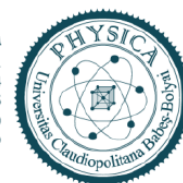




UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
BABEȘ-BOLYAI TUDOMÁNYEGYETEM
BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITÄT
BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITY
TRADITIO ET EXCELLENTIA

FACULTATEA DE FIZICĂ
Str. Mihail Kogălniceanu nr.1
Cluj-Napoca, RO-400084
Tel: +4(0)264-405300 | FAX: +4(0)264-591906
secretariat.phys@ubbcluj.ro
www.phys.ubbcluj.ro



UNIVERSITATEA “BABEȘ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA

FACULTATEA DE FIZICĂ

SPECIALIZAREA FIZICĂ-INFORMATICĂ

LUCRARE DE LICENȚĂ

Coordonator științific:

CS II Dr. Habil. Diana Benea

Absolvent:

Andrei Iamandi

2023



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
BABEȘ-BOLYAI TUDOMÁNYEGYETEM
BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITÄT
BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITY
TRADITIO ET EXCELLENTIA

FACULTATEA DE FIZICĂ
Str. Mihail Kogălniceanu nr.1
Cluj-Napoca, RO-400084
Tel: +4(0)264-405300 | FAX: +4(0)264-591906
secretariat.phys@ubbcluj.ro
www.phys.ubbcluj.ro



UNIVERSITATEA “BABEȘ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA

FACULTATEA DE FIZICĂ

SPECIALIZAREA FIZICĂ-INFORMATICĂ

LUCRARE DE LICENȚĂ

STUDIUL PROPRIETĂȚILOR MAGNETICE ALE ALIAJELOR $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_2\text{B}$

Coordonator științific:

CS II Dr. Habil. Diana Benea

Absolvent:

Andrei Iamandi

Abstract

Scientists are exploring alternative options due to the scarcity of rare-earth elements and the surge in demand for permanent magnets. In our research, we assessed the feasibility of discovering magnets that are free from rare-earth elements yet possess robust intrinsic magnetic properties, including magnetic moments, magneto-crystalline anisotropy, and Curie temperature. To investigate these magnetic properties, we employed the spin-polarized relativistic Korringa-Kohn-Rostoker (SPRKKR) method, which involves calculations on the electronic band structures. Our starting point was the Fe₂B alloy, which previous experimental studies have indicated as having high magnetization and Curie temperature. However, it exhibited in-plane easy axis magnetization, rendering it unsuitable for applications requiring permanent magnets. Therefore, our focus shifted to examining the magnetocrystalline anisotropy behavior by introducing W (a nonmagnetic 5d transition metal) as a dopant into the Fe₂B alloy. We aimed to identify an optimal dopant concentration that would not significantly reduce the magnetization and Curie temperature. We investigated these intrinsic magnetic properties for (Fe_{1-x}W_x)₂B alloys, where x varied from 0 to 0.20 in increments of 0.05. The results show that the (Fe_{0.85}W_{0.15})₂B alloy has the most optimal W doping concentration, with a T_c of 781.6 K, a magnetization $\mu_0 M_s$ of 1.28 T, and a magnetic anisotropy energy of 0.932 MJ/m³. These results make it a semi-hard magnet and more compatible for permanent magnets applications, according to previous studies.

Cuprins

Introducere	4
1. Noțiuni teoretice de magnetism. Proprietăți magnetice	6
1.1. Histerezisul	6
1.2. Produsul energetic	9
1.3. Temperatura Curie	11
1.4. Anizotropia magnetică.....	12
2. Metode teoretice.....	19
2.1. Problema “mai multor corpuri” (many body-problem)	19
2.1.1. Ecuația Schrödinger	19
2.1.2. Aproximarea Born-Oppenheimer.....	20
2.1.3. Aproximarea Hartree	21
2.1.4. Aproximarea Fock.....	21
2.2. Apariția și dezvoltarea Teoriei Funcționale a Densității	24
2.2.1. Teorema Hohenberg.....	25
2.2.2. Teorema Kohn.....	25
2.2.3. Ecuația Kohn-Sham.....	26
2.2.4. Local Density Approximation (LDA)	28
2.3. Korrिंगa-Kohn-Rostoker.....	30
2.3.1. CPA - Coherent Potential Approximation	34
2.3.2. DOS – Densitatea de stări (Density of states)	36
3. Descrierea programului.....	38
4. Studiul proprietăților magnetice ale aliajului $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_2\text{B}$	43
4.1. Motivarea studiului.....	43
4.2. Detalii privind metoda teoretică	44
4.3. Structura cristalografică.....	46
4.4. Rezultate. Prelucrarea datelor. Discuții	47
4.4.1. Densitatea de stări (DOS).....	47
4.4.2. Momentele magnetice	49
4.4.3. Anizotropia magnetocristalină	51
4.4.4. Temperatura Curie.....	52
Concluzii	54
Bibliografie.....	55

Anexa 1

Abrevieri folosite

DFT – Density Functional Theory

BO – Born – Oppenheimer

HF – Hartree – Fock

QMC – Quantum Monte Carlo

MC – Monte Carlo

HK – Hohenberg – Kohn

KS – Kohn – Sham

LDA – Local Density Approximation

MAE – Magnetic anisotropy energy

EAM – Energia de anizotropie magnetică

AMC – Anizotropia magnetocristalină

MFA – Mean Field Approach

ASA – Atomic Spheres Approximation

CPA – Coherent Potential Approximation

LDA – Local Density Approximation

DOS – Density of States

Introducere

Abilitatea magneților de a atrage alte materiale magnetice, de la distanță, fără interacțiune mecanică, a stârnit curiozitatea și atenția oamenilor de două milenii.

Cum se formează astfel de magneți? Cum arată ei?

Mulți magneți permanenți slabi sunt răspândiți în natură sub forma unor roci magnetice (*Fig. I.1. – roci magnetice, bogate în Fe_3O_4 , magnetită*), care au fost magnetizate. Cum au fost însă acestea magnetizate a rămas mult timp o necunoscută. Magnetita simplă, nemagnetizată, este influențată de un câmp magnetic extern, fiind atrasă la fel ca fierul sau oțelul. Aceasta însă, nu se magnetizează de la sine. S-a observat că are o *coercitivitate magnetică* prea mică pentru a rămâne magnetizată mult timp. Astfel că, fulgerele, ai căror curenți electrici foarte mari generează un câmp magnetic în jurul lor, au magnetizat aceste minerale, numite magnetite. De asemenea s-a descoperit că alte metode naturale prin care s-au magnetizat rocile magnetice sunt diferitele procese geologice complexe, care implică mișcarea plăcilor tectonice sau activitatea vulcanică.

Observații

- Magneții temporari sunt numiți adesea electromagneți, deoarece câmpul lor magnetic este generat de un curent electric care trece printr-un material conductor, cum ar fi o bobină de cupru.
- Termenul de *magnet permanent* se referă în principiu la un magnet care poate menține o forță magnetică constantă (își păstrează proprietățile magnetice) în absența unui câmp magnetic extern. Deoarece există o gamă largă de materiale magnetice utilizate pentru a fabrica magneți permanenți, puterea și proprietățile lor magnetice vor varia în funcție de materialul folosit. De aceea, unii magneți permanenți sunt mai slabi decât alții, dar toți sunt capabili să mențină o forță magnetică constantă în absența unui câmp magnetic extern [1].



Fig. I.1. Roci magnetice, bogate în magnetită (Fe_3O_4), care au fost magnetizate natural

În ziua de azi, magneții au devenit indispensabili în viețile noastre, fiind prezenți în componentele de telefoane mobile, componente de calculator, simpli magneți de frigider, aparate medicale, motoare electrice până la tehnologii militare și turbine eoliene. Datorită acestui fapt, ei reprezintă un subiect important în cercetarea și dezvoltarea tehnologică.

Vorbind mai exact despre magneți permanenți, aceștia sunt materiale feromagnetice al căror câmp magnetic este generat de structura internă a materialului. Aceste materiale sunt formate din elemente speciale din tabelul periodic, cum ar fi Fe, Co, Ni. Însă cei mai buni și puternici magneti permanenți, sunt alcătuiți din metale denumite „pământuri rare”, astfel de metale fiind Nd, Sm sau Gd. Aceste metale denumite „pământuri rare” formează cei mai buni și puternici magneți, acordându-li-se o atenție deosebită. Întrucât sunt considerate elemente critice în dezvoltarea tehnologiilor și domeniilor menționate. Problema acestor metale, precum le sugerează și numele, este că sunt extrem de puține mine de exploatare în lume, China producând aproximativ 97% din pământurile rare din întreaga lume. Odată cu raritatea acestor metale, și prețul acestora a devenit unul mare, fiind controlat de producătorii chinezi

Există mai multe tipuri de magneți permanenți, nu doar cei din metale rare, cum ar fi magneții AlNiCo (aliaj din Aluminiu-Nichel-Cobalt sau feritele metalelor de tranziție), care într-adevăr nu sunt la fel de puternici ca cei din Nd de exemplu, însă sunt mai ieftini și își mai găsesc deocamdată utilizări în prezent.

În ultimele decenii, omenirea a fost martora unor extinderi imense a aplicațiilor magnetice. Progresele, costurile, dar și goana după magneții permanenți i-a împins pe cercetători în a găsi alternative: magneți care să aibă un cost redus, o eficiență și performanță apropiată cu cea a magneților din pământuri rare [1].

Capitolul 1 prezintă cele mai importante proprietăți magnetice atunci când vorbim de magneți permanenți: anizotropia magnetică, temperatura curie, momentele magnetice, histerezisul, magnetizarea spontană.

Capitolul 2 prezintă metodele teoretice folosite în lucrarea de față, problema pe care dorim să o rezolvăm (“problema mai multor corpuri”), teoria funcțională a densității (DFT) și procedura de calculare a structurilor de benzi energetice Korringa-Kohn-Rostoker (KKR).

Capitolul 3 prezintă diferite funcționalități ale programului XBAND, precum și diferiți parametrii ai fișierelor de *intrare* create.

Capitolul 4 prezintă motivarea studiului, detalii concrete privind metodele teoretice și de calcul, rezultatele obținute, prelucrarea datelor și discuții.

1. Noțiuni teoretice de magnetism. Proprietăți magnetice

1.1. Histerezisul

Una dintre cele mai remarcabile manifestări ale magnetismului în solide, este *magnetizarea spontană* din materialele feromagnetice (exemplu fierul sau magnetita). Această magnetizare spontană este asociată cu fenomenul de *histerezis*, studiat de James Ewing în 1881 [2]. Acesta a observat că la materialele magnetice, magnetizarea la un moment dat depinde atât de câmpul aplicat, dar și de stările de magnetizare precedente. General vorbind, histerezisul ne arată că starea unui sistem indusă de o anumită cauză, nu va depinde doar de mărimea cauzei respective, ci și de stările anterioare prin care a trecut sistemul în cauză.

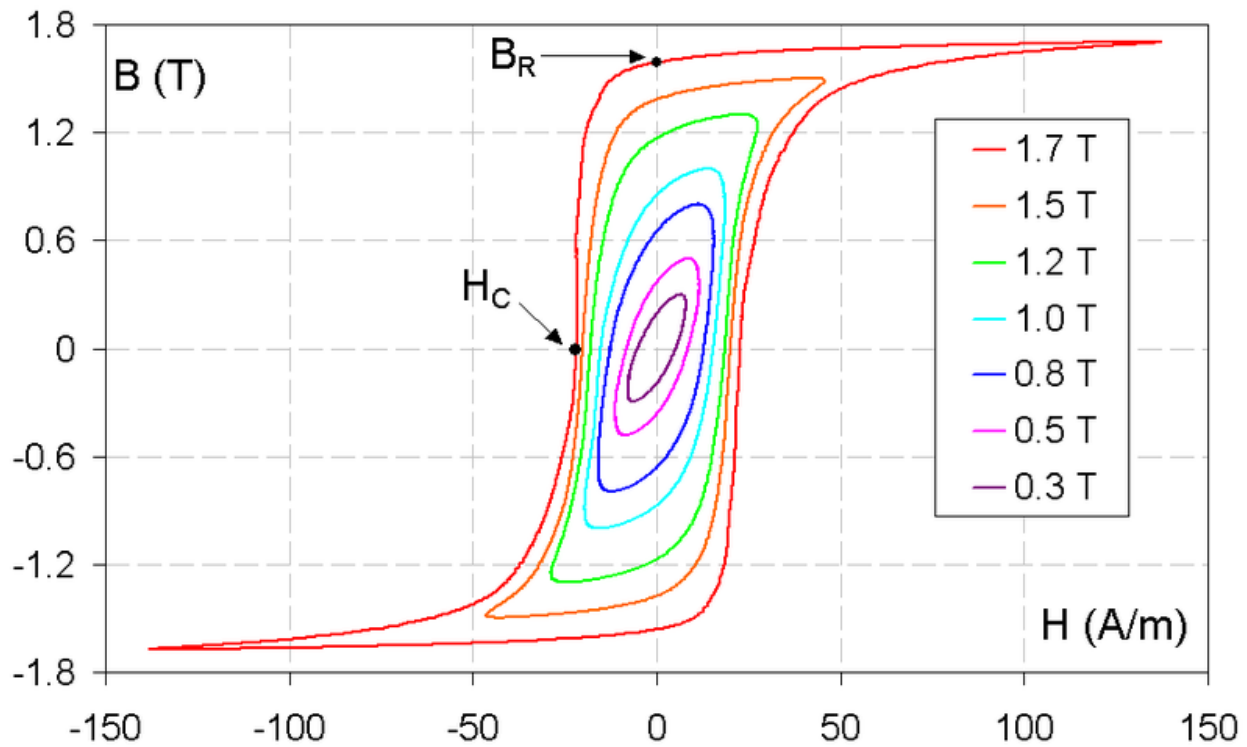


Fig. 1.1. Sunt reprezentate mai multe bucle de histerezis în magnetism. Proba este o bucată de oțel electric supusă unui câmp magnetic sinusoidal de diferite amplitudini. Fluxul magnetic B variază și el, având amplitudinile între 0.3 T și 1.7 T. [3]

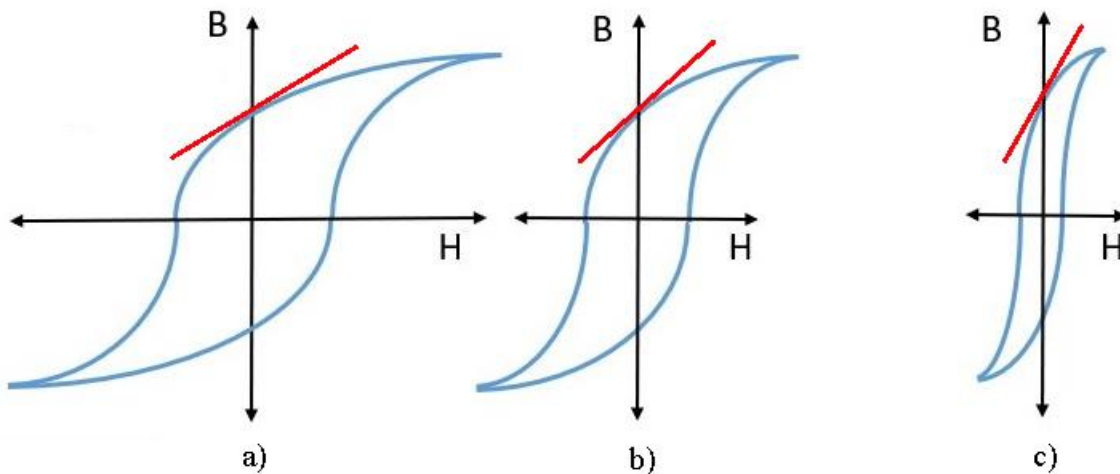
După cum observăm și în Fig. 1.1., în procesele de magnetizare, histerezisul se manifestă prin „rămânerea în urmă” a densității fluxului magnetic (notată pe grafic cu B) față de intensitatea câmpului magnetic aplicat din exterior (H pe grafic Fig. 1.1.). De aici și denumirea de histerezis, care provine din greacă și înseamnă *a rămâne în urmă*.

Graficul din *Fig. 1.1.* ne arată cum se manifestă cele două mărimi, măsurate într-un experiment de magnetizare în câmp oscilant, sinusoidal, pentru o probă din oțel electric.

Din *Fig. 1.1.* se observă cum, chiar dacă valoarea intensității câmpului magnetic exterior H este 0, fluxul magnetic va avea o valoare nenulă, notată pe grafic cu B_R . Pe grafic, cu diferite culori, s-a reprezentat $B(H)$ pentru o bucată de oțel electric, fluxul magnetic B variind între 0.3 T și 1.7 T [4] [5].

S-a observat că, materialele cu histerezis mare sunt mai greu de demagnetizat, și sunt considerate magneți duri (*hard magnets*), pe când histerezisul îngust, mic, ne arată că materialul este ușor magnetizabil, dar la fel de ușor se și demagnetizează [6].

Acest lucru poate fi observat și din modul în care se prezintă panta în punctul de intersecție al graficului cu axa verticală, a magnetizării *Fig. 1.2.*



*Fig. 1.2. Histerezele diferitelor materiale. Cu linie roșie s-a reprezentat panta dusă prin punctul de intersecție al graficului (reprezentat cu albastru) cu axa verticală. Panta și punctul de intersecție reflectă diferențele dintre magneții duri (*hard magnets*) și magneții moi (*soft magnets*) [7].*

În *Fig. 1.2.* (a, b, c) sunt prezentate histerezele unor materiale diferite. Se observă cum față de materialul reprezentat în *Fig. 1.2.a)* pentru care panta este ușor înclinată, cel din *Fig. 1.2.b)* are panta mult mai abruptă, prin punctul de intersecție al graficului cu axa verticală a densității fluxului magnetic B . Acest lucru denotă faptul că, magneții moi (*Fig. 1.2.c)* se demagnetizează mai repede în urma scăderii câmpului magnetic extern aplicat, pe când magneții duri (*Fig. 1.2.a)* vor pierde aceste proprietăți mai lent. Pentru materialele magnetice dure, această pantă va rămâne foarte puțin abruptă, până la o anumită valoare a câmpului magnetic extern aplicat H . Apoi va începe să coboare puternic abrupt, va trece prin punctul de coercitivitate al aceluși material (*Fig. 1.1.*), până când va atinge un

nivel de saturație și se va aplatiza rapid. De aceea curba de histerezis pentru materialele magnetice dure (exemplu a) este mai largă decât curba pentru materialele magnetice ușoare, explicația aceea că un magnet dur are nevoie de un câmp magnetic mai mare pentru a fi magnetizat/demagnetizat, adică se magnetizează/demagnetizează mai greu.

Analizele și experimentele din ultimul timp au clasificat materialele magnetice ([2], [4]), după valoarea coercitivității (H_c) exprimată în A/m, în felul următor:

- super moi (super soft) – $H_c < 10 \text{ A m}^{-1}$
- foarte moi (very soft) – H_c este între 10 și 100 A m^{-1}
- moi (soft) – H_c este între 100 și 1000 A m^{-1}
- semi-dure (semi-hard) – H_c este între 1000 și 2000 A m^{-1}
- dure (hard) – H_c este $\geq 2000 \text{ A m}^{-1}$

Observăm astfel din *Fig. 1.1.* și luând în calcul clasificările de mai sus, că materialul folosit pentru care s-a realizat graficul, este unul *soft*. Față de oțelul obișnuit, oțelul electric este un aliaj ce conține ca aditiv principal siliciul (în loc de carbon, așa cum are oțelul obișnuit). De obicei, cantitățile de Si variază între 0 până la 6.5%. Aceste tipuri de materiale magnetice soft, printre care și oțelul electric sunt folosite în procesul de fabricație a miezurilor magnetice, în diverse dispozitive electrocasnice și instalații mecanice.

Aria cuprinsă între curbele de histerezis este proporțională cu energia disipată atunci când se magnetizează și se demagnetizează materialul. De aceea, materialele magnetice soft pot atinge de obicei valori ale remanenței magnetice B_R și saturației magnetice B_{sat} relativ mari și să disipe relativ puțină energie.

1.2. Produsul energetic

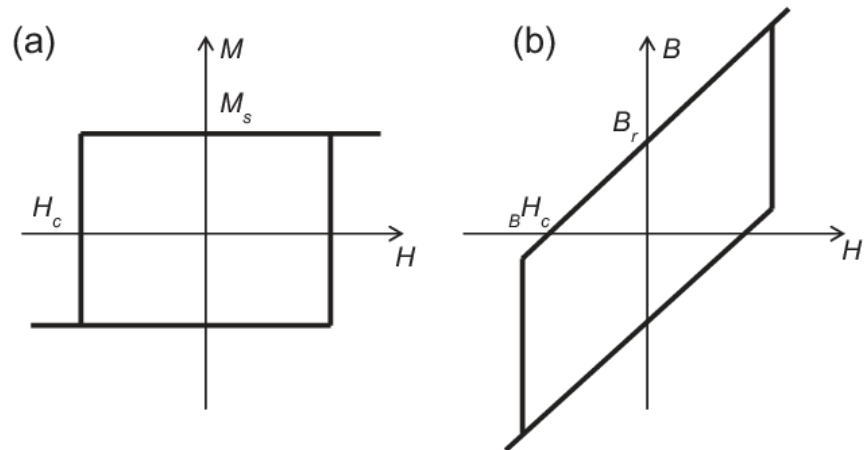


Fig. 1.3. Ciclul histerezis ideal al unui magnet permanent. (a) dependența magnetizării M de intensitatea câmpului magnetic H , (b) dependența inducției magnetice B de intensitatea câmpului magnetic H .

În realitate, ciclul histerezis al unui magnet permanent arată precum în Fig. 1.4.

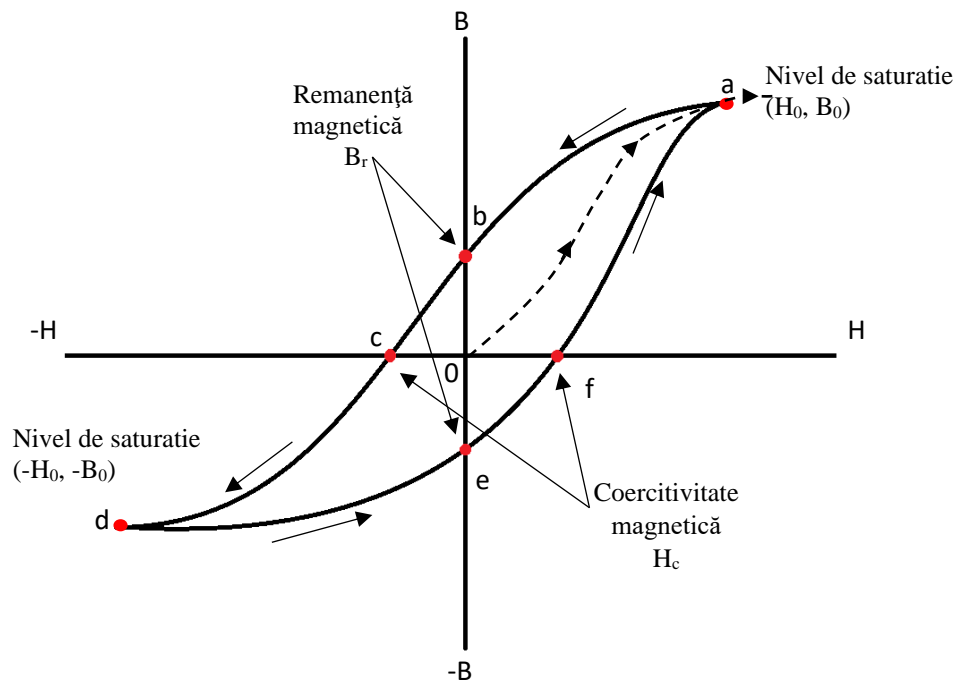


Fig. 1.4. Ciclul histerezis real al unui magnet permanent

Primul cadran (în sens trigonometric) ne arată cum se manifestă materialul când este magnetizat. Când se aplică un câmp magnetic extern de intensitate H , momentele magnetice se vor orienta paralel cu acest câmp. Când toate momentele magnetice se vor orienta, spunem că magnetizarea a atins un punct de saturație. aplică un câmp

Cel de-al doilea cadran, ne arată comportamentul materialului în timpul demagnetizării, simplu spus și *curbă de demagnetizare*. De pe această curbă, două puncte sunt foarte importante, ce denotă două proprietăți de o importanță deosebită în studiul magneților permanenți. Remanența magnetică (*punctul b de pe grafic*) și coercitivitatea magnetică (*punctul c de pe grafic*).

Cadranele 3 și 4 care sunt reprezentate în oglindă față de origine, sunt simetrice față de cadranele 1 și 2, deoarece acest procese de magnetizare și demagnetizare sunt simetrice în ceea ce privește direcția curentului și a câmpului magnetic. În timpul ciclului de magnetizare-demagnetizare, câmpul magnetic aplicat H crește la 0 la o valoare maximă pozitivă, apoi scade la 0, inversându-se apoi pentru a ajunge la o valoare maximă negativă și revenind apoi la 0.

Din Fig. 1.4 avem:

- pe axa orizontală a fost reprezentată intensitatea câmpului magnetic H , exprimată în Am^{-1}
- pe axa verticală este reprezentată inducția magnetică B , exprimat în T(Tesla) sau G(Gauss)
- punctul a reprezintă punctul de saturație.
- punctele b și e reprezintă remanența magnetică notată cu B_r , și este o proprietate extrinsecă a unui corp feromagnetic.
- punctele c și f reprezintă coercitivitatea magnetică notată cu H_c , tot o proprietate extrinsecă

Produsul energetic poate fi exprimat matematic ca o integrală de forma (1.1):

$$-\int_i \mu_0 B \cdot H_d d^3 r \quad (1.1)$$

unde indicele i indică faptul că integrarea se face peste întreg spațiul din interiorul materialului, μ_0 este permeabilitatea magnetică a vidului, B este inducția magnetică, H_d este câmpul magnetic de demagnetizare.

Ca un scurt rezumat, acest ciclu de histerezis ne descrie modul în care un material răspunde la variații ale câmpului magnetic aplicat (H), prin schimbări ale inducției magnetice (B). Când câmpul magnetic este crescut de la valoarea zero, materialul magnetic își va mări inducția magnetică într-un mod specific, acest fapt fiind reprezentat de partea ascendentă a ciclului de histerezis (cadrantul 1). Important este faptul că atunci când câmpul magnetic este redus la zero, materialul magnetic **nu revine** la aceeași inducție magnetică inițială (valoarea zero), ci spunem că are o *remanență magnetică*. Astfel, pentru a demagnetiza materialul și a-l aduce înapoi la zero inducție magnetică inițială, va trebui

să aplicăm un câmp magnetic invers, numit câmp magnetic coercitiv (cadrantul 2). Aceste valori B_r și H_c pot fi apoi determinate experimental.

1.3. Temperatura Curie

Descoperirea spinului electronic (proprietate intrinsecă a electronului) de către George Uhlenbeck și Samuel Goudsmit în 1925 a dus ulterior la corelarea cu alte proprietăți magnetice intrinseci ale materialelor (temperatura Curie, anizotropia magnetocristalină). Într-un câmp magnetic spinul este cuantificat în așa fel încât poate avea doar două orientări posibile $-1/2$ și $1/2$ (numite *jos* și *sus*).

Spinul este sursa momentului magnetic intrinsec al electronului cunoscut ca și magneton Bohr [2], notat cu μ_B și fiind exprimat ca și $eh/2m_e$, unde e este sarcina elementară $1.6022 \cdot 10^{-19}$ C, h este constanta Planck redusă adică $\hbar = h/2\pi = 1.0546 \cdot 10^{-34}$ J s, m_e este masa electronului în repaus egală cu $9.109 \cdot 10^{-31}$ kg. Astfel $\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24}$ A m². **Proprietățile magnetice ale solidelor apar datorită momentelor magnetice ale electronilor** (chiar dacă și nucleele prezintă moment magnetic, acest moment magnetic al nucleului este în general mai mic decât al electronilor).

În 1929 Werner Heisenberg a arătat că interacțiunile responsabile pentru feromagnetism sunt de natură electrostatică, luând în considerare principiul de excluziune al lui Pauli. Heisenberg a formulat un Hamiltonian dat de relația 1.2) reprezentând interacțiunea dintre 2 atomi vecini, a căror spin electronic total exprimat în unități Planck $\hbar = 1.0546 \cdot 10^{-34}$ J s, sunt \vec{S}_i și \vec{S}_j [2]:

$$H = -2J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad 1.2)$$

Unde J este constanta de schimb, iar coeficienții i și j denotă poziția sau *site-urile* în rețeaua cristalină. S-a observat astfel că pentru valori negative ale lui J există o tendință ca spinii din site-urile i și j să se alinieze antiparalel. În 1936 Louis Néel a arătat că acest lucru duce la antiferomagnetism [2].

Magnetizarea spontană M_s care apare datorită alinierii momentelor magnetice depinde de temperatură și scade la zero pentru o anumită temperatură numită temperatură Curie T_C .

Temperaturile Curie pentru Fe, Co, Ni sunt 1044 K, 1388 K și respectiv 628 K. Până în prezent, Co este materialul care are cea mai mare temperatură Curie. Magnetita are o temperatură Curie de 856 K [2].

Într-adevăr, temperatura afectează comportamentul magnetic al unui material. Dacă am încălzi o bucată de fier peste temperatura de 1044 K (771 °C), fierul devine paramagnetic, își pierde

proprietățile feromagnetice, domeniile magnetice fiind dezordonate. Acest efect este însă reversibil, odată cu răcirea materialului sub temperatura Curie, domeniile magnetice aliniindu-se spontan.

1.4. Anizotropia magnetică

Anizotropia este una dintre proprietățile pe care le-am urmărit în lucrarea de față, mai exact componenta acesteia denumită anizotropie magnetocristalină.

Anizotropia (opusul izotropiei) este o proprietate fizică a unui material sau sistem fizic care variază în funcție de direcția de-a lungul căreia este exercitată o acțiune exterioară. Adică, putem spune despre un corp/sistem că este anizotrop atunci când proprietățile lui nu sunt aceleași în toate direcțiile, ci depind de orientarea acestuia.

Un exemplu ușor de imaginat: o bucată de lemn poate fi tăiată ușor în direcția nervurilor de creștere, dar va fi greu de tăiat/rezistent dacă e tăiat pe direcția transversală față de nervuri.

Când spunem *anizotropie magnetică*, ne referim la dependența unor proprietăți magnetice de direcția de-a lungul căreia sunt măsurate. În funcție de proprietățile studiate, există mai multe tipuri de anizotropii magnetice:

- **anizotropia magnetocristalină** – structura atomică a cristalului (exemplu cubică, tetragonală etc.) va induce o direcție (sau direcții) preferențială de magnetizare, numită axă de magnetizare ușoară (easy-axis). Această proprietate va reprezenta unul din obiectele de studiu ale lucrării de față.
- anizotropie de formă – apare datorită formelor particulelor constituente ale materialului magnetic. De exemplu când o particulă nu are o formă sferică perfectă, câmpul necesar demagnetizării nu va fi egal pentru fiecare direcție, existând astfel una sau mai multe axe de magnetizare ușoară (o sferă nu are anizotropie de formă) [8]. Magnitudinea anizotropiei de formă va depinde de magnetizarea de saturație M_s . În magnetite mai mici de 20 de microni, tipul de anizotropie dominantă este anizotropia de formă. În particule mai mari, anizotropia de formă este neglijată, importanța fiind dată *anizotropiei magnetocristaline* [8].
- anizotropie magnetică de tensiune – apare în urma alungirii/tensiunii sau comprimării mecanice a materialului, ceea ce poate duce la alterarea/schimbarea comportamentului magnetic. De exemplu, în urma comprimării materialului, structura cristalografică a materialului poate fi afectată, ducând astfel la o altă orientare a direcției de magnetizare, ceea ce va afecta proprietățile magnetice [8].

Anizotropia magnetică reprezintă tendința magnetizării de a se alinia de-a lungul unei direcții cristalografice preferate (*easy-axis* sau *axă-ușoară*). Acest lucru va duce la saturarea magnetizării la o valoare a câmpului magnetic extern H minimă. Valoarea de saturație a magnetizării rămâne aceeași, indiferent de axa de-a lungul căreia este aplicat câmpul magnetic H , dar valoarea câmpului magnetic necesar saturării magnetizării va fi mai mare față de cazul când acesta e aplicat de-a lungul axei-ușoare.

AMC apare datorită cuplajului spin-orbită, lucru esențial pentru ca un magnet permanent să aibă performanțe mari. Anizotropia magnetocristalină este de asemenea strâns legată de coercitivitate, fiind cauza acesteia.

S-a constatat că, energia necesară pentru a roti momentele magnetice ale unui domeniu față de axa de magnetizare ușoară este chiar energia necesară pentru a depăși cuplajul spin-orbită [9]. În momentul în care printr-un câmp magnetic aplicat, încercăm să reorientăm direcția spinilor electronici, momentul orbital va trebui să se reorienteze (datorită cuplajului spin-orbită). Momentul orbital este strâns legat de rețeaua cristalină, prin urmare rotirea momentelor magnetice va întâmpina rezistență. Cu toate acestea, momentele magnetice orbitale sunt strâns legate de rețeaua cristalină, de aceea rotirea axei de spin a electronilor va opune rezistență.

Fig. 1.5. de mai jos ilustrează schematic acest lucru. În partea a) momentele magnetice sunt aliniat după axa de magnetizare ușoară (verticală). Aranjamentul orbitelor este favorabil din punct de vedere energetic, orbitele fiind aliniat de-a lungul axei orizontale. Se observă o alungire a lor (sunt eliptice) datorită cuplajului spin-orbită. În partea b) ni se prezintă rezultatul în urma aplicării unui câmp magnetic extern și forțând momentele magnetice de spin să se alinieze de-a lungul axei orizontale. În urma acestui fapt, componentele orbitale nu vor mai avea suprapuneri favorabile între ele sau cu restul rețelei cristaline [9].

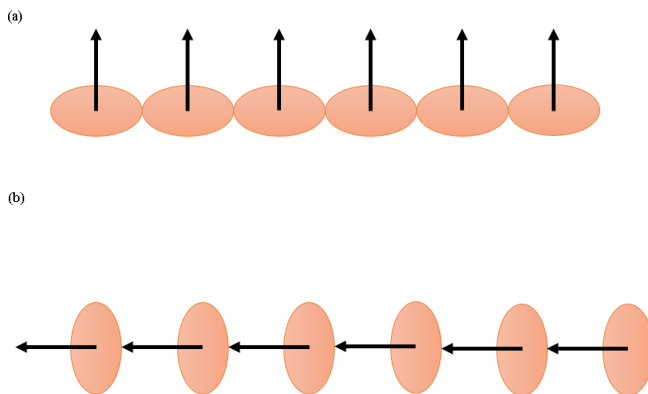


Fig. 1.5. Interacțiunea spin-orbită (a) prezintă momentele magnetice de spin aliniate de-a lungul axei de magnetizare ușoară (verticală). Se observă o alungire a lor (sunt eliptice) datorită cuplajului spin-orbită. (b) este rezultatul forțării alinierii momentelor magnetice de spin de-a lungul axei orizontale, în urma aplicării unui câmp magnetic extern.

S-a constatat că în majoritatea materialelor cuplajul spin-orbită este destul de slab, prin urmare anizotropia magnetocristalină nu este una foarte puternică [9]. Există însă o familie de 17 elemente numite pământuri rare, care datorită faptului că sunt foarte grele (masă atomică relativă mare, număr atomic mare), prezintă un cuplaj spin-orbită puternic. Pentru aceste metale, odată magnetizate, va fi nevoie de un câmp magnetic mare, aplicat în sens opus (magnetizării) pentru a roti/inversa direcția magnetizării. De aceea metalele din categoria pământurilor rare reprezintă cele mai des folosite materiale când vine vorba de magneți permanenți. Datorită costurilor ridicate de producție și de obținere, se caută folosirea unor alternative mai ieftine și eficiente. Acest lucru l-am urmărit și în lucrarea de față, folosirea unor metale grele care au cuplaj spin-orbită puternic (excluzând pământurile rare), necesar pentru magneții permanenți. [9], [10].

Energia de anizotropie magnetică (MAE din engleză magnetic anisotropy energy) descrie energia necesară pentru a roti magnetizarea unui material de la o anumită direcție preferată (numită axă de magnetizare ușoară/easy-axis) într-o direcție care nu este preferată (direcție pe care magnetizarea nu se orientează spontan numită axă de magnetizare grea/hard-axis). Cu cât valoarea acestei energii este mai mare, cu atât materialul este mai anizotrop atunci când ne referim la proprietățile sale magnetice.

În funcție de structura cristalografică și de simetria sistemului, se folosesc următoarele relații pentru exprimarea energiei de anizotropie:

- în cazul structurii cubice (cum are Fe), energia de anizotropie E_a poate fi scrisă ca și o dezvoltare în serie a cosinusurilor directori, pe care magnetizarea o face relativ la axele rețelei cristaline (Fig. 1.6.) [9]:

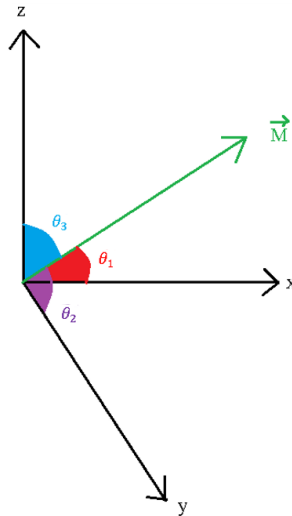


Fig. 1.6. Unghiurile ($\theta_1, \theta_2, \theta_3$) pe care magnetizarea (\vec{M}) le face relative la axele cristaline (x, y, z)

$$E_a = K_1 (\cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 + \cos^2 \theta_2 \cos^2 \theta_3 + \cos^2 \theta_3 \cos^2 \theta_1) + K_2 \cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 \cos^2 \theta_3 + \dots \quad (1.3)$$

- în cazul structurii hexagonale (de exemplu Co, Fig. 1.7.) axa de magnetizare ușoară este de-a lungul axei verticale c. Simetria va produce o anizotropie uniaxială, iar dependența unghiulară va depinde doar de unghiul θ făcut de vector magnetizare \vec{M} și axa verticală c, energia de anizotropie în acest caz va fi [2], [9]:

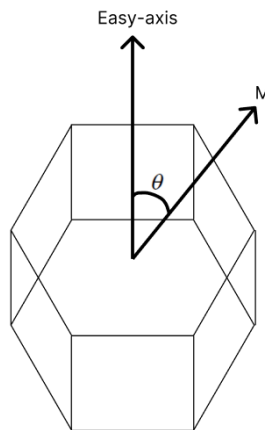


Fig. 1.7. Unghiul dintre direcția de magnetizare și axa de magnetizare ușoară, într-o structură hexagonală

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (1.4)$$

θ este unghiul dintre magnetizare și axa ușoară, K_1 , K_2 sunt constante de anizotropie, măsurate în Jm^{-3}

Alte tipuri de structuri prezintă diferite variații ale acestei formule.

În zilele noastre, două familii de magneți sunt produse la scară largă:

1. Familia feritelor, care a fost dezvoltată în Olanda în urmă cu 60 de ani. Cele două cele mai comune materiale sunt $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (ferita de bariu) și $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (oxid de fier de stronțiu), care au structură magnetoplombită hexagonală. Produsul energetic al acestor magneți nu depășește 38 kJm^{-3} . Produsul energetic, notat cu $|\text{BH}|_{\text{MAX}}$, ne arată tăria magnetului, și aceasta este o cerință tehnologică, fiind strâns legată de caracterul histerezis, fenomen discutat mai pe larg în capitolul 2.1. *Histerezisul*. Acești magneți sunt ieftini și relativ ușor de produs, prețurile lor fiind mai mici de $\$5 \text{ kg}^{-1}$. Familia feritelor reprezintă o treime din magneții permanenți ce se comercializează [1].

2. Familia pământurilor rare, materiale cum ar fi $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, magnet permanent, cu o structură tetragonală bogată în Fe, descoperită și dezvoltată independent atât în SUA cât și în Japonia, în 1982. Această familie de magneți permanenți din pământuri rare, reprezintă restul de două treimi din piața magneților, fiind foarte căutați în diferite aplicații, cum ar fi mașinile electrice și turbinele eoliene [1], [11]. Datorită creșterii prețurilor pământurilor rare, acești magneți de tipul Nd-Fe-B ajung să coste și $\$100 \text{ kg}^{-1}$. Produsul energetic al acestor magneți este mai mare de 200 kJ m^{-3} . Un histerezis adecvat va fi menținut la o temperatură de până la $200 \text{ }^\circ\text{C}$, înlocuind o parte din Nd cu un pământ rar greu, Tb (Terbiu) sau Dy (Disprosiu). Din păcate, dacă situația de aprovizionare cu pământuri rare cum ar fi Nd este una precară, când vorbim de pământuri rare grele situația este și mai precară: prețul pentru Dy și Tb este de 10 ori mai scump decât cel al Nd.

Pe lângă cele menționate mai sus, mai există și alte familii de magneți produși:

3. Familia materialelor din Sm-Co, dezvoltată din 1960 [1], [12]. Acești magneți (de obicei SmCo_5 sau $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) au un câmp de aplicații similar cu cel al Nd-Fe-B substituit cu Dy, oferind o stabilitate mai bună a temperaturii, dar un produs energetic mai scăzut. Câteva avantaje ale acestor magneți: coercitivitate mare, deci sunt rezistenți demagnetizării, rezistent la coroziune, pot fi folosiți la temperaturi foarte joase, variații foarte mici ale intensității câmpului magnetic (H) odată cu variația temperaturii. Dezavantajele sunt că: sunt cei mai fragili și casanți magneți, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, pe lângă atomii de

Sm și Co, mai conține și Fe și Cu. Din această cauză, pentru a se reduce efectul de coroziune, trebuie adăugat un strat protector, atunci când acest magnet este folosit în condiții de umezeală. (**Observație**, pentru $SmCo_5$, acest lucru nu este valabil, el nu este supus efectului de coroziune, deoarece nu conține Fe).

4. Familia magneților de tip Al-Ni-Co, pe scurt Alnico. Cererea pentru magneții AlNiCo a scăzut odată cu dezvoltarea magneților permanenți din familia feritelor, ce a avut loc în anii '60. Chiar dacă cererea lor este mică, ea rămâne constantă. Câteva dintre avantajele acestor magneți sunt că au o coercitivitate și o temperatură Curie ridicată. Însă, curba demagnetizării este nonlineară, de aceea, unul din dezavantajele magneților AlNiCo este că, chiar dacă sunt magnetizați ușor, se demagnetizează la fel de ușor.

Fig. 1.8. prezintă o repartizare estimată a cererii magneților permanenți pe piața mondială în anul 2010.

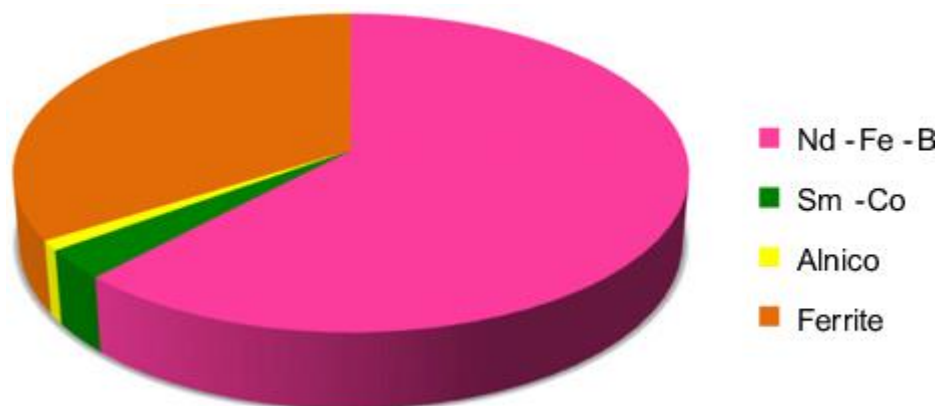


Fig. 1.8. Repartizare estimată a cererii magneților permanenți pe piața mondială în 2010
(Figură preluată din [1])

Concluzie

În urma cercetărilor efectuate anterior, s-a observat ca magneții permanenți prezintă niște caracteristici specifice, unele dintre aceste caracteristici făcând obiectul de studiu al lucrării de față. Aceste caracteristici sunt:

- i. Anizotropie magnetocristalină
- ii. Coercitivitate mare
- iii. Magnetizare și temperatura Curie ridicate
- iv. Produs energetic $(BH)_{\max}$ mare.

În lucrarea de față ne-am propus să dopăm cu W (Wolfram) aliajul Fe_2B cu scopul creșterii anizotropiei magnetocristaline. Câteva aspecte pe care le urmărim, legate de materialul studiat, sunt: magnetizare la saturație mare (M_s), temperatura Curie mare (T_c), energia de anizotropie (MAE). Câteva progrese notabile sau făcut în căutarea magneților fără pământuri rare, cu proprietăți magnetice rezonabile [13], [14], care au inspirat prezentul studiu.

2. Metode teoretice

2.1. Problema “mai multor corpuri” (many body-problem)

Teoria funcțională a densității (din engleză *Density Functional Theory*, în lucrarea de față mă voi referi la ea simplu ca DFT) are la bază o serie lungă de teoreme conform cărora, proprietățile fizice ale unui sistem cu mai multe particule care interacționează fiecare cu fiecare, pot fi descrise și studiate cu ajutorul funcționalei de densitate electronică, în locul funcției de undă. Deoarece folosim densitatea electronică și nu funcția de undă [15], [16]. Scopul DFT este de a găsi această densitate electronică astfel încât energia sistemului să fie minimă.

Așa cum am spus și mai sus, DFT este o serie complexă de procese teoretice, iar în lucrarea de față, eu am să vorbesc doar despre anumite concepte, scheme și teoreme cheie, ce au făcut obiectul de studiu al acestei lucrări.

De ce DFT?

Conform [17], [18], [16], [19] DFT este una dintre cele mai de succes și puternice metode în calculul structurilor de benzi a solidelor, ca rezultat a muncii riguroase a oamenilor de știință. Metodologia pentru predicția precisă a sistemelor cu mulți electroni este scoasă în evidență atunci când dorim să rezolvăm astfel de probleme.

2.1.1. Ecuația Schrödinger

Sub forma restrânsă, ecuația Schrödinger poate fi scrisă ca în relația (2.1)

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

unde \hat{H} este operatorul Hamiltonian, care cuprinde energiile cinetice ale electronilor și nucleelor, precum și toate potențialele (interacțiunile) din sistem, iar Ψ este funcția de undă pentru particulele din sistem.

Sub formă desfășurată, ecuația (2.1) poate fi scrisă sub forma (2.2):

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (2.2)$$

unde \hat{H} este operatorul Hamiltonian pentru un sistem de mai multe particule, constituit din M nuclee și N electroni. Ecuația (2.2) reprezintă ecuația Schrödinger non-relativistă independentă de timp.

Deoarece \hat{H} este un operator diferențial (reprezentând energia totală a sistemului), acesta poate fi scris ca:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2}_{2.3a} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2}_{2.3b} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{2.3c} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{2.3d} + \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{2.3e} \quad (2.3)$$

unde \mathbf{A} și \mathbf{B} denotă cele M nuclee, iar \mathbf{i} respectiv \mathbf{j} denotă cei N electroni ai sistemului. Primii doi termeni ai sistemului (2.3a și 2.3b) reprezintă energiile cinetice ale electronilor (2.3a) și a nucleelor (2.3b). Ceilalți trei termeni ai hamiltonianului reprezintă interacțiunile electrostatice atractive dintre electron-nucleu (2.3c), potențialele repulsive datorită interacțiunii electron-electron (2.3d) și nucleu-nucleu (2.3e). r_{ij} reprezintă distanța dintre particula i și particula j (adică $r_{ij} = |r_i - r_j|$), la fel și pentru R_{AB} M_A este masa nucleului A exprimată în multiplii de masă ai electronului (în unități atomice), $\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ reprezintă funcția de undă pentru cea de a "i" stare a sistemului (care va depinde de gradele de libertate $3N$, a coordonatelor spațiale, de cele N coordonate de spin ale electronilor (care în cazul de față sunt notați cu x_i , și cele $3M$ coordonate spațiale ale nucleelor (notate cu R). Acestea fiind spuse, funcția noastră Ψ_i conține toate informațiile posibile despre sistemul nostrum cuantic. ∇^2 este operatorul Laplacian și este definit ca fiind suma operatorilor diferențiali, în coordonate carteziene, fiind dat de relația (2.4):

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.4)$$

Ceea ce am notat cu E_i nu reprezintă altceva decât valoarea numerică a energiei stării descrise de funcția de undă Ψ_i .

Aproximări inițiale:

2.1.2. Aproximarea Born-Oppenheimer – nucleele sunt foarte grele (în comparație cu electronii), adică vom separa mișcarea electronilor de cea a nucleelor.

Într-adevăr, chiar și cel mai ușor nucleu (nucleul de Hidrogen, care are un proton) este de aproximativ 1800 de ori mai greu decât un electron, iar de exemplu pentru un nucleu al atomului de carbon, masa acestuia (a nucleului) este de aproximativ 20000 de ori mai mare decât a electronului. Prin urmare, nucleele se vor mișca mult mai încet decât electronii. Consecința acestui fapt va fi că, putem (cu o aproximare destul de bună) să spunem că nucleele sunt fixe (energia lor cinetică este zero) iar electronii se mișcă în câmpul acestor nuclee fixe.

Doar această aproximare ne va simplifica forma hamiltonianului nostru (2.3). Nucleele fiind în repaus, energia lor cinetică va fi 0, iar potențialul lor repulsiv dat de interacțiunea nucleu-nucleu va fi constant (exemplu, două mingi de fotbal aflate în repaus cu $v=0$ se vor afla la aceeași distanță una față de alta).

Astfel, forma finală a hamiltonianului nostru va fi:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.5)$$

Din relația (2.5) vedem cum ne ajută această aproximare. Aproximarea *Born-Oppenheimer* ne permite să separăm mișcarea nucleelor și mișcarea electronilor.

2.1.3. Aproximarea Hartree – ideea acestei aproximări constă în faptul că, în loc să avem electroni care acționează fiecare cu fiecare, aceștia se găsesc într-un câmp mediu (particule independente) => acest lucru ne va permite scrierea funcției de undă totală ca un produs de funcții de undă (2.6):

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \dots \chi_N(\vec{x}_N) \quad (2.6)$$

În literatura de specialitate în relația (2.6) Ψ , apare cu suprascript-ul HP, și această funcție de undă pentru mai mulți electroni denotă un “produs Hartree” de funcții. Aceste funcții $\chi_1(\vec{x}_1)$ se numesc orbitali de spin, și sunt compuși dintr-un orbital spațial $\Phi_i(\vec{x})$ și una dintre cele două funcții de spin $\alpha(s)$ și $\beta(s)$.

Observație!

Aceste funcții de spin au o proprietate importantă și anume că sunt ortonormate. Matematic asta înseamnă că $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$ și $\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$, unde $\langle | \rangle$ este convenția bra-ket.

Astfel, relația (2.6) ne arată că, într-un sistem cu particule independente, funcția de undă pentru n electroni (n argumente) poate fi scrisă ca un produs de n funcții de undă cu un electron (un argument).

2.1.4. Aproximarea Fock – electronul este un fermion

Această aproximare se bazează pe faptul că funcția de undă în sine nu este observabilă. Însă, interpretarea fizică a funcției de undă este dată de pătratul acesteia:

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.7)$$

Relația (2.7) reprezintă probabilitatea ca electronii cu indicii 1,2, ... N, să se găsească în volumul elementar $d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$. Din moment ce electronii nu pot fi distinși unul de altul (electronii fiind particule cuantice, se supun principiului identității cuantice) probabilitatea dată de relația (2.7) nu trebuie să se modifice pentru orice interschimbare a coordonatelor a 2 electroni (de exemplu i și j) care are loc:

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N)|^2 = |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N)|^2 \quad (2.8)$$

Se poate arăta că cele două funcții de undă diferă printr-un număr complex $e^{i\varphi}$ și că singurele posibilități care pot apărea în natură sunt fie că cele două funcții sunt identice (funcția de undă fiind simetrică se va aplica particulelor numite bosoni, aceștia având spin întreg, inclusiv zero) fie că schimbul coordonatelor a două particule va duce la o schimbare de semn a funcției de undă (funcție de undă va fi antisimetrică), caz în care particulele sunt fermioni, care au spinul semi-întreg.

Cu alte cuvinte, în cazul bosonilor, care au spinul exprimat printr-un număr întreg, o schimbare a pozițiilor a doi bosoni nu va afecta forma funcției de undă, aceasta rămâne la fel (fapt ce mai departe ne arată că un număr mare de bosoni pot ocupa aceeași stare cuantică).

Pentru fermioni, care au spinul semi-întreg, dacă pozițiile a doi fermioni se schimbă, funcția de undă își schimbă semnul (acest lucru va duce mai departe la ceea ce se numește principiul de excluziune al lui Pauli).

Câteva exemple de bosoni sunt fotonii, gluonii, iar fermioni sunt electronii, protonii și neutronii. Electronii sunt deci fermioni cu spinul $\frac{1}{2}$ și funcția de undă Ψ trebuie să fie antisimetrică în ceea ce privește schimbul de coordonate spațiale și de spin ale oricăror doi electroni.

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \quad (2.9)$$

Consecința acestei antisimetrie a funcției de undă va duce mai departe la Principiul de excluziune al lui Pauli, care spune că doi electroni nu pot avea simultan aceeași stare cuantică. Astfel, la normarea funcției de undă a unei particule cu o singură stare cuantică se va avea în vedere proprietatea că integrala din modulul pătratic al acesteia peste întregul spațiu trebuie să fie egală cu 1. Matematic, acest lucru poate fi scris ca în relația (2.10):

$$\int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = 1 \quad (2.10)$$

O funcție de undă care satisface condiția de normare (2.10), va fi normată.

Cu alte cuvinte, probabilitatea de a găsi N electroni oriunde în spațiu trebuie să fie chiar 1.

Condiția de normare a funcției de undă este importantă deoarece ne va garanta conservarea probabilității => funcția de undă va descrie o stare fizică a sistemului.

Modelul Hartree-Fock (HF) este considerat ca o piatră de temelie în apariția și dezvoltarea metodelor numerice de rezolvare a problemei sistemelor cu mai multe particule.

S-a arătat că produsul Hartree nu satisface principiul antisimetriei de mai sus [20]. Cu toate acestea, putem obține funcții antisimetrice corecte.

S-a introdus noțiunea de determinant Slater (notat cu Φ_{SD}) pentru funcția de undă antisimetrică. Astfel, determinantul Slater asociat funcției de undă asimetrică cu N – electroni va avea forma:

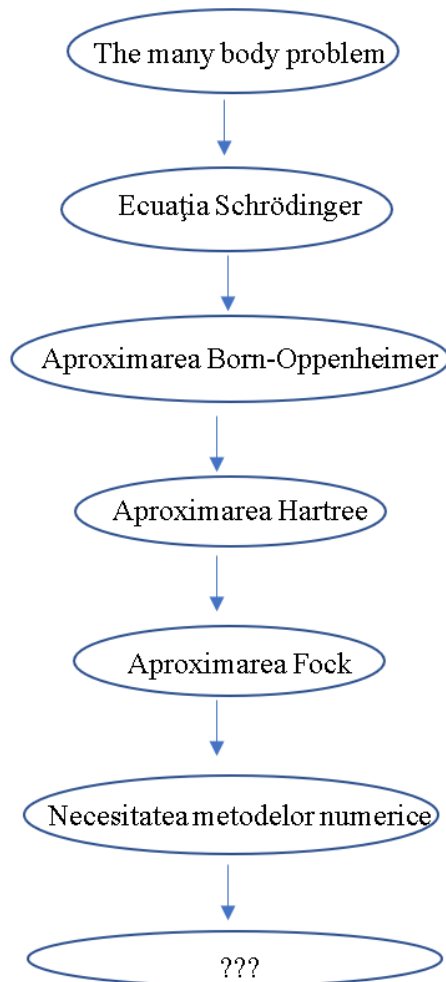
$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

Sau o notație mai convenientă doar cu elementele diagonalei principale fiind:

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \dots \chi_N(\vec{x}_N)\} \quad (2.12)$$

În relațiile (2.11) și (2.12), factorul $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ se numește factor de normare. Se observă că interschimbarea coordonatelor a doi electroni corespunde interschimbării a două rânduri din determinantul Slater, ceea ce va schimba semnul determinantului $\Rightarrow \Phi_{SD}$ va îndeplini cerințele principiului de antisimetrie. Starea unui sistem în care doi electroni ocupând același orbital de spin corespunde unui determinant cu două coloane egale, ceea ce va face determinantul să fie egal cu 0, $\Phi_{SD} = 0 \Rightarrow$ se respectă principiul de excluziune al lui Pauli.

Rezumat al metodelor teoretice folosite:



Concluzie

Folosind modelele enunțate mai sus, se ajunge într-un punct în care, problema pentru mai multe corpuri (care descrie interacțiunea electron-electron), nu are soluție analitică pentru un număr N mai mare decât 3. Apare necesitatea unor metode numerice de rezolvare a problemei.

2.2. Apariția și dezvoltarea Teoriei Funcționale a Densității

În primă instanță, DFT a apărut în 1960 ca și o colaborare a doi oameni de știință de la acea vreme: Walter Kohn și Pierre Hohenberg. Urmează ca în 1964 aceștia să publice un articol intitulat “Inequivalence of the Single-Particle and Many-Particle Formulations of Quantum Mechanics” în care cei doi prezintă ideea de bază a DFT: aceea de a determina proprietățile sistemelor cu mai mulți electroni prin calculul densității electronice și minimizarea energiei sistemului în funcție de această densitate electronică determinând energia stării fundamentale. [21], [22], [23].

Aceștia au demonstrat că, densitatea de electroni conține toate informațiile necesare pentru a determina starea cuantică a unui sistem cu mai multe particule (electroni în cazul nostru), ceea ce a eliminat nevoia de a folosi funcția de undă cu mai mulți electroni (din motive computaționale, deoarece erau “resource consuming” pentru $N > 3$, greu de calculat analitic). Mai mult, au dezvoltat o ecuație pentru a calcula energia sistemului în funcție de densitatea sa electronică.

Expun mai departe faptul că DFT are multe abordări și modele de rezolvare a problemei noastre (problema mai multor corpuri „*the many body problem*”) iar mai jos sunt cele ce le-am folosit în elaborarea lucrării de față:

- a. Teorema Hohenberg
- b. Teorema Kohn
- c. Ecuația Kohn-Sham
- d. Local Density Approximation (mai exact aflarea energiei de schimb-corelație notată cu V_{xc})

Amintesc scopul DFT: acela de a reduce o problemă pentru mai multe corpuri (particule) cu **potențial extern**, la o singură particulă cu **potențial efectiv**.

2.2.1. Teorema Hohenberg

Teorema Hohenberg spune că o densitate de electroni dată corespunde unei funcții de undă unice.

De asemenea, această teoremă afirmă că densitatea electronică a unui sistem cu fermioni determină complet potențialul extern al sistemului, care este unic, sau într-o altă formulare, nu există două potențiale externe diferite $V(\vec{r})$ și $V'(\vec{r})$ care să aibă aceeași densitate electronică notată cu $\rho(\vec{r})$.

Adică, pentru orice sistem cu N electroni și un potențial extern efectiv $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ care acționează asupra lor, va exista o relație de “unu-la-unu” între acest potențial și densitatea electronică $\rho(\vec{r})$. Potențialul $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ va depinde numai de densitatea electronică $\rho(\vec{r})$. Se introduce o funcțională de energie în funcție de densitatea electronică, notată $E(\rho(\vec{r}))$, astfel încât aceeași densitate de electroni va determina întotdeauna aceeași funcțională de energie.

$$\rho(\vec{r}) \Leftrightarrow V_{\text{eff}}(\vec{r}) \quad (2.13)$$

2.2.2. Teorema Kohn

Pe scurt, Teorema Kohn ne spune că, energia este o funcțională a densității electronilor, și respectă principiul variațional. Ceea ce înseamnă că putem cunoaște pe deplin starea structurii electronice prin cunoașterea densității electronice a acesteia, densitatea electronică a stării fundamentale obținându-se minimizarea energiei sistemului.

Funcționala energiei de densitatea electronică poate fi scrisă ca:

$$E(\rho) = F(\rho) + V(\rho) \quad (2.14)$$

unde $V(\rho)$ este potențialul extern, și $F(\rho)$ este introdusă ca o funcție universală.

Acestea pot fi scrise ca:

$$V(\rho) = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) \quad (2.15)$$

Concluzie

Contribuțiile lui Hohenberg și Kohn la dezvoltarea DFT au revoluționat modul în care chimiștii și fizicienii abordează probleme cu mai multe particule, oferind o metodă simplă și eficientă de a calcula proprietățile acestora.

2.2.3. Ecuația Kohn-Sham

Ulterior acestor contribuții, Walter Kohn împreună cu colegul său Lu Jeu Sham au dezvoltat ecuația Kohn-Sham care este o metodă practică pentru a calcula densitatea electronică și energia sistemului cu mai mulți electroni [23].

Am văzut anterior că problema de a calcula funcția de undă pentru un sistem de electroni care interacționează fiecare cu fiecare este mult prea complexă. Ecuația Kohn-Sham este o ecuație care leagă densitatea electronilor și potențialul efectiv, care ia în considerare interacțiunile dintre electroni prin intermediul unui termen numit potențial de schimb-corelație (V_{XC}).

Teoremele Hohenberg și Kohn discutate anterior, ne spun practic că densitatea stării fundamentale poate fi folosită pentru a calcula proprietățile sistemului electronic. Impedimentul în aceste teoreme este că, nu ni se oferă o metodă concretă prin care să găsim această densitate a stării fundamentale.

Ecuațiile rezultate [24] au fost scrise sub forma:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}\right]\right) \varphi_i = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1)\right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.16)$$

Relația (2.16) reprezintă forma finală a ecuației Kohn-Sham. Ceea ce s-a scris între paranteze drepte, adică $\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}$, reprezintă potențialul efectiv, notat cu $V_{eff}(\vec{r}_1)$.

Concluzii

Cei doi fizicieni Walter Kohn și Lu Jeu Sham au dezvoltat teoria care le poartă numele, confirmând că proprietățile electronice ale unui sistem pot fi complet determinate de densitatea electronică, astfel nemaifiind nevoie să determinăm funcția de undă a sistemului. Astfel, s-au putut calcula proprietățile sistemelor cu mulți-electroni, într-un mod mai eficient. Calculul funcției de undă a unui astfel de sistem cu mulți-electroni, ar fi consumat multe resurse (timp, resurse computaționale, putere și viteză de calcul mari etc.), s-a redus complexitatea calculului, folosindu-se metode specifice (ex. LMTO, KKR, APW, etc.) necesitând formulări teoretice detaliate.

Rezumat

În această parte, am scos în evidență 4 noțiuni importante introduse și utilizate de către Kohn și Sham, mai exact:

a) Potențialul extern V_{ext} se referă la potențialul dintre nucleii atomici și de alte surse externe la sistemul de electroni (de exemplu o încărcătură electrică sau un câmp electric, o pereche de ioni, o moleculă etc.)

b) Potențialul efectiv V_{eff} este dat de relația (2.17):

$$V_{eff}(\vec{r}_1) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) \quad (2.17)$$

unde: primul termen $V_{ext}(\vec{r})$ este potențialul extern, al doilea termen reprezintă interacțiunile Coulombiene repulsive datorită interacțiunilor electron-electron $\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2$, unde r_{12} este $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ adică distanța dintre electronul a cărui poziție este dată de vectorul \mathbf{r}_1 și electronul dat de vectorul de poziție \mathbf{r}_2 . Termenul reflectă faptul că electronul este afectat de densitatea electronilor din întreg sistemul și nu doar din vecinătatea sa imediată. Al treilea termen notat cu $V_{XC}(\vec{r}_1)$ reprezintă potențialul de schimb-corelație care depinde de densitatea electronică a sistemului. Deci, V_{eff} ia în considerare atât efectul potențialului extern V_{ext} cât și interacțiunile electronice.

c) Energia de schimb-corelație $E_{XC}[\rho]$ este o funcțională a densității electronice. Nu se cunoaște cu exactitate (deocamdată) relația pentru $E_{XC}[\rho]$. Pentru asta, se folosesc diferite aproximări, câteva dintre acestea fiind:

- LDA – Local Density Aproximation
- RLDA – Relativistic Local Density Aproximation
- GGA – Generalized Gradient Aproximation
- MGGA – Meta Generalized Gradient Aproximation

În lucrarea de față mă voi referi și voi descrie doar LDA deoarece aceasta a fost metoda folosită de mine.

În LDA, energia de schimb-corelație E_{XC} este împărțită în principiu în două componente:

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] \quad (2.18)$$

unde $E_X[\rho]$, este energia de schimb, iar $E_C[\rho]$ este energia de corelație

Mai multe detalii despre LDA urmează a fi prezentate în capitolul 2.2.4. *Local Density Approximation*.

d) Potențialul de schimb-corelație dat de relația (2.19):

$$V_{XC}[r] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho[r]} \quad (2.19)$$

Deci, V_{XC} este derivata funcționalei energiei schimb-corelație în raport cu densitatea electronică, adică aceasta este o măsură a cât de mult se modifică energia de corelație și schimb în urma unei mici modificări a densității electronice în acel punct.

2.2.4. Local Density Approximation (LDA)

În cele ce urmează descriu mai în amănunțit LDA. Așa cum am zis și anterior, LDA a fost aproximarea folosită de mine în programul pentru calculul structurilor de benzi de energie, XBAND.

LDA este cea mai simplă aproximare pentru energia de schimb-corelație E_{XC} fiind împărțită în două componente, E_X și E_C , conform relației (2.18). În LDA, energia de corelație și schimb per particulă a unui sistem neomogen (la poziția (\mathbf{r})) cu densitatea $\rho[\mathbf{r}]$ este aproximată cu energia de corelație și schimb a unui gaz uniform având aceeași densitate $\rho[\mathbf{r}]$.

În relația (2.18): $E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho]$

$E_X[\rho]$ va fi dat de relația (2.20):

$$E_X[\rho] = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} \quad (2.20)$$

Pentru termenul energiei de corelație $E_C[\rho]$ nu există o formulă sub formă analitică, însă această energie poate fi cunoscută exact din simulările Quantum Monte Carlo (QMC) a lui David Ceperley și Bernd Alder. Energiile de corelație au fost mai apoi fitate și prelucrate de Vosko, Wilkes și Nussair (VWN) și datele arată că au obținut rezultate precise cu erori mai mici de 0.05 mRy pentru $E_C[\rho]$ ceea ce indică faptul că, $E_C[\rho]$ poate fi cunoscută (virtual) în mod exact [25]. Conform VWN s-a obținut că:

$$E_C[\rho] \approx \frac{A}{2} \left\{ \ln \left(\frac{y^2}{Y(y)} \right) + \frac{2b}{Q} \arctg \left(\frac{Q}{2y+b} \right) - \frac{by_0}{Y(y_0)} \left[\ln \left(\frac{(y-y_0)^2}{Y(y)} \right) + \frac{2(b+2y_0)}{Q} \arctg \left(\frac{Q}{2y+b} \right) \right] \right\} \quad (2.21)$$

unde :

$$y = \sqrt{r_s},$$

$$Y(y) = y^2 + by + c,$$

$$Q = \sqrt{4c - b^2},$$

$$y_0 = -0.10498,$$

$$b = 3.72744,$$

$$A = 0.0621814$$

și r_S este parametrul gazului electronic și acesta ne dă distanța medie dintre electroni (exprimată în unități atomice, relația (2.22)):

$$r_S = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.22)$$

Fiecare termen din relația (2.21) denotă ceva:

- Primul termen din formulă $\ln\left(\frac{y^2}{Y(y)}\right)$ reprezintă o contribuție la energia de corelație și ia în considerare interacțiunea dintre electroni, poate fi văzut ca o măsură a gradului de reducere a densității electronice a unui electron din cauza interacțiunii cu ceilalți electroni (acest termen este asociat cu efectul de *screening electronic*)
- Al doilea termen $\frac{2b}{Q} \arctg\left(\frac{Q}{2y+b}\right)$ este o corecție care ia în considerare interacțiunea între electroni în regiunea de densitate mare
- Al treilea termen $\frac{by_0}{Y(y_0)} \left[\ln\left(\frac{(y-y_0)^2}{Y(y)}\right) + \frac{2(b+2y_0)}{Q} \arctg\left(\frac{Q}{2y+b}\right) \right]$ este o corecție care ia în considerare interacțiunea între electroni în regiunea de densitate mică

Formula (2.21) reprezintă o aproximare a energiei de corelație, care ia în considerare interacțiunea dintre electroni în diferite regiuni ale densității electronice ρ , această formulă asigurând corectarea energiei de schimb E_X astfel încât să se obțină energia totală corectă a sistemului.

Metoda LDA are tendința de a subestima energia de schimb E_X și de a supraestima energia de corelație E_C . Erorile datorate părților de schimb și corelare tind să se compenseze reciproc într-o anumită măsură

Folosind relația pentru potențialul de schimb-corelație (2.19) se obține:

$$V_{XC} = V_X + V_C \quad (2.23)$$

$$V_X = -\frac{1}{\pi} (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}} = \frac{4}{3} E_X \quad (2.24)$$

$$V_C = \frac{A}{2} \left\{ \ln\left(\frac{y^2}{Y(y)}\right) + \frac{2b}{Q} \arctg\left(\frac{Q}{2y+b}\right) - \frac{by_0}{Y(y_0)} \left[\ln\left(\frac{(y-y_0)^2}{Y(y)}\right) + \frac{2(b+2y_0)}{Q} \arctg\left(\frac{Q}{2y+b}\right) \right] \right\} - \frac{A}{2} \frac{c(y-y_0) - by_0y}{(y-y_0)Y(y)} \quad (2.25)$$

În relația (2.25) ultimul termen $\frac{A}{2} \frac{c(y-y_0)-by_0y}{(y-y_0)Y(y)}$ reprezintă o corecție care asigură continuitatea și derivabilitatea potențialului, iar $c = 12.9352$.

Asemănător cu relația (2.21), relația (2.25) reprezintă o aproximare a potențialului de corelație, care ia în considerare interacțiunea dintre electroni în diferite regiuni ale densității electronice ρ și asigură continuitatea și derivabilitatea potențialului prin ultimul său termen, evidențiat mai sus

2.3. Korrington-Kohn-Rostoker

Proprietățile magnetice intrinseci precum momentele magnetice, anizotropia magnetocristalină și temperatura Curie au fost calculate folosind metoda SPRKKR (din engleză *spin-polarized relativistic Korringa-Kohn-Rostoker*).

Conform lui J. Ziman: “Din punct de vedere matematic, cea mai rafinată metodă de calculare a structurilor de benzi energetice este procedura subtilă inventată independent de Korringa [26] și Kohn împreună cu Rostoker [27]. Această metodă este atât de fundamentală încât se găsește în toată esența sa într-un studiu realizat de Rayleigh [28] asupra propagării undelor sonore printr-un ansamblu de sfere.”

Munca incipientă a lui Moruzzi, Janak și Williams [29], [30], [31], a arătat eficiența DFT folosind metoda KKR pentru a calcula volumul de echilibru și modulul de elasticitate volumic pentru întreaga serie de metale de tranziție folosind aproximarea locală. De asemenea, KKR este adesea folosită pentru calculele proprietăților lichidelor, a unor sisteme dezordonate, sau a unor impurități în diferite metale și nemetale [32].

Abordări diferite, același rezultat

Abordarea lui Korringa s-a axat pe proprietățile electronice din metale. Din punct de vedere matematic, acesta pleacă de la forma aleasă de Kasterin de a scrie funcția de undă în coordonate polare [26]. Abordarea lui Korringa furnizează soluții numerice eficiente, dar conduce la rezultate aproximative.

Abordarea Kohn-Rostoker, așa cum este prezentată chiar de aceștia în articolul [27], aduce noi puncte de vedere față de lucrarea lui Korringa, chiar dacă cele două scheme sunt în esență echivalente. Kohn-Rostoker folosesc niște funcții de undă auxiliare echivalente, care sunt soluții ale ecuației Schrödinger, în afara potențialului cristalin. Această abordare oferă o descriere mai precisă a structurii atomice și a interacțiunilor electronice în compuși chimici și materiale nemetalice.

DFT este o metodă teoretică utilizată în special pentru a studia comportamentul electronilor dintr-un sistem, iar SPR-KKR este o variantă specifică în cadrul DFT care ia în considerare efectele relativiste (așa cum îi sugerează și numele *spin-polarized relativistic Korringa-Kohn-Rostoker*). Unul dintre aceste efecte este cuplajul spin-orbită, interacțiune dintre câmpul magnetic generat de mișcarea sarcinilor electrice și spinul acestora. Astfel, apar cuplaje între spinul electronilor și momentul lor orbital, ceea ce va duce la diviziunea nivelelor energetice în subnivele cu diferite valori ale momentului cinetic total și spinului total (m_s). Luând în considerare aceste interacțiuni spin-orbită, se obține o reprezentare corectă a spectrului de energie al sistemelor de electroni.

Metoda KKR are la bază ca instrument matematic *metoda funcției Green*.

Ideea din spatele funcției Green constă în a considera o ecuație de forma (2.26):

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} + x^2 f(x) = 0 \Rightarrow \left(\frac{d^2}{dx^2} + x^2 \right) y(x) = 0 \Rightarrow \mathcal{L} y(x) = 0 \quad (2.26)$$

Unde $\mathcal{L} = \frac{d^2}{dx^2} + x^2$, și este un operator diferențial liniar. Astfel, ecuația diferențială de mai sus poate fi reprezentată de un astfel de operator (\mathcal{L}) care acționează asupra unei funcții $y(x)$.

În acest caz, funcția Green va fi:

$$G(x, \xi) \sim \mathcal{L}^{-1} \sim \left(\frac{d^2}{dx^2} + x^2 \right)^{-1} \quad (2.27)$$

Relația (2.27) implică faptul că funcția Green, prin inversarea operatorului \mathcal{L} versiunea neomogenă a relației (2.27) este (2.28)

$$\mathcal{L} y(x) = f(x) \quad (2.28)$$

și poate fi rezolvabilă prin

$$y(x) = G(x, \xi) f(x) \quad (2.29)$$

unde în relația (2.28) \mathcal{L} este operator diferențial liniar, $y(x)$ este funcția ce trebuie aflată, iar termenul din membrul drept, $f(x)$ se referă la o perturbație, un termen adăugat într-o ecuație diferențială pentru a forța sistemul să răspundă într-un anumit mod (acesta este un termen cunoscut, dat de problemă).

Făcând corespondența cu relația (2.27), obținem că:

$$\mathcal{L} y(x) \sim \mathcal{L} G(x, \xi) f(x) \sim \mathcal{L} \mathcal{L}^{-1} f(x) = f(x) \quad (2.30)$$

În concluzie, putem defini funcția Green ca fiind:

- inversa unui operator diferențial liniar arbitrar, notat cu \mathcal{L}
- este o funcție de două variabile $G(x, \xi)$ care satisface relația

$$\mathcal{L}G(x, \xi) = \delta(x-\xi) \quad (2.31)$$

➤ $\delta(x-\xi)$ este funcția delta a lui Dirac (introdusă și strâns legată de *teoria distribuțiilor*)

Relația (2.31) ne arată că funcția Green este de fapt soluția ecuației diferențiale cu o perturbație sau termen adăugat pentru a forța sistemul să răspundă într-un anumit mod.

Înmulțind relația (2.31) cu $f(\xi)$, obținem:

$$f(\xi)\mathcal{L}G(x, \xi) = f(\xi)\delta(x-\xi) \quad (2.32)$$

Ținem cont că $f(\xi)$ nu depine de x , iar operatorul \mathcal{L} îl tratează ca pe o constantă. Astfel, putem scrie matematic:

$$\mathcal{L}(f(\xi)G(x, \xi)) = f(\xi)\delta(x-\xi) \quad (2.33)$$

De unde prin integrare (pe spațiul \mathbb{R}^n) vom avea:

$$\int \mathcal{L}(f(\xi)G(x, \xi))d\xi = \int f(\xi)\delta(x-\xi)d\xi \quad (2.34)$$

Unde $\int f(\xi)\delta(x-\xi)d\xi$ este chiar $f(x)$. Astfel vom avea:

$$\int \mathcal{L}(f(\xi)G(x, \xi))d\xi = f(x) \quad (2.35)$$

Rezolvarea membrului stâng $\int \mathcal{L}(f(\xi)G(x, \xi))d\xi$, se face ținând cont că $\mathcal{L} = \mathcal{L}(x)$, fiind un operator liniar care acționează doar asupra variabilei x și nu acționează asupra variabilei de integrare ξ , ne putem folosi de definiția algebrică a liniarității în contextul dat, adică de relația (2.36):

$$\mathcal{L}(\lambda_1 y_1(x) + \lambda_2 y_2(x)) = \lambda_1 \mathcal{L}(y_1(x)) + \lambda_2 \mathcal{L}(y_2(x)) \quad (2.36)$$

În cazul nostru, integrala poate fi văzută ca o combinație liniară infinită, aceasta poate să se interschimbe cu \mathcal{L} . Astfel, obținem:

$$\mathcal{L}(\int f(\xi)G(x, \xi)d\xi) = f(x) \quad (2.37)$$

Comparând cu ecuația pe care dorim să o rezolvăm, adică cu relația $\mathcal{L}y(x) = f(x)$, atunci $\int f(\xi)G(x, \xi)d\xi$ este chiar $y(x)$.

Soluția unei ecuații diferențiale liniare arbitrare, cu un termen arbitrar $\mathcal{L}y(x) = f(x)$, va fi dată de (2.38):

$$y(x) = \int G(x, \xi)f(\xi)d\xi \quad (2.38)$$

Acestea fiind zise, se poate afla funcția $y(x)$ cunoscând funcția Green dată de relația (2.31), și termenul forțat din membrul drept al ecuației (2.28), ținând cont de liniaritatea operatorului \mathcal{L} . Astfel, soluția ecuației (2.28) poate fi obținută prin integrarea ecuației (2.38). Pentru ca integrarea să se poată realiza, este necesară cunoașterea funcției Green. Aflarea acestei funcții trebuie să se facă satisfăcând ecuația (2.31).

Deci funcția Green - la modul general aceasta este folosită pentru a rezolva ecuații diferențiale neomogene mai complicate – în cazul *many-body problem*, descrie propagarea unei particule de la un eveniment către un alt eveniment, dintr-un punct \mathbf{r} la un punct \mathbf{r}' cu energia ε , notată $G(\varepsilon, \mathbf{r}, \mathbf{r}')$.

Astfel, funcția Green pentru ecuația Schrödinger cu $V=0$, conform [32] va satisface relația (2.39):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 - (\varepsilon - V_0) \right] G_0(\varepsilon, \vec{r} - \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.39)$$

Soluția ecuației (2.39) este:

$$G_0(\varepsilon, x) = \frac{2m_e}{\hbar^2} \frac{1}{4\pi} \frac{\cos(kx)}{x} \quad (2.40)$$

Unde $x = |\vec{r} - \vec{r}'|$, \hbar^2 este constanta Planck redusă, \mathbf{k} este vectorul de undă asociat componenteii plane a funcției de undă și descrie starea electronică într-un anumit punct x din rețeaua cristalină, m_e este masa efectivă a electronului.

SPR-KKR utilizează *Muffin-Tin Approximation (MTA)*, aproximație în care potențialele Coulombiene date de interacțiunile dintre nuclee sunt descrise ca fiind simetrice sferic, având o așa numită regiune din jurul nucleului numită *muffin-tin* (formă de brișă). Aceste zone *muffin-tin* nu se suprapun, și variază în mărime în funcție de atomul pe care îl încorporează. În general, razele acestor sfere sunt între 1 și 2 Å [33].

În relația (2.40), $\left(\frac{\hbar^2}{2m_e}\right) k^2 = \varepsilon - V_0$, unde V_0 este energia de referință 0 a regiunii *muffin-tin* [34]. Pentru valori pozitive ale energiei ε , funcția oscilatorie $G_0(\varepsilon, x)$ va suferi o descreștere ușoară, pentru valori negative ale energiei ε , funcția oscilatorie $G_0(\varepsilon, x)$ va suferi o descreștere exponențială.

Câteva caracteristici folositoare ale metodei KKR, descrise de [33]:

- În general, oferă descrieri bune ale proprietăților magnetice intrinseci în diverse sisteme metalice și magnetice.
- Timpii de calcul sunt relativ mici. Acest lucru se datorează armonicelor sferice, care însumate oferă o parte din funcțiile de undă din cadrul *muffin-tin*, aceste armonice sferice se cunosc deja.
- Prin operații matematice directe asupra funcției Green evaluată $G(\varepsilon, \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ – operații și metode descrise în [pun sursa lui Korringa, Kohn-Rostoker, și Richard Martin] – se pot afla: distribuțiile de spin și sarcină, densitatea de stări (*density-of-states*), structura de benzi, nivelul Fermi, profilul Compton magnetic.

- Împreună cu KKR, se poate folosi CPA (*Coherent Potential Approximation*), pentru a simula dezordinea atomică (în aliaje de exemplu). Potențialul efectiv dintr-un anumit loc din rețeaua atomică cristalină este compus din mai multe specii chimice (elemente), reprezentând o interschimbare aleatoare de atomi în întregul sistem. Altă metodă folosită care tratează dezordinea atomică se bazează pe ideea de *supercelele*.

2.3.1. CPA - Coherent Potential Approximation

CPA este folosită atunci când studiem aliaje, în cazul dopărilor, sau diferite sisteme dezordonate (*Fig. 2.1.*). De la aliaje metalice și până la semiconductori, toate pot fi studiate cu ajutorul CPA în cadrul KKR. CPA este detaliată în lucrarea lui Soven [35], Velicky [36], Lax [37] și Beeby [38].

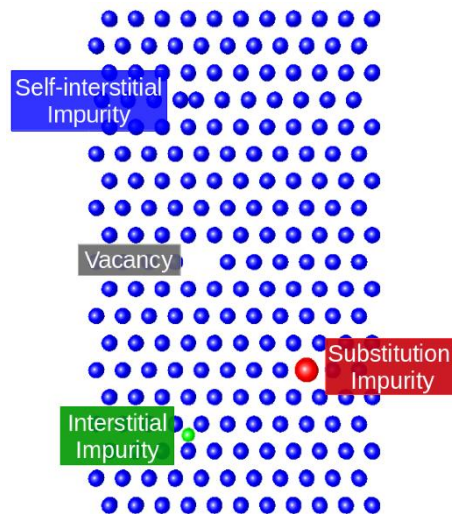


Fig. 2.1. Diverse tipuri de dezordini/iregularități la nivelul structurii cristaline a materialului. [39]

Așa cum se arată și în *Fig. 2.1.*, diferite tipuri de dezordini cum ar fi impuritățile interstițiale, substituțiile și golurile, pot apărea din diverse cauze (interacțiuni termice, radiații ionizante, procese de difuzie).

Ideea de bază a metodei CPA este de a formula un potențial efectiv (coerent, de la *coherent potential*), care atunci când este plasat în fiecare poziție atomică (nod) din rețeaua cristalină să „mimeze” (simuleze) proprietățile electronice ale aliajului în cauză.

O generalizare a acestei metode este prezentată schematic în *Fig. 2.2.*

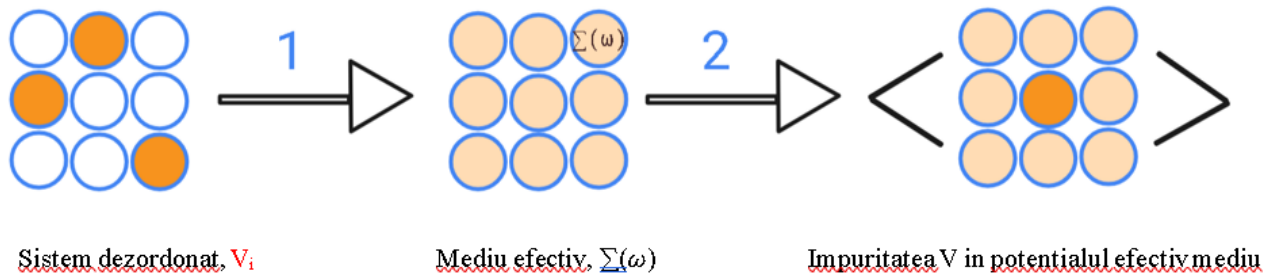


Fig. 2.2. Vizualizarea constructivă a metodei CPA

Fig. 2.2. ne arată că se pornește de la o rețea cristalină dezordonată, unde avem impurități (reprezentate cu roșu) și potențiale locale V_i în *site*-uri diferite. În primă fază, dorim să înlocuim potențialul local V_i (care este aleator pentru fiecare poziție (*site*) din rețeaua cristalină), cu un potențial efectiv (numit potențial coerent) notat cu $\Sigma(\omega)$ care este același în fiecare *site* (se poate vedea acest lucru, deoarece bilele sunt toate de aceeași culoare). Pasul al doilea constă în a plasa impuritatea (reală) în potențialul efectiv mediu $\Sigma(\omega)$, valoarea potențialului mediu rămânând neschimbată. Matematic, relația care ne descrie acest efect este:

$$\bar{G}_{ii} = \langle G_{imp} \rangle \quad (2.41)$$

În formula (2.41) a nu se confunda \bar{G}_{ii} cu o mărime vectorială, G_{ii} cu bară deasupra ne arată că funcția Green este calculată pentru un potențial efectiv *mediu*. Parantezele $\langle \rangle$ ne indică faptul că, deoarece acum avem o impuritate în sistem, se realizează o mediere (sau însumare statistică) a proprietăților sistemului peste toate configurațiile posibile ale sistemului dezordonat.

Indicii inferiori “*ii*” din formula (2.41) indică faptul că funcția Green este o funcție locală iar valoarea corespunzătoare potențialului efectiv mediu $\Sigma(\omega)$ este aceeași cu funcția Green cu potențial efectiv mediu și impuritate V , făcându-se medierile proprietăților sistemului peste diferite configurații de dezordine posibile (*disorder-averaging*).

O explicație detaliată este oferită de *Dr. Hanna Terletska* în [39].

Modelul Potențialului-Coerent, așa cum este descris de Paul Soven în [35], a apărut din nevoia de a găsi un formalism relativ simplu cu ajutorul căruia să poată fi calculată structura electronică a unui aliaj metalic.

În cazul lucrării de față, am studiat proprietățile magnetice ale aliajului $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_2\text{B}$. CPA ne spune că, se va crea un atom mixt care are caracteristici și de Fe și de W, ținând cont de concentrații, care va fi luat în considerare la descrierea structurii electronice a aliajului. O descriere detaliată a sistemului s-a făcut în secțiunea **4.3. Structura cristalografică**.

2.3.2. DOS – Densitatea de stări (Density of states)

CPA este strâns legată de noțiunea de Density of States (DOS) sau densitatea de stări. DOS a unui sistem este o măsură a numărului de stări disponibile pe unitatea de energie. Acest fapt poate fi scris matematic ca:

$$\rho(E) = \frac{dN}{dE} \quad (2.42)$$

Observație

Numărul de stări dN nu corespunde neapărat numărului de particule. De fapt, pentru electroni sunt două stări per particulă (1 spin *up* și 1 spin *down*).

DOS ne furnizează informații despre felul în care nivelele de energie ale unui sistem, sunt distribuite. DOS este exprimată printr-o funcție care descrie numărul de stări electronice disponibile pentru fiecare nivel de energie. DOS poate fi calculată cu relația (2.43), conform [32]:

$$\rho(E) = \frac{1}{N_k} \sum_{i, \vec{k}} \delta(\varepsilon_{i, \vec{k}} - E) = \frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^d} \int_{BZ} d\vec{k} \delta(\varepsilon_{i, \vec{k}} - E) \quad (2.43)$$

Formula (2.43) ne arată ca se efectuează integrarea densității stărilor electronice peste toate valorile posibile ale energiei în sistemul studiat. Termenul N_k reprezintă numărul total de puncte din spațiul k , corespunzător numărului de puncte din rețeaua reciprocă asociată cu sistemul cristalin iar în principiu N_k este determinat de structura cristalină a sistemului și variază în funcție de simetrie și dimensiunea rețelei, indicele i reprezintă un indice care identifică starea cuantică a unui electron în sistemul cristalin și este utilizat pentru a distinge și număra aceste stări, \vec{k} este vectorul de undă, $\varepsilon_{i, \vec{k}}$ reprezintă energia stării cuantice specifice a unui electron asociată cu o anumită combinație de indice i și vector de undă \vec{k} deoarece prin combinarea indicilor i și \vec{k} se obține o stare cuantică unică identificată prin energia sa notată cu $\varepsilon_{i, \vec{k}}$. Această energie reprezintă nivelul de energie al unei anumite stări cuantice și este determinată de structura cristalină și energia potențială a sistemului. E reprezintă energia la care se dorește calcularea densității de stări și permite analiza distribuției stărilor cuantice ale electronilor în sistemul cristalin în funcție de nivelurile lor de energie, exponentul d din $\frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^d}$ reprezintă dimensiunea sistemului cristalin în spațiul real (ex.: pentru un cristal tridimensional $d=3$), $\frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^d}$ reprezentând volumul celulei unitare normalizat în raport cu $(2\pi)^d$, formula (2.43) arătând că în funcție de scopul urmărit, densitatea de stări poate fi calculată per unitatea de energie E (membrul stâng) sau per unitatea de volum Ω (membrul drept) [32], indicele **BZ** (**Brillouin Zone**) din integrala \int_{BZ} ne arată faptul că integrarea se face pe zona Brillouin, luându-se în considerare toate contribuțiile posibile ale vectorilor de undă \vec{k} .

Astfel, în cazul stărilor unor particule independente, $\rho(\mathbf{E})$ va fi numărul de stări al particulelor independente per unitatea de energie [34].

O formulă similară este dată de [40], unde numărul de stări electronice per unitatea de volum este notată cu ρ_{energy} :

$$\rho_{\text{energy}} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \quad (2.44)$$

3. Descrierea programului

Despre XBAND. Crearea sistemului.

XBAND este o interfață grafică care permite rularea programelor de structură a benzilor, în scopul studiului acestora (*Fig. 3.1.*). Acesta rulează doar pe sistemul de operare Linux (la momentul scrierii acestei lucrări), dar poate fi instalat și pe alt sistem de operare, folosind o mașină virtuală (virtual machine-box).

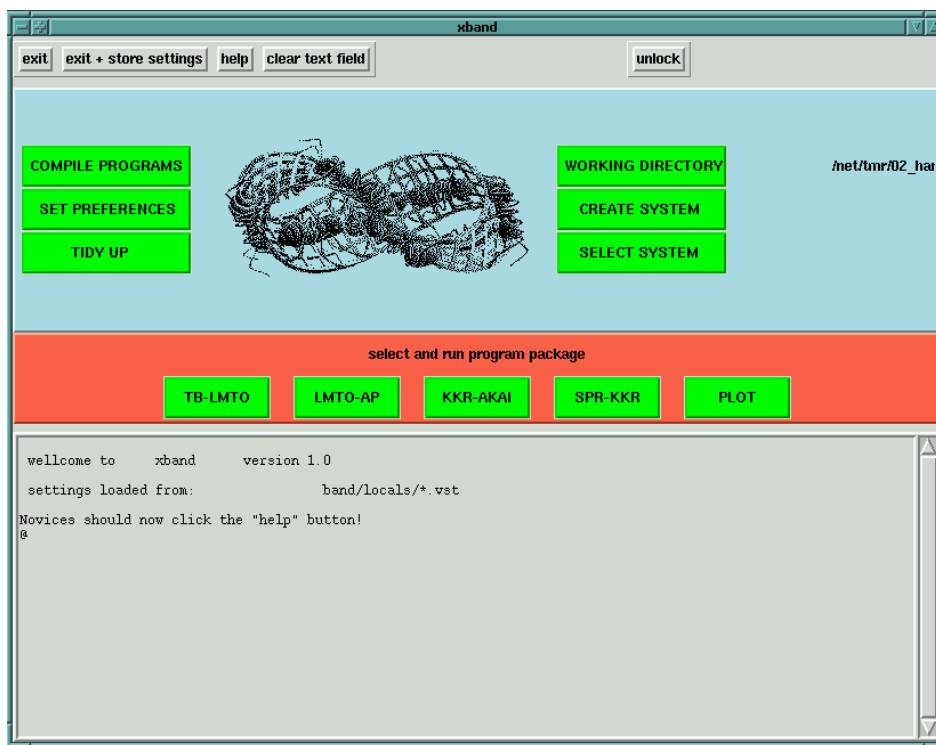
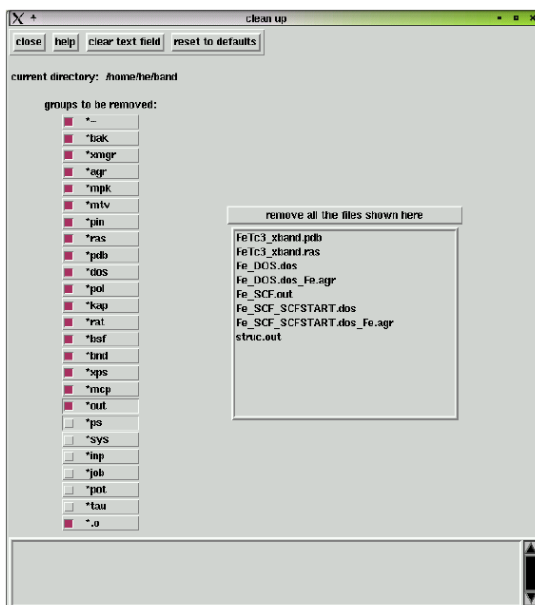
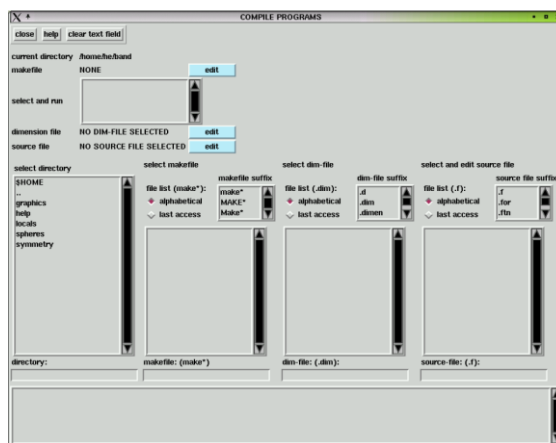


Fig. 3.1. Este prezentată interfața grafică a programului XBAND

Meniul principal al programul XBAND este prezentat în *Fig. 3.1*, iar cele mai folosite funcționalități în lucrarea de față sunt descrise mai jos:

COMPILE PROGRAMS – această opțiune ne permite să edităm și să selectăm fișierul sursă (*Fig. 3.2*). Lista de directoare, de creare a fișierului (*makefile*) și lista cu surse (*source file lists*) sunt prezentate în *Fig. 3.3*.

Fig. 3.2. Submeniul *Compile Programs*Fig. 3.3. Submeniul *COMPILE PROGRAMS*

Opțiunea CREATE SYSTEM (Fig. 3.4) permite configurarea unui fișier care va conține informații despre configurarea atomică și geometrică a sistemului, cum ar fi parametrii de rețea, poziția atomilor (*Wyckoff position*) etc. De aici, putem alege tipul structurii din buton *Structure type*. Mai departe, ni se va deschide o listă predefinită de structuri.

Diferite tipuri de programe sunt listate:

- TB-LMTO (*Tight-Binding Linear Muffin-Tin Orbital*) – această metodă propusă de Kudrnovský [41] și I. Turek [42] se bazează pe superpozițiile funcțiilor de undă pentru atomii izolați localizați în fiecare site atomic, folosind orbitalii muffin-tin.
- LMTO-AP (*Linear Muffin-Tin Orbital – Augmented Plan*) – această metodă este o extensie a metodei TB-LMTO prin împărțirea spațiului în sfere centrate în fiecare atom alături de orbitalii muffin-tin și necesită rezolvarea unei ecuații dependente de energie

pentru fiecare bandă corespunzătoare orbitalilor KS (care sunt soluții ale ecuației KS), pentru descrierea distribuției spațiale a electronilor a materialelor complexă.

- KKR-AKAI (*Korringa-Kohn-Rostoker-Akai*) – acest program a fost extins de H. Akai și echipa sa în 1979 și de atunci este în continuă dezvoltare, exploatând funcțiile Green pentru calculul structurii electronice a metalelor și semiconductorilor, precum și a proprietăților de transport (conductivitate termică-electrică, magnetorezistență, supraconductivitate etc.).
- **SPR-KKR** (*Spin-Polarized Relativistic Korringa-Kohn-Rostoker*) – această metodă combină efectele relativiste cu metoda KKR discutată în capitolele precedente, pentru a determina structura electronică și proprietățile materialelor, metodă folosită în special pentru materiale magnetice.

Din *Space grup* putem alege un grup spațial, având o listă de 230 de grupuri spațiale cristalografice (Fig. 3.5).

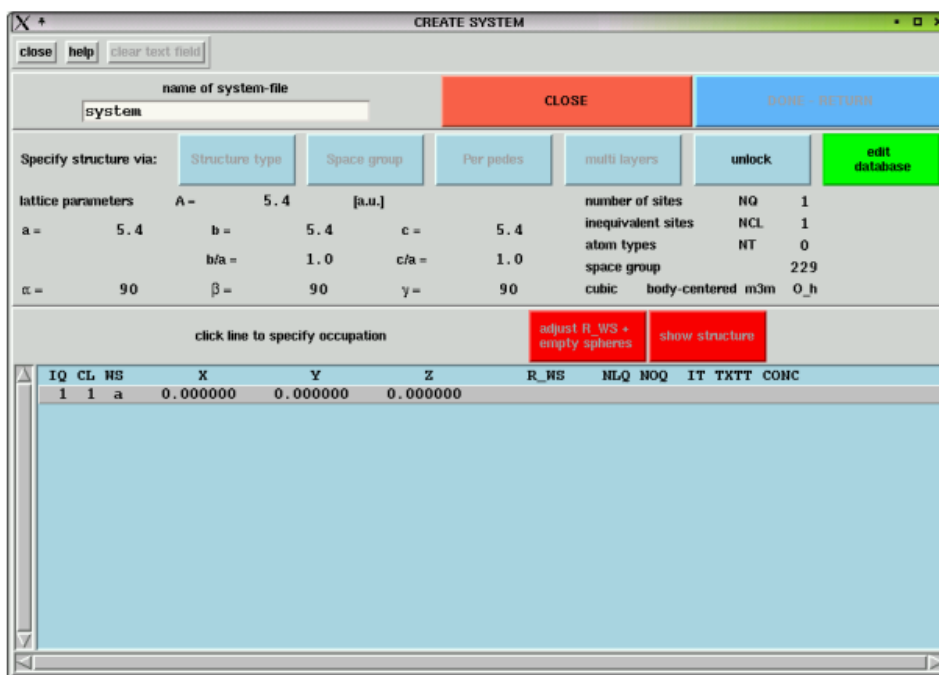


Fig. 3.4. Submeniul CREATE SYSTEM

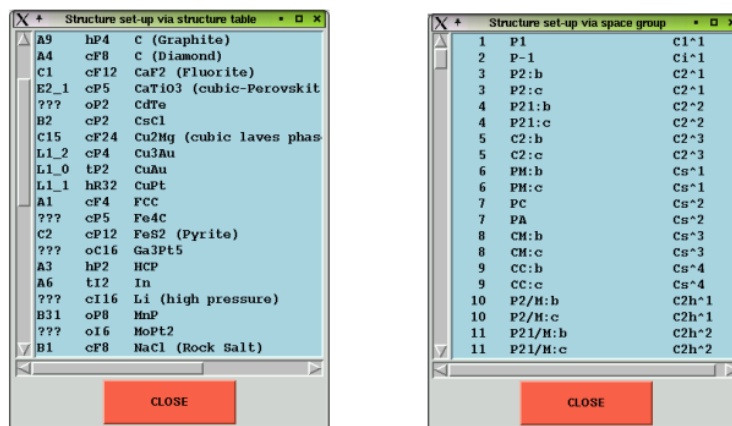


Fig. 3.5. În partea stângă este prezentat panoul cu tipurile de structuri, iar în dreapta panoul cu grupurile spațiale

După selectarea grupului spațial, putem introduce parametrii de rețea (Fig. 3.6). După ce am introdus parametrii de rețea în căsuțele asociate, dacă valorile introduse sunt exprimate în Angstrom (10^{-10} m), putem folosi opțiune de conversie a parametrilor de rețea din Angstrom în unități atomice. Se alege apoi opțiunea Input OK – GO ON.

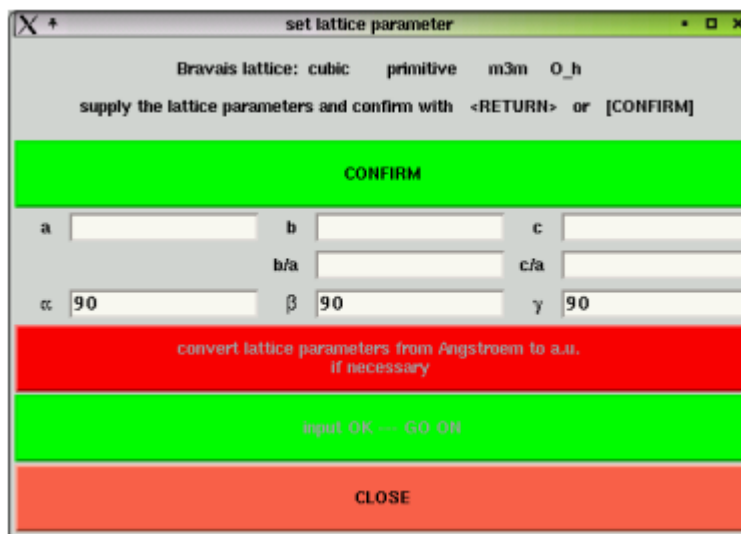


Fig. 3.6. Setarea parametrilor de rețea

Se ocupă pozițiile cu atomii doriți. În cazul unui aliaj, o poziție se ocupă cu mai multe tipuri de atomi. Acest lucru arată echivalența cu probabilitatea de ocupare a acelei poziții cu atomii respectivi. Se ajustează raza Wigner–Seitz prin una dintre metodele disponibile: by scaling sau with empty spheres.

By scaling - Folosind opțiunea de ajustare cu sfere goale (with empty spheres), se va apela subrutina „spheres” a programului care va regla valorile conform unei presupuneri pentru densitatea de sarcină. Pentru aceste sfere goale, se poate alege o limită inferioară și superioară. Subrutina

programului (opțiunea de ajustare a razei Wigner–Seitz) trebuie folosită doar după ce s-a completat structura moleculară, iar pozițiile atomilor au fost ocupate.

Mai departe, se poate vedea configurația făcută de noi, bifând opțiunea Show Structure. De aici, se poate alege modul de vizualizare a structurii atomice.

Unit cell repeated along primitive axes ne va permite să specificăm pozițiile Wyckoff, adică site-urile rețelei cristaline care se repetă de-a lungul celor trei direcții ale vectorilor primitivi. De aici, se poate specifica și numărul de repetări.

Sistemul poate fi apoi vizualizat folosind unul dintre cele trei programe, care trebuie selectat în linia de vizualizare (vezi Fig. 3.7.)



Fig. 3.7. Meniul Run Visualizer

4. Studiul proprietăților magnetice ale aliajului $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_2\text{B}$

4.1. Motivarea studiului

Dezvoltarea noilor tehnologii cum ar fi mașinile electrice, turbinele eoliene, refrigerarea magnetică a dus la o nevoie acută de magneți permanenți. Așa cum a fost discutat și în părțile introductive, majoritatea magneților permanenți conțin pământuri rare cum ar fi neodim (Nd), disprosiu (Dy), terbiu (Te) ceea ce a dus la o situație critică a magneților permanenți, din cauza că acestea sunt considerate resurse critice [43]. Magneții permanenți necesită o anizotropie magnetică puternică, dificil de realizat într-un material cu conținut majoritar de metal 3d (așa cum este Fe_2B), deoarece nu există o rețetă general valabilă pentru a obține acest lucru. Nu înseamnă că este imposibil, diferite strategii putând fi abordate, așa cum va fi prezentat în studiul ce urmează.

Aliajul Fe_2B (borură de fier) este descris de [44] ca fiind unul economic, non-toxic și cu o magnetizare de saturație mare ($173 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$), făcându-l un material cu aplicații în diverse domenii precum înregistrările magnetice, refrigerare magnetică, fluide magnetice, magneți permanenți, imagistica prin rezonanță magnetică, telecomunicații, senzori magnetici, transformatoare, toate aceste aplicații fiind posibile datorită proprietăților mecanice (duritate ridicată, rezistență la uzură), electrochimice (rezistență la coroziune, în medii acide și alcaline), termice (are stabilitate și conductivitate termică bune) și magnetice (magnetizare de saturație mare, temperatură Curie mare) [45].

Astfel de materiale cu proprietăți remarcabile au fost studiate atât experimental cât și teoretic, nu doar din dorința de a dezvolta tehnologiile și domeniile enumerate mai sus, dar și pentru a înțelege diverse proprietăți fizice ale acestora.

Principalele dezavantaje ale Fe_2B sunt *anizotropia planară* și energia de anizotropie magnetocristalină relativ mică.

Aceste dezavantaje ne-au motivat să obținem un material cu axa de ușoară magnetizare axială, (perpendiculară pe planul bazei) și să mărim MAE cât se poate de mult, fără a afecta considerabil magnetizarea și temperatura Curie.

Lucrarea de față are ca scop studiul proprietăților magnetice intrinseci ale aliajului $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_2\text{B}$ ($x=0.05$, $x=0.1$, $x=0.15$, $x=0.2$):

- i. Momentul magnetic de spin și orbital
- ii. Anizotropia magnetocristalină
- iii. Temperatura Curie

Proprietățile magnetice enumerate mai sus i), ii), iii), au fost studiate în trecut pentru diverse aliaje Fe-B (Fe_2B , Fe_3B , Fe_5SiB_2 etc) dar nu pentru aliaje dopate cu W [45], [46], [47].

Prin adăugarea de W, se așteaptă ca magnetizarea să scadă (deoarece W este un element slab magnetic), dar scopul este să obținem un material cu caracteristicile unui magnet permanent, adică cu o anizotropie axială și o energie de anizotropie ridicată (W fiind un element 5d și având cuplaj spin-orbită mare).

4.2. Detalii privind metoda teoretică

Calculul au fost efectuate folosind metoda Spin-Polarized Relativistic Korringa-Kohn-Rostoker (SPRKKR) descrisă de Ebert et al. [48].

Interacțiunile electronice de schimb și corelație au fost luate în considerare, folosind descrierea LDA cu parametrizarea dată de Vosko, Wilkes și Nussair (LDA-VWN) descrise de aceștia în [49].

Criteriul de convergență din cadrul ciclului self-consistent a fost de a selecta toleranța TOL la 10^{-5} Ry. Acest lucru înseamnă că diferența dintre densitatea de spin și respectiv de sarcină dintre iterația x și $x+1$ să nu difere mai mult de 10^{-5} Ry. La finalul ciclului self-consistent, se obține un potențial convergent și momentele magnetice (de spin și orbital) pentru fiecare element în parte.

Potențialul este calculat în cadrul ASA (Atomic Sphere Approximation). Ecuația KS se rezolvă pentru aproximarea potențialului sferic, considerând sfere centrate pe atomi, păstrând volumul celulei unitare constant.

Pentru calculul energiei de anizotropie s-a folosit metoda *torque* iar integrarea pe zona Brillouin s-a făcut pentru o rețea $43 \times 43 \times 43$ puncte k [50]. La studiul anizotropiei magnetice prin metoda *torque*, cuplul magnetic proiectat pe axa \hat{u} este dat de [51]:

$$T_{\hat{u}}(\theta, \varphi) = -\partial E(\vec{M}(\theta, \varphi)) / \partial \theta \quad (4.1)$$

unde θ este unghiul polar iar φ , cel azimutal. Se consideră momentul magnetic \vec{m}_i de pe poziția cristalografică i , iar magnetizarea \vec{M} se obține însumând momentele magnetice \vec{m}_i .

Diferența de energie dintre sistemele având magnetizarea în planul bazei și respectiv magnetizarea axială va reprezenta energia de anizotropie (MAE).

Pentru o anizotropie uniaxială conform Mankovsky et al. [51], se poate folosi un anumit tip de geometrie (pentru unghiurile θ și φ), dată de o relație ce leagă $T_{\hat{u}}$ de diferența de energie dintre magnetizarea în planul bazei ($E_{||}(\varphi) = E_{[100]}$) și magnetizarea perpendiculară în planul bazei ($E_{\perp} = E_{[001]}$), conform relației:

$$T_{\hat{u}}(\theta = \pi/4, 0) = E_{[100]} - E_{[001]}. \quad (4.2)$$

Hamiltonianul Heisenberg este folosit pentru a studia cuplajul magnetic între spini, acesta fiind descris de formula (4.3):

$$H_{ex} = - \sum_{ij} J_{ij} \hat{e}_i \cdot \hat{e}_j \quad (4.3)$$

unde indicii i și j ne arată că suma se realizează pe toate pozițiile cristalografice ale rețelei, \hat{e}_i și \hat{e}_j sunt vectorii unitate a momentelor magnetice corespunzătoare pozițiilor cristalografice i respectiv j . J_{ij} sunt parametrii cuplajului de schimb și s-au calculat folosind expresia dată de Liechtenstein în [52], [53].

Temperatura Curie (T_c) folosind parametrii J_{ij} a fost calculată în cadrul Mean Field Approach (MFA). Se presupune că electronii interacționează cu un câmp mediu produs de ceilalți electroni și de nucleii atomici. Acest câmp este determinat de densitatea electronică a sistemului $\rho(\vec{r})$, fiecare electron fiind influențat de câmpul mediu și nu de interacțiunea directă cu ceilalți electroni. Acest lucru este util pentru a simplifica interacțiunile electronice complexe în sistem. Temperatura Curie are forma (4.4) dată de [52]:

$$T_c = \frac{2}{3k_B} \sum_i J_{0i} \quad (4.4)$$

unde k_B este constanta Boltzmann, J_{0i} sunt parametrii de rețea iar suma se realizează peste pozițiile cristalografice de până la 15 Å în jurul site-ului i al rețelei.

Pires în [54] exprimă T_c calculând energia sistemului. Știind magnetizarea dată de momentul magnetic de spin și că introducem un spin \vec{S}_i în fiecare site i al rețelei cristaline obținem

$$\vec{m}_i = - g_s \mu_B \vec{S}_i \quad (4.5)$$

unde $g_s=2.0023$ este factorul Landé, μ_B este magnetonul Bohr, iar \vec{S} fiind momentul cinetic de spin al electronului luând valorile proprii $\sqrt{S(S+1)}$. Magnetizarea totală \vec{M} va fi:

$$\vec{M} = \sum_i \vec{m}_i. \quad (4.6)$$

În cazul interacțiunii exterioare cu câmpul magnetic \vec{B} , energia sistemului va fi:

$$E = \sum_i E_i = - \mu_0 \vec{B} \cdot \sum_i \vec{m}_i = - \mu_0 \mu_B g_s \vec{B} \cdot \sum_i \vec{S}_i = - \mu_0 \mu_B g_s B \sum_i \theta_i, \quad (4.7)$$

iar pentru modelul Heisenberg, în prezența unui câmp magnetic extern obținem:

$$E = J \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \mu_0 \mu_B g_s \vec{B} \cdot \sum_i \vec{S}_i. \quad (4.8)$$

În MFA înlocuind interacțiunile dintre spini cu interacțiune a unui câmp generat de orientarea medie a spinilor Pires în [54] exprimă T_c ca fiind:

$$T_c = \frac{JzS^2}{3k_B} \quad (4.9)$$

unde z este numărul de particule vecine, J constanta cuplajului de schimb, μ_B magnetonul Bohr, $S(S+1)$ fiind valorile proprii ale operatorului S^2 .

4.3. Structura cristalografică

Aliajul Fe_2B are sistemul cristalografic tetragonal, grupul spațial $I4/mcm$ (140) (Fig. 4.1). Are următorii parametri de rețea: $a = b = 5.1204 \text{ \AA}$, $c = 4.2588 \text{ \AA}$, Fe poziția Wyckoff (8h), $(x,y,z) = (0.167551, 0.667551, 1/2)$, B poziția Wyckoff (4a), $(x,y,z) = (0, 0, 1/4)$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

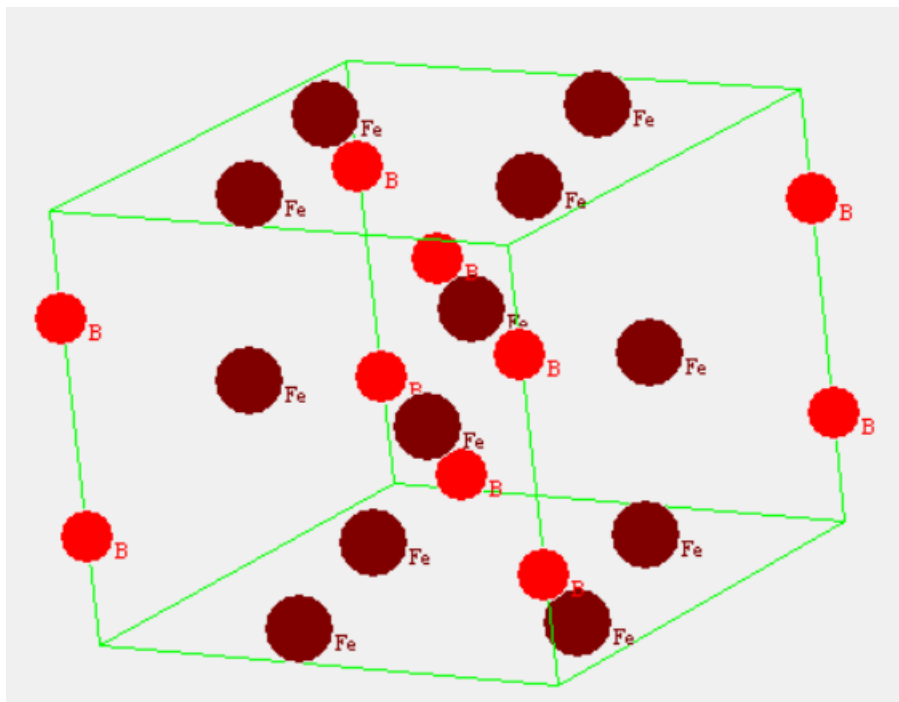


Fig. 4.1. Structura tetragonală a aliajului Fe_2B , grup spațial $I4/mcm$ (140)

În această configurație a rețelei, atomii de B se află între 2 straturi de atomi de Fe. Fig. 4.1. poate fi văzută ca și niște straturi alternative cu atomi de Fe (vișiniu) și B (roșu). Celula unitate conține 4 atomi de Fe și 2 atomi de B în pozițiile 8h respectiv 4a [55].

S-au creat 5 sisteme $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_2\text{B}$ unde $x=(0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)$. Parametrii de rețea folosiți au fost determinați experimental pentru Fe_2B de către [55] și W_2B de către [56]. Parametrii de rețea pentru aliajul dopat cu W s-au calculat analog legii Vegard, considerând dependența liniară a acestora de concentrația de W în $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_2\text{B}$.

Pentru aliajul W_2B , parametrii de rețea sunt: $a = b = 5.564 \text{ \AA}$, $c = 4.734 \text{ \AA}$, W poziția Wyckoff (8h), $(x,y,z) = (0.17008, 0.67008, 0)$, B poziția Wyckoff (4a), $(x,y,z) = (0, 0, 1/4)$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Astfel, pentru $x = 0.05$, $x = 0.1$, $x = 0.15$, $x = 0.2$ în aliajul $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_2\text{B}$ am obținut parametrii de rețea din *Tabelul 4.1*:

Tabelul 4.1. Parametrii de rețea ai aliajului $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_2\text{B}$

x	0	0.05	0.1	0.15	0.2	1
a=b (Å)	5.1204	5.1426	5.1648	5.1869	5.2091	5.564
c (Å)	4.2588	4.2826	4.3063	4.3301	4.3538	4.734

Se observă din *Tabelul 4.1* că prin doparea cu W a aliajului Fe_2B , parametrii rețelei a, b, c cresc, fapt explicat de raza atomică mai mare a W față de cea a Fe.

4.4. Rezultate. Prelucrarea datelor. Discuții

4.4.1. Densitatea de stări (DOS)

În *Fig. 4.2.* este prezentată densitatea de stări pentru Fe_2B (a), W_2B (b) și $\text{Fe}_{1.6}\text{W}_{0.4}\text{B}$ (c) (compoziția aliajului cu cel mai mare dopaj de W). Se poate observa că materialul este metalic, având electroni în banda de conducție, acest lucru contribuind la conducția electrică a materialului. Caracterul feromagnetic este dat prin efectul de *exchange-splitting* dintre spinul *up* și spinul *down* (DOS a spinului *up* fiind deplasată de cea a spinului *down*, nefiind perfect simetrice). Se observă la -4 eV o contribuție minoră a B. Contribuții minore ale W (c) pot fi observate, acesta fiind un element slab magnetic (W_2B arată proprietăți paramagnetice conform [44]). Introducerea de W arată o ușoară lărgire a benzii de conducție.

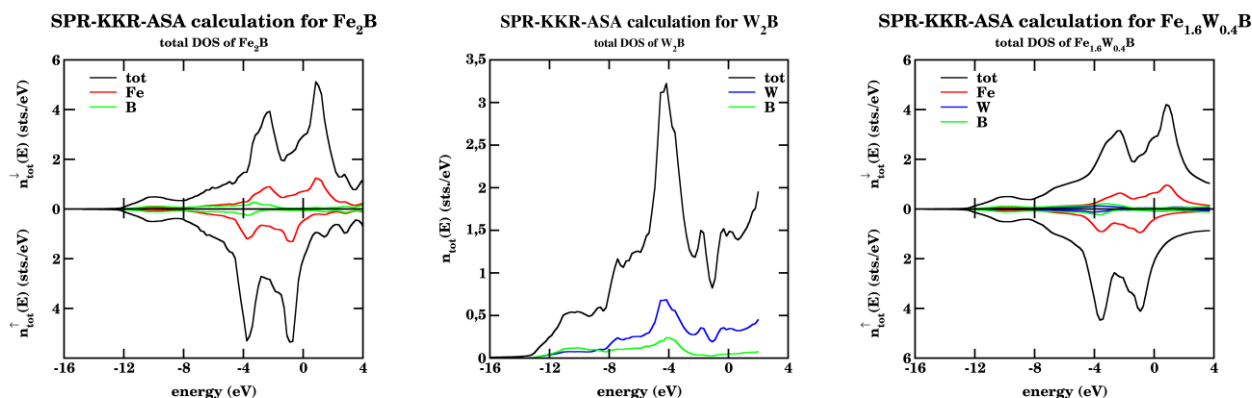
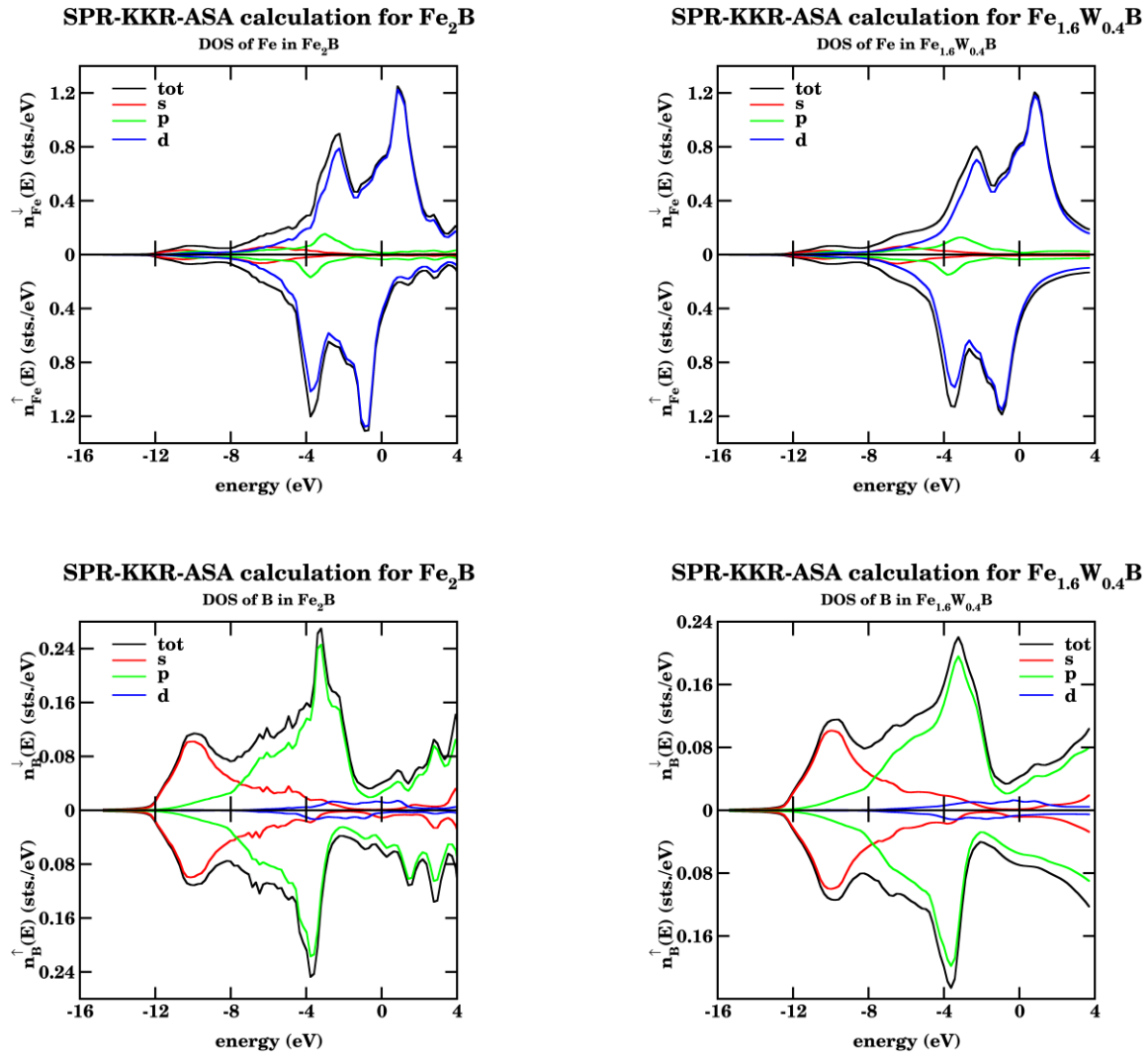
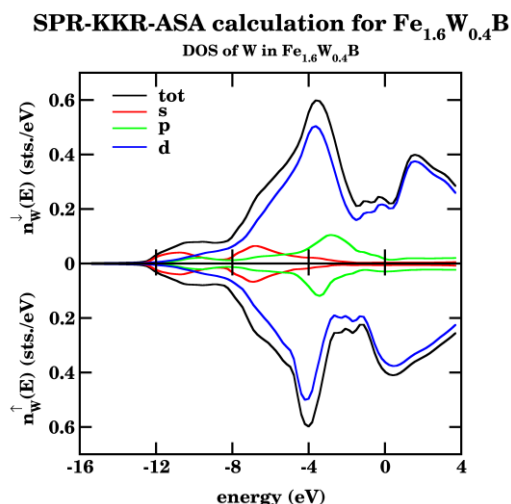


Fig. 4.2. Densitatea de stări pentru aliajul Fe_2B (a), W_2B (b) și $\text{Fe}_{1.6}\text{W}_{0.4}\text{B}$ (c). Cu linie roșie a fost reprezentată contribuția Fe, cu linie albastră a W, iar cu linie verde a B.

Fig. 4.3. sunt prezentate contribuțiile stărilor electronice specifice (s, p, d) la densitatea totală de stări. De asemenea, se pot observa contribuțiile Fe, B și W la densitatea de stări totală a aliajelor Fe_2B și respectiv $\text{Fe}_{1.6}\text{W}_{0.4}\text{B}$. Dopajul cu W duce la o ușoară lărgire a benzilor electronice și la o scădere a *exchange-splittingului*.





(a)

(b)

Fig. 4.3. Contribuțiile electronilor din fiecare orbital la DOS pentru aliajele Fe_2B (a) și $\text{Fe}_{1.6}\text{W}_{0.4}\text{B}$ (b)

4.4.2. Momentele magnetice

Rezultatele obținute pentru momentele magnetice de spin m_s , orbital m_l , și total m_{Total} sunt prezentate în Tabelul 4.2. Magnetizările spontane au fost calculate pentru $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_2\text{B}$ unde $x=(0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)$ și sunt reprezentate în Fig. 4.4.

Tabelul 4.2. Momentele magnetice și magnetizarea spontană. S-a notat cu m_s momentul magnetic de spin, m_l momentul magnetic orbital, $\mu_B/\text{f.u.}$ magneton Bohr/formula unit, $\mu_0 M_s$ magnetizarea spontană, μ_0 permeabilitatea magnetică a vidului.

		Fe₂B		(Fe_{0.95}W_{0.05})₂B		(Fe_{0.9}W_{0.1})₂B		(Fe_{0.85}W_{0.15})₂B		(Fe_{0.8}W_{0.2})₂B	
		m_s	m_l	m_s	m_l	m_s	m_l	m_s	m_l	m_s	m_l
Fe		1.87	0.05	1.85	0.05	1.83	0.06	1.81	0.06	1.79	0.06
W		-	-	-0.12	-0.02	-0.11	-0.01	-0.10	-0.01	-0.09	-0.01
B		-0.12	0	-0.11	0	-0.10	0	-0.09	0.00	-0.08	0
Total	$\mu_B/\text{f.u.}$	3.627	0.095	3.39	0.095	3.169	0.095	2.958	0.10	2.758	0.10
m_{Total}	$\mu_B/\text{f.u.}$	3.719		3.485		3.266		3.056		2.856	
$\mu_0 M_s$	T	1.558		1.460		1.368		1.280		1.197	

Datele s-au prelucrat după cum urmează:

$$m_{\text{Total}} = m_s + m_l \quad (4.10)$$

$$\mu_0 M_s = m_{\text{Total}} (\text{A/m}) \cdot 4\pi \cdot 10^{-7} (\text{T} \cdot \text{m/A}) \quad (4.11)$$

ținând cont că Fe_2B are 2 f.u. per celulă. Astfel cantitatea finală $\mu_0 M_s$ va fi exprimată în Tesla

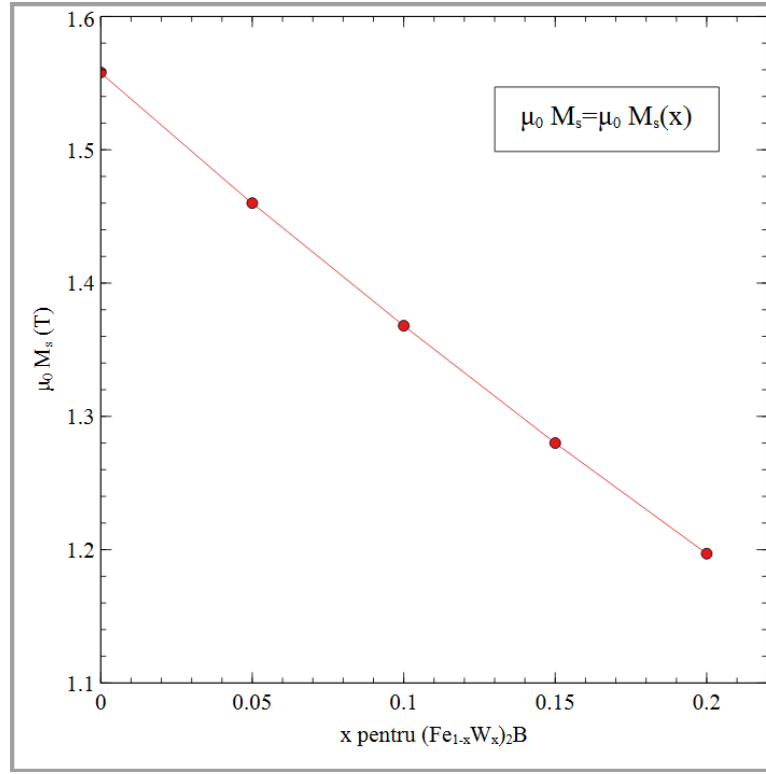


Fig. 4.4. Magnetizarea $\mu_0 M_s$ în funcție de concentrația de W (x), $\mu_0 M_s = \mu_0 M_s(x)$

Din calculele efectuate s-a obținut un moment magnetic de spin pentru aliajul Fe_2B de $m_s = 3.627 \mu_B/\text{f.u}$ și un moment magnetic orbital $m_l = 0.095 \mu_B/\text{f.u}$, rezultând astfel un moment magnetic total $m_{\text{Total}} = 3.719 \mu_B/\text{f.u}$. Momentul magnetic de spin este $1.87 \mu_B$ per atom de Fe, în concordanță cu rezultatul obținut prin măsuratori Mössbauer ($1.9 \mu_B$ per atom de Fe [44] și respectiv $1.908 \mu_B$ [57]).

Valoarea magnetizării spontane calculate pentru aliajul Fe_2B este de 1.558 T în acord cu valoarea magnetizării obținute de Coene [58] de 1.52 T.

Momentele magnetice scad odată cu creșterea cantității de W. Se poate observa cum atât momentul magnetic de spin cât și cel orbital sunt mici pentru aliajele dopate cu W (Tabelul 4.2.), W fiind un element nemagnetic (la fel ca și B).

O ușoară creștere a momentului magnetic orbital al Fe m_l se poate observa pentru aliajele dopate având $x=0.15$ și $x=0.2$, datorită cuplajului spin-orbită mare al W.

Se observă valori negative ale momentelor magnetice de spin m_s pentru W, aceste valori corespunzând unor momente magnetice de spin induse, situându-se între $-0.12 \mu_B$ pentru $x=0.05$ și $-0.09 \mu_B$ pentru $x=0.2$. Așa cum am discutat anterior, dopajul cu W induce o scădere a magnetizării.

4.4.3. Anizotropia magnetocristalină

Datele obținute pentru energia de anizotropie magnetică ($\text{MAE}) = E_{[100]} - E_{[001]}$ folosind metoda *torque* descrisă în capitolul anterior, sunt prezentate în *Tabelul 4.3* pentru $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_2\text{B}$ unde $x=(0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)$ și sunt reprezentate grafic în *Fig. 4.5*.

Tabelul 4.3. Energia de anizotropie magnetică (MAE)

		Fe_2B	$(\text{Fe}_{0.95}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$	$(\text{Fe}_{0.9}\text{W}_{0.1})_2\text{B}$	$(\text{Fe}_{0.85}\text{W}_{0.15})_2\text{B}$	$(\text{Fe}_{0.8}\text{W}_{0.2})_2\text{B}$
MAE	meV	0.29	0.47	0.58	0.65	0.68
	Ry	$2.14 \cdot 10^{-5}$	$3.43 \cdot 10^{-5}$	$4.29 \cdot 10^{-5}$	$4.78 \cdot 10^{-5}$	$4.97 \cdot 10^{-5}$
	kJ/m³	418	674	832	932	975

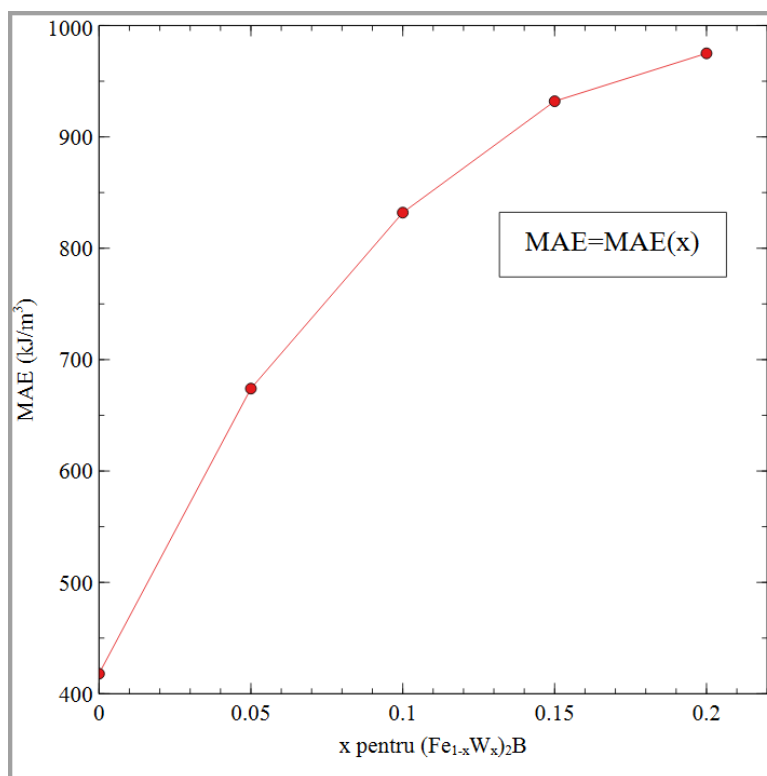


Fig. 4.5. Sunt reprezentate grafic MAE în funcție de x, MAE= MAE(x)

Se observă că prin doparea cu cantități tot mai ridicate de W, MAE are o tendință de creștere, cea mai mare valoare pentru MAE s-a obținut pentru $(Fe_{0.8}W_{0.2})_2B$ de 975 kJ/m³. Totuși, cea mai optimă concentrație de W este pentru $(Fe_{0.85}W_{0.15})_2B$ unde MAE este de 932 kJ/m³ valoarea fiind doar de 4.41% mai mică decât cea mai mare valoare pentru $(Fe_{0.8}W_{0.2})_2B$.

Anizotropia pentru aliajul Fe_2B ar fi planară (paralelă cu planul bazei) conform datelor experimentale obținute de Iga [59], însă din datele noastre s-a obținut o anizotropie axială. Diferențele pot fi explicate din cauza folosirii LDA, această metodă fiind cea mai limitată. Folosirea unei alte metode mai avansate din punct de vedere computațional (precum GGA) poate duce la rezultate într-o mai bună concordanță cu cele experimentale.

4.4.4. Temperatura Curie

Datele obținute pentru temperaturile Curie (T_c) ale aliajului $(Fe_{1-x}W_x)_2B$ unde $x=(0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)$ folosind MFA sunt prezentate în *Tabelul 4.4*. Temperatura Curie T_c în funcție de nivelul de dopare cu W este reprezentată în *Fig. 4.6*.

Tabelul 4.4. Temperatura Curie (T_c) pentru aliajul $(Fe_{1-x}W_x)_2B$ unde $x = (0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)$

		Fe₂B	(Fe_{0.95}W_{0.05})₂B	(Fe_{0.9}W_{0.1})₂B	(Fe_{0.85}W_{0.15})₂B	(Fe_{0.8}W_{0.2})₂B
T_c	K	1215.6	1050.5	908.5	781.6	657.9

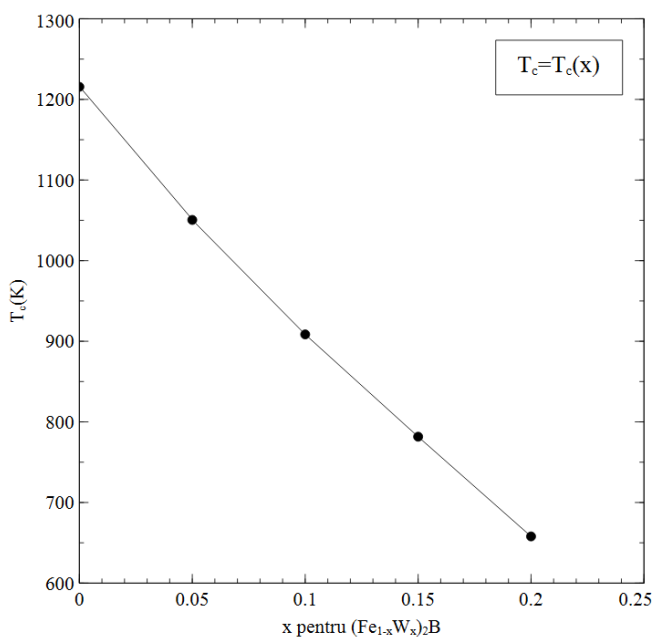


Fig. 4.6. Temperaturile Curie în funcție de conținutul de W (x), $T_c = T_c(x)$

Așa cum se poate observa din *Tabelul 4.4* și *Fig. 4.6*, aliajul Fe_2B are o temperatură Curie destul de ridicată (1215.6 K) luându-se în considerare faptul că, cea mai mare temperatură Curie este a Co (1388 K). Cea mai mică temperatură Curie în aliajulele $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_2\text{B}$ studiate este de 657.9 K pentru $(\text{Fe}_{0.8}\text{W}_{0.2})_2\text{B}$, ceea ce îi face încă utilizabili în dispozitive magnetice. Totuși, consider că cea mai optimă concentrație de W este pentru $(\text{Fe}_{0.85}\text{W}_{0.15})_2\text{B}$ unde MAE este de 932 kJ/m^3 valoarea fiind doar de 4.41% mai mică decât valoarea maximă obținută în acest studiu, pentru $(\text{Fe}_{0.8}\text{W}_{0.2})_2\text{B}$. Cu toate acestea, deoarece dependența temperaturii Curie de concentrația de wolfram este aproximativ liniară, temperatura Curie pentru $(\text{Fe}_{0.85}\text{W}_{0.15})_2\text{B}$ (781.6 K) este mai mare cu aproximativ 15.8% față de $(\text{Fe}_{0.8}\text{W}_{0.2})_2\text{B}$, făcând astfel materialul operabil la temperaturi relativ înalte.

O observație notabilă este aceea că MFA estimează T_c cu aproximativ 20% mai mult, conform [60]. De aceea, o valoare mai exactă a T_c poate fi calculată prin $T_c = 80\% T_c^{MFA}$. Pentru valori mai precise se poate folosi Monte-Carlo.

Concluzii

Am efectuat calcule de structură electronică pentru aliajele Fe_2B dopate cu W. S-au determinat momentele magnetice ale aliajelor în funcție de concentrația de dopant, constatând o scădere a magnetizării cu cantitatea de W (acesta fiind un element nemagnetic).

Am urmărit obținerea de aliaje cu anizotropie axială ridicată la dopajul Fe_2B cu W, având în vedere ca W este un metal 5d, pentru care cuplajul spin-orbită este mult mai mare decât al Fe. Cuplajul spin-orbită este principala sursă a anizotropiei magnetocristaline în materialele studiate. Am constatat creșterea anizotropiei magnetocristaline cu creșterea conținutului de W în $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_2\text{B}$, valoarea maximă obținută în intervalul de dopaj studiat fiind 975 kJ/m^3 pentru aliajul $(\text{Fe}_{0.8}\text{W}_{0.2})_2\text{B}$. O anizotropie axială ridicată este o caracteristică necesară a unui material pentru folosirea sa ca și magnet permanent.

S-au calculat temperaturile Curie (T_c) pentru aliajele $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_2\text{B}$ folosind metoda MFA în care am folosit parametrii cuplajului de schimb calculați prin metoda descrisă de Liechtenstein [52]. Am constatat scăderea T_c cu concentrația de W de la 1215.6 K pentru Fe_2B până la 657.9 K pentru aliajul $(\text{Fe}_{0.8}\text{W}_{0.2})_2\text{B}$. Ținând cont de evoluția magnetizării, anizotropiei și temperaturii Curie cu concentrația de dopant, am determinat concentrația optimă de W în aliajul $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_2\text{B}$, pentru ca acesta să aibă caracteristicile unui magnet permanent. Pentru aliajul $(\text{Fe}_{0.85}\text{W}_{0.15})_2\text{B}$ am obținut T_c de 781.6 K, magnetizarea $\mu_0 M_s$ de 1.28 T și MAE de 0.932 MJ/m^3 , caracteristici magnetice care îl fac compatibil pentru aplicațiile cu magneți permanenți.

Investigații și studii suplimentare ar fi necesare, întrucât efectele de dezordine pot afecta foarte mult valorile anizotropiei magnetice pentru aliaje de tipul Fe_2B .

Bibliografie

- [1] J. Coey, "Permanent magnets: Plugging the gap," *Scripta Materialia*, vol. 67, pp. 524-529, 2012.
- [2] J. Coey, *Magnetism and magnetic materials*, Dublin: Cambridge University Press, 2010.
- [3] [Online]. Available: <https://de-academic.com/dic.nsf/dewiki/901749>. [Accessed 15 02 2023].
- [4] J. Shepard. [Online]. Available: <https://www.powerelectronicstips.com/whats-the-difference-between-hard-and-soft-magnetic-materials-faq/>. [Accessed 14 02 2023].
- [5] K. K. Likharev, *Essential Graduate Physics, Lecture notes and problems*, New York: Creative Commons BY-NC-SA 4.0 license, 2013.
- [6] S. Ketheeswaren, "Magnetic properties of Materials: A study," *M.Sc./PM/FT/2003/04*, pp. 3-5, 2004.
- [7] [Online]. Available: <https://idealmagnetsolutions.com/knowledge-base/remanence-meaning/>.
- [8] B. M. Moskowitz, "Hitchhiker's Guide to Magnetism - Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers," 2002. [Online]. Available: http://magneticmicrosphere.com/urs/resources/hitchhikers_guide.php. [Accessed 12 04 2023].
- [9] N. A. Spaldin, *Magnetic materials - Fundamentals and Applications*, New York: Cambridge University Press, 2010.
- [10] R. Skomski, P. Manchanda, P. Kumar, A. Kashyap, B. Balamurugan and D. Sellmyer, "Predicting the Future of Permanent-Magnet Materials," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 49, pp. 3215 - 3220, 2013.
- [11] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee and F. E. Pinkerton, "Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets (invited)," *Journal of Applied Physics*, vol. 55, p. 2078–2082, 1984.
- [12] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar and J. P. Liu, "Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient," *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 821-842, 2011.
- [13] L. H. Lewis, A. Mubarak, E. Poirier, N. Bordeaux, P. Manchanda, A. Kashyap, R. Skomski, J. Goldstein, F. E. Pinkerton, R. K. Mishra, R. C. K. Jr. and a. K. Barmak, "Inspired by nature: investigating tetraenaite for permanent magnet applications," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, 2014.
- [14] B. Balamurugan, B. Das, W. Y. Zhang, R. Skomski and D. J. Sellmyer, "Hf-Co and Zr-Co alloys for rare-earth-free permanent magnets," vol. 26, 2014.

- [15] W. Y. Paul W. Ayers, "Density-Functional Theory," in *Computational Medicinal Chemistry for Drug Discovery*, New York, CRC Press, 2003, pp. 89-119.
- [16] S. Acharya, "Lithiation of Silicon carbide," Stavanger, 2018.
- [17] A. K. Roy, "A new density functional method for electronic structure," 2019. [Online]. Available: <https://arxiv.org/abs/1904.08806>.
- [18] R. Balducci, "Magnetic properties of $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$ under pressure: A theoretical study," Augsburg, 2022.
- [19] H. J. F. Jansen, "Magnetic anisotropy in density-functional theory," *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 59, pp. 4699-4707, 1999.
- [20] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, New York: MacMillan Publishing Co., 1982.
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, pp. 864-871, 09 11 1964.
- [22] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, pp. 1133-1138, 15 11 1965.
- [23] J. P. Perdew and A. Ruzsinszky, "Fourteen Easy Lessons in Density Functional Theory," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 110, pp. 2801-2807, 08 07 2010.
- [24] R. G. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, New York: Oxford University Press, 1989.
- [25] W. E. Pickett, "Pseudopotential methods in condensed matter applications," in *Computer Physics Reports*, vol. 9, Elsevier, 1989, pp. 115-197.
- [26] J. Koringa, "On the calculation of the energy of a bloch wave in a metal," *Physica*, vol. XIII, pp. 392-400, 1947.
- [27] W. Kohn and N. Rostoker, "Solution of the Schrodinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium," *Physical Review*, vol. 94, pp. 1111-1120, 1954.
- [28] J. S. [Rayleigh], "On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium," *Philosophical Magazine*, vol. 34, pp. 481-502, 1892.
- [29] J. F. Janak, V. L. Moruzzi and A. R. Williams, "Ground-state thermomechanical properties of some cubic elements in the local-density formalism," *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 12, pp. 1257-1261, 1975.
- [30] V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon Press, New York: Pergamon Press, 1978.

- [31] V. L. Moruzzi, A. R. Williams and J. F. Janak, "Local density theory of metallic cohesion," *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 15, pp. 2854-2857, 1977.
- [32] R. M. Martin, *Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods*, New York: Cambridge University Press, 2004.
- [33] I. Maskery, "Spin densities in 4f and 3d magnetic systems," University of Warwick, Warwick, 2013.
- [34] R. M. Martin, *Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods*, vol. 16, New York: Cambridge University Press, 2004, p. 325.
- [35] P. Soven, "Coherent-Potential Model of Substitutional Disordered Alloys," *Physical Review*, vol. 156, pp. 809-813, 1967.
- [36] B. Velicky, S. Kirkpatrick and H. Ehrenreich, "Single-site approximations in the electronic theory of simple binary alloys," *Phys. Rev.*, vol. 175, pp. 747-766, 1968.
- [37] M. Lax, "Multiple scattering of waves," *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, vol. 23, pp. 287-310, 1951.
- [38] J. L. Beeby, "Electronic structure of alloys," *Physical Review*, vol. 135, p. A130, 1964.
- [39] H. Terletska, Y. Zhang, K.-M. Tam, T. Berlijn, L. Chioncel, N. S. Vidhyadhiraja and a. M. Jarrell, "Systematic Quantum Cluster Typical Medium Method for the Study of Localization in Strongly Disordered Electronic Systems," *Applied Sciences*, vol. 8, no. 12, p. 74, 2018.
- [40] M. Kuno, *Introductory nanoscience*, New York: Garland Science, 2012.
- [41] J. Kudrnovský, V. Drchal, C. Blaas, P. Weinberger, I. Turek and P. Bruno, "Ab initio theory of perpendicular magnetotransport in metallic multilayers," *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 62, 2000.
- [42] I. Turek, J. Kudrnovský, V. Drchal, L. Szunyogh and P. Weinberger, "Interatomic electron transport by semiempirical and ab initio tight-binding approaches," *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 65, 2002.
- [43] M. Kuz'min, K. Skokov, H. Jian, I. Radulov and O. Gutfleisch, "Towards high-performance permanent magnets without rare earths," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, 2014.
- [44] D. Wang, L. Ma, L. Li, X. L. Xu, Y. B. Guo and S. Q. Zhao, "Characterization of Polycrystalline Fe₂B Compound with High Saturation Magnetization," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 31, pp. 431-435, 2017.
- [45] W. Y. Ching, Y.-N. Xu, B. N. Harmon, J. Ye and T. Leung, "Electronic structures of FeB, Fe₂B and Fe₃B compounds studied using first-principles spin-polarized calculations," *Physical Review B*, vol. 42, pp. 4460-4470, 1990.

- [46] R. Wappling, T. Ericsson, L. Haggstrom and Y. Andersson, "MAGNETIC PROPERTIES OF Fe_5SiB_2 AND RELATED COMPOUNDS," *Journal de physique*, vol. 37, pp. C6-591-593, 1976.
- [47] M. A. McGuire and D. S. Parker, "Magnetic and structural properties of ferromagnetic Fe_5PB_2 and Fe_5SiB_2 and effects of Co and Mn substitutions," *Condensed Matter*, p. 8, 2015.
- [48] H. Ebert, D. Kodderitsch and J. Minar, "Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method-Recent developments and applications," *Reports on Progress in Physics*, vol. 74, p. 48, 2011.
- [49] S. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis," *Canadian Journal of Physics*, vol. 58, pp. 1200-1211, 1980.
- [50] H. Pack, J. Monkhorst and a. J. D., "Special points for Brillouin-zone integrations," *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 13, pp. 5188-5192, 1976.
- [51] S. Mankovsky, S. Polesya, S. Bornemann, J. Minár, F. Hoffmann, C. H. Back and H. Ebert, "Spin-orbit coupling effect in $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$ films: Anisotropic exchange interactions and magnetocrystalline anisotropy," *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 84, p. 5, 2011.
- [52] A. Liechtenstein, M. Katsnelson, V. Antropov and V. Gubanov, "Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 67, pp. 65-74, 1987.
- [53] H. Ebert and S. Mankovsky, "A new scheme to calculate the exchange tensor and its application to diluted magnetic semiconductors," *Condensed Matter*, vol. 0812.1145, p. 13, 2018.
- [54] A. S. T. Pires, *Theoretical Tools for Spin Models in Magnetic Systems*, Bristol, UK: IOP Publishing, 2021.
- [55] C. Kapfenberger, B. Albert, R. Pottgen and H. Huppertz, "Structure refinements of iron borides Fe_2B and FeB ," *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 221, pp. 477-481, 2006.
- [56] D. Neov, L. Slavov, A. Donkov, M. Mirzayev, E. Popov, E. Demir, K. Siemek, N. Djourelou, V. Turchenko, Z. Sharipov, P. Horodek, A. Beskrovnyi, A. Valizade, O. Samedov, A. Vladescu, K. Krezhov and I. Felicia, "Structural study of W_2B obtained via mechanical alloying of W, B_4C , TiC and graphite before and after He ions irradiation," *Nuclear Materials and Energy*, vol. 31, p. 10.
- [57] L. Takacs, M. Cadeville and I. Vincze, "Mossbauer study of the intermetallic compounds $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ and $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{B}$," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 5, pp. 800-811, 1975.

- [58] W. Coene, F. Hakkens, R. Coehoorn, D. deMooij, C. d. Waard, J. Fidler and R. Grossinger, "Magnetocrystalline anisotropy of Fe₃B, Fe₂B and Fe_{1.4}Co_{0.6}B as studied by Lorentz electron microscopy, singular point detection and magnetization measurements," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 96, pp. 189-196, 1991.
- [59] A. Iga, Y. Tawara and A. Yanase, "Magnetocrystalline Anisotropy of Fe₂B," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 21, p. 404, 1966.
- [60] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovsky, P. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida and V. Dinh, "First-principle theory of dilute magnetic semiconductors," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, pp. 1633-1690, 2010.
- [61] N. F. Mott and H. Jones, *The theory of the properties of metals and alloys*, Oxford: Oxford University Press, 1936.

DECLARAȚIE PE PROPRIE RĂSPUNDERE

Subsemnatul, Iamandi Andrei, declar că Lucrarea de licență intitulată “Studiul proprietăților magnetice ale aliajelor $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_2\text{B}$ ” pe care o voi prezenta în cadrul examenului de finalizare a studiilor la Facultatea de Fizică, din cadrul Universității Babeș-Bolyai, în sesiunea iulie 2023, sub îndrumarea CS II Dr. Habil. Diana Benea, reprezintă o operă personală. Menționez că nu am plagiat o altă lucrare publicată, prezentată public sau un fișier postat pe Internet. Pentru realizarea lucrării am folosit exclusiv bibliografia prezentată și nu am ascuns nici o altă sursă bibliografică sau fișier electronic pe care să le fi folosit la redactarea lucrării.

Prezenta declarație este parte a lucrării și se anexează la aceasta.

Data,

22.06.2023

Iamandi Andrei,

Semnătură

