4 Calorimetrie cu scanare diferențială	14
2.5 Spectroscopie cu raze X cu Energie Dispersivă	15
2.6 Spectroscopia de fotoelectroni de raze X.....	16
2.7 Măsurători magnetice.....	17
2.7.1 Magnetometru cu extracție și probă vibrantă.....	18
2.7.2 Balanța Faraday	19
2.8 Calcule ale structurilor de benzi	20
Capitolul 3.....	23
Aliaje MnAl – Un promițător material magnetic permanent fără RE	23
3.1 Aspecte generale ale aliajelor Mn-Al	23
3.2 Proprietățile structurale, electronice și magnetice ale aliajelor $Mn_{54-x}Al_{46}Ti_x$ ($x = 2; 4$) [19].....	31
3.2.1 Investigații structurale ale aliajelor $Mn_{54-x}Al_{46}Ti_x$ ($x = 2; 4$)	31

3.2.2 Calcule ale structurii electronice în aliaje $Mn_{54-x}Al_{46}Ti_x$ ($x = 2; 4$)	34
3.2.3. Investigații Magnetice Experimentale pentru aliajele de $Mn_{54-x}Al_{46}Ti_x$ ($x = 2; 4$) alloys	36
3.3 Concluzii	42
Capitolul 4.....	44
Investigații Magnetice Experimentale pentru aliajele de $Mn_{54-x}Al_{46}Ti_x$ ($x = 2; 4$)	44
4.1 Aspecte generale privind aliajele Heusler.....	44
4.2 Influența dopajului de Cu asupra structurii electronice și a proprietăților magnetice ale compusului Mn_2VAl Heusler [86].....	49
4.2.1. Studii structurale ale aliajelor $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ and 0.5)	49
4.2.2 Calcule ale structurii de benzi în aliajele $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ and 0.5).....	53
4.2.3 Studiul experimental al proprietăților magnetice în compusul intermetalic $Mn_{2-x}Cu_xVAl$	58
4.3. Studiul ferrimagnetismului și a gradului de dezordine în aliajele half-metallic $Mn_{2-x}Co_xVAl$ Heusler	61
4.3.1. Studii structurale ale compușilor $Mn_{2-x}Co_xVAl$ Heusler	62
4.3.2. Spectre fotoelectronice cu raze X ale aliajului $Mn_{2-x}Co_xVAl$ ($x = 0, 0.2, 0.6$ and 1.0)	68
4.3.3. Calcule ale structurii de benzi din aliajele $Mn_{2-x}Co_xVAl$ ($x = 0, 0.2, 0.6$ and 1.0) ...	71
4.3.4. Comportamentul magnetic a aliajelor $Mn_{2-x}Co_xVAl$ Heusler	74
4.4 Ferimagnetism compensat în aliajele Heusler half-metalice Mn-Co-V-Al [106]	76
4.4.1 Caracterizarea structurală a probelor $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$	77
4.4.2 Calcule ale structurii de benzi în $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$	78
4.4.3 Comportamentul magnetic al aliajelor $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ Heusler.....	83
4.5 Concluzii	85
5. Concluzii generale	87
Publicații pe perioada doctoratului	89
Conferințe și Scoli de Vară.....	90
Referințe:.....	91

Lista de Tabele

Table 3.1 Values of spontaneous magnetization and coercivity of Mn-Al alloys processed by different techniques.	29
Table 3.2 Magnetic properties (coercivity and remanence) of conventional rare-earth permanent magnets and rare-earth free permanent magnets [61]	29
Table 3.3 The concentrations values of the τ , γ_2 and κ phases and the lattice parameters** of the as-cast and annealed $Mn_{52}Al_{46}Ti_2$ and $Mn_{50}Al_{46}Ti_4$ alloys	33
Table 3.4 Calculated magnetic moments for $Mn_{54}Al_{46}$, $Mn_{52}Al_{46}Ti_2$ and $Mn_{50}Al_{46}Ti_4$ alloys in the AFM configuration.....	36
Table 3.5 Spontaneous magnetizations, Curie temperatures, coercive fields and remanent magnetizations of $Mn_{52}Al_{46}Ti_2$ and $Mn_{50}Al_{46}Ti_4$ alloys.	42
Table 4. 1 Crystallographic properties of the as-cast and annealed $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ compounds.....	50
Table 4.2 Site occupation of the $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ ($x = 0.0$ and 0.5) compounds (as-cast and annealed samples).	52
Table 4. 3 Magnetic moments of Mn_2VAl calculated by KKR.....	55
Table 4.4 Magnetic moments of $Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl$ calculated by KKR.	57
Table 4.5 The Curie temperatures for $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ as-cast and annealed alloys.....	59
Table 4.6 Spontaneous magnetization for $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ as-cast and annealed alloys.....	61
Table 4.7 Structural parameters including S_{B2} and S_{L21} ordering parameters unit cell constant and the site occupation for the as-cast $Mn_{2-x}Co_xVAl$ samples.....	64
Table 4.8 The lattice parameters, S_{B2} and S_{L21} ordering parameters and the site occupation for the annealed $Mn_{2-x}Co_xVAl$ samples.....	66
Table 4.9 The calculated magnetic moments of the $Mn_{2-x}Co_xVAl$ alloys.....	71
Table 4.10 The spontaneous magnetizations and the Curie temperatures of $Mn_{2-x}Co_xVAl$ alloys determined in this work and from literature data.	76
Table 4.11 Calculated magnetic moments for the $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ Heusler alloys with the Hg_2CuTi	79
Table 4.12 Calculated magnetic moments for the $Mn_2Co_{0.5}V_{0.5}Al$, $Mn_{1.92}Co_{0.5}V_{0.58}Al$ and $Mn_{2.07}Co_{0.43}V_{0.5}Al$ Heusler alloys with the Hg_2CuTi structure type.....	80

Table 4.13 The spontaneous magnetization and the Curie temperatures of the $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ Heusler alloys determined by magnetic measurements and from literature data.	84
---	-----------

Lista de Figuri

Figure 1.1 The temperature dependence of the spontaneous magnetization M_s ($T < T_c$) and of reciprocal magnetic susceptibility $1/\chi$ ($T > T_c$) for a ferromagnetic system.....	7
Figure 1.2 The hysteresis loop.....	7
Figure 1.3 The temperature dependence of the spontaneous magnetization M_s ($T < T_c$) (three cases are presented) for a ferrimagnetic system consisting of two A and B sublattices [2].....	9
Figure 2.1 Schematic diagram of interactions of neutrons and X-ray with the matter	13
Figure 2.2 Schematic diagram of D1B powder diffractometer [8]	14
Figure 2.3 DSC schematic diagram (a) and experimental setup (b).	15
Figure 2. 4 Description of Energy Dispersive X-ray Spectroscopy principle [10].	16
Figure 2.5 The schematic representation of the XPS experiment	17
Figure 2.6 Schematic diagram of an extraction or VSM magnetometer	19
Figure 2.7 Schematic diagram of the Faraday Balance.....	20
Figure 3. 1 Al-Mn binary phase diagram [28].....	24
Figure 3. 2 The ordered $L1_0$ τ-phase structure.....	25
Figure 3. 3 Phase transformation proposed by Broek et. al. [37] with intermediate ordered orthorhombic phase (B19) denoted by ϵ'.....	26
Figure 3.4 XRD patterns of the as-cast and annealed $Mn_{52}Al_{46}Ti_2$ and $Mn_{50}Al_{46}Ti_4$ samples. The peaks corresponding to the τ and γ_2 phases are indicated. For clarity the diffraction patterns have been shifted vertically.....	32
Figure 3.5 The 211 peaks of τ phase for the as-cast (a), TT 470°C 6h (b) and TT 1050°C 1h (c) samples of $Mn_{54-x}Al_{46}Ti_x$.....	34
Figure 3.6 Total energy calculations for the $(Mn_{50-x}Ti_x)^{1a,1c}(Al_{46}Mn_xTi_{4-x})^{2e}$ system.	35
Figure 3.7 The temperature dependence of magnetizations for $Mn_{52}Al_{46}Ti_2$ alloys measured in 0.1 T magnetic field. In the inset is shown the temperature dependence of the differential magnetization for the sample annealed at 470°C for 6h.....	37

Figure 3.8 The temperature dependence of the magnetizations for the $Mn_{50}Al_{46}Ti_4$ alloys measured in 0.1 T magnetic field. In the inset is shown the temperature dependence of the differential magnetization for the as-cast sample.....	38
Figure 3. 9 The $M^2(T)$ plot for $Mn_{50}Al_{46}Ti_4$ as-cast sample.....	38
Figure 3. 10 The temperature dependence of the magnetizations for the $Mn_{52}Al_{46}Ti_2$ and $Mn_{50}Al_{46}Ti_4$ (inset) alloys measured in 7 T magnetic field.....	39
Figure 3. 11 The virgin magnetization curve and the demagnetization curves for the as-cast and annealed $Mn_{52}Al_{46}Ti_2$ samples at 4 K. In the inset is shown the region around the origin of the plot.....	40
Figure 3. 12 The virgin magnetization curve and the demagnetization curves for the as-cast and annealed $Mn_{50}Al_{46}Ti_4$ samples at 4 K. In the inset is shown the region around the origin of the plot.....	41
Figure 4.1 X_2YZ L2 ₁ -type crystal structure of Heusler alloys (a) and inverse Heusler (b).	45
Figure 4.2 The Slater-Pauling curve for transition metals and some alloys [66].....	46
Figure 4.3 X-ray diffraction patterns of the $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ as-cast samples. The data are normalized to the intensity of the (220) reflection. XRD patterns are zoomed 6 times on Y scale for 2θ from 20 to 35 deg, left figure.	49
Figure 4.4 DSC curves for the Mn_2VAl (a) and $Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl$ (b) samples.	51
Figure 4. 5 X-ray diffraction patterns of the $Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl$ TT 800 °C 72 h and Mn_2VAl TT 700 °C 72 h. The patterns are normalized to the intensity of the (220) reflections. XRD patterns are zoomed 6 times on Y scale, for 2θ from 20 to 35 deg, left figure.	52
Figure 4.6 The spin-resolved DOS for the 'ideal' (a) and 'disordered' (b) Mn_2VAl . The origin of the energy scale is the Fermi level.....	54
Figure 4.7 The spin- and element-resolved DOS of the 'ideal' (a) and 'disordered'(b) $Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl$. The origin of the energy scale is the Fermi level.	56
Figure 4.8 The temperature dependence of the magnetization for $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ as-cast (a) and annealed alloys (b) measured in low magnetic field.....	59
Figure 4.9 Magnetization curves for $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ as-cast (a) and annealed (b) alloys measured at 2K.	60
Figure 4.10 EDX spectrum of the as-cast $MnCoVAl$ alloy.....	62
Figure 4.11 Room temperature X-ray diffraction pattern of the as-cast $Mn_{2-x}Co_xVAl$ samples. The data are normalized to the intensity of the (220) reflection. The	

superstructure peaks are zoomed 6 times on Y scale for 2θ from 25 to 32 deg., left figure.	63
Figure 4.12 DSC curve for the MnCoVAl samples.....	65
Figure 4.13. X-ray diffraction pattern (details of (111) and (200) peaks) of Mn _{2-x} Co _x VAl annealed samples.....	65
Figure 4.14 The lattice constant vs. the Co content in the Mn _{2-x} Co _x VAl Heusler compounds.....	67
Figure 4.15 Room temperature neutron diffraction pattern for the as-cast Mn _{2-x} Co _x VAl sample (x = 0).....	68
Figure 4.16 XPS spectra of Mn 3s in Mn ₂ VAl alloy.....	69
Figure 4.17 XPS spectra of V 3s in Mn ₂ VAl alloy.....	69
Figure 4.18. XPS spectra of Mn 3s core level in MnCoVAl alloy.....	70
Figure 4.19 The spin-resolved DOS for Mn _{2-x} Co _x VAl alloys. The origin of the energy scale is the Fermi level. For x = 0, 0.2 and 0.6, the experimental lattice constant has been used. For x = 1, the calculations have been done with an increased lattice constant (5.86 Å) compared with the experimental one (5.80 Å).	72
Figure 4.20 The comparison between the experimental and theoretical valence bands for the Mn _{2-x} Co _x VAl alloys, x=0 (a) and x=1 (b).	73
Figure 4.21 Magnetization curves of Mn _{2-x} Co _x VAl alloys at 2K in magnetic field up to 10 T, annealed at 700 °C (x=0) and 800 °C (x=0.2, 0.6 and 1).	74
Figure 4.22 Temperature dependences of the magnetization for Mn _{2-x} Co _x VAl alloys annealed at 700 °C (x=0) and 800 °C (x=0.2, 0.6 and 1) measured in low magnetic fields.	75
Figure 4.23 The XRD patterns for Mn ₂ Co _{1-x} V _x Al (x = 0, 0.1, 0.3 and 0.5) Heusler alloys. ..	78
Figure 4.24 The density of states of the Mn ₂ CoAl Heusler alloy. The origin of the energy scale is the Fermi level.	81
Figure 4.25 Density of states for Mn ₂ Co _{0.5} V _{0.5} Al Heusler alloys for (V _{0.5} Co _{0.5}) ^{4a} Mn ^{4b} Mn ^{4c} Al ^{4d} (a) and (Mn _{0.5} Co _{0.5}) ^{4a} (Mn _{0.5} V _{0.5}) ^{4b} Mn ^{4c} Al ^{4d} (b) sites occupation.....	82
Figure 4.26 Magnetization isotherms at 2 K in a magnetic field up to 10 T for Mn ₂ Co _{1-x} V _x Al alloys.....	83

Introducere

Interesul pentru dezvoltarea de noi materiale magnetice a crescut continuu datorită proprietăților promițătoare care fac ca aceste materiale noi să fie utile și uneori critice pentru viitoarele aplicații (elemente de automatizare, memorii de stocare, dispozitive cuantice (MRAM), senzori magnetici etc.). Metodele moderne de simulare computațională au condus la o creștere continuă a vitezei de dezvoltare a acestor noi materiale.

Magneții permanenți reprezintă o clasă de materiale care sunt indispensabile pentru o gamă largă de aplicații, cum ar fi motoarele electrice, generatoarele, difuzoarele, laptopurile, etc. Majoritatea magneților permanenți conțin pământuri rare (RE). Recent, cel mai mare furnizor de pământuri rare (China) a restricționat exportul. Aceasta a dus la o criză globală și, desigur, la o creștere exagerată a prețurilor acestor elemente. Prin urmare, dezvoltarea de materiale magnetice alternative, cum ar fi magneții permanenți fără RE, a devenit inevitabilă. Un candidat interesant, cu proprietăți magnetice ridicate și promițătoare, studiat în această lucrare este sistemul Mn-Al.

O altă clasă de materiale feromagnetice care sunt studiate intens pentru aplicații în spintronică (senzori magnetici, dispozitive de stocare a datelor nevolatibile, memorii magnetice de acces aleatoriu (MRAM), etc.) sunt aliajele Heusler. În dispozitivele electronice standard, informațiile sunt transmise prin sarcina electronilor, în timp ce în dispozitivele spintronice spinul este responsabil de transportul informațiilor. O mare parte a aliajelor Heusler sunt feromagneți half-metal.

Noutatea acestor aliaje Heusler half-metal este asigurată de cele două benzi de spin care prezintă simultan un comportament total distinct: (i) canalul majoritar de spin este metalic și (ii) canalul minoritar are o caracteristică de izolator / semiconductor datorită unei benzi de energie interzise în jurul nivelului Fermi. În consecință, la nivelul Fermi, materialele ar putea fi polarizate până la 100%, ceea ce le face ideale pentru aplicații spintronice.

Scopul prezentei lucrări a fost studierea a două clase de materiale magnetice: magneți permanenți fără pământuri rare (faza τ -MnAl) și aliaje Heusler. Acest studiu s-a concentrat pe investigații teoretice și experimentale, pentru a determina proprietățile structurale, magnetice și electronice ale acestora.

Teza este împărțită în 5 capitole principale. Primul capitol este planificat ca o imagine de ansamblu asupra materialelor magnetice. Sunt descrise noțiunile esențiale necesare pentru

analiza detaliată din capitolele următoare. Această secțiune a tezei definește originea magnetismului în materie și modul în care interacțiunile magnetice stabilesc proprietățile materialului.

Al doilea capitol descrie în detaliu tehnicile teoretice și experimentale, inclusiv prepararea probelor, metodele de caracterizare, aparatele utilizate pentru experimente precum și principiile de analiza.

Capitolul trei este structurat în două subcapitole. Prima prezintă contextul actual al magneților permanenți fără RE și oferă o imagine de ansamblu a aliajelor Mn-Al ca magneti permanenți fără RE, luând în considerare literatura de specialitate. A doua parte a capitolului prezintă în detaliu rezultatele noastre originale privind proprietățile structurale, electronice și magnetice ale aliajelor $Mn_{54-x}Al_{46}Ti_x$ ($x = 2; 4$). Acest subcapitol se încheie cu concluziile principale în urma cercetărilor noastre privind aliajele Mn-Al.

Capitolul patru este împărțit în cinci secțiuni. Prima secțiune oferă o descriere scurtă privind structura și proprietățile relevante ale aliajelor Heusler, în timp ce în următoarele trei secțiuni sunt prezentate rezultatele noastre cu privire la proprietățile structurale, electronice și magnetice ale aliajelor Heusler investigate. Ultima secțiune prezintă principalele concluzii despre toate cele trei sisteme Heusler cercetate în această lucrare.

În ultimul capitol, sunt prezentate concluziile generale ce se desprind din analiza rezultatelor conținute în această teză.

Investigațiile experimentale incluse în teza curentă au fost realizate în cadrul mai multor centre de cercetare din România și din străinătate: Institutul de Fizică Ioan Ursu din cadrul Facultății de Fizică, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România; CNRS, Institutul Neel, Grenoble, Franța; ILL Grenoble; INCDTIM, Cluj-Napoca, și Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca.

Capitolul 1.

Magnetism și Materiale Magnetice

1.1 Originea momentelor atomice

Magnetismul substanțelor este dat de momentele magnetice atomice și de interacțiunea dintre ele. Momentele magnetice ale atomilor sunt date de momentele unghiulare totale ale electronilor. Nucleonii (protonii și neutronii) au un moment magnetic mic comparativ cu cel al electronilor, partea nucleară fiind cu aproximativ trei ordine de mărime mai mică. Valorile momentului orbital total (\vec{L}) și a momentului de spin total (\vec{S}) sunt cuplate prin interacțiunea spin-orbită și definesc valoarea momentului cinetic total al atomului \vec{J} :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (1.1)$$

Momentului cinetic atomic total, \vec{J} , îi putem asocia un moment magnetic atomic $\vec{\mu}$:

$$\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{J} \quad (1.2)$$

unde μ_B este magnetonul Bohr și g este factorul Landé.

1.2 Clasificarea Materialelor Magnetice

Comportamentul magnetic al substanțelor poate fi împărțit în trei clase principale care sunt diamagnetismul, paramagnetismul și substanțele ordonate magnetic (cele mai cunoscute fiind feromagnetismul, antiferomagnetismul și ferimagnetismul).

1.2.1 Diamagnetismul

Diamagnetismul este o contribuție foarte slabă dată de răspunsul materialului la un câmp magnetic aplicat și care este manifestat de toate substanțele. El provine din influența indusă de

un câmp magnetic aplicat asupra învelișului de electroni. Conform legii lui Lenz, există o schimbare a momentului unghiular orbital al electronilor datorită câmpului magnetic aplicat, care va dezvolta un moment magnetic opus câmpului aplicat. Susceptibilitatea magnetică a materialelor diamagnetice este negativă și nu depinde de temperatură. [1].

1.2.2 Paramagnetism

Substanțele paramagnetice sunt slab atrase de câmpul magnetic. Acest comportament apare datorită momentelor magnetice atomice date de electronii neîmperecheați de pe orbitale electronice incomplete. Momentele magnetice atomice ale substanțelor paramagnetice nu interacționează între ele. În prezența unui câmp magnetic aplicat extern, pentru a minimiza energia Zeeman a unui moment magnetic în câmpul magnetic, momentele magnetice se vor alinia parțial pe direcția câmpului magnetic. În acest caz, avem o magnetizare pozitivă și o susceptibilitate pozitivă.

1.3. Materiale magnetice ordonate

1.3.1 Feromagnetismul

Materialele feromagnetice prezintă o magnetizare spontană, chiar și în absența unui câmp magnetic, datorită interacțiunilor puternice de schimb dintre momentele magnetice atomice, ceea ce impune un cuplaj pozitiv al dipolilor magnetici și prin urmare, a alinierii paralele a momentelor magnetice.

1.3.2 Antiferomagnetismul

În materialele antiferomagnetice, interacțiunea de schimb între atomii vecini este negativă și duce la o aliniere anti-paralelă a momentelor magnetice atomice, având astfel o magnetizare spontană egală cu zero.

1.3.3 Ferimagnetism

Interacțiunile de schimb în materialele ferimagnetice sunt negative, ca și pentru antiferomagneți, dar magnetizările subrețelelor sunt inegale, ceea ce conduce la o magnetizare spontană nenulă, similar cu materialele feromagnetice. Analog cu feromagneții, magnetizarea spontană a ferimagneților dispare la o temperatură mai mare decât temperatura Curie.

Capitolul 2.

Tehnici de Preparare și Caracterizare

Acest capitol prezintă toate detaliile experimentale și teoretice privind prepararea probelor și a investigațiilor structurale, magnetice și electronice. Temperatura este dată în două unități: (i) Gradul Celsius pentru aspecte privind prepararea probelor și tratamentele termice și (ii) Scala de temperatură Kelvin utilizată pentru a discuta comportamentul magnetic.

2.1. Prepararea probelor

Probele policristaline au fost preparate prin topire în inducție folosind un creuzet de cupru răcit și atmosferă de argon, pentru a evita contaminarea. Elementele componente ale aliajului, cu puritate mai mare de 99,99%, au fost cântărite în proporții stoechiometrice și topite împreună. Pentru a asigura o omogenitate bună, probele au fost topite de mai multe ori în aceeași atmosferă. S-a constatat că pierderea masică a probelor este mai mică de 1%. Tratamentul termic cu durata și temperatura fixată în fiecare caz în parte s-a efectuat după înfășurarea probelor în folii de Ta și etanșarea lor în tuburi de cuarț, finalizat cu răcirea bruscă cu apă.

2.2 Difracția de raze X

Difracția de raze X (XRD) este o tehnică nedistructivă pentru caracterizarea materialelor cristaline care oferă informații despre structura cristalină, fazele cristalografice, orientarea (textura) cristalitelor, cât și alți parametri structurali și microstructurali, cum ar fi dimensiunea grăunților, tensiunile interne ale materialului, cât și defectele cristaline.

2.2.1 Modelul lui Takamura

Modelul Takamura a fost folosit [2] pentru a investiga dezordinea din aliajele X_2YZ Heusler. În acest model, au fost definiți doi parametri, S_{B2} și S_{L21} , de ordonare (X-YZ și YZ) pentru a descrie amestecul între pozițiile atomice.

2.3 Difrakția de neutroni

Difrakția de neutroni este o metodă de investigare a structurii cristalografice și magnetice. Această tehnică poate oferi mai multe avantaje decât difrakția cu raze X, datorită informațiilor complementare care pot fi obținute, luând în considerare proprietățile de împrăștiere a neutronilor versus cele ale razelor X. În particular, un avantaj important al acestei metode este posibilitatea de a determina ordonarea structurilor magnetice ale probelor investigate [2-3].

2.4 Calorimetrie cu scanare diferențială

Calorimetria cu scanare diferențială (DSC) a fost utilizată pentru a studia transformările structurale și tranzițiile de fază în intervalul de temperatură 50 - 1000 °C folosind o atmosfera de Ar și o rată de creștere a temperaturii de 20 °C / min.

2.5 Spectroscopie cu raze X cu Energie Dispersivă

Pentru a verifica stoechiometria probelor, am utilizat măsurători de spectroscopie cu raze X cu energie dispersivă (EDS sau EDX). EDX este o tehnică microanalitică cu raze X care este utilizată pentru a furniza informații despre compoziția chimică a unei probe care este formată din elemente cu număr atomic $Z > 3$.

2.6 Spectroscopia fotoelectronică cu raze X

Spectroscopia fotoelectronică cu raze X, cunoscută ca XPS sau ESCA (spectroscopie electronică pentru analize chimice), a fost utilizată pentru a investiga structura electronică a materialelor studiate în această lucrare. Spectroscopia XPS se bazează pe efectul fotoelectric. Atunci când un fascicul de raze X este îndreptat spre suprafața unei probe, fotonii sunt absorbiți de către aceasta. Energia fotonilor ($h\nu$) este transferată unui electron, care va fi excitat și emis din

suprafața probei dacă $h\nu$ este suficient de mare. Electronul emis, cu energia cinetică a lui E_k , se numește fotoelectron.

2.7 Măsurători magnetice

Măsurătorile magnetice s-au făcut cu trei magnetometre: balanța Faraday, magnetometrul cu extracție și magnetometrul cu probă vibrantă. Valorile magnetizării spontane M_s , au fost determinate din extrapolarea liniară a magnetizării conform următoarei ecuații :

$$M = M_s + \chi_0 H \quad (2.2)$$

unde χ_0 este susceptibilitatea magnetică independentă de câmpul magnetic.

În aproximarea câmpului molecular, la temperaturi apropiate de temperatura Curie, magnetizarea spontană poate fi descrisă prin relația:

$$(M/M_s)^2 = \frac{10}{3} \frac{J+1^2}{J^2+(J+1)^2} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (2.3)$$

unde J este momentul cinetic total al atomului. Conform ecuației 2.3, funcția $M^2(T)$ este liniară și va intersecta axa temperaturii la $T = T_c$ [5]. Prin urmare, temperaturile Curie T_c au fost determinate în aproximația câmpului molecular din reprezentarea M^2 vs. T .

2.7.1 Magnetometru cu extracție și magnetometrul cu probă vibrantă

Proprietățile magnetice (cum ar fi câmpul coercitiv, magnetizarea remanentă sau magnetizarea spontană) ale probelor investigate au fost măsurate folosind magnetometrul cu extracție [6] de la Institutul Néel, Grenoble, Franța și magnetometrul cu probă vibrantă (VSM) de la Institutul de Fizică Ioan Ursu, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România. Principiul de măsurare al magnetometrelor se bazează pe fenomenul de inducție electromagnetică.

2.7.2 Balanța Faraday

Această metodă a fost utilizată pentru a măsura schimbările termice (tranzițiile) ale magnetizării probei în funcție de variația temperaturii. Prin urmare, această metodă poate fi utilizată pentru determinarea temperaturii Curie a materialelor feromagnetice sau ferimagnetice, a temperaturilor de compensare sau pentru a detecta diferite faze magnetice ale eșantionului investigat.

2.8 Calculul structurilor de benzi

Investigațiile teoretice ale proprietăților electronice și magnetice ale compușilor preparați au fost efectuate folosind metoda SPR-KKR [7]. Structura electronică a probelor investigate în stare feromagnetică sau ferimagnetică a fost calculată prin metoda spin-polarizată relativistă Korringa-Kohn-Rostocker (KKR) [7–9].

Metoda SPR-KKR oferă un cadru foarte flexibil care face față unei game largi de sisteme și proprietăți în teoria structurii electronice.

Capitolul 3.

Aliaje MnAl – Un promițător material magnetic permanent fără RE

3.1 Aspecte generale ale aliajelor Mn-Al

Ca potențiali magneți permanenți fără pământuri rare, aliajele Mn-Al au fost intens investigate atât experimental cât și teoretic pentru a le îmbunătăți proprietățile magnetice intrinseci [10–14]. În diagrama de fază Al-Mn, în intervalul de compoziție de 50-60 procente atomice, se poate observa o fază τ , feromagnetică, metastabilă, cu proprietăți magnetice remarcabile [16]. Prin urmare, faza τ feromagnetică a aliajului Mn-Al a devenit un candidat interesant pentru aplicațiile cu magneți permanenți, datorită proprietăților sale intrinseci apreciabile. De asemenea, acest sistem prezintă un avantaj economic uriaș datorită disponibilității elementelor componente. Studiile anterioare au raportat o valoare de 0,75 T pentru magnetizarea spontană, o constantă de anizotropie K_I de 1.7 MJ/m^3 , o temperatură Curie de 650 K și un produs energetic maxim estimat la temperatura camerei de 112 kJ/m^3 [13, 16-17], fiind mai mari decât cele ale magneților permanenți fără RE obișnuiți, cum ar fi feritele sau alnico. Scopul lucrării a fost acela de a îmbunătăți proprietățile magnetice, prin adăugarea unui al treilea element care să reducă cuplajul antiferomagnetic între atomii vecini de Mn-Mn din straturile adiacente.

3.2 Proprietățile structurale, electronice și magnetice ale aliajelor $\text{Mn}_{54-x}\text{Al}_{46}\text{Ti}_x$ ($x = 2; 4$) [19]

Comportamentul structural, electronic și magnetic al aliajelor $\text{Mn}_{52}\text{Al}_{46}\text{Ti}_2$ și $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Ti}_4$ as-cast și tratate termic au fost studiate prin calcule electronice ale structurilor de benzii, prin difracție de raze X și măsurători magnetice în intervalul de temperatură 4– 850 K și în câmp magnetic aplicat de până la 7 T.

3.2.1 Investigații structurale ale aliajelor $Mn_{54-x}Al_{46}Ti_x$ ($x = 2; 4$)

Deoarece cel mai ridicat conținut de fază τ a fost obținut pentru aliajul $Mn_{54}Al_{46}$ tratat termic la $470^\circ C$ timp de 6 h [20], aliajele $Mn_{52}Al_{46}Ti_2$ și $Mn_{50}Al_{46}Ti_4$ au fost tratate în aceleași condiții. Difractogramele XRD ale aliajelor $Mn_{52}Al_{46}Ti_2$ și $Mn_{50}Al_{46}Ti_4$ as-cast și tratate termic sunt prezentate în Figura 3.4 a) și b).

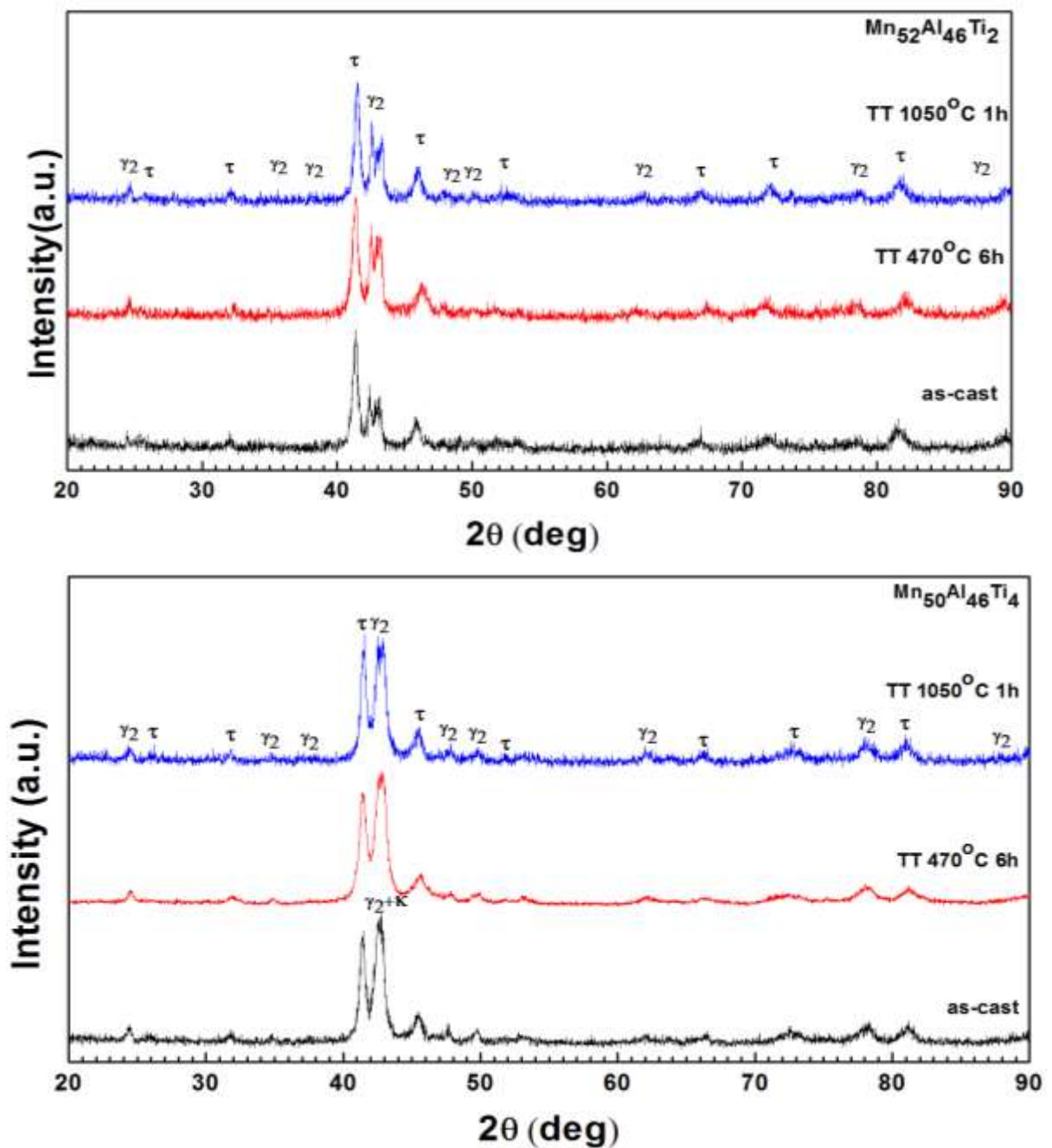


Figura 3.1 Difractogramele de raze X $Mn_{52}Al_4Ti_2$ și $Mn_{50}Al_4Ti_4$ ale aliajelor as-cast și tratate termic. Semnalele corespunzătoare fazelor τ și γ_2 sunt indicate.

Se observă că atât aliajele as-cast, cât și cele tratate termic, sunt amestecuri de faze. Toate probele analizate conțin fazele τ și γ_2 . Cu toate acestea, aliajele $Mn_{50}Al_4Ti_4$ conțin suplimentar o fază κ (de tipul structurii-CsCl).

3.2.2 Calcule ale structurii electronice în aliaje $Mn_{54-x}Al_4Ti_x$ ($x = 2; 4$)

Calcululele SPR-KKR au fost efectuate pentru aliajele $Mn_{54}Al_4$, $Mn_{52}Al_4Ti_2$ și $Mn_{50}Al_4Ti_4$ folosind parametrii de rețea determinați experimental. Structura cristalină considerată în calculele structurii electronice este P4/mmm (grupul spatial nr. 123), cu pozițiile 1a, 1c și 2e ocupate [21-22]. În acord cu raportările anterioare [21, 23], am considerat că momentele magnetice ale Mn din planul Mn (pozițiile Mn^{1a} și Mn^{1c}) sunt cuplate în mod antiparalel cu momentele magnetice ale Mn din planul Al (poziția Mn^{2e}). S-au efectuat calcule energetice totale pentru a verifica ocupația preferențială a Ti pentru pozițiile 1a, 1c sau 2e. Cuplarea antiferomagnetică între momentele Mn de pe pozițiile 1a și 1c și momentele magnetice de pe poziția 2e este configurația stabilă (Figura. 3.6). Cea mai mică energie totală a aliajelor $Mn_{52}Al_4Ti_2$ și $Mn_{50}Al_4Ti_4$ a fost obținută atunci când atomii de Ti ocupă poziția 2e.

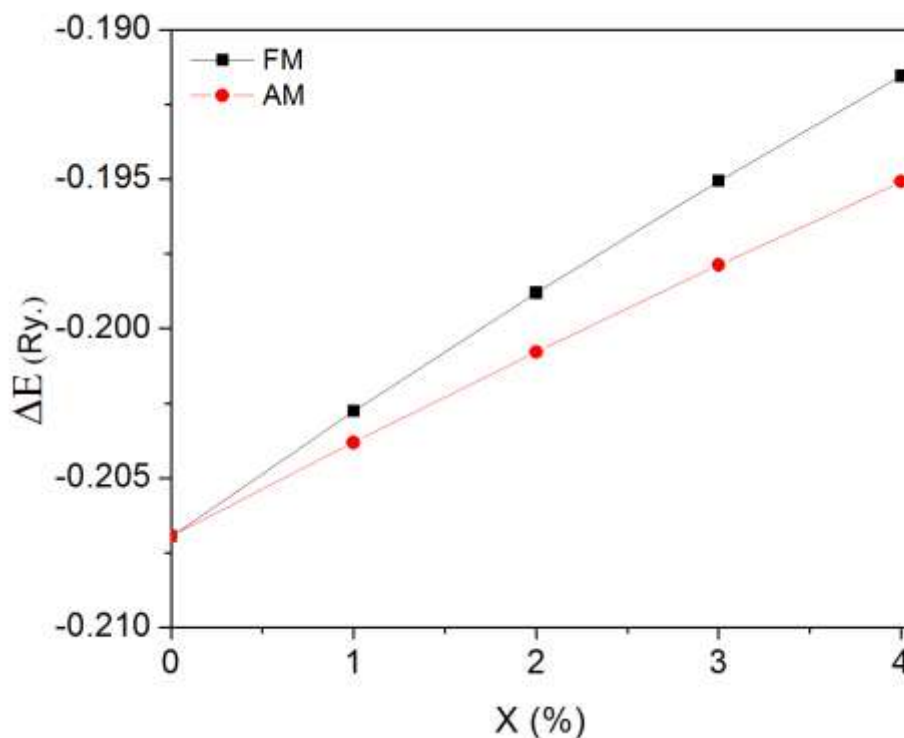


Figura 3.2 Calculele de energie totală pentru sistemul $(\text{Mn}_{50-x}\text{Ti}_x)^{1a,1c}(\text{Al}_{46}\text{Mn}_x\text{Ti}_{4-x})^{2e}$.

3.2.3. Investigații Magnetice Experimentale pentru aliajele de $\text{Mn}_{54-x}\text{Al}_{46}\text{Ti}_x$ ($x = 2; 4$)

Dependența de temperatură a magnetizării măsurate în câmp magnetic scăzut $\mu_0 H = 0.1$ T pentru probele de $\text{Mn}_{52}\text{Al}_{46}\text{Ti}_2$ și $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Ti}_4$ as-cast și tratate termic sunt prezentate în Figura. 3.7 și Figura.3.8. Temperaturile Curie, obținute în aproximația câmpului molecular sunt prezentate în Tabelul 3.5.

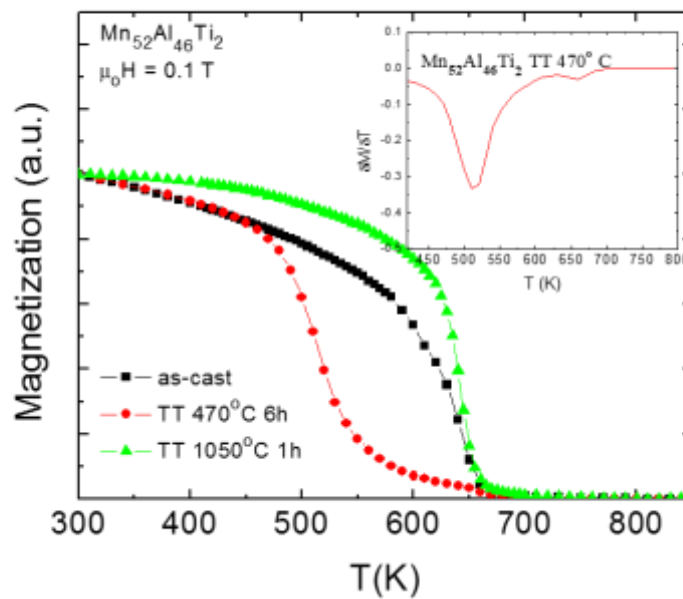


Figura 3.7 Dependența de temperatură a magnetizărilor pentru aliajele $\text{Mn}_{52}\text{Al}_{46}\text{Ti}_2$ măsurate în câmp magnetic de 0.1 T. În inset este prezentată dependența de temperatură a derivatei magnetizării pentru proba tratată termic la 470 °C timp de 6 ore.

Curbele de magnetizare și de demagnetizare în câmp magnetic aplicat de până la ± 7 T măsurate la 4 K pentru probele $\text{Mn}_{52}\text{Al}_{46}\text{Ti}_2$ și $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Ti}_4$ sunt prezentate în Figura.3.11. și Figura.3.12. Dependențe similare au fost obținute pentru aceste aliaje și la 300 K. Valorile magnetizărilor spontane obținute folosind legea apropierei de saturație, ecuația 2.2, câmpul coercitiv și magnetizarea remanentă sunt prezentate în Tabelul 3.5.

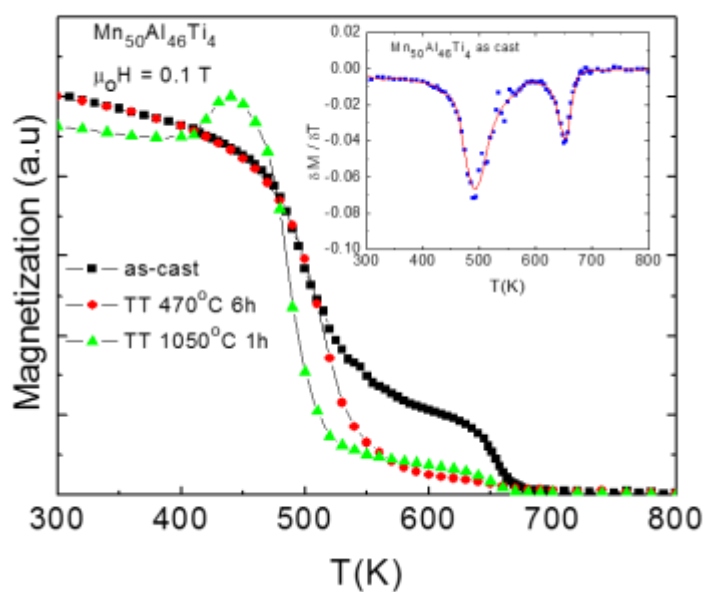


Figure 3.8 Dependența de temperatură a magnetizărilor pentru aliajele $Mn_{50}Al_{46}Ti_4$ măsurate în câmp magnetic de 0.1 T. În inset este prezentată dependența de temperatură a derivatei magnetizării pentru proba as-cast.

Table 3.1 Magnetizarea spontană, temperatura Curie, câmpul coercitiv și magnetizarea remanentă pentru aliajele $Mn_{52}Al_{46}Ti_2$ și $Mn_{50}Al_{46}Ti_4$.

Proba	M_s (4K) (Am^2/Kg)	M_s (4K) ($\mu_B/f.u.$)	$M_s(300K)$ (Am^2/Kg)	T_c^T (K)	T_c^K (K)	H_c^{4K} (kOe)	H_c^{300K} (kOe)	M_r^{4K} (Am^2/Kg)	M_r^{300K} (Am^2/Kg)
$Mn_{54}Al_{46}$ [20]TT 470°C 6h	112	0.84	109	645	-	-	0.95	-	21
$Mn_{52}Al_{46}Ti_2$ as-cast	91.20	0.68	93.50	654	-	1.64	0.88	27.48	21.05
$Mn_{52}Al_{46}Ti_2$ TT 470°C 6h	116.00	0.87	87.60	668	534	0.82	0.69	19.51	14.60
$Mn_{52}Al_{46}Ti_2$ TT 1050°C 1h	102.31	0.77	98.54	651	-	0.77	0.54	19.51	17.45
$Mn_{50}Al_{46}Ti_4$ as-cast	80.50	0.60	81.21	664	531	1.13	0.43	15.84	11.02
$Mn_{50}Al_{46}Ti_4$ TT 470°C 6h	99.70	0.75	75.54	668	530	-	0.34	-	11.02
$Mn_{50}Al_{46}Ti_4$ TT 1050°C 1h	90.70	0.68	83.10	664	501	0.76	0.34	16.16	8.52

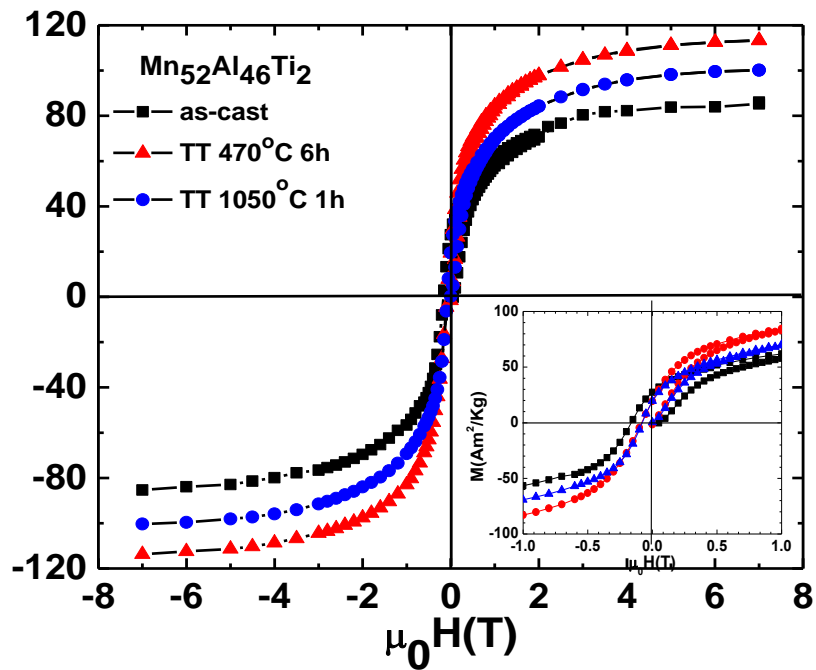


Figure 3. 3 Curbe de magnetizare și de demagnetizare a probelor $Mn_{52}Al_{46}Ti_2$ as-cast și tratate termic la 4 K. În inset este prezentată zona din jurul originii.

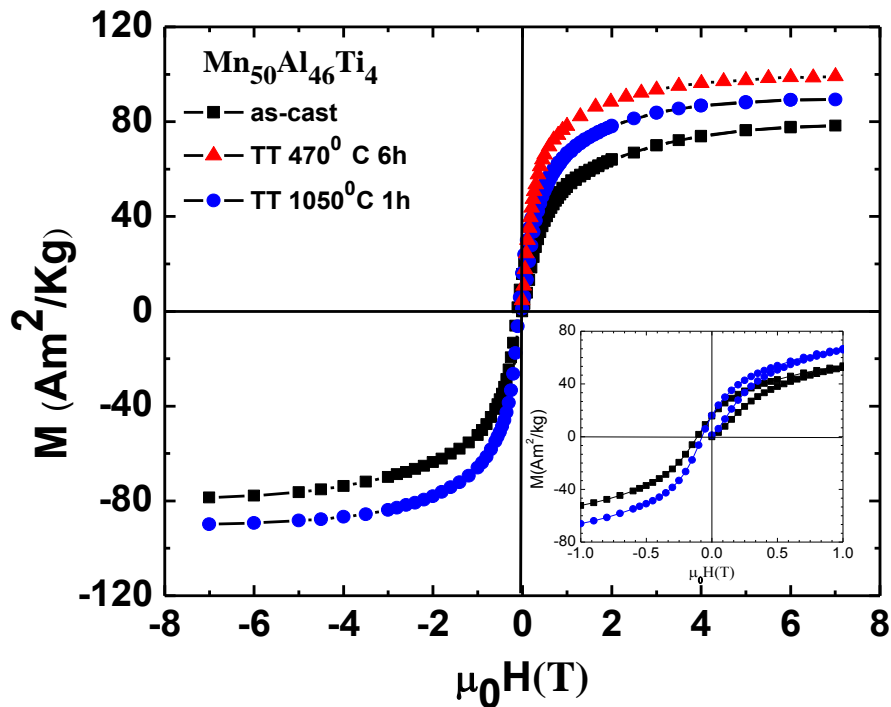


Figure 3. 4 Curbe de magnetizare și de demagnetizare a probelor $Mn_{50}Al_{46}Ti_4$ as-cast și tratate termic la 4 K. În inset este prezentată zona din jurul originii.

3.3 Concluzii

Toate probele analizate conțin fazele τ și γ_2 . Mai mult decât atât, aliajele $\text{Mn}_{52}\text{Al}_{46}\text{Ti}_2$ tratate termic la $470\text{ }^\circ\text{C}$ pentru 6 h și aliajele $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Ti}_4$ includ o fază suplimentară κ (CsCl- tip structură). Calculele structurii de benzii arată o preferință pentru atomii de Ti de a ocupa pozițiile Mn din planul atomilor de Al. Creșterea conținutului de Ti de la $x = 2$ la $x = 4$ în $\text{Mn}_{54-x}\text{Al}_{46}\text{Ti}_x$ duce la scăderea conținutului de fază τ și, prin urmare, la creșterea fazei moi feromagnetice κ . Cele mai bune proprietăți magnetice au fost obținute pentru aliajul $\text{Mn}_{52}\text{Al}_{46}\text{Ti}_2$ tratat termic la $470\text{ }^\circ\text{C}$ pentru 6 h, acestea fiind superioare celor găsite în aliajul $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$. Valorile temperaturilor Curie și ale magnetizărilor spontane ale aliajelor $\text{Mn}_{52}\text{Al}_{46}\text{Ti}_2$ și $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Ti}_4$ sugerează că limita de solubilitate a Ti în faza τ a sistemului $\text{Mn}_{54-x}\text{Al}_{46}\text{Ti}_x$ este apropiată de $x = 2$.

Capitolul 4.

Proprietăți structurale, magnetice și electronice ale unor aliaje Heusler pe bază de Mn

4.1 Aspecte generale privind aliajele Heusler

Compușii Full Heusler sunt aliaje intermetalice ternare care cristalizează în structură cubică cu fețe centrate de tip Cu_2MnAl (structură $L2_1$, grupul spațial $Fm\bar{3}m$ (225)), Figura 4.1 [24]. Compoziția chimică este de tipul X_2YZ , unde X și Y sunt metale de tranziție și Z este un element nonmagnetic [24]. În acești compuși atomii X, Y și Z ocupă pozițiile Wyckoff 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), 4a ($0, 0, 0$) și 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) [25]. Structura de tip Full Heusler este formată din patru subrețele fcc care se întrepătrund, două dintre acestea fiind ocupate în mod egal de elementul X.

Asemănător aliajelor Full Heusler, compușii Inverse Heusler au stoichiometria chimică X_2YZ , dar secvența atomilor din această structură este X-X-Y-Z. Structura este descrisă de patru subrețele fcc care se întrepătrund, în timp ce tipul de structura pentru aliajele Inverse Heusler este CuHg_2Ti cu grupul spațial $F\bar{4}3m$ (nr. 216) (Figura 4.1) [24]. Pozițiile Wyckoff ocupate de atomi sunt: 4a ($0, 0, 0$) și 4d ($3/4, 3/4, 3/4$) pentru X, în timp ce atomii Y și Z sunt situați la 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) și respectiv 4c ($1/4, 1/4, 1/4$).

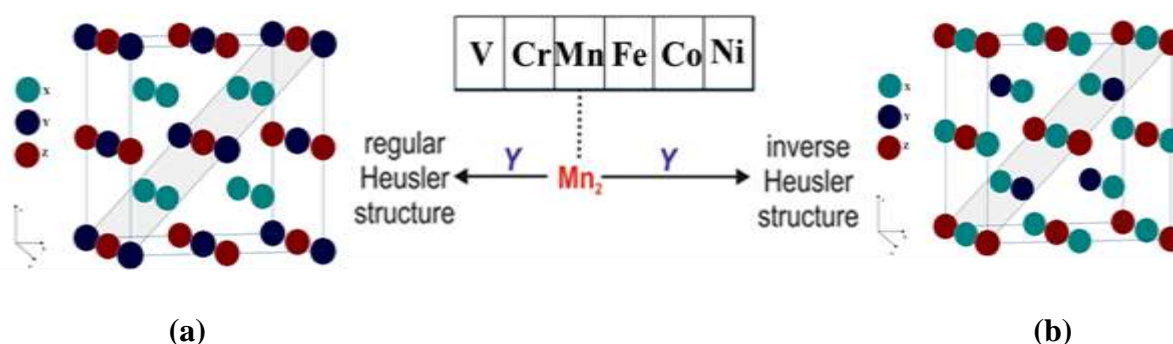


Figura 4.1 X_2YZ $L2_1$ -tipul de structură a aliajelor Heusler (a) și inverse Heusler (b).

4.2 Influența dopajului de Cu asupra structurii electronice și a proprietăților magnetice ale compusului Heusler Mn_2VAI [26]

Investigații detaliate privind proprietățile structurale, electronice și magnetice ale compușilor Heusler $Mn_{2-x}Cu_xVAI$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ and 0.5), preparate prin topire în inducție, au fost realizate și studiate teoretic și experimental [26]. Concluziile cercetărilor noastre oferă o perspectivă asupra evoluției caracterului half-metalic a materialelor ferimagnetice cu dezordinea și dopajul. De asemenea, acest studiu demonstrează restricțiile regulii Slater - Pauling pentru a prezice caracterul half-metalic al compușilor Heusler.

4.2.1. Studii structurale ale aliajelor $Mn_{2-x}Cu_xVAI$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ și 0.5)

Difractogramele înregistrate la temperatura camerei pentru aliajele as-cast $Mn_{2-x}Cu_xVAI$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ and 0.5) sunt prezentate în Figura 4.3. În intervalul $2\theta = 20-35$ grade, difractogramele probelor as-cast sunt mărite de 6 ori pe scara Y, pentru a evidenția semnalele 111 și 200. Toate semnalele difractogramelor corespund structurii cubice $Fm\bar{3}m$ (grupul spațial nr. 225) fără să fie observate alte faze de impuritate.

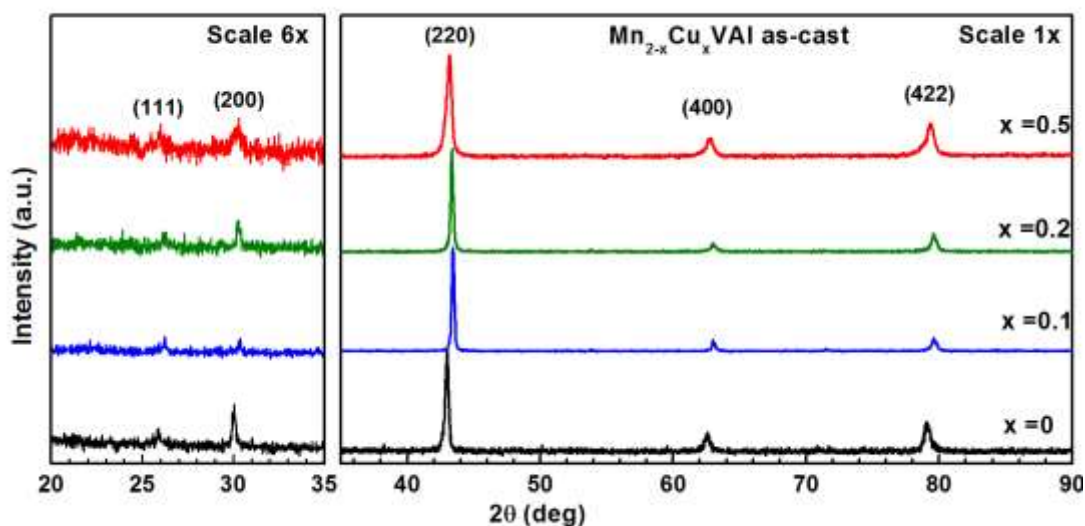


Figure 4.2 Difractogramele probelor $Mn_{2-x}Cu_xVAI$ as-cast. Datele sunt normalizate la intensitatea reflexiei (220). Difractogramele sunt mărite de 6 ori pe scala Y pentru 2θ de la 20 la 35 grade, figura din stînga.

4.2.2 Calcule ale structurii de benzii în aliajele $Mn_{2-x}Cu_xVAI$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ și 0.5)

Calcululele structurii de benzii au fost efectuate utilizând constantele de rețea determinate experimental, considerând o structură $L2_1$ ideală, fără dezordine prin substituție. Ocupația preferențială a atomilor de Cu prin dopaj a fost verificată prin calcule de energiei totală, relevând preferința atomilor de Cu pentru poziția 8c din structura cristalului cu grupul spațial cubic $Fm\bar{3}m$. Densitățile de stări (DOS) pentru spin-up și spin-down pentru cazul „ideal” și „dezordonat” ale sistemului $Mn_{2-x}Cu_xVAI$ cu structura $L2_1$ sunt prezentate în Figurile 4.6 a și 4.6 b. După cum observă în această figură, DOS arată caracterul half-metalic din aliajul de Mn_2VAI , având un gap de ~ 0.2 eV în canalul spin-up la nivelul Fermi E_F .

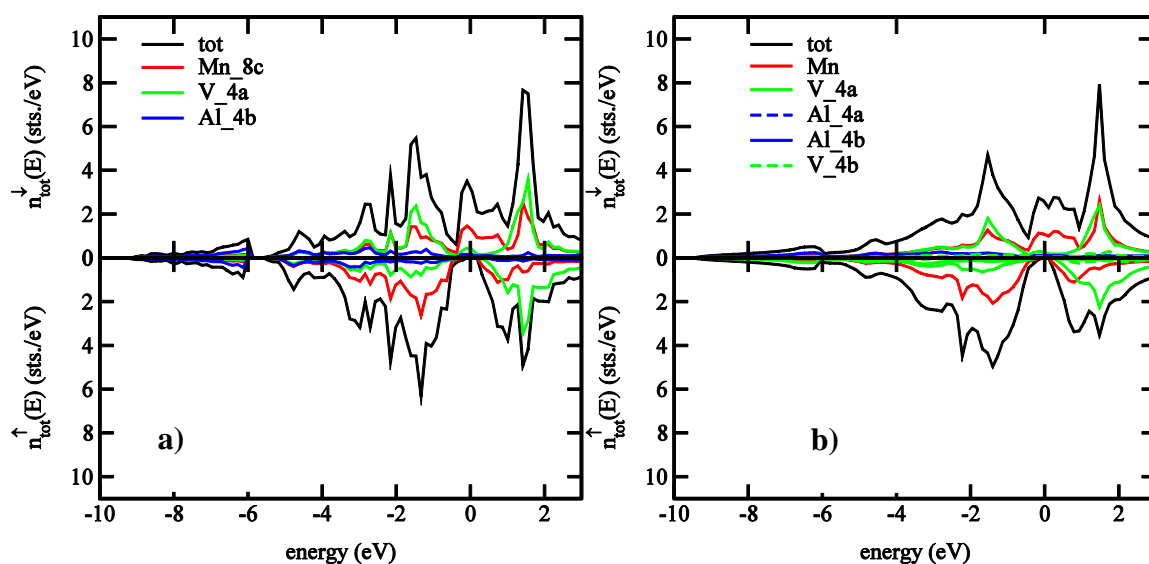


Figure 4.3 Densitățile de stări pentru spin-up și spin-down pentru cazul 'ideal' (a) și 'dezordonat' (b) Mn_2VAI . Originea scării energetice este nivelul Fermi.

4.2.3 Studiul experimental al proprietăților magnetice în compusul intermetalic $Mn_{2-x}Cu_xVAI$.

Dependența de temperatură a magnetizării măsurată în câmp magnetic scăzut pentru probele $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ as-cast și tratate termic 700 și 800 °C timp de 72 de ore. este prezentată în Figura. 4.8.

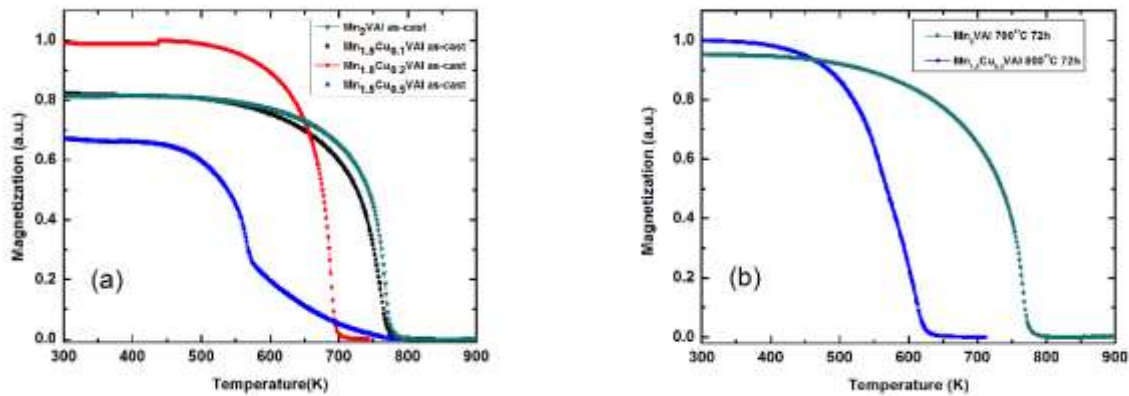


Figure 4.4 Dependența de temperatură a magnetizării pentru $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ as-cast (a) și tratat termic (b) măsurate în câmp magnetic scăzut.

S-a constatat că temperatura Curie scade odată cu creșterea conținutului de Cu, variind între 771 K ($x = 0$) și 580 K ($x = 0,5$) pentru probele as-cast, respectiv între 771 K ($x = 0$) și 610 K ($x = 0.5$) pentru probele tratate termic (vezi Tabelul 4.5).

Tabelul 4.1 Temperaturile Curie pentru aliajele $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ as-cast și tratate termic.

Proba	As-cast T_c (K)	Tratat termic 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

Curbele de magnetizare la 2K, în câmp magnetic aplicat de până la 10 T, pentru probele $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ as-cast și tratate termic sunt prezentate în Figura.4.9. Valorile magnetizărilor spontane sunt date în Tabelul 4.6.

Tabelul 4.2 Magnetizarea spontană pentru aliajele $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ as-cast și tratate termic.

Proba	Experiment		Teorie	
	As-cast M_s ($\mu_B/f.u.$)	Tratat termic M_s ($\mu_B/f.u.$)	'dezord.' M_s ($\mu_B/f.u.$)	'ideal' M_s ($\mu_B/f.u.$)
Mn_2VAl	1.78	1.78	2.09	2.08
$Mn_{1.9}Cu_{0.1}VAl$	1.72			1.90
$Mn_{1.8}Cu_{0.2}VAl$	1.44			1.74
$Mn_{1.5}Cu_{0.5}VAl$	1.29	1.33	1.14	1.28

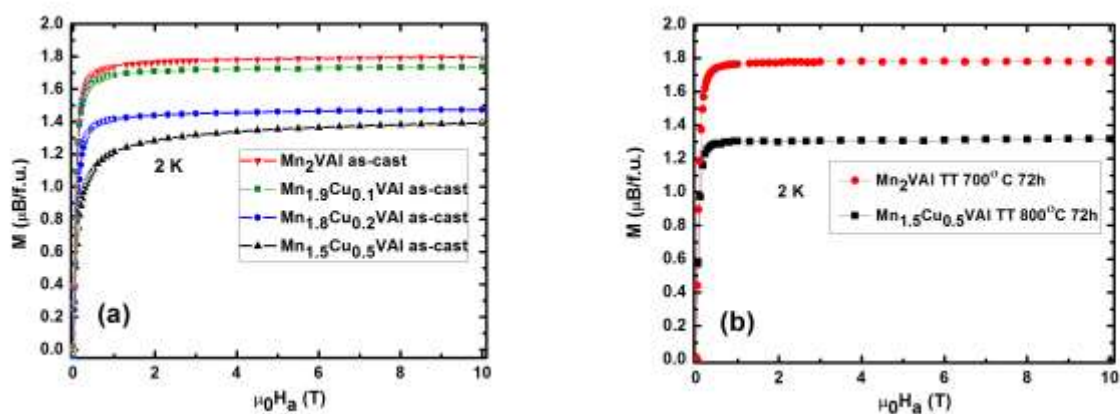


Figure 4.5 Curbele de magnetizare pentru aliajele $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ as-cast (a) și tratate termic (b) măsurate la 2K.

Valorile obținute nu sunt în concordanță cu regula Slater-Pauling deoarece doparea cu Cu duce la dispariția caracterului half-metalic.

4.3. Studiul ferimagnetismului și a gradului de dezordine în aliajele half-metalice $Mn_{2-x}Co_xVAl$ Heusler[28 - 29]

Sunt prezentate investigațiile teoretice și experimentale detaliate privind proprietățile structurale, electronice și magnetice ale compușilor $Mn_{2-x}Co_xVAl$ ($x= 0, 0.2, 0.6, 1$) cu structura $L2_1$.

4.3.1. Studii structurale asupra compușilor $Mn_{2-x}Co_xVAl$ Heusler

Aliajele $Mn_{2-x}Co_xVAl$ cristalizează în structura full Heusler ($L2_1$), unde atomii de Mn/Co ocupă poziția 8c la $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ și $(3/4 \ 3/4 \ 3/4)$, V ocupă poziția 4a la $(0 \ 0 \ 0)$ și Al ocupă poziția 4b la $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ [25] .

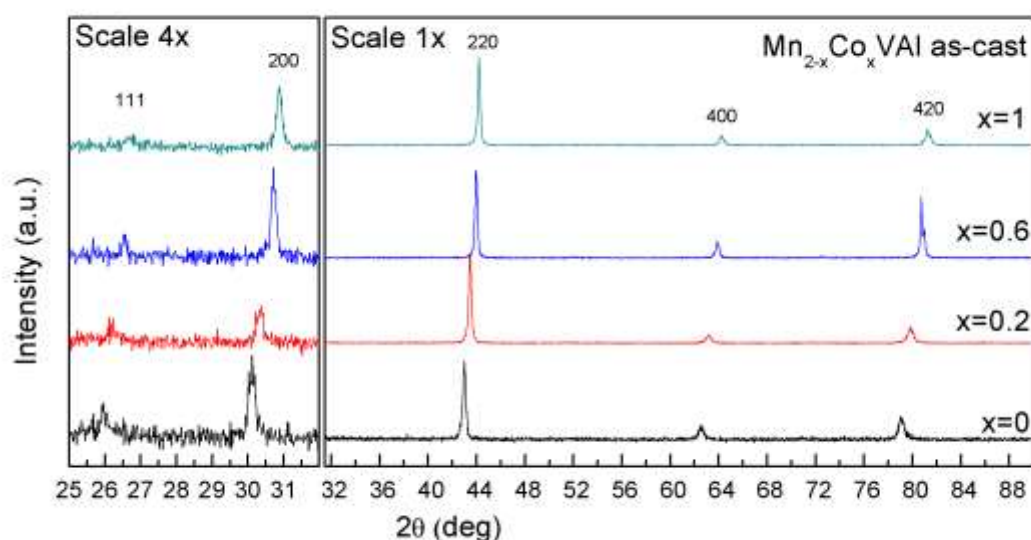


Figure 4.6 Difractogramele la temperatura camerei pentru probele $Mn_{2-x}Co_xVAl$ as-cast. Datele sunt normalizate la intensitatea reflexiei (220). Semnalele de suprastructură sunt mărite de 6 ori pentru 2θ de la 25 la 32 grade, figura din sînga.

Difractogramele de raze X, efectuate la temperatura camerei, ale aliajelor $Mn_{2-x}Co_xVAl$ ($x = 0, 0.2, 0.6$ și 1) as-cast sunt prezentate în Figura.4.11. Difractogramele dovedesc că aliajele as-cast cristalizează într-o singură fază, care corespunde structurii de tip X_2YZ Heusler, grupul spațial $Fm\bar{3}m$ (nr. 225), unde atomii de Mn și Co ocupă pozițiile Wyckoff 8c (X), în timp ce atomii de V și Al sunt localizați pe poziția 4a (Y) și respectiv pe poziția 4b (Z).

4.3.2. Spectre XPS ale aliajelor $Mn_{2-x}Co_xVAl$ ($x = 0, 0.2, 0.6$ and 1.0)

Spectrele nivelelor interne ale Mn 3s și V 3s din aliajul Mn_2VAl prezintă o despicare de schimb care apare din cauza interacțiunilor de schimb dintre golul de pe nivelul intern și păturile 3d. Aceasta este o dovadă directă a momentelor magnetice locale la pozițiile Mn și V. Interacțiunea de schimb J_{dc} dintre golul spinului de pe nivelul intern s și spinul electronului 3d dă naștere la un satelit, la energii mai mari față de liniile principale ale spectrelor Mn 3s și V 3s. În Figurile. 4.16 and 4.17 sunt prezentate rezultatele curbilor fitate ale spectrelor Mn 3s și V 3s ale aliajului Mn_2VAl după scăderea backgroundului [29].

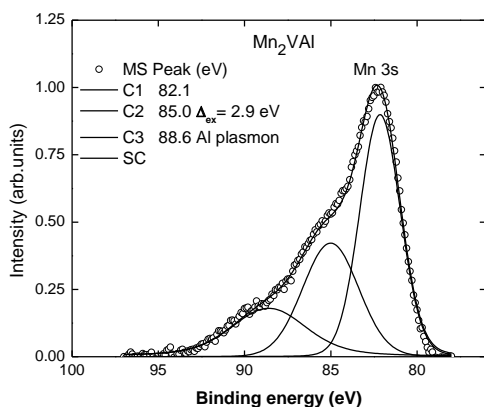


Figure 4.7 Spectrele XPS ale Mn 3s din aliajul Mn_2VAl

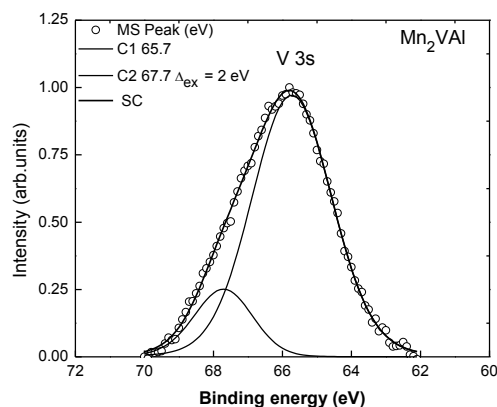


Figure 4.8 Spectrele XPS ale V 3s din aliajul Mn_2VAl

4.3.3. Calcule ale structurii de benzi din aliajele $Mn_{2-x}Co_xVAl$ ($x = 0, 0.2, 0.6$ și 1.0)

Momentele magnetice calculate ale elementelor constitutive din aliajele $Mn_{2-x}Co_xVAl$ ($x = 0, 0.2, 0.6$ și 1.0) sunt prezentate în Tabelul 4.9.

Tabelul 4.3 Momentele calculate pentru aliajele Mn_{2-x}Co_xVAl.

Mn _{2-x} Co _x VAl		Momentul de spin	Momentul Orbital	Slater-Pauling
x = 0 a _{lat} = 5.89 Å		m_s (μB)	m_l (μB)	 m(μB)
	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 Å	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 Å	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 _{lat} = 5.80 Å	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

Au fost utilizate constantele de rețea determinate experimental. Se observă un cuplaj antiferomagnetic între spinii Mn 8c și V 4a, în concordanță cu alte calcule raportate în literatură [31–34].

4.3.4. Comportamentul magnetic al aliajelor Mn_{2-x}Co_xVAl Heusler

Curbele izoterme ale magnetizării înregistrate la 2 K și curbele termo-magnetice pentru aliajele Mn_{2-x}Co_xVAl sunt prezentate în Figura. 4.21 și Figura.4.22. Valorile magnetizărilor spontane determinate din izotermele magnetizării și temperaturile Curie determinate prin aproximația câmpului molecular din reprezentarea $M^2(T)$ sunt date în Tabelul 4.10. Magnetizarea spontană scade odată cu creșterea conținutului de Co, în concordanță cu regula Slater-Pauling, datorită creșterii numărului de electroni de valență prin substituția Co cu Mn.

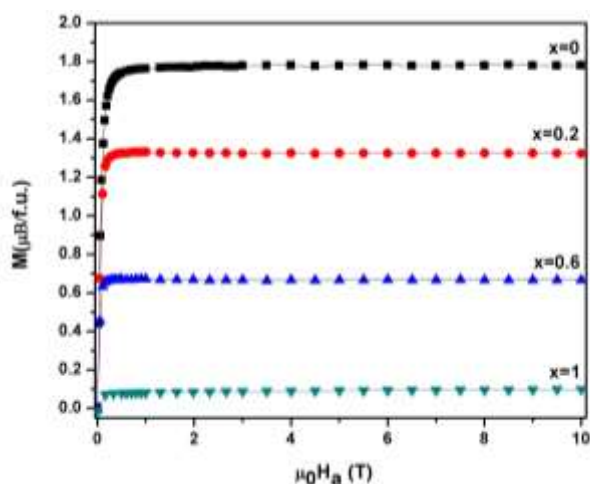


Figure 4.9 Curbele de magnetizare ale aliajelor $Mn_{2-x}Co_xVAl$ la 2K în câmp magnetic de până la 10 T, tratate termic la 700 °C ($x=0$) și 800 °C ($x=0.2, 0.6$ și 1).

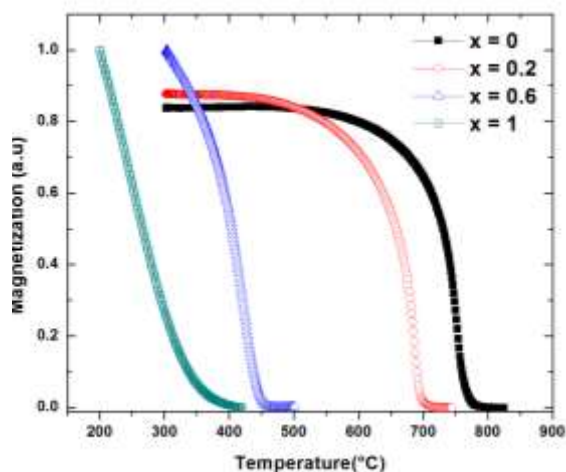


Figure 4.10 Dependența de temperatură a magnetizării aliajelor $Mn_{2-x}Co_xVAl$ tratate termic la 700 °C ($x=0$) și 800 °C ($x=0.2, 0.6$ și 1) măsurate în câmpuri magnetice joase.

Tablul 4.4 Magnetizarea spontană și temperatura Curie ale aliajelor $Mn_{2-x}Co_xVAl$ determinate în această lucrare și din alte lucrări din literatură.

Conținut Co (x)	$M_s(\mu_B/f.u)$		$M_s(\mu_B/f.u)$ (Calculate, Tabelul 4.9)	$T_c(K)$	
0	1.78	1.88[34] 1.94[35]	2.04	771	750[34] 760[35]
0.2	1.35		1.63	690	
0.6	0.68		0.81	445	
1.0	0.05	0.07 [34]	0.03	289	105[34]

4.4 Ferimagnetism compensat în aliajele Heusler half-metalice Mn-Co-V-Al [36]

În acest subcapitol sunt detaliate investigațiile teoretice și experimentale asupra proprietăților magnetice și electronice ale compușilor $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ Heusler ($x = 0, 0.1, 0.3$ și 0.5).

4.4.1 Caracterizarea structurală a probelor $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$

Analiza datelor XRD indică faptul că aliajele Heusler $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ ($x = 0, 0.1, 0.3$ și 0.5) sunt fază unică. În toate difractogramele de raze X (vezi Figura 4.23) există semnale de

suprastructură (111) și (200), ceea ce indică o ordine structurală ridicată în probele noastre.

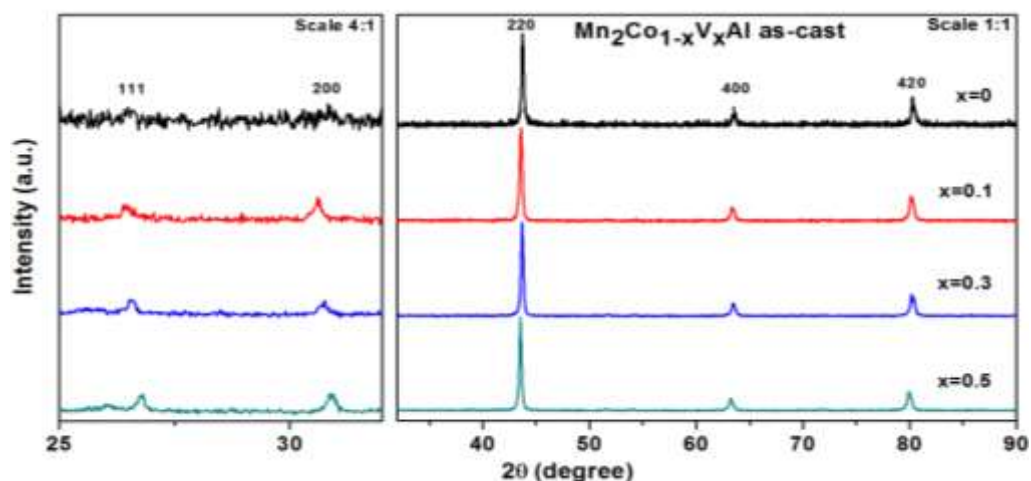


Figura 4.11 Difractogramele de raze X ale aliajelor Heusler $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ ($x = 0, 0.1, 0.3$ și 0.5).

4.4.2 Calcule ale structurii de benzi în $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$

În structura de tipul Hg_2CuTi (grupul spațial $F-43m$, nr. 216) a aliajului Heusler Mn_2CoAl a fost considerată, în acord cu regula empirică [37], următoarea ocupare a pozițiilor Wyckoff: Co 4a (0 0 0), Mn 4b ($1/4\ 1/4\ 1/4$), Mn 4c ($1/2\ 1/2\ 1/2$), Al 4d ($3/4\ 3/4\ 3/4$). Conform acestei reguli, atomii cu mai mulți electroni de valență (Co) ocupă pozițiile 4a sau 4c, în timp ce atomii de Mn ocupă pozițiile 4b și 4c [36 – 38]. Prin substituția V cu Co, pe poziția 4a, datorită numărului mediu de electroni de valență, structura de tipul Hg_2CuTi este de așteptat să fie păstrată.

4.4.3 Comportamentul magnetic al aliajelor Heusler $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$.

Curbele izotermice ale magnetizării înregistrate în câmp magnetic de până la 10T la 2K și curbele termo-magnetice măsurate în câmpuri magnetice joase pentru aliajele Heusler $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ sunt prezentate în Figura. 4.26 și Figura. 4.27. Temperaturile Curie au fost determinate utilizând modelul câmpului molecular, ecuația 2.3, din măsurătorile termomagnetice, Figura 4.27. Valorile magnetizărilor spontane și a temperaturilor Curie sunt sumarizate în Tabelul 4.13.

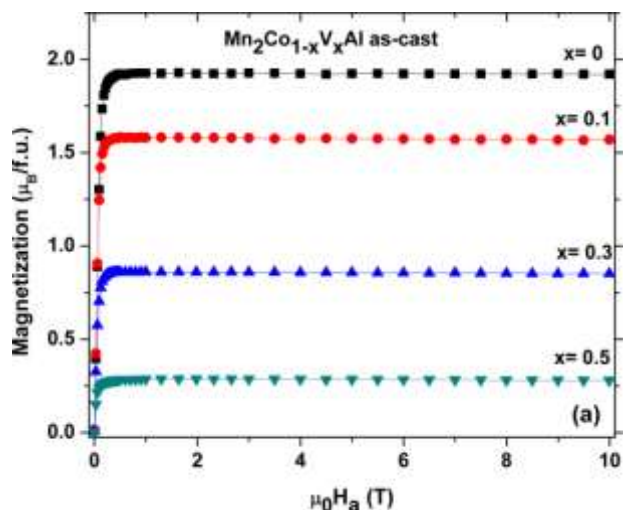


Figure 4.12 Izotermele magnetizărilor la 2 K în camp magnetic de până la 10 T pentru aliajele $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$

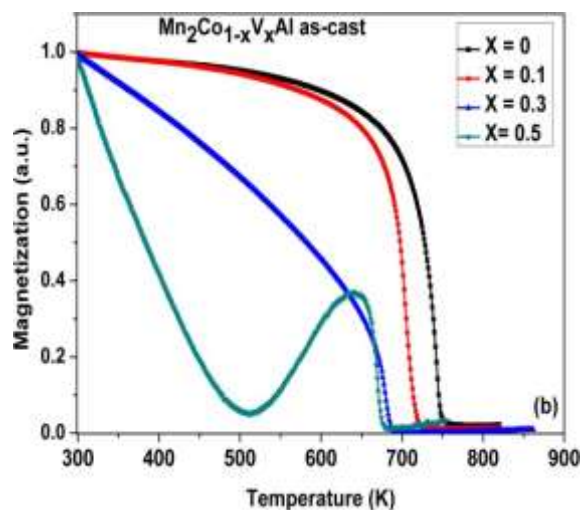


Figure 4.13 Dependența de temperatură a magnetizării pentru aliajele $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ măsurate în câmpuri magnetice mici.

Table 4.5 Valorile magnetizărilor spontane și a temperaturilor Curie ale aliajelor $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ Heusler determinate în această lucrare prin măsurători magnetice și cele din datele din literatură.

V content (x)	M_s ($\mu B/f.u.$)		T_c (K)	
	<i>Măsurat</i>	<i>Literatură</i>	<i>Măsurat</i>	<i>Literatură</i>
0	1.93	2.06 [39]	745	741 [41] 720 [42]
0.1	1.58		712	
0.3	0.86		699	
0.5	0.29	0.06 [39]	671	659 [41]

4.5 Concluzii

Investigațiile proprietăților electronice și magnetice ale aliajelor $Mn_{2-x}Cu_xVAl$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ and 0.5) pun în evidență efectul substituției de Mn cu Cu din acești compuși. Dopajul cu Cu are o influență importantă asupra proprietăților magnetice ale compușilor $Mn_{2-x}Cu_xVAl$. Reducerea concentrației atomilor magnetici duce la scaderea interacțiunilor de schimb și ulterior la scăderea generală a momentelor magnetice și a temperaturilor Curie. S-a demonstrat că

mărima momentelor magnetice în compușii dopați de tipul X_2YZ este puternic influențată de dezordinea de tipul Y-Z.

Dimensiunea benzii interzise din canalul de spini majoritar este determinată de desplicarea în câmp cristalin, care este determinată la rândul său de simetria și coordinarea atomilor de Mn și care este influențată de hibridizarea cu atomii de Cu. Stările 3d ale Cu sunt situate la aproximativ -3eV sub nivelul Fermi, dar stările lor 4s sunt situate la nivelul Fermi, hibridizând cu stările 3d ale Mn. Prin urmare gap-ul din canalul de spini majoritar se închide, iar caracterul half-metalic al aliajului Mn_2VAl dopat cu Cu ($x = 0.5$) dispare. Dezordinea Y-Z induce o lărgire a DOS în banda de valență, aceasta extinzându-se sub -8 eV. Pe de altă parte, se pare că dispariția caracterului half-metalic nu are legătură cu tipul de dezordine $L2_1$ evidențiat din difractogramele de raze X pentru probele investigate.

Aliajele $Mn_{2-x}Co_xVAl$ ($x = 0, 0.2, 0.6$ and 1) au fost preparate prin topire în inducție. Structura cristalină investigată prin XRD și difracție de neutroni arată că toate probele studiate sunt fază unică aparținând structurii ordonate de tipul $L2_1$ (grupul spațial nr.225). Gradul parametrilor de ordine $L2_1$ și B2 a fost calculat din raportul semnalelor obținute din difractogramele de raze X folosind modelul lui Takamura pentru compușii Heusler. Probele tratate termic și cele as-cast au arătat o îmbunătățire a acestor parametri de ordine, fapt care a putut fi observat și din reducerea parametrilor de rețea. Nivelele interne 3s ale Mn și V determinate prin XPS arată o scădere a momentelor individuale de spin a Mn și V prin creșterea conținutului de Co în aceste aliaje. De asemenea umplerea benzii 3d cu creșterea conținutului de Co a fost evidențiată prin XPS.

Calcululele structurii de benzi arată faptul că aliajul Mn_2VAl este half-metalic cu un moment total de spin de $2.04 \mu_B$, având momentele de spin ale Mn ($1.58 \mu_B$) și V ($-1.09 \mu_B$) cuplate antiparalel. Prin dopajul cu Co, momentele magnetice totale scad în aliajele $Mn_{2-x}Co_xVAl$, fiind aproape de zero ($0.03 \mu_B$) în compusul Heusler $MnCoVAl$, în concordanță cu predicția lui Galanakis et al. [43]. Calcululele structurii electronice de benzi arată de asemenea păstrarea caracterului half-metalic pentru aliajele $Mn_{2-x}Co_xVAl$ cu $x = 0, 0.2$ și 0.6 . Pentru $x = 1$, compusul $MnCoVAl$ pierde caracterul half-metalic pentru constanta de rețea determinată experimental (5.80 \AA), dar pentru o valoare cuprinsă între 5.86 și 5.88 \AA acest caracter poate fi dobândit conform calcululelor noastre.

Comportamentul magnetic arată o concordanță a magnetizărilor cu regula Slater-Pauling și o scădere a temperaturilor Curie cu creșterea conținutului de Co, așa cum a fost semnalat anterior [34]. O valoare considerabil mai mare a T_c (289 K) pentru $MnCoVAl$ ($x = 1$) a fost obținută în comparație cu alte rezultate raportate în literatură de Deka et al. (105 K) [34].

Ocupărea preferențială a atomilor de V are o influență semnificativă asupra magnetizării **aliajelor Heusler $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$** ($x = 0, 0.1, 0.3$ și 0.5). Studiile teoretice au arătat că se poate obține un ferimagnet total compensat pentru aliajele $Mn_{1.92}Co_{0.5}V_{0.58}Al$ și $Mn_{2.07}Co_{0.43}V_{0.5}Al$. Temperatura Curie a aliajului $Mn_2Co_{0.5}V_{0.5}Al$ este 671 K și este de așteptat să fie mai puțin afectată pentru compusul cu stoichiometria modificată. În consecință, investigațiile noastre teoretice și experimentale demonstrează posibilitatea obținerii unui nou aliaj Heusler ca posibilă componentă a unei clase promițătoare de materiale cu consum redus de energie pentru aplicații spintronice.

5. Concluzii generale

Obiectivul principal al acestei teze a constat în studiul influneței modificărilor de compoziție, efectuate prin substituția parțială a unor elemente componente în unele aliaje magnetice pe bază de Mn, asupra structurii cristaline, structurii electronice, a proprietăților magnetice cât și asupra semnului interacțiunilor dintre momente magnetice. Am investigat două clase diferite de materiale: magneți permanenți fără pământuri rare (faza τ -MnAl) și aliaje Full Heusler pe bază de Mn (Mn_2XY). Concluziile detaliate pentru fiecare sistem studiat au fost descrise în Capitolele 3 și 4. Câteva rezultate generale ale acestui studiu sunt sintetizate mai jos.

Toate probele analizate au fost sinterizate prin topire în inducție, urmată de diferite tratamente termice. Tratamentele termice ale probelor topite conduc la evoluții structurale evidențiate prin modificarea parametrilor de rețea, reducerea defectelor structurale și a tensiunilor interne, a gradului de ordine atomică etc. În consecință, proprietățile magnetice ale probelor investigate sunt foarte sensibile la parametrii tratamentului termic. Aceste aspecte sunt corelate cu sensibilitatea ridicată a comportamentului magnetic al elementelor de tranziție 3d la vecinătatea atomică locală. Se constată o îmbunătățire a magnetizării spontante și a temperaturii Curie după tratamentele termice în comparație cu valorile corespunzătoare ale probelor după topire.

Studiile noastre în **aliajele $Mn_{54-x}Al_{46}Ti_x$** au urmarit două obiective principale: (i) formarea fazei magnetice τ și (ii) reducerea efectului interacțiunilor de schimb negativ asupra magnetizării totale. Studiile noastre concluzionează că aceste obiective au fost parțial realizate prin controlul substituției Mn cu Ti și prin tratamente termice adecvate.

Vecinătatea magnetică a ionilor magnetici de Mn și gradul de ordine atomică în **aliajele Heusler Mn_2XY** au fost modificate prin trei metode: (i) prin substituirea parțială a Mn cu atomi de Cu în $Mn_{2-x}Cu_xVAl$; (ii) prin substituirea parțială a Mn cu atomi de Co în $Mn_{2-x}Co_xVAl$ și (iii) prin modificarea raportului dintre conținutul de Co și V în aliajele $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$. Datele experimentale și calculele teoretice arată că reducerea concentrației de atomi magnetici de Mn duce la scăderea interacțiunilor de schimb în sistem, rezultând o scădere generală a momentelor magnetice și a temperaturilor Curie. Comportamentul half-metalic în aliajele Heusler estimat prin calcule de structură de benzi este confirmat în majoritatea aliajelor studiate, fiind în bună concordanță cu rezultatele experimentale. Ordonarea atomică a fost îmbunătățită prin tratamente

termice, fiind legată și de reducerea parametrilor de rețea. Creșterea gradului de ordonare atomică are o influență semnificativă asupra momentelor magnetice ale aliajelor studiate. De asemenea, prin controlul raportului Co vs. V în $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ a fost demonstrat că se poate obține un aliaj ferimagnetic compensat.

Publicații pe perioada doctoratului

1. Articole publicate ISI

1. **R. Gavrea**, R.Hirian, S. Mican, D. Benea, O. Isnard, M. Coldea and V. Pop , "Structural, electronic and magnetic properties of the $Mn_{54-x}Al_4Ti_x$ ($x = 2; 4$) alloys", INTERMETALLICS 2017 Volume: 82 Pages: 101-106; IF: 3.35; AIS: 0.67
2. **R. Gavrea**, A. Bolinger, V. Pop, O. Isnard, M. Coldea and D. Benea , "Influence of the Cu doping on the Electronic Structure and Magnetic Properties of the Mn_2VAl Heusler compound", PHYSICA STATUS SOLIDI B-BASIC SOLID STATE PHYSICS 2017 Volume: 254 Pages:1-7 IF: 1.45; AIS: 0.5
3. **R. Gavrea**, C. Leostean, M. Coldea, O Isnard, V. Pop and D. Benea, "Effect of Co for Mn substitution on the electronic properties of $Mn_{2-x}Co_xVAl$ as probed by XPS", INTERMETALLICS 2018 Volume: 93 Pages: 155-161; IF: 3.35; AIS: 0.67
4. **R. Gavrea**; M. Coldea; L. Barbu-Tudoran; O. Isnard; V. Pop; D. Benea, "Reduction of the substitutional disorder by heat treatments in $Mn_{2-x}Co_xVAl$ Heusler alloys", POWDER METALLURGY AND ADVANCED MATERIALS, 2018, Volume: 8 Pages: 219-227
5. D. Benea, **R. Gavrea**, M. Coldea, O Isnard, V. Pop, " Half-metallic compensated ferrimagnetism in the Mn-Co-V-Al Heusler alloys", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019 Volume 475, Pages 229-233 IF: 2.68; AIS: 0.5

2. Conferințe și Școli de vară

1. **Poster: R. Gavrea, T. Radu, V. Pop, O. Isnard, D. Benea International Summer School of Physical and Chemical Principles in Materials Science 2016 July 11-17, 2016 in Paris – France, “STRUCTURAL, MAGNETIC AND ELECTRONIC PROPERTIES OF $Mn_{2-x}Co_xVAl$ ($X=0, 0.2, 0.6, 1$) HEUSLER ALLOYS”**
2. **Poster: R. Gavrea, R. Hirian, S. Mican, D. Benea, O. Isnard, M. Coldea and V. Pop, 24th International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications (REPM 16) 28 August to 1 September 2016 Darmstadt, Germany, “Structural, electronic and magnetic properties of the $Mn_{54-x}Al_{46}Ti_x$ ($x = 2; 4$) alloys”**
3. **Poster: R. Gavrea, D. Benea, R. Hirian, T. Radu, R. Erhan, M. Coldea and V. Pop 11th International Conference On Physics Of Advanced Materials (ICPAM-11), 8th to 14th of September, 2016 Cluj-Napoca, Romania, “THE INFLUENCE OF THE CO DOPING ON THE ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE HALF-METALLIC FERRIMAGNET Mn_2VAl ”**
4. **Oral: R. Gavrea, D. Benea, T. Radu, R. Erhan and V. Pop Presentation: 16th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science IBWAP 2016 (7-9, July, 2016) Constanta, Romania, “INVESTIGATIONS OF THE FERRIMAGNETISM AND DISORDER IN THE HALF-METALLIC HEUSLER ALLOY $Mn_{2-x}Co_xVAl$ “**
5. **Poster: R. Gavrea, A. Bolinger, V. Pop, O. Isnard and D. Benea, TIM 17 Physics Conference 2017 May 25-27, 2016 in Timisoara – Romania, “Influence of the Cu doping on the Electronic Structure and Magnetic Properties of the Mn_2VAl Heusler compound”**
6. **Poster: R. Gavrea, A. Bolinger, V. Pop, O. Isnard and D. Benea, The European Conference PHYSICS OF MAGNETISM 2017 (PM'17) June 26-30, 2017 Poznań, POLAND, “Influence of the Cu doping on the Electronic Structure and Magnetic Properties of the Mn_2VAl Heusler compound”**
7. **Poster: R. Gavrea, A. Bolinger, V. Pop, O. Isnard and D. Benea, 11th International Conference Processes in Isotopes and Molecules, 27th to 29th of September, 2017 Cluj-Napoca, Romania, “Influence of the Cu doping on the Electronic Structure and Magnetic Properties of the Mn_2VAl Heusler compound”**
8. **Poster: R. Gavrea, D. Benea, R. Hirian, O. Isnard and V. Pop, 12th International Conference Processes in Isotopes and Molecules, 25th to 27th of September, 2019 Cluj-Napoca, Romania, “Investigations on compensated ferrimagnetism in the $Mn_2Co_{0.5}V_{0.5}Al$ Heusler alloy”**

Referințe Parțiale:

- [1] Kittel, C. “Introduction to solid state physics”. Fifth edition. United Kingdom, 1976.
- [2] Y. Takamura, R. Nakane, and S. Sugahara, “Analysis of L21-ordering in full-Heusler Co₂FeSi alloy thin films formed by rapid thermal annealing,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 7, p. 07B109, Mar. 2009.
- [3] J. Baruchel, J.-L. Hodeau, M. S. Lehmann, J.-R. Regnard, and C. Schlenker, Eds., *Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies: Applications to Solid State Physics and Chemistry*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1994.
- [4] W. J. O.-T., “Neutron diffraction”, (third edition), G.E. Bacon, Clarendon Press, Oxford, 1975, *J. Mol. Struct.*, vol. 33, pp. 344–344, Aug. 1976.
- [5] V. Pop, I. Chicinas, and N. Jumate. “Fizica Materialelor - Metode Experimentale”. Presa Universitara Clujeana, Cluj-Napoca, 2001.
- [6] A. Barlet, J. Genna, and P. Lethuillier, “Insert for Regulating Temperatures Between 2-K and 1000-K in a Liquid-Helium Dewar - Description and Cryogenic Analysis” *Cryogenics*, vol. 31, no. 9, pp. 801–805, Sep. 1991.
- [7] “SPRKKR.” [Online]. Available: http://ebert.cup.uni-muenchen.de/index.php?option=com_content&view=article&id=8&catid=4&Itemid=7.
- [8] P. Weinberger, “Electron Scattering Theory for Order and Disordered Matter, University Press, Oxford, 1990.”
- [9] A. Gonis, “Green Function for Ordered and Disordered Systems”, North-Holland, Amsterdam, 1992.
- [10] P. Strange, “Relativistic Quantum Mechanics”, University Press, Cambridge, 1998.
- [11] R. Skomski, P. Manchanda, P. K. Kumar, B. Balamurugan, A. Kashyap, and D. J. Sellmyer, “Predicting the future of permanent-magnet materials” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 49, no. 7, pp. 3215–3220, 2013.
- [12] N. Poudyal and J. P. Liu, “Advances in nanostructured permanent magnets research” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 4, p. 043001, 2013.
- [13] R. Stamps, S. Breitzkreutz, J. Åkerman, A. Chumak, Y.C. Otani, G. Bauer, J. Thiele, M. Bowen, S. Majetich, M. Klaui, I. L. Prejbeanu, B. Dieny, N. Dempsey and B. Hillebrands, “The 2014 Magnetism Roadmap” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 33, p. 333001, 2014.
- [14] J. M. D. Coey, “Permanent magnets: Plugging the gap” *Scr. Mater.*, vol. 67, no. 6, pp. 524–529, Sep. 2012.
- [15] P. Manchanda, A. Kashyap, J. E. Shield, L. H. Lewis, and R. Skomski, “Magnetic properties of Fe-doped MnAl,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 365, pp. 88–92, Sep. 2014.

- [16] A. J. J. Koch, P. Hokkeling, M. G. v. d. Steeg, and K. J. de Vos, “New Material for Permanent Magnets on a Base of Mn and Al,” *J. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 5, pp. S75–S77, May 1960.
- [17] J. M. D. Coey, “Hard Magnetic Materials: A Perspective,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 47, no. 12, pp. 4671–4681, Dec. 2011.
- [18] R. Skomski and J. M. D. Coey, *Permanent magnetism*. Bristol, UK; Philadelphia, PA: Institute of Physics Pub, 1999.
- [19] R. Gavrea, R. Hirian, S. Mican, D. Benea, O. Isnard, M. Coldea and V. Pop, “Structural, electronic and magnetic properties of the Mn_{54–x}Al₄₆Ti_x (x = 2; 4) alloys” *Intermetallics*, vol. 82, pp. 101–106, Mar. 2017.
- [20] S. Mican, D. Benea, R. Hirian, R. Gavrea, O. Isnard, V. Pop and M. Coldea “Structural, electronic and magnetic properties of the Mn₅₀Al₄₆Ni₄ alloy” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 401, pp. 841–847, Mar. 2016.
- [21] H. Kōno, “On the Ferromagnetic Phase in Manganese-Aluminum System,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 13, no. 12, pp. 1444–1451, Dec. 1958.
- [22] O. Moze, L. Pareti, and A. E. Ermakov, “Neutron diffraction and magnetic investigations of Ga substituted MnAl permanent magnet materials” *J. Appl. Phys.*, vol. 63, no. 9, pp. 4616–4619, May 1988.
- [23] J. H. Park, Y. K. Hong, S. Bae, J. J. Lee, J. Jalli, G. S. Abo, N. Neveu, S. G. Kim, C. J. Choi, and J. G. Lee, “Saturation magnetization and crystalline anisotropy calculations for MnAl permanent magnet” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 9, p. 09A731, Apr. 2010.
- [24] T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, “Simple rules for the understanding of Heusler compounds” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 39, no. 1, pp. 1–50, May 2011.
- [25] C. Felser and A. Hirohata, Eds., *Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications*. Springer International Publishing, 2016.
- [26] R. Gavrea, A. Bolinger, V. Pop, O. Isnard, M. Coldea, and D. Benea, “Influence of Cu Doping on the Electronic Structure and Magnetic Properties of the Mn₂VAl Heusler Compound” *Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys.*, vol. 254, no. 11, p. 1700160, Nov. 2017.
- [27] R. Gavrea, M. Coldea, L. Barbu-Tudoran, O. Isnard, V. Pop, and D. Benea, “Reduction of the substitutional disorder by heat treatments in Mn_{2–x}Co_xVAl Heusler alloys” in *Powder Metallurgy and Advanced Materials*, vol. 8, T. F. Marinca, B. V. Neamtu, and F. Popa, Eds. Millersville: Materials Research Forum Llc, 2018, pp. 219–227.
- [28] R. Gavrea, C. Leostean, M. Coldea, O. Isnard, V. Pop, and D. Benea, “Effects of Co for Mn substitution on the electronic properties of Mn_{2–x}Co_xVAl as probed by XPS” *Intermetallics*, vol. 93, pp. 155–161, Feb. 2018.
- [29] R. Hesse, T. Chassé, and R. Szargan, “Peak shape analysis of core level photoelectron spectra using UNIFIT for WINDOWS” *Fresenius J. Anal. Chem.*, vol. 365, no. 1, pp. 48–54, Sep. 1999.

- [30] I. Galanakis, K. Ozdogan, E. Sasioglu, and B. Aktas, “Ab-initio design of half-metallic fully-compensated ferrimagnets: the case of Cr_2MnZ ($Z = \text{P, As, Sb, Bi}$) compounds” *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 17, May 2007.
- [31] I. Galanakis and P. Mavropoulos, “Spin-polarization and electronic properties of half-metallic Heusler alloys calculated from first principles” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 31, p. 315213, 2007.
- [32] R. Weht and W. E. Pickett, “Half-metallic ferrimagnetism in Mn_2VAI ” *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 18, pp. 13006–13010, Nov. 1999.
- [33] M. Meinert, J.-M. Schmalhorst, G. Reiss, and E. Arenholz, “Ferrimagnetism and disorder of epitaxial $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{VAI}$ Heusler compound thin films” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 21, p. 215003, 2011.
- [34] B. Deka, A. Srinivasan, R. K. Singh, B. S. D. C. S. Varaprasad, Y. K. Takahashi, and K. Hono, “Effect of Co substitution for Mn on spin polarization and magnetic properties of ferrimagnetic Mn_2VAI ” *J. Alloys Compd.*, vol. Complete, no. 662, pp. 510–515, 2016.
- [35] C. Jiang, M. Venkatesan, and J. M. D. Coey, “Transport and magnetic properties of Mn_2VAI : Search for half-metallicity” *Solid State Commun.*, vol. 118, pp. 513–516, Jun. 2001.
- [36] D. Benea, R. Gavrea, M. Coldea, O. Isnard, and V. Pop, “Half-metallic compensated ferrimagnetism in the Mn-Co-V-Al Heusler alloys” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 475, pp. 229–233, Apr. 2019.
- [37] J. C. Slater, “The Ferromagnetism of Nickel. II. Temperature Effects” *Phys. Rev.*, vol. 49, no. 12, pp. 931–937, Jun. 1936.
- [38] M. Meinert, J.-M. Schmalhorst, and G. Reiss, “Exchange interactions and Curie temperatures of Mn_2CoZ compounds” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 23, no. 11, p. 116005, Mar. 2011.
- [39] G. D. Liu, X. F. Dai, H. Y. Liu, J. L. Chen, Y. X. Li, Gang Xiao and G. H. Wu. “ Mn_2CoZ ($Z = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb}$) compounds: Structural, electronic, and magnetic properties” *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 1, Jan. 2008.
- [40] Y. J. Zhang, and G. J. Li, E. K. Liu, J. L. Chen, W. H. Wang and G. H. Wu, “Ferromagnetic structures in Mn_2CoGa and Mn_2CoAl doped by Co, Cu, V, and Ti” *J Appl Phys* 113 2013 123901.
- [41] P. V. Midhunlal, J. A. Chelvane, U. M. A. Krishnan, D. Prabhu, R. Gopalan, and N. H. Kumar, “Near total magnetic moment compensation with high Curie temperature in $\text{Mn}_2\text{V}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Z}$ ($Z = \text{Ga, Al}$) Heusler alloys” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 7, p. 075002, 2018.
- [42] S. Ouardi, G. H. Fecher, B. Balke, A. Beleanu, X. Kozina, G. Stryganyuk, and C. Felser, “Electronic and crystallographic structure, hard x-ray photoemission, and mechanical and transport properties of the half-metallic Heusler compound Co_2MnGe ” *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 15, p. 155122, Oct. 2011.

[43] I. Galanakis, K. Ozdogan, E. Sasioglu, and B. Aktas, “Ab-initio design of half-metallic fully-compensated ferrimagnets: the case of Cr_2MnZ ($Z = \text{P, As, Sb, Bi}$) compounds,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 17, May 2007.