

UNIVERSITATEA “BABEȘ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA

FACULTATEA DE FIZICĂ

SPECIALIZAREA FIZICĂ-INFORMATICĂ

**LUCRARE DE LICENȚĂ**

Coordonator științific

CS II Dr. Habil. Diana Benea

Absolvent

Eduard Barna

2024

UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" CLUJ-NAPOCA

FACULTATEA DE FIZICĂ

SPECIALIZAREA FIZICĂ-INFORMATICĂ

**LUCRARE DE LICENȚĂ**

**STUDIUL TEORETIC AL PROPRIETĂȚILOR MAGNETICE ALE COMPUȘILOR**

**$\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$  și  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2\text{H}$**

Coordonator științific

CS II Dr. Habil. Diana Benea

Absolvent

Eduard Barna

2024

## Abstract

In this paper we present the results of theoretical calculations using the SPR-KKR method to describe the electronic structure and magnetic properties of  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$  and  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2\text{H}$ . These compounds crystallize in the  $\text{ThMn}_{12}$  structure (space group  $I4/mmm$ ) and are intensively studied for their magnetic properties in order to develop new permanent magnets with technological applications. Therefore, the study focused on the determination of the intrinsic magnetic properties (magnetization, magnetocrystalline anisotropy, Curie temperature). We also follow the evolution of the intrinsic properties of  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$  upon H addition and the causes that determine this evolution.

The calculation method used is based on the density functional theory and the multiple scattering theory developed by Korringa-Kohn and Rostoker. Fully relativistic Korringa-Kohn-Rostoker (SPR-KKR) band structure calculations were performed using the coherent potential approximation (CPA) to treat substitutional disorder. The local spin density approximation (LSDA) and the generalized gradient approximation (GGA) with VWN and PBE parameterisations respectively have been used for the exchange correlation potential. By comparing the results obtained, we aim to determine the best parameterisation for the potential to describe the exchange-correlation properties of these compounds.

Our calculations show that H addition leads to an increase in the total magnetic moment, which is in agreement with experimental data, while the spin magnetic moments of Fe at the 8i, 8j and 8f sites show the same magnitude sequence for all studied alloys, with  $m_s\text{Fe}_{8i} > m_s\text{Fe}_{8j} > m_s\text{Fe}_{8f}$ . An analysis of the density of states (DOS) and magnetic moments for Sm and Fe reveals an antiparallel alignment between  $m_s^{\text{Sm}}$  and  $m_s^{\text{Fe}}$ , while calculations of the exchange coupling parameters  $J_{ij}$  emphasise the ferromagnetic character of these compounds, a character that is maintained even with the addition of hydrogen. The Curie temperatures derived by mean field approximation (MFA) show an increase in  $T_c$  upon H addition, in agreement with previous experimental data. Both alloys exhibit positive magnetocrystalline anisotropy energy, with the easily magnetisable axis parallel to the c-axis.

# Cuprins

Introducere .....	5
1. Aspecte teoretice .....	8
1.1 Momentul magnetic.....	8
1.2 Cuplajul spin-orbită.....	9
1.3 Anizotropia magnetocristalină .....	10
1.4 Temperatura Curie.....	13
2. Metode teoretice de calcul a structurii electronice.....	14
2.1 Teoria funcționalei de densitate .....	14
2.2 Ecuația Kohn – Sham .....	16
2.3 Aproximarea densității electronice.....	18
2.4 Metoda funcției Green Korrington-Kohn-Rostoker .....	19
3. Sistemele $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$ și $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2\text{H}$ .....	21
3.1 Introducere .....	21
3.2 Detalii computaționale .....	22
3.3 Structura cristalografică .....	23
3.4 Densitatea de stări .....	24
3.5 Momente magnetice .....	27
3.6 Anizotropie magnetocristalină .....	28
3.7 Parametrii cuplajului de schimb și temperatura Curie .....	29
Concluzii .....	33
Bibliografie.....	34

## Introducere

Materialele magnetice au atras atenția oamenilor încă din cele mai vechi timpuri. De-alungul istoriei s-a încercat descrierea proprietăților lor, iar oameni de știință prolifici precum Gilbert, Gauss, Coulomb, Oersted sau Faraday au studiat și teoretizat fenomenele care stau la baza magneților. În secolul al XIX – lea s-a făcut un pas important prin James Clerk Maxwell cu ale sale ecuații ce descriu câmpul electromagnetic, urmând ca abia în secolul XX prin intermediul dezvoltării mecanicii cuantice să putem ajunge să înțelegem la nivel microscopic felul în care apare magnetizarea [1].

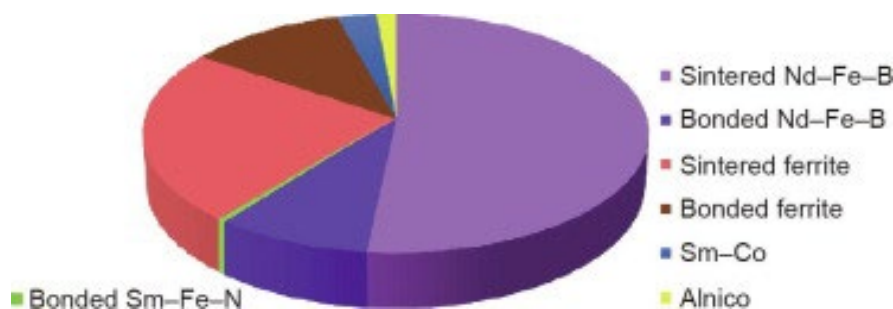
Magneții pot fi împărțiți în două categorii, în funcție de capacitatea lor de a-și păstra magnetizarea (proprietatea de a atrage sau respinge alte materiale):

a) Magneți permanenți – sunt cei în care câmpul magnetic este generat de structura lor internă și rămân magnetizați chiar și în absența unui câmp electric extern.

b) Electromagneți (sau magneți temporari) – sunt cei care doar în prezența unui câmp electric extern prezintă proprietăți magnetice.

Magnetita sau oxidul de fier ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) este un minereu natural foarte răspândit, fiind cunoscut omenirii de cel puțin 4000 de ani pentru proprietățile sale [2]. Ferita este cel mai abundent și ieftin material magnetic și își găsește multiple întrebuințări în aproape orice domeniu existent. De la echipamente de uz casnic, precum cuptoare cu microunde și uși de frigider, până la infrastructuri cruciale precum producția și distribuția energiei electrice, și de la tehnologii medicale până la aplicații militare și spațiale, magneții joacă un rol central în lumea modernă. Stocarea informației digitale pe hard-diskuri, difuzoarele, senzorii cât și motoarele electrice prezente în vehicule din ce în ce mai mult, toate depind de aceste materiale. Cerințele tehnologice tot mai mari precum și această prezență a lor în domenii tot mai diverse a dus la o creștere a cererii de magneți performanți.

De aici s-a născut necesitatea de a studia noi materiale magnetice. În anul 2020 piața globală a magneților permanenți era dominată de cei pe bază de pământuri rare, în special de Nd-Fe-B și Sm-Co întrebuințați pentru magnetizarea lor puternică chiar și la temperaturi ridicate, ferita urmând să completeze majoritatea pieței rămase libere, după cum se poate observa în figura 1 [3].



**Figura 1.** Cota de piață a diferitelor tipuri de magneți permanenți în 2020

Utilizarea magneților permanenți în aproape orice domeniu împreună cu creșterea accentuată a nevoii în sectoare cheie precum mașinile electrice și energia regenerabilă arată ca piața nu este suprasaturată ci din contră, în anii ce urmează se preconizează o nevoie tot mai acută de materiale capabile să își păstreze proprietățile magnetice puternice și la temperaturi ridicate [4]. Deoarece aproximativ 90 % din resursele naturale de pământuri rare, ce intră în componența magneților permanenți cu performanțe ridicate (Nd-Fe-B și Sm-Co) sunt localizate în China [3], prețul acestora a devenit prohibitiv pentru industriile din alte părți ale lumii (Europa, SUA). De aceea se impune necesitatea dezvoltării de noi magneți permanenți cu conținut mai redus de pământ rar dar cu proprietăți magnetice (magnetizare, anizotropie, temperatura Curie și coercivitate) ridicate.

Dacă pentru a obține o magnetizare mare sunt necesare metale de tranziție precum Fe, Co, Cu sau Ni care se găsesc din abundență și care necesită costuri relativ mici de producție și prelucrare, elementele de tip pământ rar (Sm, Y, Nd, Sc) sunt necesare pentru a asigura o energie de anizotropie mare.

În acest context, compușii  $\text{RT}_{12}$  (R – pământ rar (*rare earth*) și T – metal de tranziție) ce prezintă o structură tetragonală de tip  $\text{ThMn}_{12}$  și care fac parte din grupul spațial  $I4/mmm$  au devenit candidați pentru magneți permanenți fiind intens studiați în ultimii ani [3, 5, 6].

Compușii având T = Fe ca metal tranzițional prezintă valori mari pentru magnetizare și temperatura Curie, iar cu R = Sm pe post de pământ rar se obține structura tetragonală dorită și totodată o puternică anizotropie uniaxială. Cu o proporție favorabilă de 1:12 de pământ rar (Sm) – metal tranzițional (Fe), structura trebuie însă stabilizată, lucru ce se obține prin adăugarea de elemente precum V, Ti, Si sau Mo în locul Fe [5-8]. Mai departe, inserția de elemente ușoare precum H, C, sau N a arătat o modificare a proprietăților magnetice, mai precis o creștere a temperaturii Curie și a anizotropiei uniaxiale [9].

În lucrarea de față s-au studiat din punct de vedere teoretic două astfel de sisteme,  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$  și hidrura sa  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2\text{H}$ . Ambii compuși prezintă interes datorită proprietăților lor magnetice ce îi fac potriviți pentru a deveni magneți permanenți. Fiind o lucrare teoretică, accentul a căzut pe investigarea structurii electronice, a momentelor magnetice, a temperaturii Curie și a anizotropiei magnetocristalină.

Capitolul 1 face o scurtă introducere asupra aspectelor teoretice de interes pentru lucrarea de față, precum momentele magnetice, cuplajul spin-orbită, anizotropia magnetocristalină și temperatura Curie.

În cadrul capitolului 2 sunt abordate principalele metode teoretice utilizate în efectuarea calculelor, începând cu teoria funcționalei de densitate, trecând prin schema de calcul iterativă self-consistent până la ecuația Kohn-Sham și metoda funcției Green Korringa-Kohn-Rostoker.

Capitolul 3 face o prezentare generală a celor două sisteme, a structurii cristalografice precum și a detaliilor computaționale, iar în final sunt expuse și analizate rezultatele obținute (densitatea de stări, momentele magnetice, anizotropia magnetocristalină, parametrii cuplajului de schimb, temperatura Curie).

# 1. Aspecte teoretice

## 1.1 Momentul magnetic

În discuția despre materialele solide și cu precădere la cele magnetice, aspectul fundamental ce necesită introdus este cel de moment magnetic. Modul în care aceste momente se orientează duc la apariția proprietăților magnetice observabile.

Pornind de la noțiunile de bază de electromagnetism cunoaștem faptul că pentru un curent  $I$  pe o buclă închisă având suprafața infinitezimală  $dS$ , momentul magnetic  $\mu$  poate fi scris [10] sub forma:

$$\mu = IdS \quad 1.1$$

unde vectorul moment magnetic este orientat perpendicular pe planul format de vectorii  $\vec{I}$  și  $\vec{dS}$  și are unitatea de măsură  $A \cdot m^2$ .

În contextul unui atom, momentul său magnetic este dat în principal de electroni și mai puțin de nucleu, din cauza diferenței de ordinul  $10^{-4}$  dintre masele acestora. Pentru început considerăm că electronul având sarcina elementară  $-e$  execută o mișcare pe o orbită circulară în jurul nucleului de sarcină  $Ze$ , precum în modelul Bohr. Astfel, electronul se află sub influența unui potențial de tip Coulombian de forma  $\frac{-Ze}{4\pi\epsilon_0 r}$  iar considerând viteza sa ca fiind  $v$ , cu perioada de rotație  $\tau = \frac{2\pi r}{v}$  și curentul  $I = \frac{-e}{\tau}$  (deoarece putem considera mișcarea electronului pe orbită ca o buclă de curent) obținem pe baza formulei 1.1 expresia pentru momentul magnetic orbital

$$m = \frac{-e}{2m_e} \mathbf{l} \quad 1.2$$

unde  $\mathbf{l} = m_e \mathbf{r} \times \mathbf{v}$  este momentul cinetic orbital.

Pe baza modelului Bohr și a relației dintre impuls și lungimea de undă asociată unui electron propusă de Louis de Broglie ( $p = \frac{h}{\lambda_e}$ ), cunoaștem faptul că momentul magnetic orbital  $\mathbf{l}$  este cuantificat, mai precis este multiplu de  $\hbar$  (constanta redusă a lui Planck  $\frac{h}{2\pi}$ ).

În final, alegând axa  $z$  ca axă preferențială obținem expresia pentru componenta  $m_z$  a momentului magnetic orbital și respectiv pentru magnetonul Bohr  $\mu_B$ , unde  $m_l$  poate lua doar valori întregi și reprezintă numărul cuantic magnetic [11].

$$m_z = -\frac{e}{2m_e} m_l \hbar \quad 1.3$$

Magnetonul Bohr este unitatea de măsură pentru magnetism, având formula  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$  și valoarea de  $1\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} A m^2$ .



Pe lângă mișcarea în jurul nucleului, electronul posedă o proprietate intrinsecă numită spin caracterizată de un alt număr cuantic,  $s$  numit număr cuantic de spin care spre deosebire de celelalte numere cuantice, poate lua o singură valoare  $s = \frac{1}{2}$ .

Astfel la momentul magnetic total, contribuie nu numai momentul magnetic orbital ci și cel magnetic de spin, care poate avea doar două orientări posibile în raport cu un câmp magnetic, așa numitele orientări *up* sau *down* [11].

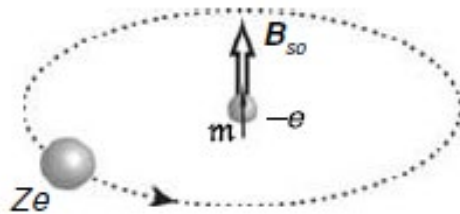
În aceste condiții valoarea momentului magnetic de spin de-a lungul axei  $z$  este dată de relația 1.4, având două posibile orientări în funcție de  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  și se observă ca este aproximativ egală cu un magneton Bohr.

$$m_z = -\frac{e}{m_e} m_s \hbar \quad 1.4$$

## 1.2 Cuplajul spin-orbită

În general într-un atom, mișcarea electronului pe orbită în jurul nucleului duce la apariția unui moment cinetic orbital care interacționează cu momentul cinetic de spin. Această interacțiune este cunoscută sub numele de *cuplaj spin-orbită*, astfel rezultând momentul cinetic total al electronului  $j = l + s$  și evident un moment magnetic asociat  $m_j$ .

În cazul atomului de hidrogen din perspectiva electronului încărcat cu sarcina  $-e$  ne putem închipui că nucleul cu sarcina  $Ze$  execută o mișcare în jurul acestuia, ca în figura 1.1.



**Figura 1.1** Cuplajul spin-orbită din perspectiva electronului [11].

Această mișcare a nucleului cu viteza  $v$  (ce se poate asemăna cu o buclă de curent) duce la apariția unui curent  $I_n = \frac{Zev}{2\pi r}$  și implicit a unui câmp magnetic  $B_{so} = \frac{\mu_0 I_n}{2r}$  în centru. Momentul magnetic rezultat este  $B_{so} = \frac{\mu_0 Zev}{4\pi r^2}$  care este responsabil de interacțiunea cu momentul magnetic intrinsec al electronului datorat spinului.

Astfel, energia de interacțiune este  $\epsilon_{so} = \mu_B B_{so}$  și făcând anumite aproximații putem deduce această energie pentru un electron din păturile inferioare unde  $r \approx \frac{a_0}{Z}$  și  $m_e v r \approx \hbar$  [11].

În final obținem relația pentru energia de interacțiune lucru ce indică că odată cu creșterea numărului de electroni din atomi, interacțiunea spin-orbită joacă un rol din ce în ce mai mare.

$$\epsilon_{so} \approx -\frac{\mu_0 \mu_B^2 Z^4}{4\pi a_0^3} \quad 1.5$$

### 1.3 Anizotropia magnetocristalină

Izotropia reprezintă uniformitatea în toate direcțiile, astfel că putem spune despre un sistem că este izotrop atunci când prezintă aceleași proprietăți în orice punct, iar rezultatul unei acțiuni externe nu depinde de felul în care este orientat acel sistem.

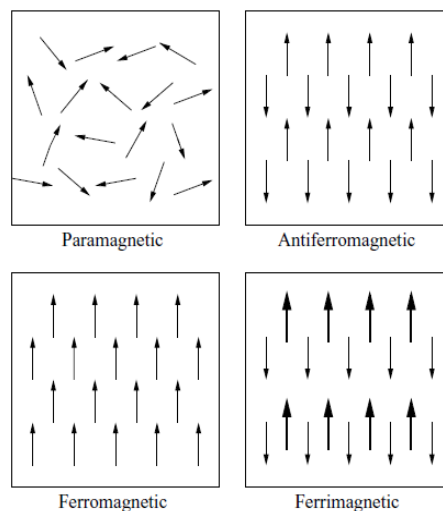
Prin analogie, când vine vorba de proprietățile magnetice ale unui sistem, putem vorbi despre anizotropia magnetică ca reprezentând dependența acestor proprietăți de direcția în care sunt măsurate, lucru datorat tendinței de orientare a momentelor magnetice după o axă preferențială.

Originile apariției acestei proprietăți pot fi multiple, atât intrinseci (formă, structură) cât și extrinseci (anizotropie indusă). De interes pentru lucrarea de față este însă un anumit tip numit anizotropie magnetocristalină care apare după cum îi sugerează numele datorită structurii cristalografice, a pozițiilor atomilor.

Înainte de a discuta despre ceea ce reprezintă și felul în care apare acest fenomen, trebuie să reamintim câteva mărimi fizice de interes:

- $H$  – este intensitatea câmpului magnetic aplicat din exterior
- $B$  – este densitatea fluxului magnetic
- $M$  – reprezintă magnetizarea definită ca momentul magnetic total pe unitatea de volum

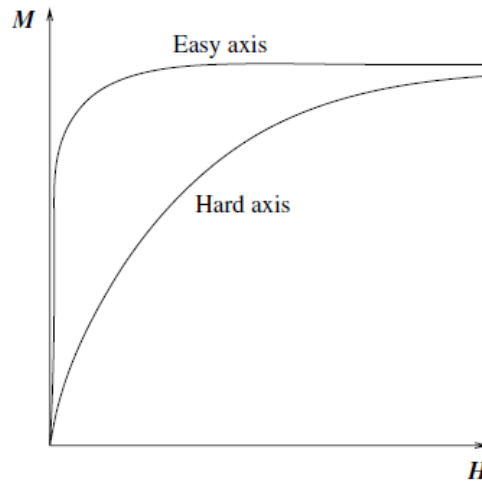
Diferențele în densitatea fluxului magnetic între interiorul și exteriorul unui sistem sunt determinate de orientarea momentelor magnetice individuale ale atomilor constituenți. Apare astfel o clasificare a materialelor în categorii distincte, în funcție de comportamentul acestora la aplicarea unui câmp magnetic extern, așa cum este ilustrat în Figura 1.2.



**Figura 1.2** Orientarea momentelor magnetice în diferite materiale magnetice [12]

Într-un material feromagnetic, magnetizarea tinde să se alinieze de-a lungul unor direcții cristalografice preferate, numite *easy-axes* (direcții de magnetizare ușoară).

În figura 1.3 sunt reprezentate schematic curbele de magnetizare pentru un material feromagnetic. Se poate observa că deși în ambele cazuri se ajunge la magnetizarea de saturație, aceasta este atinsă mai greu, adică este necesar un câmp magnetic mai mare dacă câmpul extern  $H$  este aplicat de-a lungul unei axe așa numite "hard".

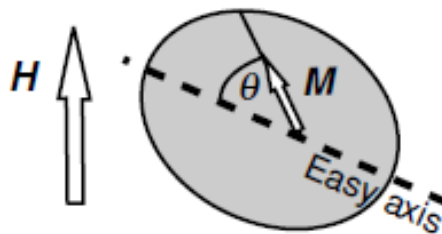


**Figura 1.3** Reprezentarea schematică a curbelor de magnetizare pentru un feromagnet [12]

Apariția acestor direcții de magnetizare ușoare/grele se datorează structurii cristalografice. Energia cristalului este mai mare atunci când magnetizarea nu este de-a lungul unei axe "ușoare", adică un material magnetic cristalin căruia i se aplică un câmp magnetic  $H$  atinge magnetizarea de saturație la un câmp aplicat mai mic dacă  $H$  este aplicat de-a lungul axei de ușoară magnetizare astfel că putem defini energia de anizotropie ca fiind diferența dintre energia sistemului magnetizat de-a lungul axei ușoare și a celei grele [12].

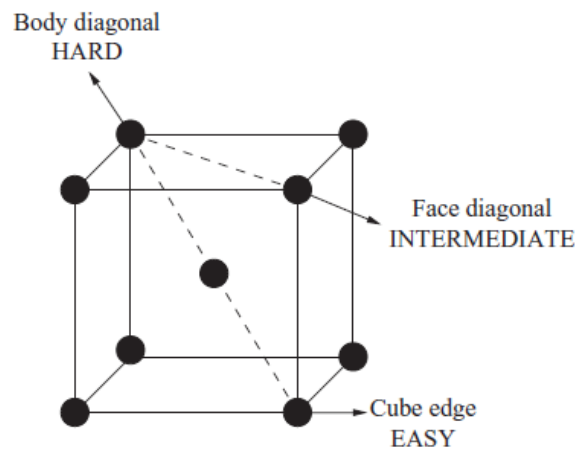
Mai exact după cum se observă în figura 1.4 această energie depinde de unghiul dintre axa ușoară și magnetizarea  $M$ , precum și de o constantă  $K_u$  numită constantă de anizotropie.

$$E_a = K_u \sin^2 \theta \quad 1.6$$

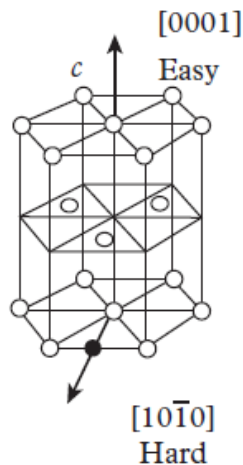


**Figura 1.4** Orientarea magnetizării față de axa de magnetizare ușoară în prezența unui câmp extern  $H$  [11]

Structura rețelei cristaline influențează orbitele electronilor, astfel ca această structură cât și cuplajul spin-orbită duc la apariția direcțiilor de magnetizare ușoară. În figurile 1.5 și 1.6 sunt ilustrate diferite axe de magnetizare pentru o structură de tip cub cu volum centrat (Fe) și respectiv una hexagonală (Co). Se poate observa că în cazul Fe cu structură cubică axa de magnetizare ușoară este latura cubului. Datorită simetriei acestei structuri, este evident că toate cele 6 direcții cristalografice de-a lungul laturilor cubului sunt în egală măsură axe de ușoară magnetizare.



**Figura 1.5** Diferite direcții de magnetizare pentru un sistem cu structura cvc [12].

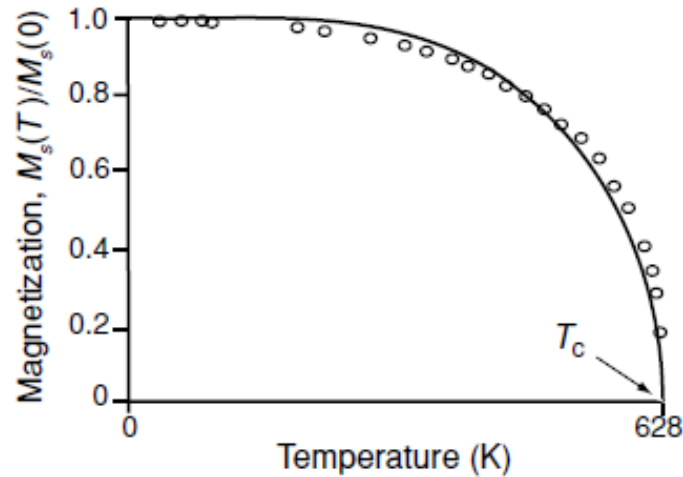


**Figura 1.6** Axa de magnetizare ușoară respectiv de magnetizare grea pentru un sistem cu structura hexagonală [13]

Cuplajul spin-orbită este slab pentru atomii ușori (relația 1.5), dar pentru elementele grele acesta devine semnificativ. Pământurile rare fac parte din categoria acestor atomi grei astfel că energia lor de anizotropie va fi mult mai mare, lucru ce îi face potriviți pentru magneți permanenți. În lucrarea de față s-au studiat din punct de vedere teoretic câteva proprietăți magnetice printre care și energia de anizotropie, pentru două sisteme ce conțin pământuri rare.

### 1.4 Temperatura Curie

Proprietățile magnetice ale unui sistem sunt strâns legate de temperatură. Temperatura Curie  $T_c$  reprezintă temperatura la care un material feromagnetic devine paramagnetic, adică își pierde magnetizarea spontană. În figura 1.7 este aratăta dependența de temperatură a magnetizării spontane pentru nichel având  $T_c = 628\text{K}$ .



**Figura 1.7** Dependența magnetizării spontane în funcție de temperatură pentru Ni [11]

Acest proces este reversibil, astfel că odată răcit sub temperatura critică, un material feromagnetic își recapătă proprietățile magnetice. În tabelul 1.1 sunt prezentate câteva astfel de materiale. În prezent nu se cunoaște o temperatură Curie mai mare decât cea a cobaltului [10, 11].

Material	$T_c(K)$
Fe	1043
Co	1394
Ni	628
Gd	289
Magnetită	856

**Tabelul 1.1** Diferite materiale feromagnetice și temperatura lor Curie

În urma aspectelor discutate în acest capitol, se poate observa că un magnet permanent bun trebuie să aibă magnetizarea la saturație, energia de anizotropie și temperatura Curie mari pentru a putea fi cât mai utili în diferitele aplicații la care sunt folosiți.

## 2. Metode teoretice de calcul a structurii electronice

Înțelegerea proprietăților observabile la scară macroscopică necesită o descriere cât mai exactă și mai aprofundată a interacțiunilor la scară atomică. În esență toate caracteristicile unui compus depind de structura sa electronică și de modul în care acești electroni interacționează între ei și în prezența unui câmp extern, astfel că o cunoaștere detaliată a acestor aspecte ne oferă posibilitatea să determinăm și să explicăm proprietățile intrinseci ale materialelor.

La baza înțelegerii comportamentului sistemelor atomice stau principiile mecanicii cuantice. Pentru un sistem uniparticulă, se poate scrie funcția de undă  $\psi(x, t)$  și ea conține toată informația necesară despre acel sistem. Deși  $\psi$  nu are o interpretare fizică în sine, pătratul acesteia  $|\psi(x, t)|^2$  are. Mai exact,  $|\psi(x, t)|^2 dx$  reprezintă densitatea de probabilitate, adică șansa de a găsi particula între  $x$  și  $(x + dx)$  la momentul  $t$ . Funcția de undă nu este altceva decât soluția ecuației lui Schrödinger (2.1), scrisă mai jos sub formă restrânsă, unde  $\hat{H}$  reprezintă hamiltonianul sistemului ce înglobează toată energia acestuia. [14].

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad 2.1$$

Pentru un sistem uniparticulă, mai precis pentru un sistem având un singur electron (de exemplu atomul de hidrogen) funcția de undă  $\psi$  este complet determinabilă analitic. Problema apare pentru sisteme cu mai mulți electroni (*many body*), unde sunt necesare aproximări, o formă exactă nefiind posibil de găsit. O primă astfel de aproximație este cea Born – Oppenheimer ce a apărut din considerentul că nucleele atomilor sunt mult mai grele decât electronii, astfel că se pot considera ca fiind fixe, ecuația lui Schrödinger simplificându-se deoarece mișcarea electronilor și a nucleelor este tratată separat. Aceasta este prima aproximație necesară pentru a descrie sistemul multi-electronic al unui compus.

Următoarea aproximație efectuată pentru a descrie structura electronică a unui compus este aproximația Hartree-Fock. Prin această aproximație, se presupune că electronii se mișcă independent într-un potențial mediu generat de ceilalți electroni, luând în considerare și faptul că electronii sunt particule indiscernabile între ele, adică sunt identice și mai mult decât atât sunt fermioni, respectând principiul de excluziune a lui Pauli (doi electroni nu pot ocupa exact aceeași stare cuantică, cu alte cuvinte să aibă același set de numere cuantice) [15, 16].

Folosind aproximația Hartree-Fock, se poate rezolva analitic ecuația Schrödinger pentru  $n < 3$  electroni, însă pentru un număr mai mare rezolvarea nu se poate face analitic, ci doar numeric. De aceea, apariția în 1964 a unei noi teorii care permite descrierea structurii electronice a sistemelor multi-electronice cu efort computațional mult mai redus a reprezentat un pas important în domeniu.

### 2.1 Teoria funcționalei de densitate

Parafrazând începutul unui articol din 1929 scris de Paul Dirac [17], teoria duce la ecuații mult prea complexe pentru a fi rezolvabile, astfel că se impune dezvoltarea de metode de aproximație ce să ne permită studierea sistemelor atomice cu cât mai puține calcule.

Teoria funcționalei de densitate ( DFT – *density functional theory* ) este în prezent cea mai folosită metodă de calcul a structurii electronice în cazul materiei condensate pentru sisteme cu mai mulți electroni aflate în potențial extern. Această teorie oferă un cadru ce permite realizarea de calcule cu resurse computaționale mult reduse, spre deosebire de modelul Hartree – Fock.

Bazele teoriei funcționale de densitate au fost puse în anul de către Walter Kohn și Pierre Hohenberg [18] care au arătat că densitatea electronică  $n(\vec{r})$  conține toată informația esențială despre un sistem și că aceasta poate fi folosită în locul funcției de undă  $\psi$  pentru a determina structura electronică, mai precis energia fundamentală a unui ansamblu de atomi considerați ca având nucleele fixate în poziții specifice. Energia fundamentală devine astfel o funcțională având forma  $E[n(\vec{r})]$ . Parantezele pătrate indică dependența energiei de o altă funcție  $n(\vec{r})$  care la rândul-i depinde de vectorul de poziție  $\vec{r}$ .

O altă diferență majoră între DFT și teoria Hartree – Fock este faptul că prima ține cont atât de efectele interacțiunilor de schimb cât și de corelațiile dintre electroni (*exchange-corelation*), în timp ce ultima include doar efectele datorate interacțiunilor de schimb.

În cele ce urmează este prezentat succint baza matematică din spatele teoriei, pornind de la expresia hamiltonianului pentru un sistem cu N particule (2.2), unde  $\hat{T}$  reprezintă energia cinetică a electronilor,  $\hat{U}$  respingerea coulombiană iar  $\hat{V}$  este interacțiunea cu un potențial extern.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad 2.2$$

Starea fundamentală a sistemului este caracterizată de energia ce se poate scrie sub forma 2.3, iar densitatea electronică  $n(\vec{r})$  este descrisă de relația 2.4.

$$E_g = \langle \psi | \hat{H}_0 + \hat{V} | \psi \rangle \quad 2.3$$

$$n(\vec{r}) = \langle \psi | \hat{n}(\vec{r}) | \psi \rangle \quad 2.4$$

Teoria funcționalei de densitate se bazează pe două teoreme introduse în 1964 de către Kohn și Hohenberg [18, 19] și care pot fi formulate astfel:

1. Pentru un sistem cu N electroni aflați sub influența aceluiași potențial extern bine definit  $V_{ext}(\vec{r})$ , toate proprietățile fundamentale ale acelu sistem pot fi exprimate ca o funcțională unică de densitatea electronică  $n(\vec{r})$ .
2. Păstrând numărul de particule fixat, energia stării fundamentale  $E_g$  a sistemului asociată cu un potențial extern dat se obține prin minimizarea funcționalei energie totală în raport cu densitatea electronica  $n(\vec{r})$ .

Funcționala de energie pentru un sistem cu mai mulți electroni poate fi scrisă sub forma ecuației 2.5, formă ce ține cont și de interacțiunile dintre electroni [15, 19].

$$E[n] = T[n] + \int d^3r n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' n(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') + E_{xc}[n] \quad 2.5$$

Termenii ecuației anterioare reprezintă în ordine energia cinetică, energia datorată interacțiunii cu un potențial extern, energia de repulsie coulombiană sau Hartree și energia de corelație și

schimb (*exchange – correlation energy*) datorată faptului că electronii sunt fermioni și respectă principiul de excluziune a lui Pauli și regulile lui Hund.

Practic, teoremele Kohn – Hohenberg ne spun că putem determina stuctura electronică a unui sistem de mai mulți atomi aflat în câmpul unui potențial extern pe baza densității electronice, în locul funcțiilor de undă asociate orbitalilor electronici. Astfel energia sistemului devine o funcțională (unică) iar minimumul acestei densități electronice corespunde unui minim de energie, adică energiei stării fundamentale.

## 2.2 Ecuația Kohn – Sham

În expresia energiei sub forma dată de ecuația 2.5 toți termenii sunt tratați exact, mai puțin cel asociat interacțiunilor de schimb și corelație  $E_{xc}[n]$ . Cu alte cuvinte problema centrală a DFT este găsirea unei aproximații cât mai bune pentru acest termen, aproximație ce ar facilita crearea unei metode iterative *self – consistent* de calcul ce ar permite descrierea structurii electronice a sistemelor studiate.

Walter Kohn și Lu Jeu Sham [20] au propus în 1965 o metoda iterativă de calcul, numită si self-consistentă ce are ca rezultat descrierea stării electronice fundamentale a solidelor cristaline. Pornind de la sistemul cu electroni aflați în interacțiune a cărui energie este descrisă de ecuația 2.5 și considerând că există o metodă de a determina potențialul efectiv  $V_{ef}(\vec{r})$  ce acționează asupra unui electron, este posibil să aflăm energia stării fundamentale în același mod în care am realiza calculele pentru un sistem neinteractiv, aflat sub influența unui potențial extern  $V_{ext}(\vec{r})$ , ecuația 2.6 reprezentând forma ecuației lui Schrödinger uniparticulă.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad 2.6$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad 2.7$$

În 2.7 avem defapt ecuația Kohn-Sham care înlocuiește sistemul de electroni ce interacționează între ei cu unul fictiv noninteractiv, astfel problema devine una rezolvabilă prin iterații succesive. Este important de menționat că atât orbitalii Kohn-Sham  $\psi_i$  cât și valorile proprii  $\epsilon_i$  nu au înțelesul fizic de funcție de undă respectiv de energie, ele nefiind decât niște construcții auxiliare ce facilitează calcularea unei densități de stări echivalente cu cea a sistemului real.

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad 2.8$$

Se arată că potențialul efectiv se poate scrie sub forma ecuației 2.9, unde ultimul termen reprezintă potențialul de corelație – schimb  $V_{xc}$  și înglobează toate contribuțiile neglijate de ceilalți termeni [15, 19, 21].



$$V_{ef}[n(\vec{r})] = V_{ex}[n(\vec{r})] + \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad 2.9$$

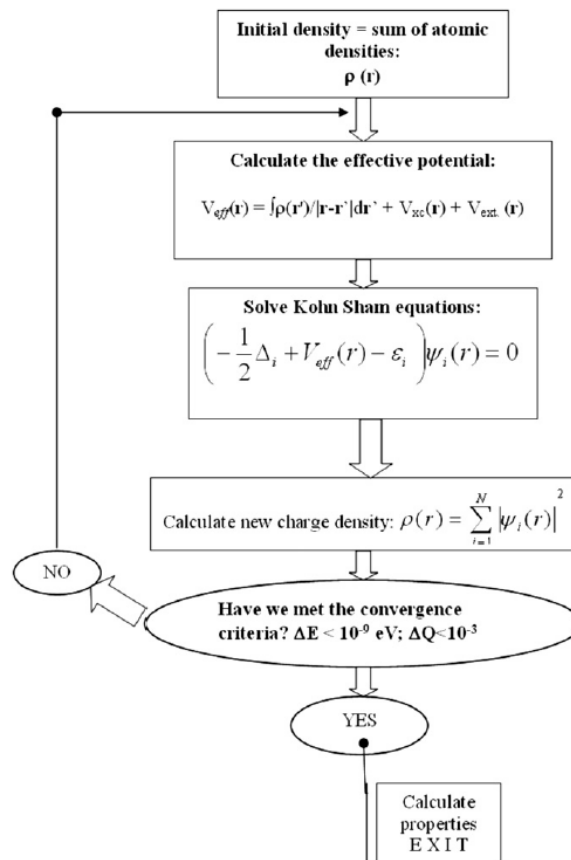
Mai departe se poate determina energia sistemului în stare fundamentală folosind valorile proprii  $\epsilon_i$  ajungându-se într-un final la relația 2.10 [15].

$$E_g[n] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' n(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}) - \int \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} n(\vec{r}) d^3r + E_{xc}[n] \quad 2.10$$

Practic pe baza formalismului descris anterior se poate crea o metodă de calcul iterativă *self-consistent* dacă se reușește aproximarea într-un mod adecvat a  $E_{xc}$ . Pentru început se construiește un potențial de start pentru sistem pornind de la potențialele atomice, cu ajutorul căruia rezolvăm ecuația Kohn-Sham (ec. 2.7). Funcțiile de unda  $\psi_i$  obținute sunt apoi introduse în relația 2.8. Densitatea electronică  $n(\vec{r})$  calculată astfel este introdusă în ec. 2.9 și se obține un potențial efectiv  $V_{ef}$  nou. Se continuă acest ciclu până când potențialul obținut este apropiat cu cel din iterația precedentă, în limitele de acuratețe impuse.

În final, cu ajutorul valorilor proprii  $\epsilon_i$  obținute din ecuația Kohn-Sham utilizând ultimul potențial  $V_{ef}$ , numit potențial convergent, se determină pe baza ecuației 2.10 energia stării fundamentale a sistemului,  $E_g[n(\vec{r})]$ .

Întreaga metodă de calcul iterativă *self-consistent* este descrisă schematic în figura 2.1 [21].



**Figura 2.1** Reprezentarea schematică a ciclului de calcul din spatele DFT

### 2.3 Aproximarea densității electronice

În jurul fiecărui electron din sistem se află o zonă sărăcită de sarcină, un așa numit gol de densitate ce se datorează faptului că un electron nu poate interacționa cu el însuși, din cauza principiului de excluziune a lui Pauli și datorită repulsiei coulombiene, astfel că pentru fiecare electron localizat în punctul  $\vec{r}$  se poate scrie densitatea de sarcină  $n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$  într-un alt punct  $\vec{r}'$  introducând o funcție de corelație ce descrie densitatea de sarcină în jurul poziției electronului. Densitatea de sarcină  $n^h$  respectă condiția 2.11 care practic ne spune că un electron localizat cu certitudine în punctul  $\vec{r}$  lipsește cu desăvârșire din restul sistemului [22].

$$\int_0^1 n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') d^3 r' = -1 \quad 2.11$$

Pornind de la aceste cunoștințe se poate ajunge la forma din ecuația 2.12 pentru energia de schimb – corelație  $E_{xc}$  prin introducerea unei constante de cuplaj  $\lambda$  și prin așa numita metodă adiabatică [22-24].

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{n(\vec{r}) \bar{n}_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad 2.12$$

Funcția ce descrie golul de densitate  $\bar{n}_{xc}$  reprezintă o medie ce depinde de  $\lambda$  care este o măsura a interacțiunii electron – electron.  $\lambda = 0$  corespunde sistemului de electroni liberi, iar  $\lambda = 1$  corespunde sistemului de electroni în interacțiune [22, 25].

$$\bar{n}_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') = \int_0^1 d\lambda n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') \quad 2.13$$

Cea mai simplă dar totodată cea mai utilizată metodă de aproximare a energiei de schimb-corelație  $E_{xc}$  este aproximația densității locale sau LDA (*local density approximation*) care pornește de la presupunerea că variația densității electronice este lentă. Expresia energiei de corelație – schimb în acest caz poate fi scrisă sub forma 2.14 [15, 19] unde  $\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]$  este energia de corelație – schimb per particulă dintr-un gaz electronic omogen de densitate uniformă  $n$  [19].

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int d^3 r n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] \quad 2.14$$

Aproximația densității locale oferă rezultate foarte bune, în special în cazul densităților de sarcină ce variază foarte lent și continuă a fi folosită asta deși prezintă și minusuri. S-a constatat de exemplu că benzile energetice obținute atât cu LDA cât și cu varianta ce ține cont de spinul electronilor LSDA (*local spin density approximation*) sunt mai mici decât cele obținute experimental și totodată s-a observat o tendință de supraestimare a suprapunerii funcțiilor de undă (*over binding*) [19, 21]

Există diferite parametrizări pentru energia de corelație și schimb în cadrul LDA/LSDA cea folosită în cadrul lucrării de față fiind cea introdusă în 1980 de Vosko, Wilk și Nusair [26].

Una dintre îmbunătățirile notabile aduse teoriei funcționalei de densitate a fost așa numita aproximare a gradientului generalizat (*Generalized Gradient Approximation - GGA*). Spre deosebire de LDA/LSDA, unde energia de corelație și schimb este o funcțională ce depinde doar de densitatea electronică  $n(\vec{r})$ , în cadrul GGA se ia în considerare și gradientul acesteia [19, 22]. Astfel, pentru un sistem care ține cont și de polarizarea spinurilor, energia de corelație și schimb  $E_{xc}$  este descrisă de ecuația 2.15 [22].

$$E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) \quad 2.15$$

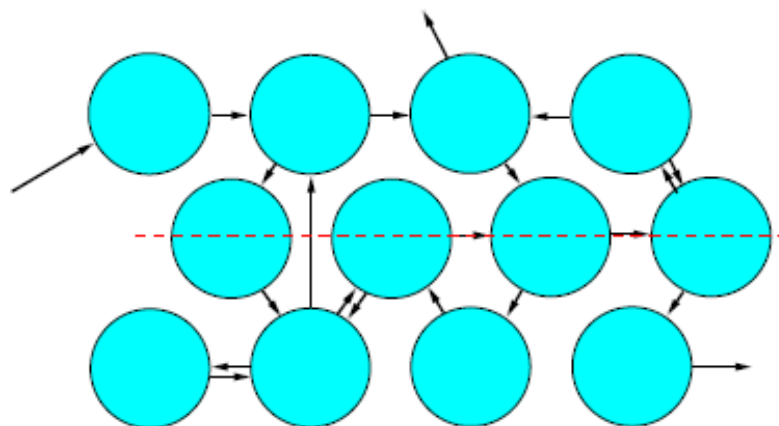
La fel ca în cazul LDA/LSDA unde este nevoie de o parametrizare a potențialului  $\epsilon_{xc}$  pentru a putea efectua calcule și în cazul GGA există numeroase modalități propuse pentru a construi funcționala  $f$ . În cadrul lucrării de față s-a optat pentru parametrizarea propusă de Perdew, Burke și Ernzerhof în 1996.

## 2.4 Metoda funcției Green Korringa-Kohn-Rostoker

Până acum am prezentat cadrul teoretic prin care o problemă *many – body*, adică în care sunt implicate mai multe particule aflate în interacțiune între ele și cu un potențial extern, se poate reduce la una ce implică mai multe sisteme uniparticulă aflate în câmpul unui potențial efectiv, totul prin intermediul funcționalei de densitate. Mai departe apare necesitatea de a găsi o implementare specifică din punctul de vedere al calculului numeric, o descriere *ab initio*, adică care să se bazeze doar pe considerente ce țin de mecanica cuantică, de tipul de atomi ce intră în compoziția sistemului și de structura cristalografică.

Metoda KKR dezvoltată independent de către Korringa [27] respectiv de către Kohn și Rostoker [28] utilizează funcția Green și se folosește de teoria împrăștiilor multiple MST (*multiple scattering theory*).

Ideea de bază din spatele metodei KKR este aceea că sistemul studiat este împărțit în mai multe regiuni, fiecare astfel de regiune acționând ca un centru de propagare a undei incidente, iar potențialele sunt de tip *muffin-tin* (sferice) [29], principiu reprezentat în figura 2.2.



**Figura 2.2** Reprezentarea schematică a principiului din spatele MST [29]

Pornind de la ecuația de vectori și valori proprii asociată unui operator hamiltonian,  $\hat{H}_0(\vec{r})$  se construiește funcția Green asociată acestuia, funcție descrisă de ecuația 2.17 [29].

$$\hat{H}_0(\vec{r})\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}) \quad 2.16$$

$$[E - \hat{H}_0(\vec{r})]G(\vec{r}, \vec{r}', E) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad 2.17$$

Presupunând că setul de funcții  $\phi_i$  este unul ortonormat, că respectă condiția 2.18 și având în vedere că evaluarea funcției Green se face în planul complex, se obține așa numita funcție Green retardată (ec. 2.19) ce ține cont de evitarea singularităților în cazul energiei [29, 30].

$$\sum_i \phi_i(\vec{r})\phi_i^\dagger = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad 2.18$$

$$G^\pm(\vec{r}, \vec{r}', E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_n \frac{\phi_n(\vec{r})\phi_n^\dagger(\vec{r}')}{E - E_n \pm i\epsilon} \quad 2.19$$

Funcția Green conține în esență toată informația necesară despre împrăștierile din sistem. Se poate observa că acest formalism oferă un mod complet echivalent de calcul pentru rezolvarea ecuației Schrödinger/Dirac (caz nerelativist respectiv relativist) și se arată că utilizând această funcție se pot determina observabilele de interes, precum densitatea de sarcină, densitatea de stări, momentul de spin și momentul orbital [29].

### 3. Sistemele $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$ și $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2\text{H}$

#### 3.1 Introducere

Odată cu avansul tehnologic din ultimii ani a apărut și o cerere din ce în ce mai mare pentru magneți permanenți buni. Aceștia își găsesc locul în aproape orice dispozitiv, fie că vorbim de cele ce ne înconjoară în viața de zi cu zi, precum telefoane, laptopuri sau metode de stocare și până la dispozitive biomedicale avansate, aparatură de imagistică medicală, generatoare de curent și turbine eoliene. Magneții permanenți reprezintă o componentă cheie în vehiculele cu motoare electrice și în cadrul tehnologiilor verzi prezente astăzi în număr din ce în ce mai mare, iar accentul pus pe eficiență și cost redus a dus la studierea diferitelor materiale magnetice.

Atunci când se discută despre un magnet permanent, principalele caracteristici de interes sunt anizotropia magnetocristalină, coercivitatea, magnetizarea și temperatura Curie. Pentru a se obține o magnetizare ridicată se pot folosi metale de tranziție (precum Fe) care se află din abundență și prezintă un cost relativ scăzut în timp ce elementele de tip pământ rar sunt necesare pentru a asigura o energie de anizotropie magnetocristalină mare. Dominația Chinei în ce privește producția și prelucrarea pământurilor rare [31] precum și costul mai ridicat al acestora a dat naștere unei căutări pentru materiale magnetice ce să conțină o cantitate cât mai mică din aceste elemente.

În acest context compușii de tip  $\text{RT}_{12}$  (R – *Rare Earth* și T – *Transitional Metal*) au beneficiat de atenție și studiu intens în ultimii ani fiind posibili candidați pentru o nouă generație de magneți permanenți. Aceștia cristalizează într-o structură tetragonală de tip  $\text{ThMn}_{12}$  (grupul spațial  $I4/mmm$ ). Valori ridicate pentru temperatura Curie și magnetizare sunt obținute pentru R = Fe în timp ce utilizarea Sm pe post de pământ rar asigură o puternică anizotropie uniaxială. Raportul favorabil de metal de tranziție la pământ rar precum și proprietățile magnetice intrinseci fac acești compuși atractivi pentru a deveni posibili magneți permanenți.

Cu toate acestea structura 1:12 nu este stabilă termodinamic în această formă fiind necesară adăugarea de elemente precum V, Ti, Mo [32]. Mai mult, adăugarea de elemente ușoare precum carbonul, hidrogenul sau azotul pot duce la îmbunătățirea proprietăților magnetice [9].

În ce privește cercetările anterioare, investigațiile făcute de Ohashi et al [33] au arătat o magnetizare de saturație de  $65 \text{ emu/g}$  (*emu – electromagnetic units*) și o temperatură Curie de 483K pentru sistemul  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$ . Müller et al. [34] au determinat o temperatură Curie de 475K pentru aliajul  $\text{Sm}_8\text{Fe}_{80}\text{Mo}_{12}$ , o magnetizare de saturație estimată de  $0.97 T$  pe baza curbelor de magnetizare și un câmp de anizotropie  $H_a$  de aproximativ  $6\text{-}8 \text{ MA/m}$ . Shultz și Wecker [35] au găsit pentru același sistem o magnetizare de saturație de  $10 \text{ kG}$ , o temperatură Curie de aproximativ 473K și un câmp de anizotropie cu o valoare de aproape  $90 \text{ kOe}$ .

În urma studiilor ulterioare efectuate de Kou et al. [36] asupra aliajului  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$  s-a obținut o valoare a magnetizării de saturație de  $18.4 \mu_B/f.u.$  la  $4.2\text{K}$  și o temperatura Curie de 430K, iar ulterior Isnard și Guillot [9] au găsit o anizotropie magnetocristalină uniaxială pentru sistemele  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$  și  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2\text{H}$ , cu axa c ca direcție de ușoară magnetizare și valori pentru magnetizare de 13.58 respectiv  $14.65 \mu_B/f.u.$  la temperatura de 4.2K. Mai mult, au fost măsurate

constantele de anizotropie  $K_1$  și  $K_2$  la 300K respectiv 4.2K, observându-se o creștere a acestora la adăugarea de hidrogen.

Investigații mai recente efectuate de Khazzan et al. [5, 6] au analizat fazele nanostructurate ale Sm(Fe, Mo)<sub>12</sub> și au descoperit că faza tetragonală ThMn<sub>12</sub> este posibilă doar dacă temperatura de recoacere în procedura de preparare depășește 900 °C.

În cadrul lucrării de față s-au analizat densitatea de stări, momentele magnetice și anizotropia magnetocristalină pentru sistemele SmFe<sub>10</sub>Mo<sub>2</sub> și SmFe<sub>10</sub>Mo<sub>2</sub>H. Parametrii cuplajului de schimb calculați au fost utilizați pentru obținerea unor valori aproximative a temperaturii Curie.

Scopul lucrării a fost acela de a analiza din punct de vedere teoretic proprietățile magnetice intrinseci, compararea acestora cu rezultatele existente obținute experimental și totodată o analiză asupra comportamentului sistemului la adăugarea de hidrogen.

### 3.2 Detalii computaționale

Calcululele pentru structura de benzi au fost efectuate folosind metoda Korrington-Kohn-Rostoker complet relativistă SPR-KKR (*Spin-polarized fully relativistic Korrington-Kohn-Rostoker*) care utilizează aproximarea potențialului coerent (CPA) pentru a trata dezordinea de substituție. Programul Munich SPRKKR [37] a fost folosit pentru realizarea acestor calcule în cadrul teoriei funcționalei de densitate (DFT) [29], folosind formalismul funcției Green [30, 29], abordarea aleasă ținând cont de asemenea de efectele relativiste precum și de cuplajul spin-orbită.

Pentru potențialul de corelație și schimb  $E_{xc}$  s-a folosit parametrizarea propusă de Vosko et al. [26] pentru aproximarea LSDA (*Local Spin Density Aproximation*) în timp ce pentru abordarea ce utilizează GGA (*Generalized Gradient Aproximation*) s-a optat pentru parametrizarea lui Perdew, Burke și Ernzerhof [38, 39].

Dezordinea de substituție din sistem a fost abordată utilizând teoria Aproximării Potențialului Coerent (CPA - *coherent potential approximation*) [40], metodă aleasă pentru modelarea dezordinii într-un material. Aproximația Sferelor Atomice (ASA - *atomic sphere approximation*) a fost utilizată pentru calculul self-consistent al structurii de benzi, presupunând suprapunerea sferelor atomice, în interiorul cărora sarcina electronică este distribuită simetric sferic [41].

Pentru calcularea energiei de anizotropie magnetocristalină s-a utilizat metoda cuplului (*torque method*) iar în ce privește analiza parametrilor cuplajului de schimb s-a considerat un Hamiltonian Heisenberg descris de ecuația 3.1.

$$H_{\text{ex}} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j \quad 3.1$$

În ecuația 3.1 sumarea se realizează după pozițiile  $i$  și  $j$ , iar  $\mathbf{e}_i/\mathbf{e}_j$  reprezintă vectorii unitate pentru momentele magnetice ale atomilor aflați pe pozițiile  $i$  respectiv  $j$ . Parametrii cuplajului de schimb  $J_{ij}$  au fost calculați pentru atomii de Sm și Fe în funcție de distanța dintre atomi pe baza metodei propuse de Liechtenstein et al. [42], în cadrul teoremei forței magnetice (*Magnetic Force Theorem*).

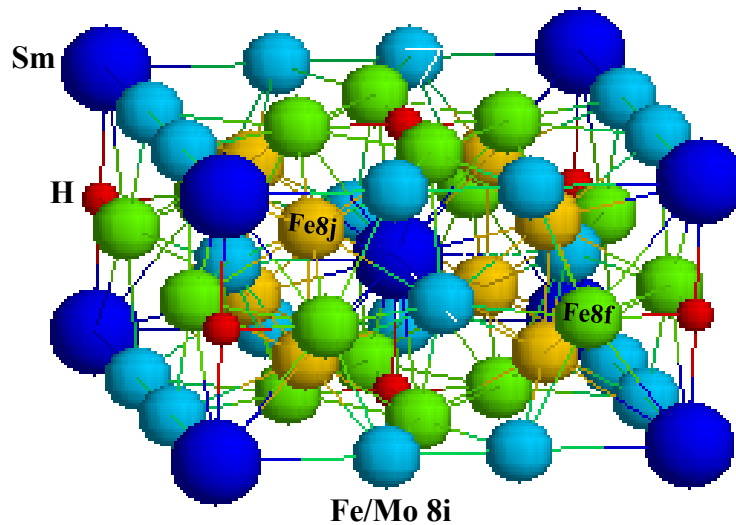
Pentru calcularea temperaturilor Curie s-a folosit aproximarea câmpului mediu (MFA - *Mean Field Approach*) iar rezultatele au fost obținute cu ajutorul ecuației 3.2 [43].

Parametrul cuplajului de schimb  $J_{0i}$  s-a obținut prin sumarea coeficienților  $J_{ij}$  pe o sferă de rază  $3.2a$  unde  $a$  este constanta rețelei cristaline.

$$T_c^{\text{rough-MFA}} = \frac{2}{3k_B} \sum_i J_{0i} \quad 3.2$$

### 3.3 Structura cristalografică

Compușii  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$  și  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2\text{H}$  cristalizează într-o structură tetragonală de tip  $\text{ThMn}_{12}$  (grupul spațial  $I4/mmm$ ), unde Fe ocupă pozițiile  $8i$ ,  $8j$  și  $8f$  iar Sm poziția cristalografică  $2a$  [6]. Atomii de Mo substituie în mod preferențial Fe de pe pozițiile  $8i$  [6, 36] iar hidrogenul adăugat se găsește pe poziția  $2b$ , având ca vecini doi atomi de Sm și patru atomi de Fe sau Mo [9], precum în figura 3.1.



**Figura 3.1** Structura cristalografică de tip  $\text{ThMn}_{12}$  a compusului  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2\text{H}$ . Cu albastru închis este Sm ce ocupă pozițiile  $2a$ , cu albastru deschis Fe/Mo pe poziția  $8i$ , cu galben și verde Fe de pe pozițiile  $8j$  și  $8f$  iar sferile mici roșii reprezintă hidrogenul.

Parametrii de rețea pentru compusul  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2\text{H}$  și hidrura sa folosiți în calculele efectuate sunt cei prezenți în tabelul 3.1 [9]. După cum se poate observa, adăția atât a Mo cât și a H în structură duce la o mărire a dimensiunii celulei unitare, creștere ce are loc mai mult de-a lungul axei tetragonale [9].

Compus	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	c/a
$\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$	8.587	4.798	353	0.558
$\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2\text{H}$	8.605	4.816	357	0.560

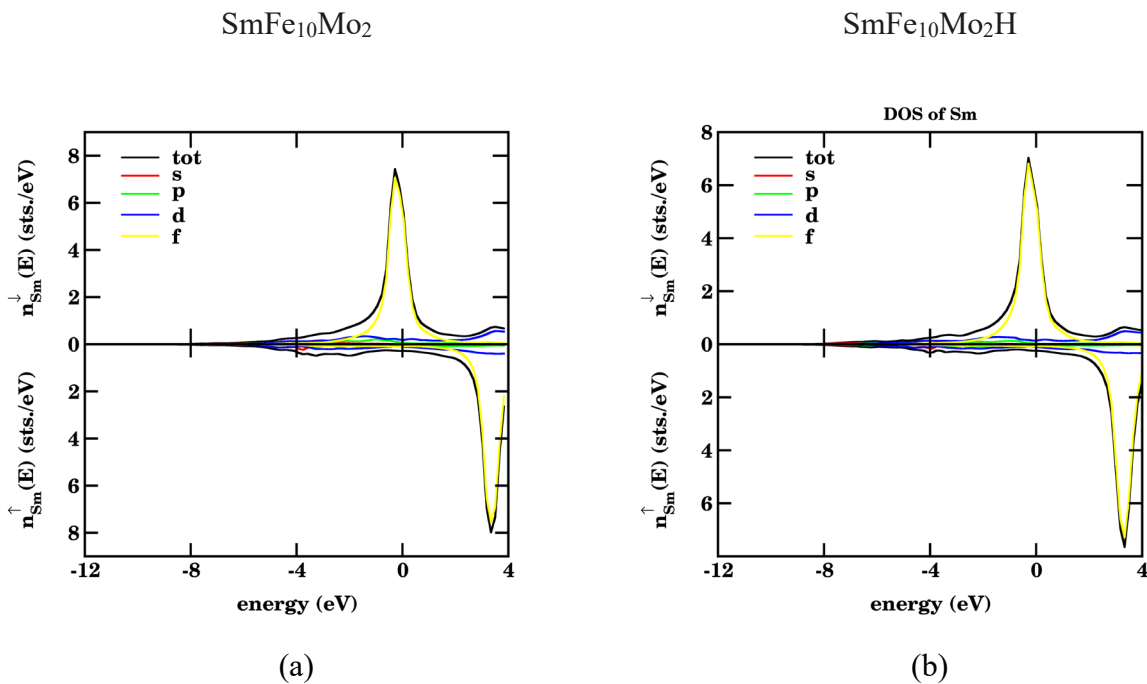
**Tabel 3.1** Constantele de rețea pentru cei doi compuși analizați

### 3.4 Densitatea de stări

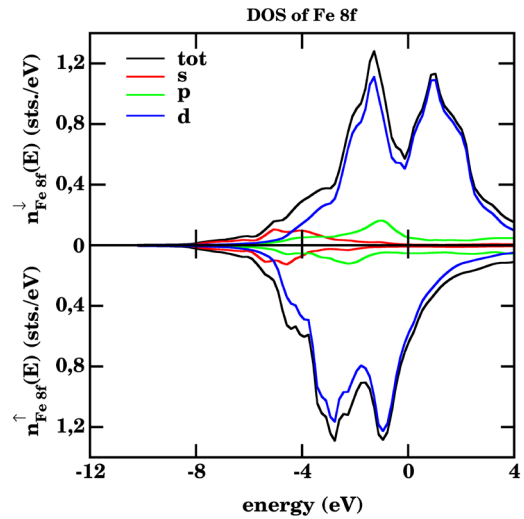
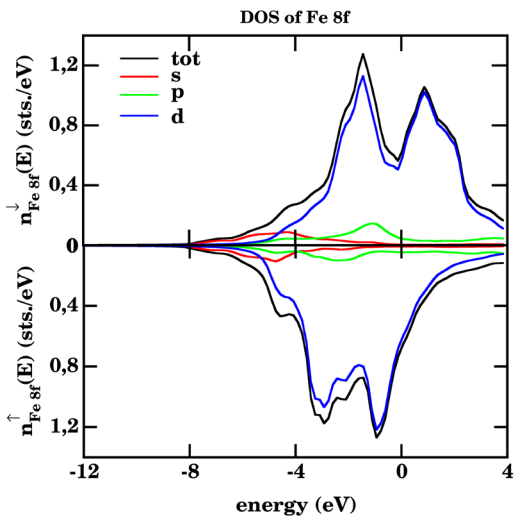
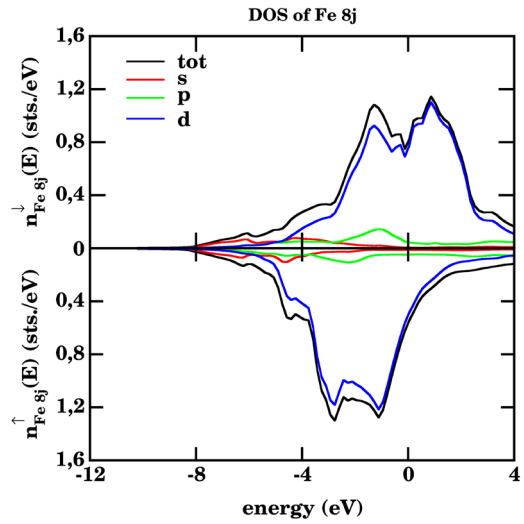
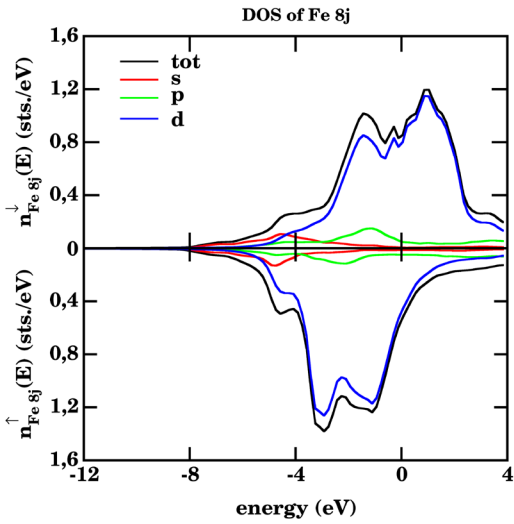
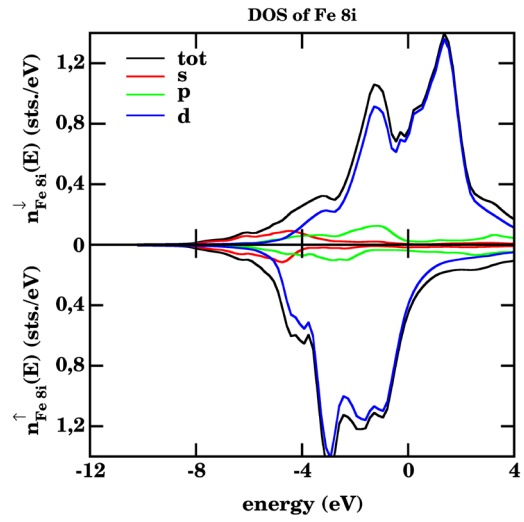
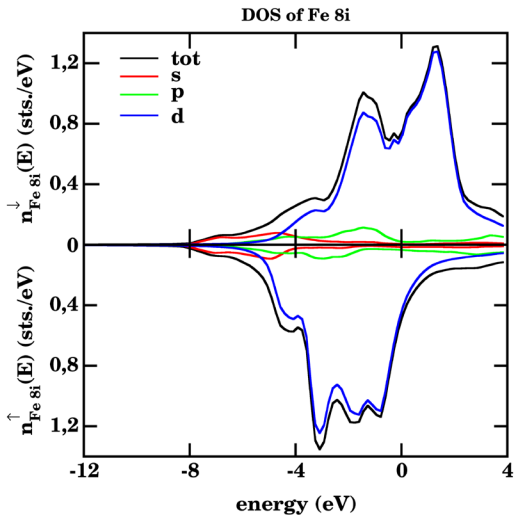
Calculule pentru structura de benzi pentru aliajele  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$  și  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2\text{H}$  au fost efectuate utilizând metoda SPR-KKR (*Spin-polarized fully relativistic Korringa-Kohn-Rostoker*) în aproximarea LSDA, iar densitățile de stări pentru cei doi compuși se regăsesc în figura 3.2.

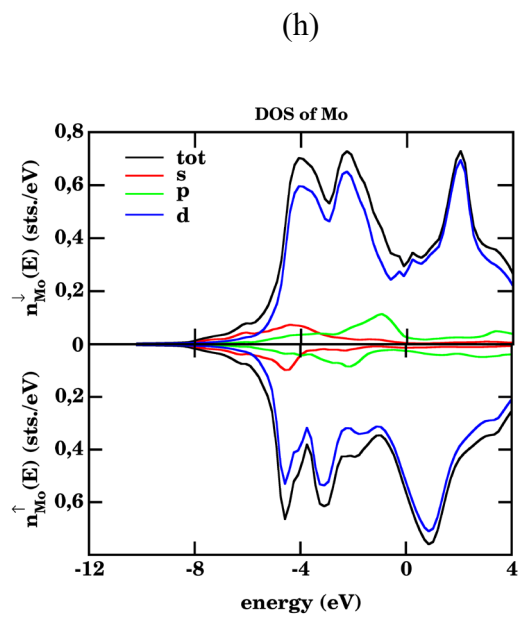
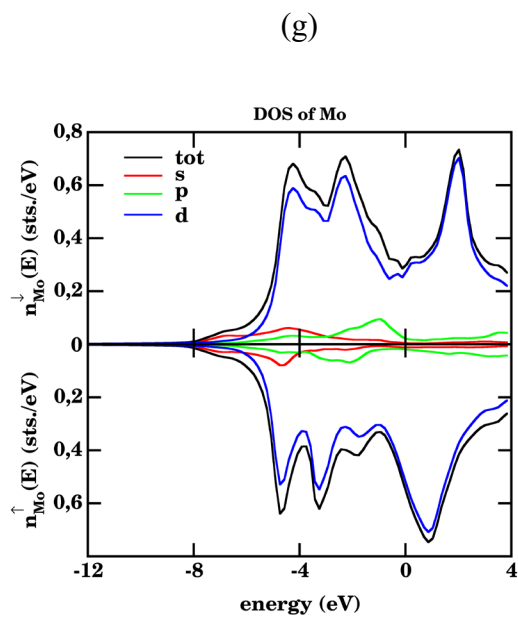
Din analiza graficelor se observă că orbitalii  $4f$  ai Sm aduc cea mai mare contribuție. Aceste stări energetice sunt puternic localizate în jurul nivelului Fermi, adică electronii sunt puternic legați de atomul de Sm, nu delocalizați în restul structurii cristaline. Din acest motiv LSDA nu reușește să descrie corect orbitalii  $4f$ , fiind necesară o altă aproximație LSDA + U ce să includă interacțiuni de tip Coulombian între electroni, pentru a obține o descriere mai precisă.

Chiar și ținând cont de aceste aspecte se observă totuși faptul că benzile  $4f$  de *spin up* ai Sm aflate deasupra nivelului Fermi sunt neocupate. Acest fapt indică o aliniere antiparalelă între momentele de spin al Sm și al Fe.



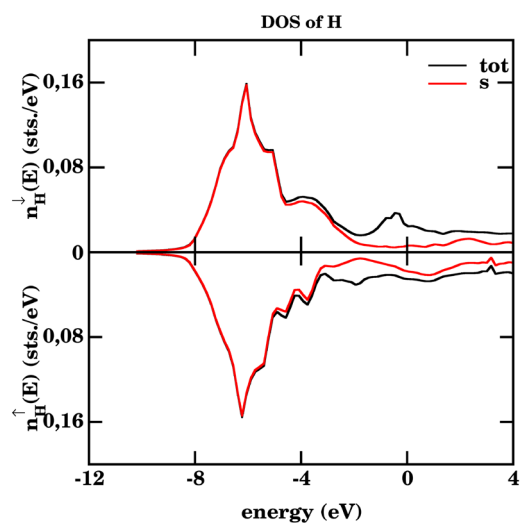




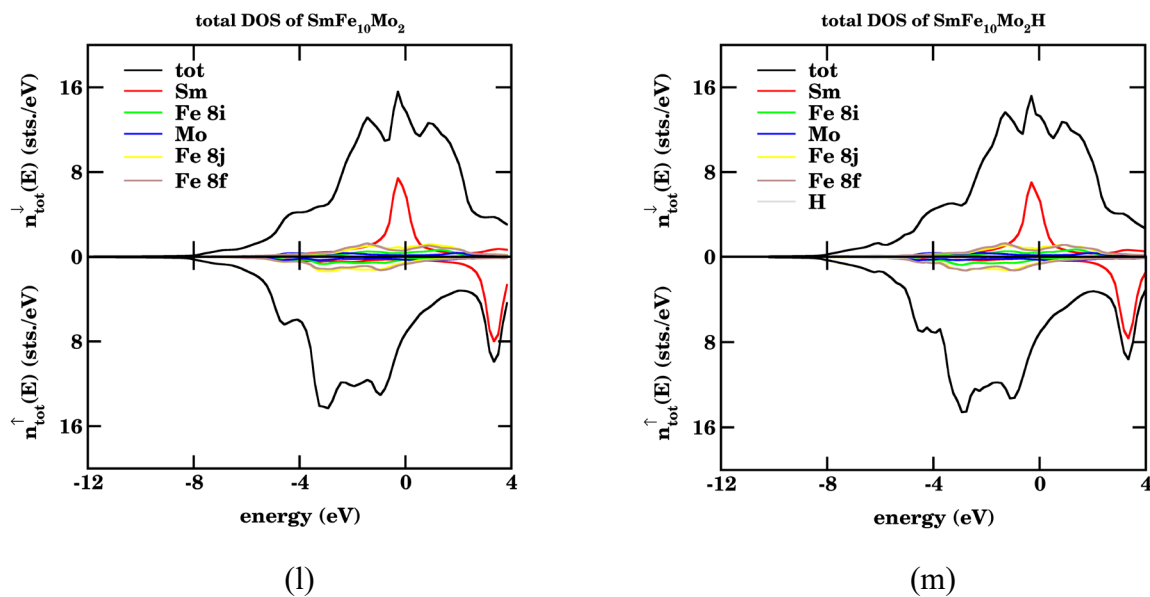


(i)

(j)



(k)



**Figura 3.2** Densitatea de stări a aliajelor  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$  (stânga) și  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2\text{H}$  (dreapta) obținute folosind LSDA (Local Spin Density Aproximare). Originea corespunde nivelului Fermi.

### 3.5 Momente magnetice

Momentele magnetice orbitale și de spin pentru compușii  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$  și  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2\text{H}$  au fost calculate folosindu-se două aproximări: LSDA și GGA (Generalized Gradient Aproximare) iar rezultatele obținute se regăsesc în tabelul 3.2.

Așa cum era de așteptat, atomii de  $\text{Sm}$  au cea mai mare contribuție absolută la momentul magnetic total. În cazul sistemului  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$ , folosind LSDA am obținut valori de  $-5.65 \mu_B/f.u.$  pentru momentul magnetic de spin și  $3.02 \mu_B/f.u.$  pentru momentul magnetic orbital. Utilizarea GGA în calcule pentru același sistem a dus la obținerea unor valori mai mari, în special în dreptul momentului magnetic de spin. Diferența finală între valorile obținute prin cele două aproximări pentru momentul magnetic total este de aproximativ 9%.

În cazul sistemelor R-T (R – Rare Earth, T – Transition Metal) din care fac parte și cei doi compuși studiați în cadrul lucrării de față, există trei interacțiuni principale între momentele magnetice. Interacțiunile R - R între atomii de pământ rar în, acest caz Sm, T - T între atomii de Fe și R - T. Dintre acestea cea între momentele magnetice ale metalelor de tranziție este cea mai puternică și totodată foarte sensibilă la distanțele între atomi [6]. Fe 8i prezintă cea mai mare valoare a momentului magnetic de spin ( $2.20 \mu_B/f.u.$ ), urmată de Fe de pe poziția 8j ( $2.14 \mu_B/f.u.$ ) și în final de Fe 8f ( $1.56 \mu_B/f.u.$ ).

În ce privește sistemul  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2\text{H}$ , observațiile amintite anterior rămân valabile. Valorile pentru momentele magnetice obținute folosind LSDA sunt mai mici în valoare absolută decât cele cu GGA. Adăția de H duce la creșterea celulei primitive, a distanțelor interatomice [9] și la alterarea proprietăților magnetice. Datorită localizării atomului de hidrogen pe poziția 2b, vecinul cel mai apropiat va fi afectat în mod particular. Acest lucru se manifestă prin scăderea momentului magnetic de spin al Fe 8j de la  $2.14 \mu_B/f.u.$  la  $1.97 \mu_B/f.u.$  în cazul LSDA și de la

2.32  $\mu_B/f.u.$  la 2.17  $\mu_B/f.u.$  în cazul GGA. Totodată se observă o creștere a valorilor în cazul Fe de pe poziția  $\delta i$ .

Rezultatele obținute prin ambele metode indică o ușoară creștere a momentului magnetic total prin inserarea de hidrogen, acest fapt fiind în acord cu rezultatele obținute experimental de Isnard et al. [9]. Cu toate acestea, valorile calculate pentru momentele magnetice totale 16.65 și 18.19  $\mu_B/f.u.$  pentru sistemul SmFe<sub>10</sub>Mo<sub>2</sub> respectiv 17.07 și 18.66  $\mu_B/f.u.$  pentru hidrură diferă notabil de cele obținute experimental la temperatura de 4.2K (13.58 respectiv 14.65  $\mu_B/f.u.$ ) [9]. Un acord mai bun este cu rezultatul de 18.4  $\mu_B/f.u.$  obținut de Kou et al. [36] pentru sistemul SmFe<sub>10</sub>Mo<sub>2</sub>.

Se observă de asemenea pentru ambele sisteme studiate o aliniere antiparalelă între momentul magnetic de spin al Sm și cel al Fe de pe poziția  $\delta i$ , în timp ce momentul magnetic orbital al Sm este aliniat paralel cu cel al Fe  $\delta i$ , fapt relevat și de analiza graficelor pentru densitățile de stări (DOS).

	SmFe <sub>10</sub> Mo <sub>2</sub>				SmFe <sub>10</sub> Mo <sub>2</sub> H			
	LSDA		GGA		LSDA		GGA	
	$m_s(\mu_B)$	$m_l(\mu_B)$	$m_s(\mu_B)$	$m_l(\mu_B)$	$m_s(\mu_B)$	$m_l(\mu_B)$	$m_s(\mu_B)$	$m_l(\mu_B)$
Sm	-5.65	3.02	-5.82	3.07	-5.56	2.84	-5.69	2.88
Fe $\delta i$	2.20	0.08	2.32	0.07	2.38	0.09	2.50	0.08
Mo $\delta i$	-0.33	0.01	-0.40	0.01	-0.37	0.01	-0.44	0.01
Fe $\delta j$	2.14	0.08	2.32	0.08	1.97	0.08	2.17	0.08
Fe $\delta f$	1.56	0.06	1.77	0.06	1.78	0.07	1.98	0.07
H	-	-	-	-	-0.02	-	-0.03	-
Total ( $\mu_B/f.u.$ )	12.90	3.75	14.40	3.79	13.45	3.62	15.01	3.65
$M_{teoretic}^{total}(\mu_B/f.u.)$	16.65		18.19		17.07		18.66	
$M_s^{exp}(\mu_B/f.u.)$	13.58[9] 18.4 [36]				14.65[9]			

**Tabel 3.2** Momentele magnetice calculate în  $\mu_B/f.u.$  pentru aliajele SmFe<sub>10</sub>Mo<sub>2</sub> și SmFe<sub>10</sub>Mo<sub>2</sub>H folosind LSDA și GGA. Valorile experimentale au fost calculate la o temperatură de 4.2K

### 3.6 Anizotropie magnetocristalină

Una dintre cele mai importante proprietăți magnetice pe care le putem studia este cea de anizotropie, mai exact în cazul nostru proprietatea de anizotropie magnetocristalină. Aceasta se referă la dependența proprietăților magnetice în funcție de direcția în care este aplicat un câmp magnetic. O direcție preferențială se mai numește axă de ușoară magnetizare.

Sistemele SmFe<sub>10</sub>Mo<sub>2</sub> și SmFe<sub>10</sub>Mo<sub>2</sub>H prezintă anizotropie uniaxială de-a lungul axei c. Subrețeaua de Sm contribuie semnificativ la anizotropia magnetocristalină netă, favorizând axa c ca axă de magnetizare ușoară, datorită faptului că Sm este un element din pământurile rare cu un

coeficient Stevens de ordinul doi pozitiv [9, 36]. De asemenea, subrețeaua de Fe prezintă o preferință pentru alinierea momentelor magnetice de-a lungul aceleași axe.

Pentru un cristal feromagnetic ce prezintă o simetrie uniaxială, energia de anizotropie magnetocristalină poate fi scrisă sub forma 3.3. Aceasta reprezintă energia necesară rotirii vectorului magnetizare la un unghi  $\theta$  fata de direcția de ușoară magnetizare.

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad 3.3$$

În ecuația de mai sus  $K_1$  și  $K_2$  reprezintă constantele de anizotropie ce se doresc determinate iar  $\theta$  reprezintă unghiul dintre magnetizare și axa tetragonală față de care se efectuează calculul. Diferența de energie  $E_{[100]} - E_{[001]}$  a fost calculată folosind metoda cuplului (*torque method*) [44] și corespunde unei constante  $K_u \approx K_1 + K_2$ , unde constanta de anizotropie  $K_1$  este termenul dominant, fiind cu un ordin de mărime mai mare ca  $K_2$  [9].

Calcululele au fost efectuate atât pentru LSDA cât și pentru GGA atât pentru sistemul  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$  cât și pentru hidrura sa. Valorile sunt date atât în  $\text{meV/f.u.}$  (formula unitate) cât și în  $\text{MJ/m}^3$  și sunt prezentate în tabelul 3.3.

	$\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$		$\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2\text{H}$	
	LSDA	GGA	LSDA	GGA
$K_u$ (meV/f.u.)	18.82	22.44	16.03	18.90
$K_u$ ( $\text{MJ/m}^3$ )	8.55	10.19	7.2	8.48

**Tabel 3.3** Valorile obținute pentru constanta de anizotropie folosind LSDA și GGA.

Valorile deduse experimental arată o creștere a constantelor de anizotropie și implicit a energiei de anizotropie magnetocristalină cu adăugarea de H [9]. Calcululele teoretice efectuate nu descriu corect acest comportament datorită faptului că atât în cazul LSDA cât și în cazul GGA potențialul de corelație și schimb nu reușește să facă o descriere corectă a interacțiunilor electronice puternice. Pentru o descriere mai exactă ar fi nevoie de aplicarea metodei LSDA + U, lucru ce ar duce la corectarea MAE (*Magnetocrystalline anisotropy energy*) și la un acord cu datele experimentale.

Acestea fiind spuse, rezultatele obținute sunt totuși corecte și în acord cu cele experimentale din punct de vedere calitativ, reușind să arate existența unei anizotropii uniaxiale importante în acești compuși.

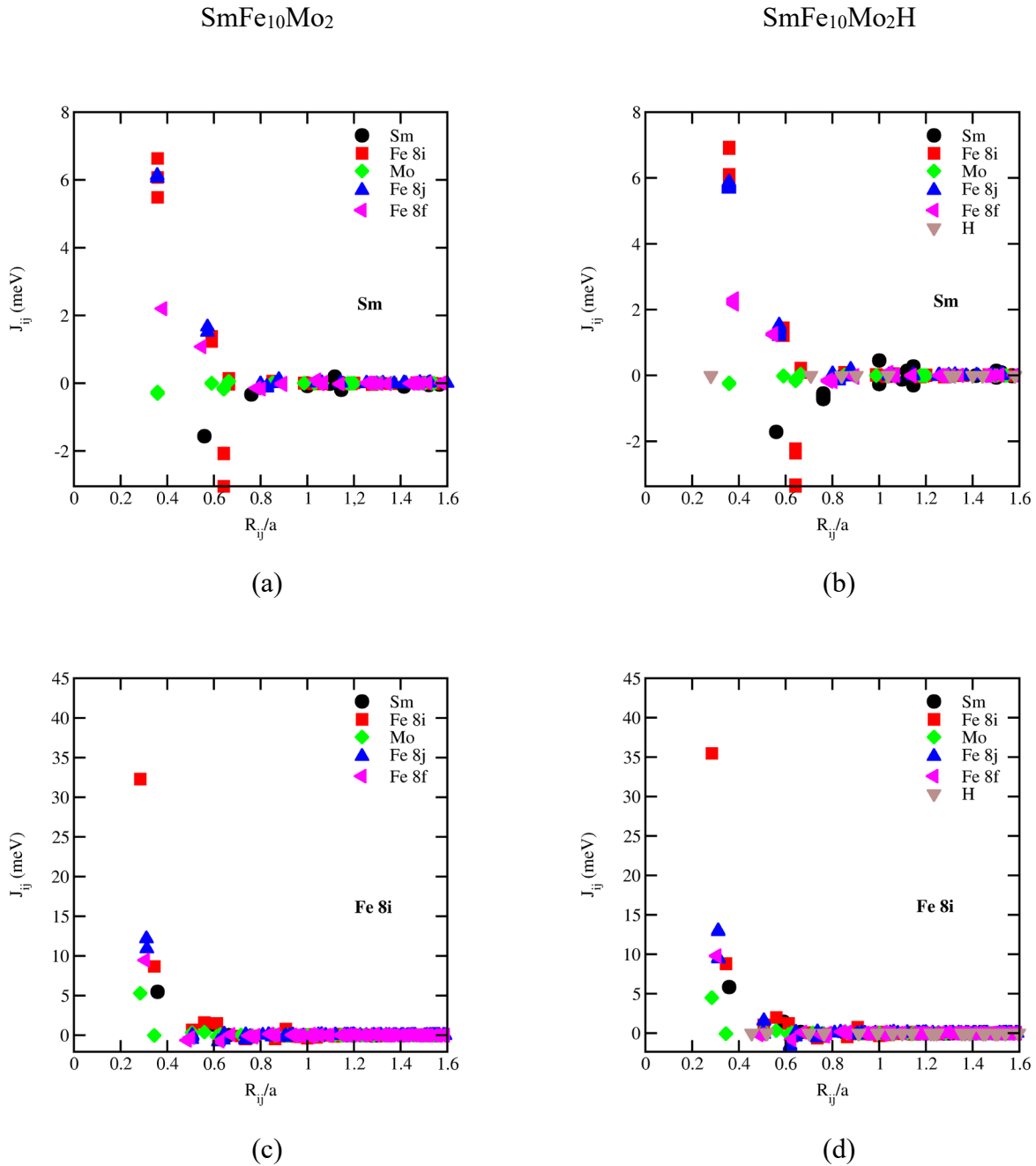
### 3.7 Parametrii cuplajului de schimb și temperatura Curie

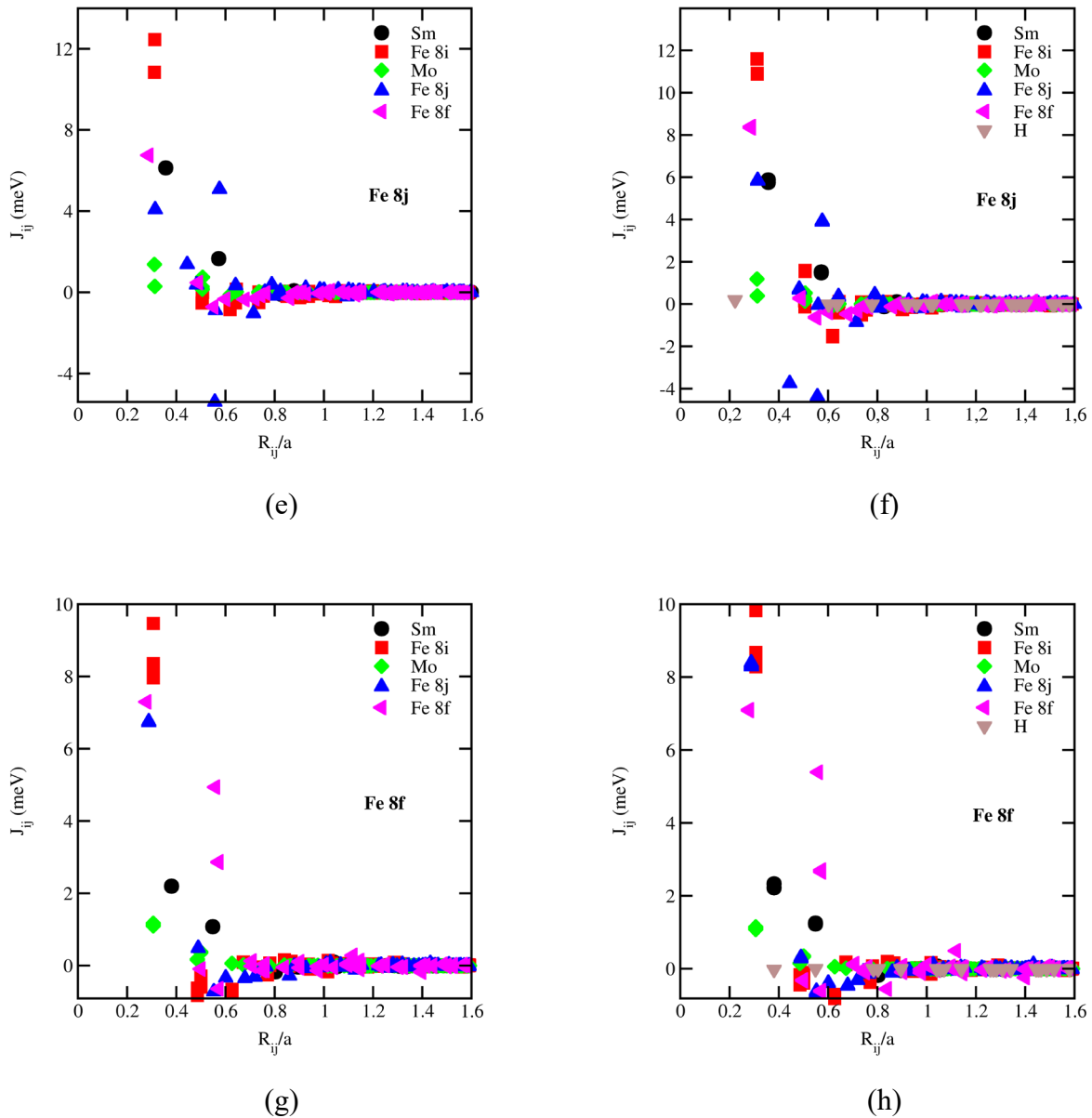
Pentru calcularea parametrilor de cuplaj  $J_{ij}$  s-au efectuat calcule în aproximarea LSDA utilizând metoda propusă de Liechtenstein et al. [42] pentru ambele sisteme. Mai precis de interes a fost determinarea parametrilor cuplajului de schimb între spinurile Sm și al Fe de pe pozițiile  $\delta i$ ,  $\delta j$ ,  $\delta f$ . În figura 3.3 sunt prezentate dependențele parametrilor pentru fiecare dintre atomi, în funcție de distanța dintre aceștia.

Cea mai puternică interacțiune este cea între Fe  $\delta i$ -Fe  $\delta i$  (fig. 3.3c), urmată de cea Fe  $\delta i$ -Fe  $\delta j$  (fig. 3.3e), restul interacțiunilor fiind mai reduse. Valorile pozitive pentru parametrii cuplajului de schimb  $J_{ij}$  sunt cele dominante, relevând astfel caracterul feromagnetic al compușilor.

Pe măsură ce distanța spin-spin crește până la o valoare aproximativ egală cu constanta de rețea, se observă o scădere a valorii  $J_{ij}$ . Aceasta indică faptul că interacțiunile devin tot mai slabe pe măsură ce distanța crește.

Adiția de H duce la creșterea valorilor constantelor cuplajului de schimb pentru vecinii cei mai apropiați, atât pentru Sm-Fe cât și între Fe  $8i$ , Fe  $8j$  și Fe  $8f$ .





**Figura 3.3.** Constantele de cuplaj  $J_{ij}$  pentru atomii de Sm și Fe pentru sistemele  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$  (stânga) și  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2\text{H}$  (dreapta) în funcție de distanță, măsurată în unitați de  $a$  (constanta rețelei cristaline).

În tabelul 3.4 sunt prezentate valorile calculate pentru temperaturile Curie ale celor doi compuși, atât cu LSDA cât și cu GGA. Dintre cele două abordări, GGA face o supraestimare mai mare a valorilor.

Temperaturile Curie au fost deduse folosind MFA (*Mean field Approach*) [43, 45] despre care se cunoaște faptul că supraestimează valorile obținute cu aproximativ 20%, aspect de care trebuie ținut cont la analiza rezultatelor.

În urma experimentelor anterioare s-au obținut valori între 430K [9, 36] și 483K [3] pentru sistemul  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$ , iar în cazul hidrării valoarea de 476K [9].

Temperatura Curie este influențată direct de interacțiunile de schimb Fe-Fe ce se măresc prin adăugarea hidrogenului, astfel că rezultatele obținute oferă o imagine calitativă asupra celor două aliaje, reușind să evidențieze tendința de creștere a temperaturii Curie odată cu inserarea de hidrogen în sistemul original.

	$\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$		$\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2\text{H}$	
	LSDA	GGA	LSDA	GGA
$T_c^{\text{teoretic}}$	582K	748K	622K	780K
$T_c^{\text{exp}}$	431K [9]		476K [9]	

**Tabel 3.4** Temperaturile Curie obținute pentru sistemele  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$  și  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2\text{H}$  exprimate în Kelvin.



## Concluzii

În cadrul lucrării de față am analizat din punct de vedere teoretic structura electronică (prin intermediul densităților de stări) precum și o serie de proprietăți magnetice intrinseci (magnetizarea, anizotropia magnetocristalină, parametrii cuplajului de schimb, temperatura Curie) pentru doi compuși,  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$  și  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2\text{H}$  ce reprezintă candidați pentru o nouă generație de magneți permanenți.

Calcululele au fost efectuate în cadrul teoriei funcționalei de densitate (DFT) utilizând metoda de calcul complet relativistă și spin polarizată Korringa-Kohn-Rostoker (SPR-KKR) pentru structura de benzi. Pentru aproximarea energiei de corelație și schimb am folosit două parametrizari: Vosko, Wilk și Nusair (VWN) pentru aproximarea densității locale de spin (LSDA) și cea propusă de Perdew, Burke și Ernzerhof (PBE) pentru aproximația gradientului generalizat (GGA).

În cazul ambilor compuși, calcululele pentru densitățile de stări arată faptul că stările 4f ale Sm au cea mai mare contribuție, stări care însă datorită puternicii localizări în jurul atomului nu pot fi corect descrise de LSDA, fiind necesară o corecție (*Hubbard-U correction*) prin intermediul unui potențial de tip Coulombian (LSDA+U) ce să țină cont de interacțiunile puternice dintre electroni.

Momentele magnetice obținute prezintă valori diferite pentru Fe de pe cele trei poziții cristalografice, în secvența de mărime  $m_s Fe_{8i} > m_s Fe_{8j} > m_s Fe_{8f}$ . Sm are o contribuție importantă la magnetizare, însă momentul său de spin este orientat antiparalel cu cel de spin al Fe, caracteristică a elementelor cu electroni pe stratul 4f, cu strat mai puțin de jumătate ocupat. Pentru Sm am obținut o valoare de  $-5.65 \mu_B/f.u.$  pentru momentul magnetic de spin și  $3.02 \mu_B/f.u.$  pentru momentul magnetic orbital. În ce privește atomii de fier, valorile obținute pentru momentul magnetic de spin au fost de 2.20, 2.14 și  $1.56 \mu_B/f.u.$  pentru  $Fe_{8i}$ ,  $Fe_{8j}$ , respectiv  $Fe_{8f}$ . Calcululele realizate în aproximația gradientului generalizat supraestimează valorile măsurate cu LSDA, însă prin ambele abordări se constată ca adăugarea de H duce la o valoare mai mare a magnetizării totale, aspect în acord cu experimentele anterioare.

Parametrii cuplajului de schimb  $J_{ij}$  au fost analizați cu ajutorul metodei Liechtenstein. Cea mai puternică interacțiune observată a fost între  $Fe_{8i} - Fe_{8i}$ , urmată de interacțiunea dintre  $Fe_{8i} - Fe_{8j}$ , celelalte interacțiuni fiind mai reduse. Dominanța valorilor pozitive ale parametrilor cuplajului de schimb evidențiază caracterul feromagnetic al acestor compuși, caracter care se păstrează și la adăugarea hidrogenului.

Energia de anizotropie magnetocristalină este pozitivă, rezultând compuși cu axa de ușoară magnetizare paralelă cu axa c (anizotropie uniaxială). Temperaturile Curie calculate prin metoda Mean Field Approach (MFA) arată o creștere a  $T_c$  la adăugarea de H, în concordanță cu datele experimentale, de la 582K la 622K în aproximația LSDA.

Rezultatele teoretice obținute sunt în acord cu cele existente din investigațiile precedente, oferind o imagine calitativă asupra celor două sisteme studiate.

## Bibliografie

- [1] "Magnetism." DISCovering Science. Gale Research, 1996. Reproduced in Discovering Collection. Farmington Hills, Mich.: Gale Group. December, 2000. <http://galenet.galegroup.com/servlet/DC/> (accesat la 07.05.2024)
- [2] S. B. Roy, "A Short History of Magnetism and Magnetic Materials", *Experimental Techniques in Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge: Cambridge University Press, 2023.
- [3] J.M.D. Coey, Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets, Engineering, Volume 6, Issue 2, Pages 119-131, ISSN 2095-8099, 2020.
- [4] <https://www.alliedmarketresearch.com/permanent-magnet-market-A216937> (accesat la data de 20.04.2024).
- [5] Khazzan, S., Mliki, N., & Bessais, L., "Structural and Magnetic Investigation on Tetragonal R-Fe Alloy with 1:12 Stoichiometry." IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, vol. 28, no. 1, 2012.
- [6] S. Khazzan, L. Bessais, G. Van Tendeloo, N. Mliki, Correlation between the nanocrystalline  $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{12}$  and its out of equilibrium phase  $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Mo})_{10}$ , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 363, Pages 125-132, ISSN 0304-8853, 2014.
- [7] Rodríguez-Crespo, B., Garcia-Franco, A., Rosero-Romo, J.J., Echevarria-Bonet, C., Porro, J.M., Saiz, P.G. and Salazar, D. Magnetic Properties of Tetragonal  $\text{SmFe}_{12-x}\text{Mo}_x$  Alloys in Bulk and Melt-Spun Ribbons. *Phys. Status Solidi A*, 219: 2100725, 2022.
- [8] Buschow, K. H. J. (1991). Permanent magnet materials based on tetragonal rare earth compounds of the type  $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 100(1-3), 79–89.
- [9] O. Isnard, M. Guillot; Investigation of the magnetic properties of  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$  and  $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2\text{H}$  in high magnetic field. *J. Appl. Phys.* 15 April 1999; 85 (8): 4681–4683.
- [10] Stephen Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, London, 2001.
- [11] J. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, Dublin, 2010.
- [12] Nicola A. Spaldin, *Magnetic Materials. Fundamentals and Applications*, Second Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 2010.

- [13] Kannan M. Krishnan, *Fundamentals and Applications of Magnetic Materials*, Oxford University Press, Oxford, 2016.
- [14] David J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Prentice Hall, New Jersey, 1995.
- [15] J. M. Thijssen, *Computational Physics Second Edition*, Cambridge University Press, 2012.
- [16] Echenique, P., & Alonso, J. L. A mathematical and computational review of Hartree–Fock SCF methods in quantum chemistry. *Molecular Physics*, 105(23-24), 3057–3098, 2007.
- [17] Dirac Paul Adrien Maurice, Quantum mechanics of many-electron systems, *Proc. R. Soc. Lond. A* 123 714–733, 1929.
- [18] Hohenberg, P., & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871, 1964.
- [19] Kurth, S., Marques, M. A. L., & Gross, E. K. U. Density-Functional Theory. *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, 2005.
- [20] W. Kohn and L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, pp. 1133-1138, 1965.
- [21] Matar, S. F., *Intermetallic hydrides: A review with ab initio aspects*, *Progress in Solid State Chemistry*, 38(1-4), 1–37, 2010.
- [22] Fiolhais, Carlos, Fernando Nogueira, and Miguel A. L. Marques, editors. *A Primer in Density Functional Theory*. Springer-Verlag, 2003.
- [23] Harris, J., & Jones, R. O. The surface energy of a bounded electron gas. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 4(8), 1170–1186, (1974).
- [24] Harris, J. "Adiabatic-connection approach to Kohn-Sham theory." *Physical Review* vol. 29, no. 4 (1984).
- [25] Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648–5652, 1993.
- [26] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [27] Korringa, J. (1947). On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal. *Physica*, 13(6-7), 392–400.
- [28] Kohn, W., & Rostoker, N. Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium. *Physical Review*, 94(5), 1111–1120 (1954).
- [29] Ebert, H., Ködderitzsch, D., & Minár, J. Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method—recent developments and applications. *Reports on Progress in Physics*, 74(9) (2011).
- [30] Economou E N *Green's Functions in Quantum Physics* (Springer Series in Solid-State Sciences vol 7) (Berlin: Springer), 1990.

- [31] Shuang-Liang Liu, Hong-Rui Fan, Xuan Liu, Jianyin Meng, Alan R. Butcher, Lahaye Yann, Kui-Feng Yang, Xiao-Chun Li, Global rare earth elements projects: New developments and supply chains, *Ore Geology Reviews*, Volume 157, 2023, 105428, ISSN 0169-1368.
- [32] Yitong Xu, George C. Hadjipanayis, Investigation of rare earth lean Sm-(Fe,Co)-Mo alloys for permanent magnets, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 589, 2024, 171484, ISSN 0304-8853.
- [33] Ohashi, K.; Tawara, Y.; Osugi, R.; Shima, M.; Magnetic properties of Fe-rich rare earth intermetallic compounds with a ThMn<sub>12</sub> Structure, *J. Appl. Phys.* 1988 64 5714.
- [34] Müller, A.; Magnetic material R<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(Co) with ThMn<sub>12</sub> structure, *J. Appl. Phys.* 1998 64 249-251.
- [35] Schultz, L.; Wecker, J.; Coercivity in ThMn<sub>12</sub> type magnets, *J. Appl. Phys.* 1988 64 571.
- [36] Kou, X.C.; Sinnecker, E.H.C.P.; Grössinger, R.; Wiesinger, G.; Zhao, T.; Liu J.P.; de Boer, F.R.; Magnetocrystalline anisotropy of SmFe<sub>12-x</sub>Mo<sub>x</sub> compounds with x= 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 or 3.0, *J. Magn. Magn. Mater.* 1995 140-144 1025-1026.
- [37] The Munich SPR-KKR package, version 7.7, H. Ebert et al, <http://ebert.cup.uni-muenchen.de/SPRKKR> (accesat la 19.06.2024)
- [38] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868.
- [39] Perdew, J. P., Burke, K., & Wang, Y. (1996). Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review B*, 54(23), 16533.
- [40] Faulkner, J. S.; Stocks, G.M., Calculating properties with the coherent-potential approximation, *Phys. Rev. B* 1980 21 3222.
- [41] Andersen, O.K.; Skriver, H.L.; Nohl H.; Johansson, B.; Electronic structure of transition metal compounds; ground-state properties of the 3d-monoxides in the atomic sphere approximation, *Pure & Appl. Chem.* 1979 52 93.
- [42] Liechtenstein, A. I.; Katsnelson, M. I.; Antropov, V. P.; Gubanov, V. A., Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* 1987 67 65-74.
- [43] Nieves, P.; Arapan, S.; Maudes-Raedo, J.; Marticorena-Sánchez, R.; Del Brío, N.L.; Kovacs, A.; Echevarria-Bonet, C.; Salazar, D.; Weischenberg, J.; Zhang, H.; Vekilova, O.Yu.; Serrano-López, R.; Barandiaran, J.M.; Skokov, K.P.; Gutfleisch, O.; Eriks-son, O.; Herper, H.C.; Schrefl, T.; Cuesta-López, S., Database of novel magnetic materials for high-performance permanent magnet development, *Comput. Mat. Sci.* 2019 168 188-202.
- [44] Mankovsky, S.; Polesya, S.; Minar, J.; Hoffmann, F.; Back D.H.; Ebert, H., Spin-orbit coupling effect in (Ga, Mn) As films: Anisotropic exchange interactions and magnetocrystalline anisotropy, *Phys. Rev. B* 2011 84 201201.

[45] P. W. Anderson, Theory of magnetic exchange interactions: exchange in insulators and semiconductors, *Solid State Physics* 14 (1963) 99.