

UNIVERSITATEA “BABEȘ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA

FACULTATEA DE FIZICĂ

SPECIALIZAREA FIZICĂ-INFORMATICĂ

**LUCRARE DE LICENȚĂ**

Coordonator științific

CS II Dr. Habil. Diana Benea

Absolvent

Maria Elena Nicoleta Panait

UNIVERSITATEA “BABEȘ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA

FACULTATEA DE FIZICĂ

SPECIALIZAREA FIZICĂ-INFPRMATICĂ

**LUCRARE DE LICENȚĂ**

**STUDIUL PROPRIETĂȚILOR MAGNETICE ALE ALIAJELOR  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$**

Coordonator științific

CS II Dr. Habil. Diana Benea

Absolvent

Maria Elena Nicoleta Panait

2025

## Abstract

This bachelor's thesis presents theoretical studies on the electronic structure and magnetic properties of  $\text{Sc}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2$  ( $x=0-0.70$ ) compounds, which crystallize in the  $\text{MgZn}_2$ -type structure (C14 Laves phase, space group  $P63/mmc$ ). The magnetic properties of these compounds are influenced by the local environment of the Fe atoms. Fe atoms at the 6h sites form two Kagomé networks in planes perpendicular to the Z-axis, separated by planes containing Fe at the 2a sites within a hexagonal sublattice, while Nb/Sc atoms occupy the interstitial positions. The undoped compound  $\text{ScFe}_2$  exhibits ferromagnetic behavior, whereas the non-stoichiometric  $\text{NbFe}_2$  compound displays a quantum critical point, where the Curie temperature can be reduced to 0K by adjusting the composition.

The spin-polarized, fully relativistic Korringa-Kohn-Rostoker (SPR-KKR) band structure method, along with the coherent potential approximation (CPA), is employed to address substitutional disorder. The primary objective of this study is to elucidate the effects of chemical composition, local environment, and substitutional disorder on the magnetic properties of  $\text{Sc}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2$  compounds, focusing on magnetic moments, magnetocrystalline anisotropy, and Curie temperatures. Complementary experiments, including magnetization, neutron diffraction, and X-ray powder diffraction, are also analyzed to provide a comprehensive understanding of the magnetic properties of these systems.

## Cuprins

Introducere.....	5
<b>Capitolul 1: Fundamente teoretice .....</b>	<b>7</b>
<b>1.1 Momentul de spin și momentul orbital în materiale .....</b>	<b>7</b>
<b>1.2 Magnetizarea .....</b>	<b>9</b>
<b>1.3 Histerezis .....</b>	<b>11</b>
<b>1.4 Temperatura Curie .....</b>	<b>12</b>
<b>1.5 Tipuri de ordonare magnetică.....</b>	<b>13</b>
<b>Capitolul 2 : Metode de calcul.....</b>	<b>19</b>
2.1 Teoria funcționalei de densitate (DFT) .....	19
2.1.1 Ecuațiile Kohn-Sham .....	20
2.1.2 Aproximația Densității Electronice Locale .....	22
2.2 Metoda Funcției Green Korringa-Kohn-Rostoker .....	22
<b>Capitolul 3 : Programul de calcul SPRKKR .....</b>	<b>24</b>
3.1 Detalii computaționale .....	25
<b>Capitolul 4 : Rezultatele studiului aliajelor Sc<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>.....</b>	<b>27</b>
4.1 Structura cristalină și descrierea pozițiilor atomice .....	27
4.1.1 Introducere în structura cristalină a aliajelor Sc <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> Fe <sub>2</sub> .....	27
4.1.2 Descrierea și analiza pozițiilor atomice în structura cristalină.....	29
<b>4.2 Densitatea de stare (DOS).....</b>	<b>31</b>
4.3 Momente magnetice .....	34
4.4. Parametrii cuplajului de schimb J <sub>ij</sub> .....	38
4.5 .Temperatura Curie.....	40
Concluzii .....	42
Bibliografie.....	43

## Introducere

Studiul proprietăților magnetice ale aliajelor a constituit dintotdeauna un domeniu de interes major în știința materialelor, datorită aplicațiilor diverse pe care aceste materiale le pot avea în industrie și tehnologie. Aliajele  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$  reprezintă o categorie specială de materiale magnetice care oferă perspective promițătoare pentru dezvoltarea unor noi dispozitive magnetice cu performanțe îmbunătățite. Proprietățile magnetice ale acestor aliaje sunt determinate de structura lor cristalină și de interacțiunile dintre momentele magnetice ale atomilor constituenți. Studiem dependența proprietăților magnetice (ordonare magnetică, magnetizare, temperatură Curie) de structura cristalină și de interacțiunile între atomii vecini.

Motivația principală a acestui studiu este de a dezvolta o înțelegere profundă a comportamentului magnetic al aliajelor  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$ . Aliajele magnetice sunt esențiale în numeroase domenii, inclusiv în fabricarea de motoare electrice, generatoare, transformatoare și dispozitive de stocare a datelor. Prin caracterizarea detaliată a proprietăților magnetice, acest studiu poate contribui la optimizarea performanțelor acestor aliaje și la dezvoltarea unor materiale noi cu proprietăți magnetice superioare.

Fazele Laves sunt de interes științific și tehnologic datorită aplicațiilor lor în diverse domenii. Aceste materiale sunt utilizate în stocarea hidrogenului, acoperiri rezistente la uzură și coroziune, senzori și actuatori magneto-mecanici și au potențial de utilizare în răcirea magnetică datorită efectelor magnetocalorice [1]. Înlocuirea Sc cu Nb în  $ScFe_2$  afectează semnificativ structura cristalină și proprietățile magnetice. Pe măsură ce concentrația de niobiu (Nb) crește, parametrii celulei unitare scad, indicând o contracție a rețelei cristaline. Aceasta modifică distanțele interatomice și interacțiunea magnetică, influențând temperatura Curie ( $T_C$ ) și momentul magnetic. Aceste schimbări sunt esențiale pentru înțelegerea modului în care compoziția chimică afectează proprietățile fizice și magnetice ale aliajelor, contribuind la dezvoltarea de materiale cu caracteristici controlabile și optimizate pentru aplicații specifice [2].

În vederea investigării efectelor substituției scandului cu niobiu asupra proprietăților magnetice, a fost realizat un studiu sistematic, care a inclus analiza structurii cristaline, determinarea pozițiilor atomice, calculul densității de stare (DOS), evaluarea momentelor magnetice și a temperaturii Curie. Aceste investigații permit o înțelegere aprofundată a comportamentului magnetic al aliajelor  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$ . Prin această lucrare, ne propunem să oferim o caracterizare detaliată a proprietăților

magnetice ale aliajelor  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$ , aducând contribuții semnificative la domeniul cercetării materialelor magnetice.

Această lucrare este structurată în patru capitole principale. Capitolul 1 oferă fundamentele teoretice necesare, abordând conceptele esențiale apariției ale momentului de spin și momentului orbital în materiale, procesele de magnetizare, fenomenul de histerezis, temperatura Curie și diversele tipuri de ordonare magnetică. Aceste concepte fundamentale formează baza pentru metodele de calcul descrise în Capitolul 2, care include teoria funcționalei de densitate (DFT), ecuațiile Kohn-Sham, aproximația densității electronice locale și metoda funcției Green Korringa-Kohn-Rostoker pentru a trata dezordinea substituțională. Capitolul 3 detaliază implementarea practică a acestor metode teoretice prin utilizarea programului de calcul SPR-KKR pentru calculele ab initio ale aliajelor  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$ . În final, Capitolul 4 prezintă și analizează rezultatele obținute din aceste simulări, incluzând structura cristalină, descrierea pozițiilor atomice, densitatea de stare (DOS), momentele magnetice și temperatura Curie ale aliajelor, integrând astfel toate elementele discutate anterior într-o analiză coerentă și detaliată.

## Capitolul 1: Fundamente teoretice

### 1.1 Momentul de spin și momentul orbital în materiale

Proprietățile magnetice ale materialelor sunt determinate de momentele magnetice asociate cu electronii. Aceste momente magnetice provin din două surse principale: momentul de spin și momentul orbital.

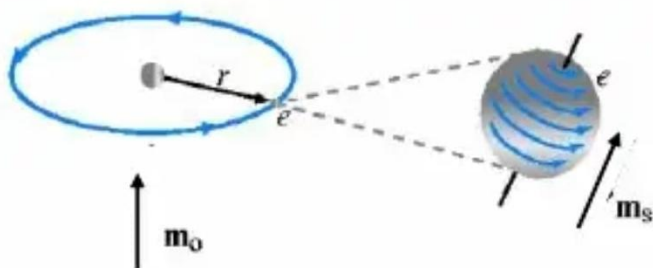


Figura 1.1 Momentul magnetic produs de mișcarea electronilor în cazul

a) orbitalului și a b) spinului [3]

a) mișcarea orbitală

b) mișcarea de spin

Spinul este o proprietate cuantică a electronilor, care poate fi înțeles ca un moment magnetic intrinsec. Spinul unui electron este descris printr-un vector de moment magnetic cu două posibile orientări: up ( $+\frac{1}{2}$ ) și down ( $-\frac{1}{2}$ ). Momentul magnetic al unui electron datorită spinului este dat de magnetonul Bohr [4] :

$$\mu_s = g_s \mu_B S \quad (1.1),$$

unde  $\mu_s$  este momentul magnetic de spin,  $g_s$  este factorul giromagnetic de spin ( $\approx 2$ ),  $\mu_B$  este magnetonul Bohr ( $9.274 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ ), și  $S$  este operatorul de spin al electronului [5].

În materialele feromagnetice, alinierea paralelă a momentelor de spin contribuie semnificativ la magnetizarea totală [6]. În materialele antiferomagnetice, spini electronilor se aliniază antiparalel, făcând ca magnetizarea la nivel macroscopic să fie nulă.

Momentul orbital apare din mișcarea electronilor în jurul nucleului atomic. Fiecare electron se mișcă pe o orbită specifică, determinată de numerele cuantice care descriu starea sa energetică. Momentul magnetic orbital este generat de această mișcare și se calculează astfel:

$$\mu_L = -\mu_B \cdot L \quad (1.2),$$

unde  $\mu_L$  este momentul magnetic orbital,  $\mu_B$  este magnetonul Bohr, iar  $L$  este operatorul momentului cinetic orbital. În materiale complexe, momentul orbital poate contribui semnificativ la proprietățile magnetice, datorită cuplării spin-orbită puternice [4].

Cuplaj spin-orbită, descrisă de Hamiltonianul:

$$H_{so} = \xi(r) \cdot L \cdot S \quad (1.3),$$

unde  $\xi(r)$  este o funcție dependentă de poziție care descrie tăria interacțiunii spin-orbită,  $L$  este operatorul momentului cinetic orbital, iar  $S$  este operatorul momentului cinetic de spin [7]. Cuplaj spin-orbită joacă un rol important în procesele de relaxare magnetică și amortizare, influențând viteza de răspuns a magnetizării materialului la schimbările câmpului magnetic extern.

Contribuția totală la momentul magnetic într-un material provine din suma vectorială a momentelor de spin și orbitale ale tuturor electronilor:

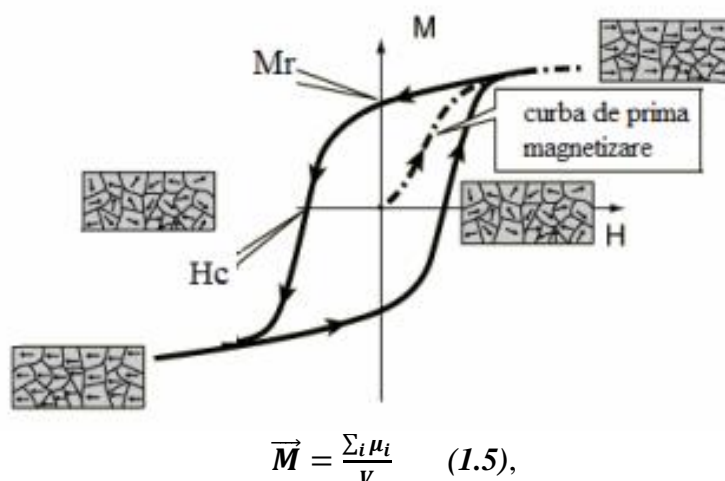
$$\mu_{total} = \sum_i \mu_{s,i} + \mu_{L,i} \quad (1.4)$$

În materialele diamagnetice și paramagnetice, aceste momente sunt distribuite aleatoriu, rezultând o magnetizare netă mică sau inexistentă în absența unui câmp magnetic extern. În materialele feromagnetice, antiferomagnetice și ferrimagnetice, interacțiunile dintre momentele de spin și orbitale duc la ordonări magnetice specifice [4].

Materialele diamagnetice, precum cuprul sau bismutul, prezintă momente magnetice induse opuse câmpului magnetic aplicat, rezultând într-o respingere slabă. Materialele paramagnetice, cum ar fi aluminiul sau platina, au momente magnetice permanente datorită electronilor neîmperecheați, care se aliniaza parțial la aplicarea unui câmp magnetic.

## 1.2 Magnetizarea

Magnetizarea ( $M$ ) este un concept fundamental în studiul materialelor magnetice, reprezentând suma momentelor magnetice din unitatea de volum al unui material. Aceasta măsoară intensitatea câmpului magnetic intern și reflectă modul în care momentele magnetice individuale (ale atomilor sau ionilor) se aliniază sub influența unui câmp magnetic extern [4]. Magnetizarea este definită matematic prin formula:



unde  $M$  este magnetizarea,  $\mu$  este momentul magnetic de dipol, iar  $V$  este volumul materialului, fiind exprimată în amperi pe metru (A/m) în Sistemul Internațional de Unități (SI) [6].

*Figura 1.2 Ciclul de histerezis magnetic, arătând variația magnetizării ( $M$ ) în funcție de intensitatea câmpului magnetic ( $H$ ) [8]*

Magnetizarea spontană ( $M_s$ ) este prezentă în materialele feromagnetice sau ferimagnetice în absența unui câmp magnetic extern, datorită aliniamentului paralel/antiparalel al momentelor magnetice individuale [7]. Magnetizarea remanentă ( $M_r$ ) rămâne într-un material după îndepărtarea câmpului magnetic extern, fiind esențială pentru aplicații precum înmagazinarea datelor [6].

Magnetizarea indusă apare atunci când un câmp magnetic extern ( $H$ ) este aplicat unui material și momentele magnetice individuale se aliniază parțial sau complet cu câmpul extern, rezultând o

magnetizare netă [10]. Comportamentul magnetizării în prezența unui câmp magnetic extern este descris de relația:

$$M = \chi \cdot H \quad (1.5),$$

unde  $\chi$  este susceptibilitatea magnetică a materialului [5]. Susceptibilitatea magnetică în funcție de susceptibilitatea magnetică sunt de mai multe tipuri :

- **Diamagnetic:** Susceptibilitate negativă ( $\chi < 0$ ), deoarece momentele magnetice se orientează antiparalel câmpului magnetic aplicat [9].
- **Paramagnetic:** Susceptibilitate pozitivă și mică ( $\chi > 0$ ), deoarece momentele magnetice se aliniază parțial cu câmpul magnetic aplicat [1]
- **Feromagnetic:** Susceptibilitate foarte mare, deoarece momentele magnetice se aliniază complet cu câmpul magnetic aplicat până la saturație [6].
- **Antiferomagnetic:** Susceptibilitate pozitivă și mică ( $\chi > 0$ ), deoarece momentele [1]magnetice ale subrețelelor sunt aliniate antiparalel și se anulează reciproc, dar în prezența unui câmp extern mic, acestea pot fi perturbate și se poate observa o magnetizare netă [9].

Temperatura influențează semnificativ magnetizarea materialelor magnetice. La temperaturi mai ridicate, energia termică poate duce la dezordonarea momentele magnetice, reducând magnetizarea. Pentru materiale feromagnetice, se definește temperatura Curie( $T_C$ ), care este temperatura la care materialul își pierde proprietățile feromagnetice și devine paramagnetic. La  $T_C$ , magnetizarea spontană scade la zero [10]. Pentru materiale antiferomagnetice, temperatura Néel ( $T_N$ ) este temperatura la care ordonarea antiparalelă a momentelor magnetice dispare și materialul devine paramagnetic [6].

### 1.3 Histerezis

Histerezisul este un fenomen esențial în studiul materialelor magnetice, reprezentând comportamentul neliniar și istoric al magnetizării în raport cu câmpul magnetic aplicat [8]. Aceasta înseamnă că magnetizarea unui material este influențată nu doar de câmpul magnetic actual, ci și de modul în care materialul a fost magnetizat anterior [10].

Curba de histerezis sugerează relația dintre magnetizarea ( $M$ ) și intensitatea câmpului magnetic aplicat ( $H$ ) într-un material magnetic, evidențiind comportamentul dependent de istoric al magnetizării. Caracteristicile principale includ magnetizarea de saturație ( $M_s$ ), coercitivitatea ( $H_c$ ) și magnetizarea remanentă ( $M_r$ ). Curba subliniază pierderile de energie în timpul ciclurilor de magnetizare și demagnetizare, fiind crucială pentru evaluarea eficienței și stabilității magnetice în aplicații practice precum memoria magnetică și transformatoarele [10][6] [9].

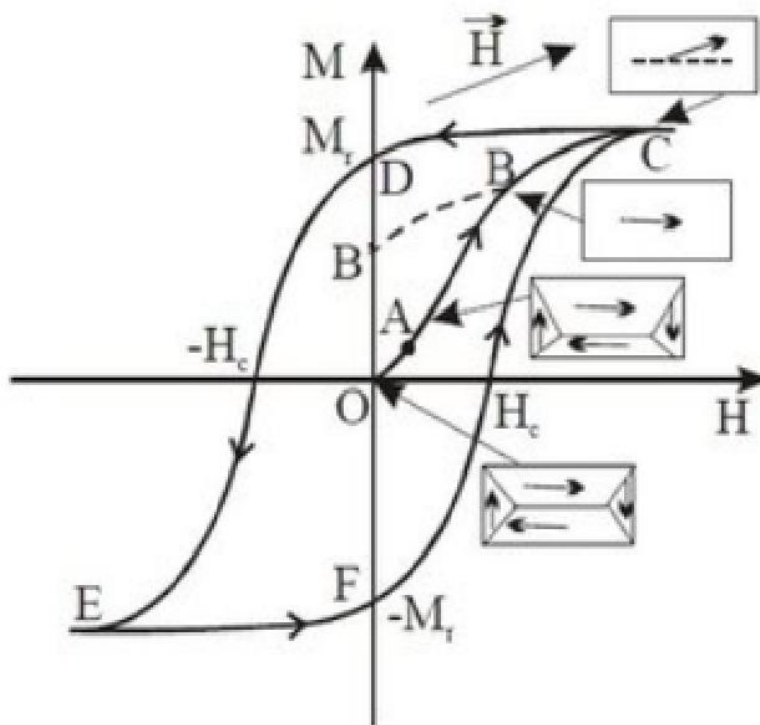


Figura 1.3. Curba de histerezis magnetic [ 11]

### 1.4 Temperatura Curie

Temperatura Curie ( $T_C$ ) reprezintă punctul critic la care un material feromagnetic sau ferimagnetic își pierde proprietățile magnetice intrinseci, tranziționând la o stare paramagnetică. La această temperatură, energia termică dezorganizează momentele magnetice aliniate coerent, reducând magnetizarea netă la zero. În regimurile feromagnetic și ferimagnetic, momentele magnetice ale atomilor sunt ordonate, generând o magnetizare netă semnificativă. În materialele feromagnetice, precum fierul, cobaltul și nichelul, aceste momente magnetice sunt aliniate paralel în domenii magnetice [4][10][9].

Modelul lui Weiss estimează temperatura Curie prin formula:

$$T_C = \frac{C \cdot J \cdot (J + 1)}{3k_B} \quad (1.6),$$

unde  $T_C$  este temperatura Curie,  $C$  este o constantă specifică materialului,  $J$  este momentul unghiular total, iar  $k_B$  este constanta lui Boltzmann [4]. Susceptibilitatea magnetică  $\chi$  în apropierea temperaturii Curie poate fi exprimată ca:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (1.7),$$

unde  $T$  este temperatura și  $C$  este constanta specifică materialului [12]. Această relație arată cum susceptibilitatea magnetică crește pe măsură ce temperatura se apropie de temperatura Curie (Figura 1.4).

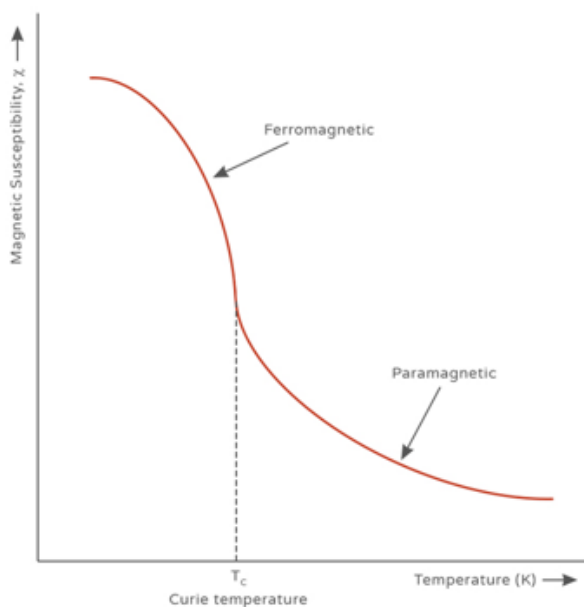


Figura 1.4. Susceptibilitatea magnetic în funcție de temperatură [16]

Legea lui Curie și legea Curie-Weiss descriu comportamentul susceptibilității magnetice în funcție de temperatură. Dacă legea Curie-Weiss: (1.7) se aplică materialelor feromagnetice în apropierea temperaturii Curie, legea lui Curie este aplicabilă materialelor paramagnetice și este dată de relația :

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1.8),$$

unde  $C$  este constanta lui Curie și  $T_C$  este temperatura Curie [5].

Pentru a menține proprietățile magnetice stabile, materialele feromagnetice și ferimagnetice trebuie să opereze la temperaturi sub temperatura Curie, asigurând astfel că magneții permanenți își mențin magnetizarea în condiții normale, dispozitivele de stocare a datelor își păstrează stabilitatea, iar senzorii magnetici și actuatorii funcționează optim [4].

### 1.5 Tipuri de ordonare magnetică

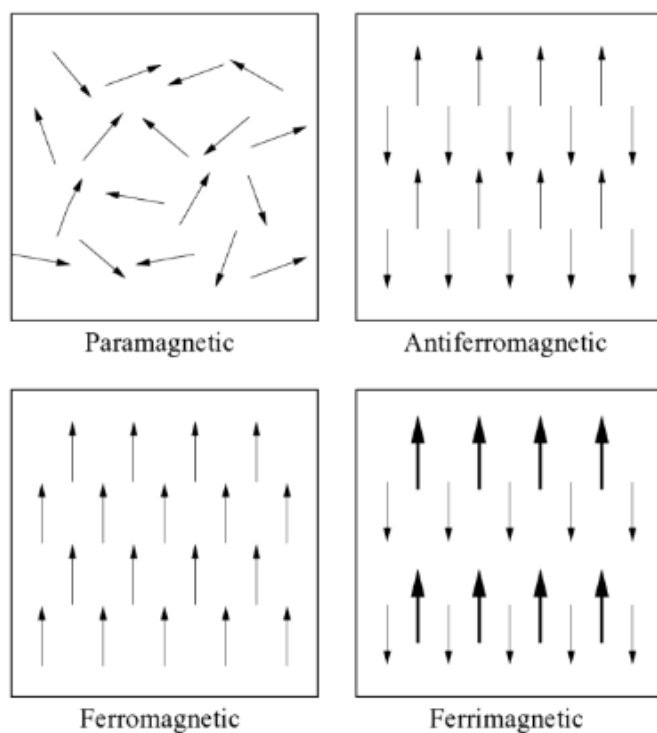


Figura 1.5. Structura de spini în materiale magnetice [13]

În figura 1.5 sunt reprezentate tipurile principale de ordonare a momentelor magnetice de spin în materiale magnetice. Înțelegerea acestor tipuri de ordonare este crucială pentru a descrie

proprietățile magnetice specifice ale diferitelor materiale și a modul în care acestea reacționează sub influența unui câmp magnetic extern. Interacțiunile și ordonarea momentelor magnetice stabilesc caracteristici distinctive pentru fiecare tip de material magnetic. Aceste tipuri de ordonare includ:

- **Materialele Diamagnetice**

Diamagnetismul apare datorită mișcării orbitale a electronilor în jurul nucleului unui atom. În prezența unui câmp magnetic extern, traiectoria electronilor se modifică ușor, generând un moment magnetic care se opune câmpului magnetic aplicat [14]. Aceasta este descrisă de legea lui Lenz, conform căreia momentul magnetic indus se opune schimbării fluxului magnetic:

$$\mu = -\chi \cdot H \quad (1.9),$$

unde  $\chi$  este susceptibilitatea magnetică și  $H$  este intensitatea câmpului magnetic extern [10]. Diamagnetismul nu rezultă din momentul magnetic permanent al atomilor, ci dintr-un efect inductiv creat de câmpul magnetic extern asupra mișcării orbitale a electronilor [15].

Diamagnetismul produce un moment magnetic opus câmpului magnetic aplicat, determinând astfel respingerea materialului diamagnetic din regiunile cu câmp magnetic mai puternic [15]. Acest efect poate fi observat în experimente de levitație magnetică, unde un obiect diamagnetic, precum grafitul pirolitic, levitează deasupra unui magnet puternic datorită forței de repulsie diamagnetică [14].

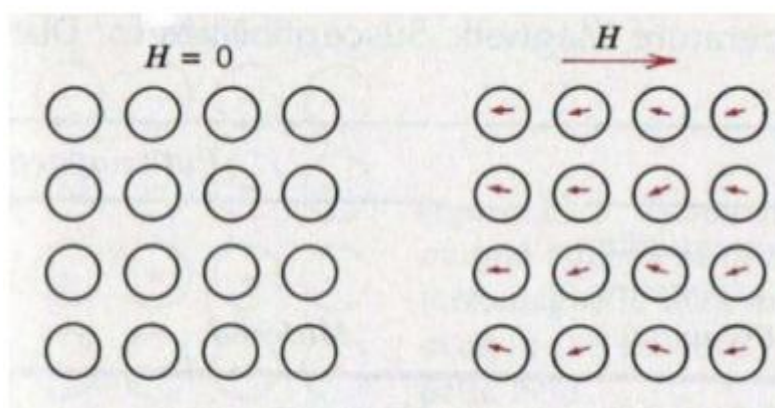


Figura 1.6 Aranjamentul momentelor magnetice într-un material diamagnetic:

- (a) aranjament dezordonat în absența unui câmp magnetic extern și  
 (b) răspunsul electronilor la aplicarea un câmp magnetic extern [16].

Diamagnetismul este cauzat de reajustarea mișcării orbitale a electronilor sub influența unui câmp magnetic extern [4], care creează un câmp magnetic opus, rezultând în respingerea materialului de câmpul magnetic aplicat [17].

Diamagnetismul este o formă de magnetism prezentă în toate materialele, dar în majoritatea cazurilor efectele sale sunt prea mici pentru a fi observate în comparație cu alte forme de magnetism, precum paramagnetismul și feromagnetismul [17]. Materialele diamagnetice au o susceptibilitate magnetică negativă foarte scăzută, de obicei între  $-10^{-6}$  și  $-10^{-5}$  [14]. Aceasta înseamnă că magnetizarea indusă este foarte mică și orientată în direcția opusă câmpului magnetic aplicat [10].

- **Materialele Paramagnetice**

Paramagnetismul poate fi explicat prin teoria lui Langevin, care descrie comportamentul momentelor magnetice individuale într-un câmp magnetic extern [17]. În absența câmpului magnetic, energia termică orientează aleatoriu momentele magnetice. La aplicarea unui câmp magnetic extern, momentele magnetice tind să se alinieze în direcția câmpului, rezultând o magnetizare netă:

$$M = \chi \cdot H \quad (1.10)$$

unde  $M$  este magnetizarea,  $\chi$  este susceptibilitatea magnetică și  $H$  este intensitatea câmpului magnetic extern [4].

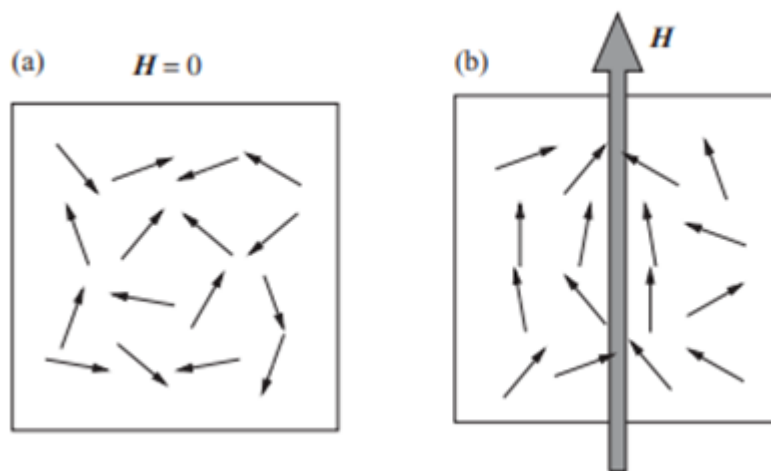


Figura 1.7 Ilustrare schematică a aranjamentului momentelor magnetice într-un material paramagnetic: (a) aranjament dezordonat în absența unui câmp magnetic extern și (b) răspunsul electronilor la aplicarea un câmp magnetic extern [13].

Susceptibilitatea magnetică a materialelor paramagnetice este dată de legea lui Curie:

$$\chi = \frac{T}{C} \quad (1.11),$$

unde  $C$  este constanta lui Curie și  $T$  este temperatura absolută [14]. Aceasta indică faptul că susceptibilitatea magnetică este invers proporțională cu temperatura.

Paramagnetismul produce o magnetizare netă în direcția câmpului magnetic aplicat, deși acest efect este relativ mic comparativ cu cel al materialelor feromagnetice [9]. Este cauzat de prezența electronilor neîmperecheați și de reajustarea mișcării lor orbitale sub influența unui câmp magnetic extern [10].

Paramagnetismul este o formă de magnetism în care materialele sunt atrase de câmpurile magnetice externe, dar nu își păstrează proprietățile magnetice după ce câmpul este îndepărtat [17]. Materialele paramagnetice au o susceptibilitate magnetică pozitivă, dar mică [4].

- **Materialele Feromagnetice**

Feromagnetismul poate fi explicat prin teoria lui Weiss, care introduce conceptul de câmp molecular intern ( $H_{\text{efectiv}}$ ) [10]. În materialele feromagnetice, momentele magnetice individuale sunt acționate de un câmp molecular intern puternic, care tinde să le alinieze paralel:

$$H_{\text{efectiv}} = H + \lambda \cdot M \quad (1.12),$$

unde  $H_{\text{efectiv}}$  este câmpul magnetic efectiv,  $H$  este câmpul magnetic aplicat extern,  $\lambda$  este o constantă caracteristică materialului și  $M$  este magnetizarea [1]. Aceasta determină o magnetizare spontană chiar și în absența unui câmp magnetic extern.

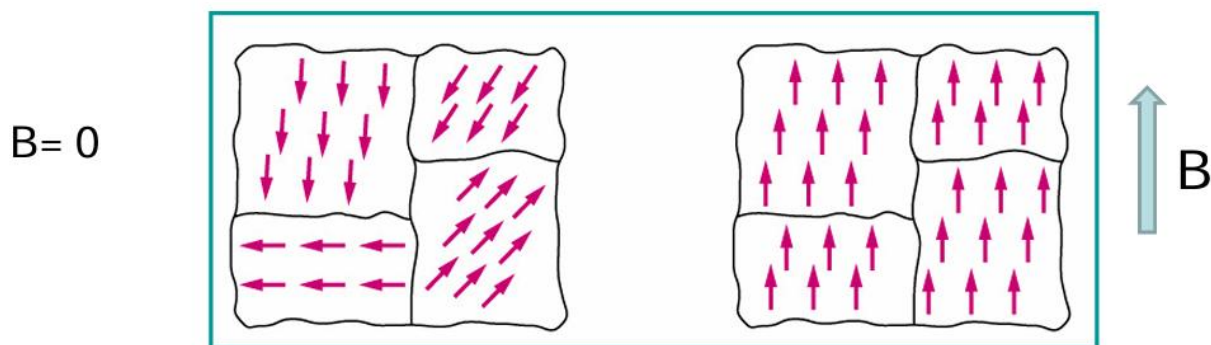


Figura 1.8 Ilustrare schematică a domeniilor magnetice într-un material ferromagnetic [16]

Feromagnetismul produce un moment magnetic spontan, determinând alinierea naturală a momentelor magnetice în domenii magnetice, chiar și în absența unui câmp magnetic extern [15]. Este cauzat de interacțiunile cuantice specifice dintre electronii neapărați și câmpul molecular intern, care aliniaza momentele magnetice în paralel [4].

Feromagnetismul este cel mai puternic tip de magnetism, caracterizat printr-o magnetizare spontană și o susceptibilitate magnetică foarte ridicată [17]. Materialele ferromagnetice prezintă o curba de histerezis, care descrie dependența magnetizării de intensitatea câmpului magnetic aplicat și temperatura Curie, peste care materialul devine paramagnetic [14].

- **Materialele Antiferomagnetice**

Antiferomagnetismul poate fi explicat prin interacțiunile de schimb, care favorizează orientarea antiparalelă a momentelor magnetice ale ionilor vecini [4]. Energia de schimb,  $E$ , poate fi exprimată prin formula:

$$E = -J \sum_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \quad (1.13),$$

unde  $J$  este constanta de schimb, iar  $S_i$  și  $S_j$  sunt vectorii momentelor magnetice ale ionilor vecini. În cazul antiferomagnetismului,  $J$  este negativ, favorizând alinierea antiparalelă a momentelor magnetice [17].

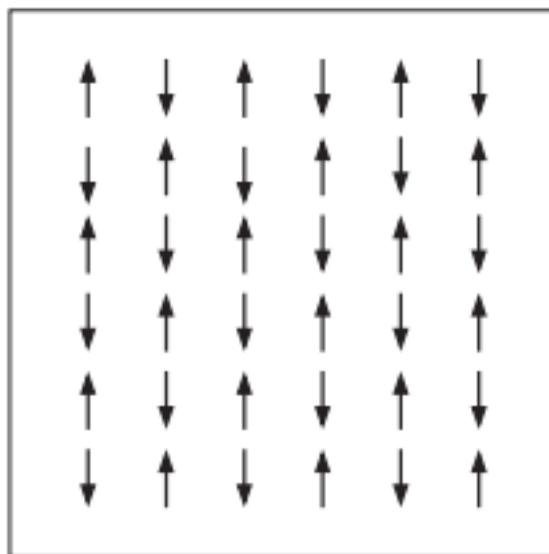


Figura 1.5.3 Ordinea ionilor magnetici într-o rețea antiferomagnetică [13]

Antiferomagnetismul se caracterizează printr-o magnetizare netă zero în absența unui câmp magnetic extern, datorită anulării reciproce a momentelor magnetice antiparalele [15]. Acest fenomen este determinat de interacțiunile cuantice specifice dintre momentele magnetice ale ionilor sau atomilor vecini, care favorizează alinierea antiparalelă [10]. În cazul în care momentele magnetice nu sunt complet compensate, materialul prezintă ferimagnetism. Materialele antiferomagnetice au o temperatură critică specifică, denumită temperatura Néel ( $T_N$ ), peste care structura antiferomagnetică dispare și materialul devine paramagnetic [17] [14].

**Capitolul 2 : Metode de calcul****2.1 Teoria funcționalei de densitate (DFT)**

În ultimele decenii, au fost dezvoltate multe tehnici teoretice pentru a descrie structura electronică a stării condensate folosind metode ab initio, bazate pe principiile mecanicii cuantice. Una dintre principalele provocări în descrierea stării condensate este interacțiunea electron-electron. Dacă această interacțiune este ignorată, mișcarea fiecărui electron poate fi descrisă de o funcție de undă uni-particulă, dar aceasta nu reflectă corect proprietățile materialelor condensate [18][19].

Teoria funcționalei de densitate (DFT) oferă un cadru teoretic pentru calcularea energiei fundamentale a sistemelor condensate constând din electroni într-un potențial extern. Introducerea DFT de către Hohenberg și Kohn în 1964 a permis determinare stării electronice fundamentale a ansamblurilor de atomi, folosind densitatea electronică ca variabilă principală. Energia totală poate fi exprimată ca  $E[n(r)]$ , unde  $n(r)$  este densitatea electronică variabilă în funcție de poziți [18][19].

DFT diferă de teoria Hartree-Fock prin utilizarea densității electronice în locul funcției de undă pentru a descrie starea fundamentală a unui sistem. DFT include atât efectele interacțiunilor de schimb, cât și corelațiile interelectronice, în timp ce teoria Hartree-Fock ignoră aceste corelații [18][19]. De asemenea, DFT este eficientă pentru sisteme mari, spre deosebire de metodele Hartree-Fock care necesită resurse computaționale uriașe [18][19].

Hamiltonianul unui sistem de N electroni interacționând este dat de:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (2.1)$$

Aici, T reprezintă energia cinetică a electronilor, U reprezintă respingerea coulombiană și V este interacțiunea cu un câmp extern [18]. Starea fundamentală a sistemului electronic este:

$$E_G = \langle \Psi | \hat{H}_0 + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (2.2)$$

Densitatea electronică este:

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \quad (2.3),$$

unde  $\Psi$  este funcția de undă multi-electronică a sistemului în stare fundamentală, iar  $n(\mathbf{r})$  reprezintă densitatea electronică în punctul  $\mathbf{r}$  [18].

Teoria DFT se bazează pe două teoreme fundamentale [18]:

1. Toate proprietățile unui sistem de  $N$  electroni în interacțiune, aflați într-un potențial extern bine definit  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , pot fi exprimate ca o funcțională a densității electronice  $n(\mathbf{r})$ . Energia fundamentală a unui sistem nemagnetic, nerelativist este:

$$\mathbf{E}_g[\mathbf{n}(\mathbf{r})] = \int \mathbf{v}_{\text{ext}}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \mathbf{E}_H[\mathbf{n}(\mathbf{r})] + \mathbf{T}_0[\mathbf{n}(\mathbf{r})] + \mathbf{E}_{\text{xc}}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] \quad (2.4)$$

2. Energia stării fundamentale asociată cu un potențial extern dat este obținută prin minimizarea funcționalei energiei totale în raport cu densitatea electronică, păstrând numărul de particule fixat. Densitatea care minimizează energia totală este densitatea stării fundamentale [19][18].

Termenii din această ecuație includ:

- Energia de interacțiune a electronilor cu un câmp extern  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  [19].
- Energia de repulsie coulombiană (Hartree):

$$\mathbf{E}_H[\mathbf{n}(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2 \cdot 4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (2.5)$$

- Energia cinetică  $T_0[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$  [18].
- Energia de corelație și schimb,  $E_{\text{xc}}[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$ , ce provine din principiul de excluziune al lui Pauli și regulile lui Hund. Toate efectele interacțiunii many-body sunt incluse în  $E_{\text{xc}}$  [18].

### 2.1.1 Ecuațiile Kohn-Sham

Presupunând că există o metodă prin care se poate exprima potențialul efectiv ce acționează asupra unui electron din sistem,  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ , este posibilă determinarea stării fundamentale prin tehnici similare celor prin care se determină starea fundamentală a unui sistem de electroni neinteractiv, aflați într-un potențial extern  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  [19]. În acest context, ecuația Schrödinger se poate simplifica prin separarea variabilelor, reducându-se la un set de ecuații Schrödinger uniparticulă, unde funcția de undă totală este produsul funcțiilor de undă uniparticulă [19].

În cazul electronilor în interacțiune, ecuația Schrödinger rămâne formal identică, dar include un potențial efectiv [19]. Acest potențial efectiv este utilizat în ecuația Kohn-Sham, iar funcțiile de undă  $\Psi_i$  obținute nu au semnificația fizică a funcțiilor de undă reale, fiind auxiliare pentru calcularea densității electronice  $n(r)$  și a energiei totale [19].

Iterațiile pentru determinarea potențialului efectiv  $v_{\text{eff}}$  încep cu un potențial inițial, iar ecuația Kohn-Sham este rezolvată folosind teoria uniparticulă standard [19]. Funcțiile de undă obținute sunt utilizate pentru a calcula  $n(r)$ , care este apoi folosită pentru a recalcula potențialul  $v_{\text{eff}}$  [19]. Acest proces se repetă până când convergența este atinsă, adică potențialul efectiv la o iterație coincide, în limitele acurateței stabilite, cu cel din iterația precedent [19].

Formalismul este aplicabil atât bosonilor cât și fermionilor, cu energia de corelație și schimb fiind singurul termen care ține cont de statistica particulelor [17]. În fizica stării solide, forma explicită a energiei de corelație și schimb nu este cunoscută în general, cu excepția gazului electronic uniform. Prin urmare, o problemă critică a Teoriei Funcționalei Densității (DFT) este găsirea unei aproximații adecvate pentru acest termen [17].

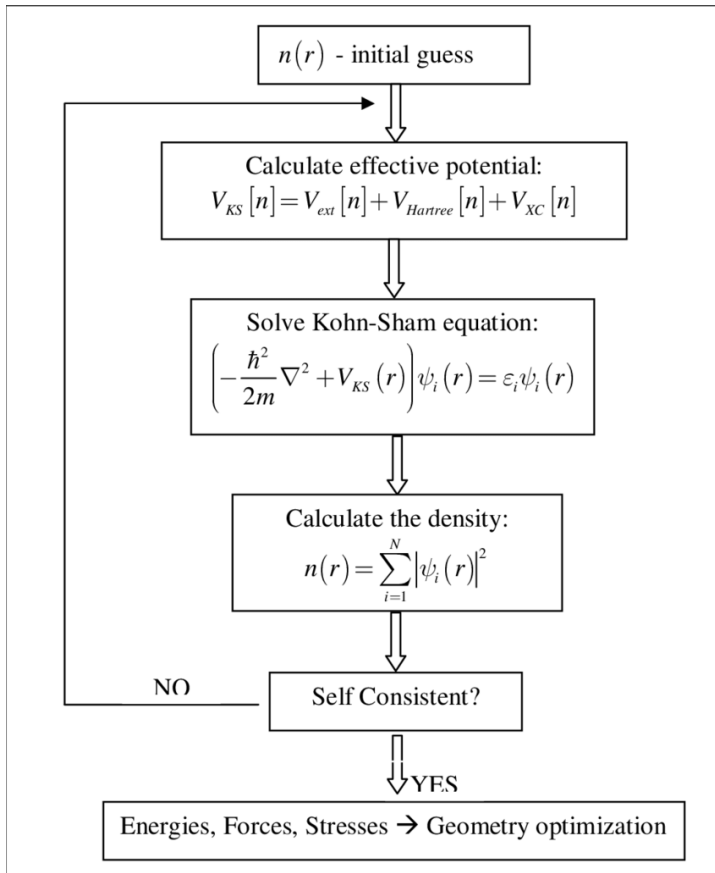


Figura 2.1.1: Schema self-consistentă bazată pe teoria funcționalei de densitate [20].

### 2.1.2 Aproximația Densității Electronice Locale

Cea mai utilizată metodă de aproximație pentru energia de corelație și schimb este metoda densității locale (LDA)[19]. În LDA, se presupune că variația densității electronice este lentă, iar energia de corelație și schimb pentru un sistem electronic poate fi exprimată prin integrarea energiei de corelație și schimb pentru un gaz electronic omogen. Aceasta se realizează prin împărțirea volumului în părți infinitezimale și sumarea contribuțiilor acestora, presupunând că în fiecare volum infim densitatea electronică este constantă [19].

Aproximația LDA/LSDA este exactă în două cazuri extreme: pentru densități de sarcină ce variază foarte lent și pentru densități electronice ridicate. Parametrizările energiei de corelație și schimb au fost dezvoltate de Barth și Hedin, Gunnarsson și Lundqvist, Vosko, Wilk și Nusair, respectiv Perdew și Zunger [19].

O aproximație mai avansată pentru energia de corelație și schimb este Generalized Gradient Approximation (GGA), care îmbunătățește rezultatele LDA prin includerea gradientului densității electronice în integrarea energiei de corelație și schimb. GGA oferă o descriere mai precisă a proprietăților atomilor, moleculelor și solidelor comparativ cu LDA [19].

Calculările folosind LDA oferă, în general, o descriere realistă a proprietăților structurale, elastice și vibraționale ale solidelor și moleculelor. De asemenea, LDA și GGA tind să subestimeze banda interzisă a compușilor izolatori sau semiconductori comparativ cu măsurătorile experimentale și pot prezenta o suprapunere crescută a funcțiilor de undă (over-binding) pentru anumite sisteme [19].

## 2.2 Metoda Funcției Green Korringa-Kohn-Rostoker

În secțiunile precedente s-a arătat cum problema many-body poate fi redusă folosind Teoria Funcționalei de Densitate (DFT) la uni-particule ce se mișcă independent într-un câmp efectiv ce descrie toate interacțiunile cu electronii și nucleele din jur. Următorul pas este descrierea unei metode numerice de calcul care permite descrierea ab-initio a structurii electronice de benzi a solidelor pe baza schemei Kohn-Sham. La baza calculului structurilor de benzi descrise în acest

îndrumar este teoria împrăștierilor multiple (multiple scattering theory) sau așa-numita metodă teoretică Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) [21], [22], [23].

Spre deosebire de alte metode, KKR folosește așa-numita funcție Green uni-particulă în locul funcțiilor de undă și a valorilor proprii ale energiei electronilor în cristale. Cunoașterea funcției Green permite calcularea valorilor observabilelor ce descriu proprietățile unui cristal (de ex. densități de particule, sarcină, stări, momente magnetice, etc).

Ecuațiile KKR pot fi generalizate ușor într-o manieră foarte convenabilă computațional, putând fi extinse pentru a trata atât aliajele dezordonate, cât și solidele periodice [24], [25], [26]. Metoda cea mai folosită prin care KKR este extinsă pentru a descrie proprietățile electronice ale aliajelor este aproximația potențialului coerent (CPA).

Ideea de bază a metodei KKR este faptul că o undă incidentă pe o anumită poziție ("site") în cristal este o superpoziție de unde ce pleacă de la toate celelalte "site"-uri. Pentru a determina funcția Green a sistemului la o energie fixată, este necesară determinarea funcției de undă și a așa-numitei matrice  $t$  ce descrie împrăștieria determinată de fiecare site atomic individual caracterizat printr-un potențial corespunzător unei stări legate, ce nu se suprapune spațial cu potențialele altor stări. Ulterior se construiește așa-numita matrice  $T$  ce descrie împrăștierile din întregul cristal. Folosind așa-numita ecuație Dyson, matricile atomice  $t$  și constantele de structură ce depind numai de structura cristalină a sistemului se combină pentru a construi așa-numitul operator de împrăștiere (scattering path operator)  $\tau$ . Acesta descrie toate împrăștierile posibile ale unui electron în drumul său între doi centri individuali de împrăștiere și este un element important în descrierea funcției Green a sistemului [27], [28], [29].

Metoda KKR prezintă numeroase avantaje, printre care:

- Posibilitatea de a descrie ab-initio structura electronică de benzi a solidelor.
- Generalizarea ușoară pentru aliaje dezordonate și solide periodice.
- Utilizarea funcției Green pentru calcularea diverselor proprietăți fizice ale cristalelor.

Ecuațiile KKR sunt extinse pentru a descrie proprietățile electronice ale aliajelor folosind aproximația potențialului coerent (CPA) [30]. Contribuții importante la dezvoltarea metodei KKR au fost aduse de cercetători precum Faulkner, Stocks, Györffy, Dederichs, Gonis și alții, inclusiv în contextul relativist [31].

### Capitolul 3 : Programul de calcul SPRKKR

Programul SPR-KKR permite calcularea structurii electronice a sistemelor periodice tridimensionale arbitrare, inclusiv a sistemelor chimic dezordonate, și a sistemelor bidimensionale periodice (suprafețele). Calculele de structură electronică pot fi efectuate în modul nerelativist, scalar-relativist sau complet relativist. În modul scalar-relativist, programul poate trata atât sistemele paramagnetice, cât și cele spin-polarizate, inclusiv cele cu spini necoliniari și spirale de spini. În modul complet relativist, se pot trata atât sistemele paramagnetice, cât și cele cu spini orientați arbitrar. Pe baza calculelor de structură electronică, numeroase proprietăți ale materialelor pot fi investigate, în special proprietăți spectroscopice sau funcții de răspuns, precum susceptibilitatea magnetică sau conductivitatea electrică [32].

Pentru descrierea geometriei densității de sarcină și a potențialului se folosește aproximația sferelor atomice (atomic spheres approximation, ASA) [32].

Interfața grafică xband, creată pentru pachetul de programe SPRKKR, facilitează construirea sistemului prin intermediul butonului Create system și generarea fișierelor de input necesare pornirii programului prin Create input file. xband creează și potențialele de start pentru calculele self-consistente (SCF) și permite rularea interactivă a programelor, precum și editarea fișierelor. De asemenea, xband permite reprezentarea grafică a datelor din fișierele de output prin comanda Plot [32].

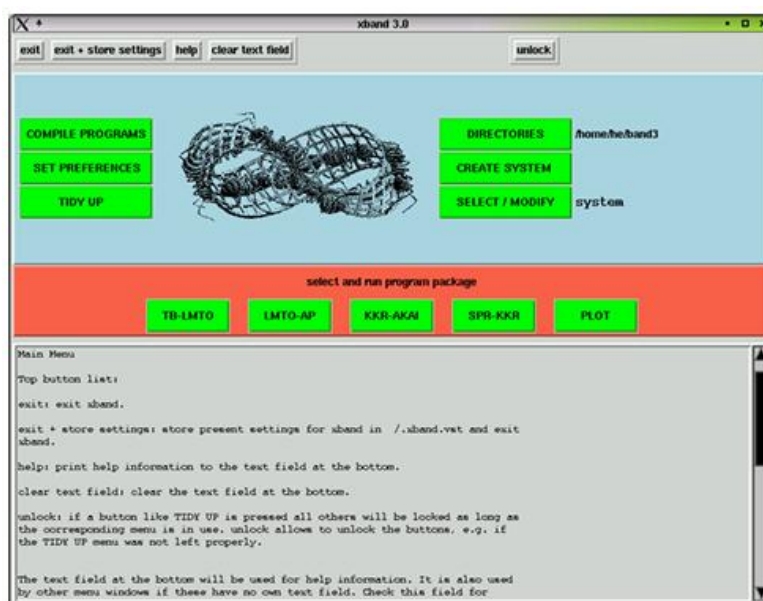


Figura 3.1 Meniul Principal a interfeței XBAND

Programele incluse în pachetul SPR-KKR servesc scopurilor diverse. Programul kkrscf este folosit exclusiv pentru calculele self-consistente SCF, kkrngen pentru calculul densităților de stări (DOS) și al spectrelor de absorbție, emisie, Auger, Compton, etc., clugen (kkrclu) pentru calculul matricilor  $\tau$  printr-o abordare de tip cluster, iar kkrchi permite calculul diferitelor funcții pe baza răspunsului liniar [32]. Aceste programe sunt lansate de la linia de comandă, necesitând fișiere de input și de potențial. Alternativ, ele pot fi lansate prin interfața xband [32].

Rularea programelor SPR-KKR este controlată de un fișier de input comun, care conține informații minime deoarece cea mai mare parte a datelor sunt incluse în fișierul de potențial. Acest fișier de potențial conține informațiile geometrice și pozițiile atomice, precum și configurația electronică a atomilor din sistem. Pentru lansarea programului kkrscf, un potențial de start este creat cu ajutorul xband, iar rezultatul calculelor este scris într-un fișier output standard [32].

Programul plot citește fișierele de date create de kkrngen și le convertește într-un format deschis de programul grafic xmgrace. De exemplu, pentru a obține graficul densității de stări a Fe, folosind fișierul de date Fe.dos calculat de kkrngen, se folosește comanda plot [32].

### 3.1 Detalii computaționale

Calculul structurii de benzi electronice a fost efectuat în cadrul Teoriei Funcționalei Densității (DFT) [33] utilizând pachetul de programe Munich SPR-KKR pentru structura de benzi [34]. Formalismul KKR-Green, pe care se bazează aceste calcule teoretice, folosește teoria împrăștierii multiple [33]. A fost adoptată o abordare complet relativistă, care include toate efectele relativiste, precum cuplajul spin-orbită. Expansiunea momentului unghiular al funcțiilor de bază a fost extinsă până la  $l=2$ . Efectele de schimb și corelație au fost tratate prin aproximația densității locale de spin (LSDA), utilizând parametrizarea propusă de Vosko și colaboratorii săi. Integrarea în spațiul  $k$  a fost realizată prin metoda punctelor speciale [35]. Dezordinea substituțională în sistem a fost abordată prin teoria Aproximației Potențialului Coerent (CPA) [36]. Pentru calculele autoconsecvente ale structurii de benzi, a fost aplicată Aproximația Sferelor Atomice (ASA), care implică sfere atomice suprapuse care au densitatea de sarcină și potențialul cu simetrie sferică [37].

Utilizarea unor modele microscopice specifice pentru interacțiunile magnetice reprezintă o metodă complementară de investigare a comportamentului magnetic al solidelor. O abordare larg utilizată se bazează pe Hamiltonianul clasic Heisenberg, reprezentat prin formula:

$$\mathbf{H}_{ex} = - \sum_{ij} J_{ij} \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j \quad (3.1)$$

unde sumarea se efectuează pe toate siturile rețelei  $i$  și  $j$ , iar  $\mathbf{e}_i$  și  $\mathbf{e}_j$  sunt vectorii unitari ai momentelor magnetice pe siturile  $i$  și  $j$ . Parametrii de cuplare de schimb  $J_{ij}$  între momentele de spin ale Fe au fost calculați în funcție de distanță, folosind expresia derivată de Liechtenstein [38] din teorema forței magnetice. Temperaturile Curie au fost estimate prin metoda câmpului mediu, utilizând expresia [38][39][40]:

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

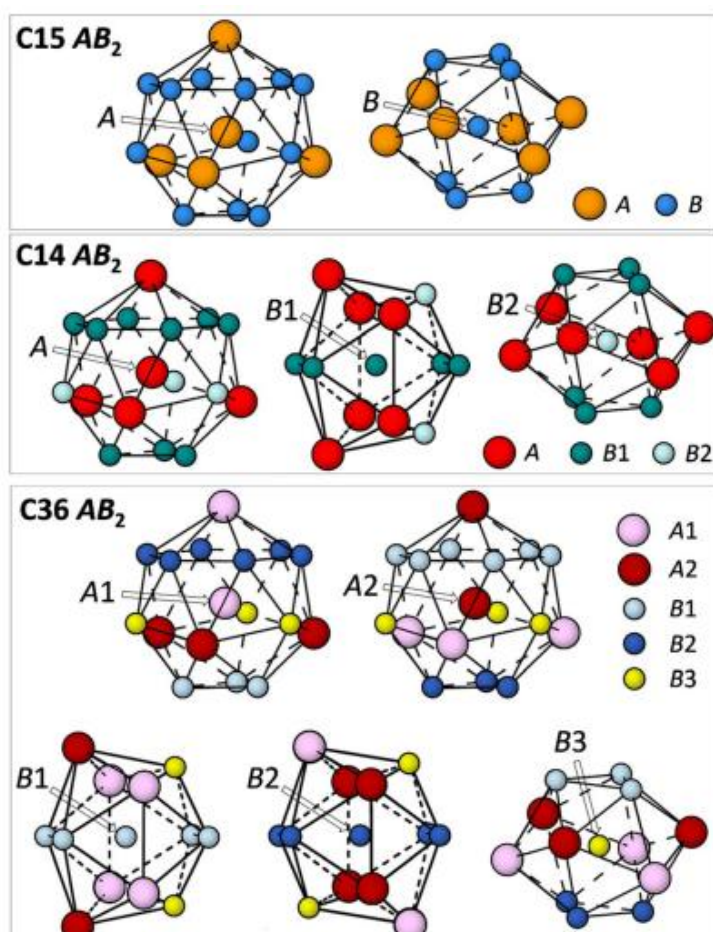
Sumarea parametrilor de cuplare  $J_{ij}$  pe toate învelișurile de coordonare până la 17 Å în jurul sitului rețelei  $i$  oferă parametrii de cuplare  $J_{0i}$  în această expresie. Temperatura Curie poate fi obținută prin sumarea pe toate siturile rețelei, în conformitate cu formula 3.2.

## Capitolul 4 : Rezultatele studiului aliajelor $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$

### 4.1 Structura cristalină și descrierea pozițiilor atomice

#### 4.1.1 Introducere în structura cristalină a aliajelor $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$

Aliajul  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$  face parte din familia fazelor Laves, cunoscute pentru structurile sale cristaline complexe și proprietățile magnetice remarcabile. Fazele Laves sunt compuși intermetalici de tip  $AB_2$ , în care A și B sunt metale, și includ structuri C14 (hexagonale), C15 (cubice) și C36 (hexagonale)[41]. Aceste structuri sunt detaliate în Figura 4.1..



*Figura 4.1.. Poliedre de coordonare ale celor trei tipuri structurale de faza Laves , C15 cubic, C14 hexagonal și C36 hexagonal.[41]*

Dimorfismul reprezintă proprietatea unui compus de a exista în două forme cristaline distincte. În cazul fazelor Laves, dimorfismul poate apărea sub forma diferitelor structuri cristaline (C14, C15 și C36), care pot coexista sau se pot transforma una în alta în funcție de condițiile de sinteză și compoziție. Aceste tranziții de fază pot influența semnificativ proprietățile magnetice și mecanice ale materialului. În  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$ , dimorfismul permite existența atât a structurii hexagonale (C14 și

C36), cât și a structurii cubice (C15), fiecare având influențe diferite asupra comportamentului magnetic și mecanic [42].

Structura C14 tinde să favorizeze stabilitatea feromagnetică datorită unei organizări atomice mai rigide, în timp ce structura C15 permite o flexibilitate mai mare în aranjamentul atomic, favorizând comportamente magnetice complexe, cum ar fi ordonarea paramagnetică și antiferomagnetică Pauli. Acest echilibru între stabilitate și flexibilitate face ca  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$  să fie un material versatil pentru diverse aplicații tehnologice, în special pentru stocarea de hidrogen [43].

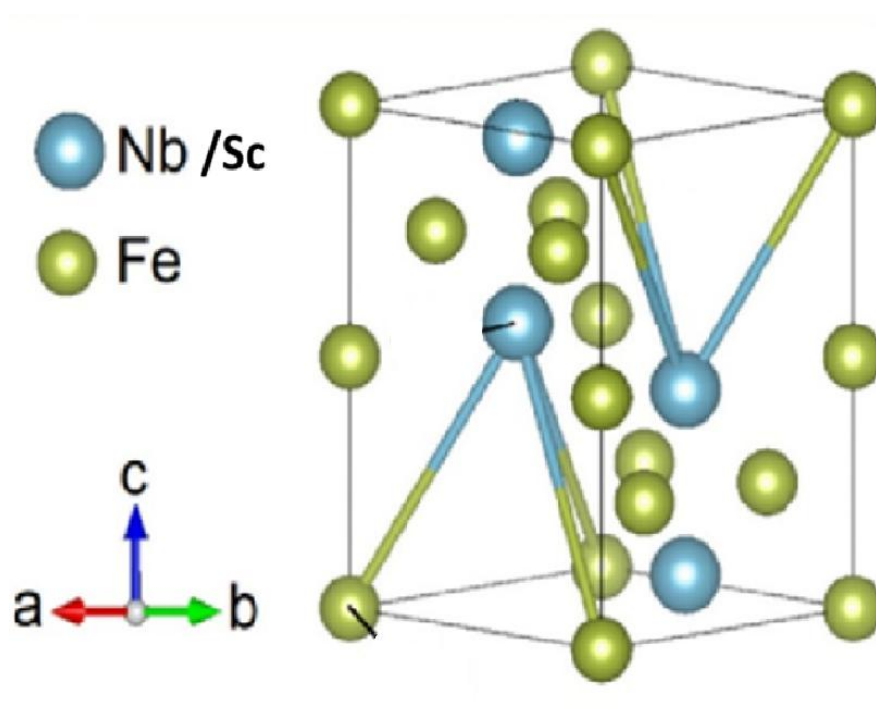


Figura 4.2. Structura cristalină a  $ScNbFe_2$ . [44]

Structura cristalină a  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$  provine din caracteristicile aliajelor  $ScFe_2$  și  $NbFe_2$ . În  $ScFe_2$ , atomii sunt organizați într-o rețea care optimizează interacțiunile magnetice, favorizând stabilitatea feromagnetică.  $NbFe_2$ , datorită niobiului, prezintă o flexibilitate atomică mai mare, permițând diverse configurații de spin și comportamente magnetice. Astfel, substituția Nb cu Sc în  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$  aduce flexibilitatea necesară pentru optimizarea proprietăților magnetice [45].

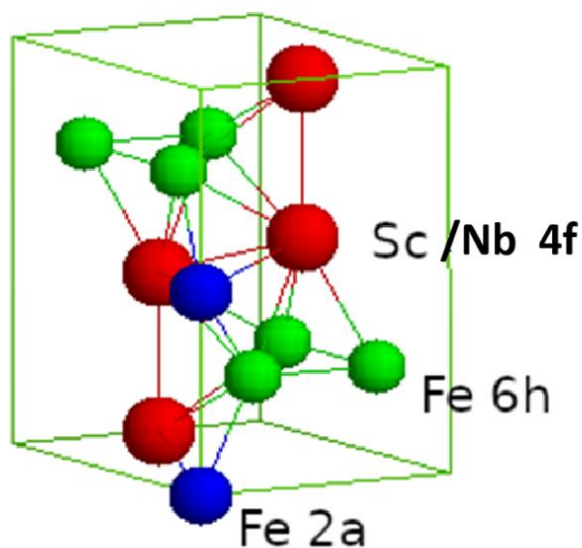
Pozițiile atomice în  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$  sunt cruciale pentru proprietățile materialului. Atomii de Nb și Sc ocupă pozițiile 4f, iar atomii de Fe ocupă pozițiile 2a și 6h, influențând direct interacțiunile magnetice și legăturile atomice [46][47].

Aceste caracteristici permit dezvoltarea materialelor cu proprietăți magnetice și structurale reglabile, esențiale pentru aplicații tehnologice avansate. Analiza structurii cristaline și a

dimorfismului în  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$  relevă complexitatea fazelor Laves și importanța dimorfismului în determinarea proprietăților magnetice, oferind oportunități de optimizare pentru diverse aplicații tehnologice [47][42].

#### 4.1.2 Descrierea și analiza pozițiilor atomice în structura cristalină

Prin analiza cristalografică a compușilor  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$  ( $x = 0-0.75$ ), descrisă în Figura 4.3, s-a demonstrat că acești compuși cristalizează în structura hexagonală de tip  $MgZn_2$  C14, aparținând grupului spațial  $I4/mmm$ . Această structură complexă include două poziții neechivalente pentru atomii de Fe, situate la pozițiile Wyckoff 2a și 6h, în timp ce atomii de Sc și Nb ocupă pozițiile 4f. Atomii de Fe de la pozițiile 6h formează plane Kagomé perpendiculare pe axa c, favorizând apariția structurilor magnetice frustrate.



**Figura 4.3** Structura hexagonală a compusului  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$  ( $x=0-0.75$ )  
(grup spațial  $I4/mmm$ ).

Constantele rețelei pentru compușii  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$  variază în funcție de compoziția x. Tabelul 4.1 prezintă aceste constante pentru diverse valori ale lui x, evidențiind modul în care substituirea Sc cu Nb afectează dimensiunile celulei unitare. Se observă că parametrii rețelei scad odată cu creșterea conținutului de Nb, indicând faptul că Nb, având o rază atomică mai mică decât Sc, conduce la o contracție a rețelei cristaline.

	a(Å)	c (Å)
ScFe <sub>2</sub>	4.9741	8.1349
Sc <sub>0.9</sub> Nb <sub>0.1</sub> Fe <sub>2</sub>	4.9637	8.115
Sc <sub>0.8</sub> Nb <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub>	4.9492	8.0885
Sc <sub>0.7</sub> Nb <sub>0.3</sub> Fe <sub>2</sub>	4.9298	8.0559
Sc <sub>0.6</sub> Nb <sub>0.4</sub> Fe <sub>2</sub>	4.9158	8.0347
Sc <sub>0.5</sub> Nb <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub>	4.8974	8.0037
Sc <sub>0.4</sub> Nb <sub>0.6</sub> Fe <sub>2</sub>	4.8851	7.9829
Sc <sub>0.25</sub> Nb <sub>0.75</sub> Fe <sub>2</sub>	4.8664	7.951
NbFe <sub>2</sub>	4.843	7.900

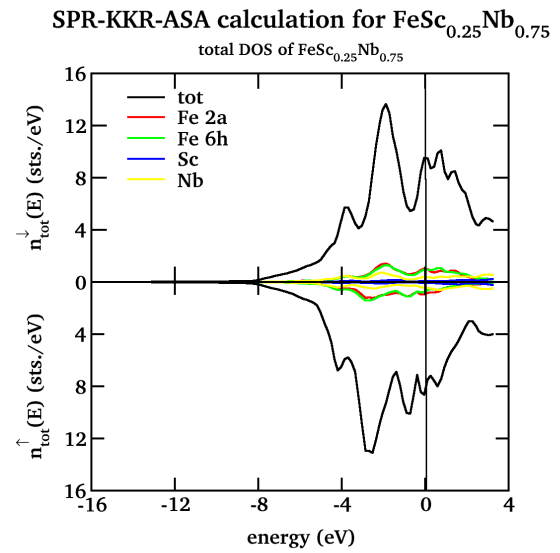
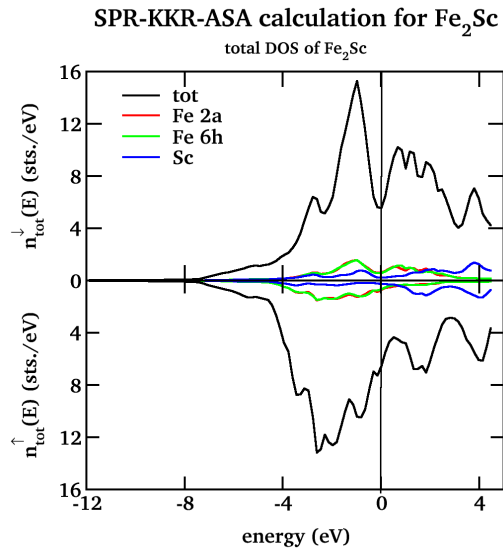
*Tabelul 4.1. Parametrii de rețea [48] pentru  
compușii  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$  ( $x = 0 - 0.75$ )*

Constantele rețelei experimentale sunt esențiale pentru înțelegerea proprietăților structurale și magnetice ale compușilor  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$  și a variațiilor lor în funcție de compoziție și condițiile de sinteză. Substituirea scandiumului cu niobiu determină o scădere a parametrilor de rețea a și c. În contrast, adăugarea de hidrogen (H) în compușii  $ScFe_2H_{3.6}$  determină o creștere semnificativă a acestor parametri, datorită expansiunii celulei unitare pentru a acomoda atomii de H în pozițiile interstițiale 24l, 12k și 6h [48][49].

4.2 Densitatea de stare (DOS)

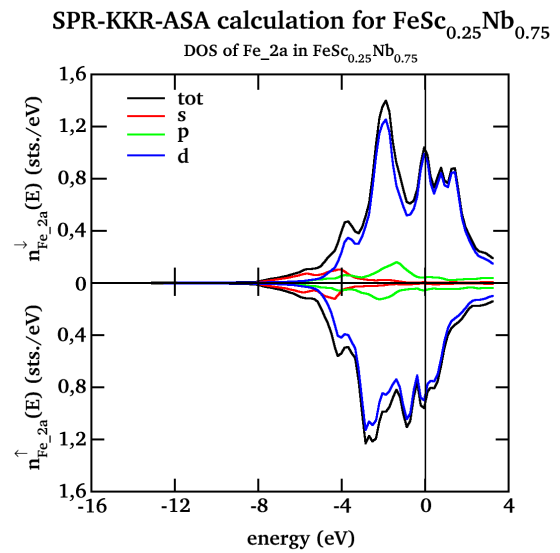
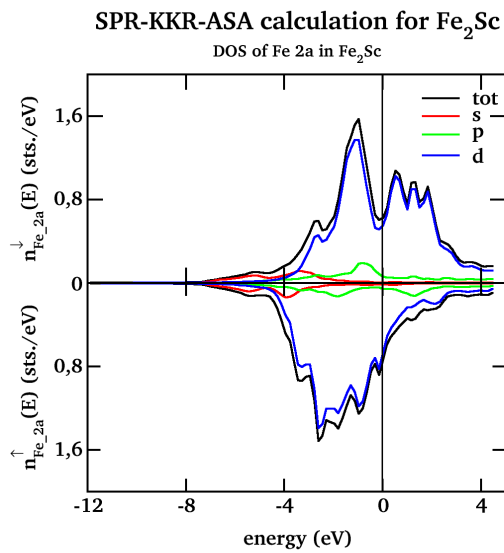
$ScFe_2$

$Sc_{0.25}Nb_{0.75}Fe_2$



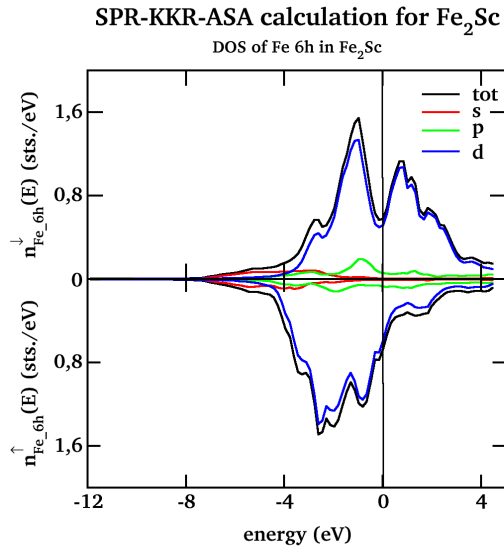
(a)

(b)

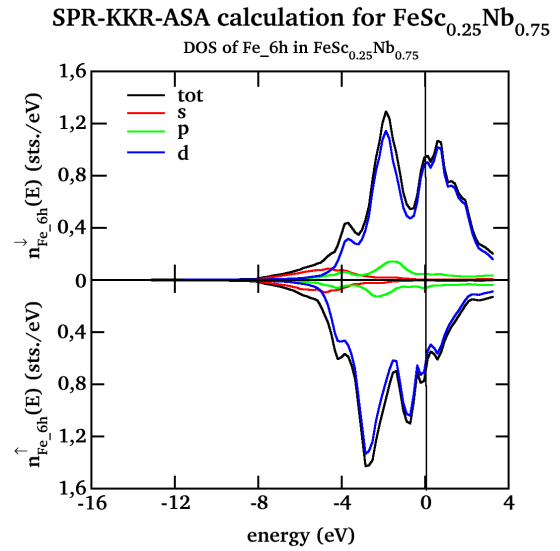


(c)

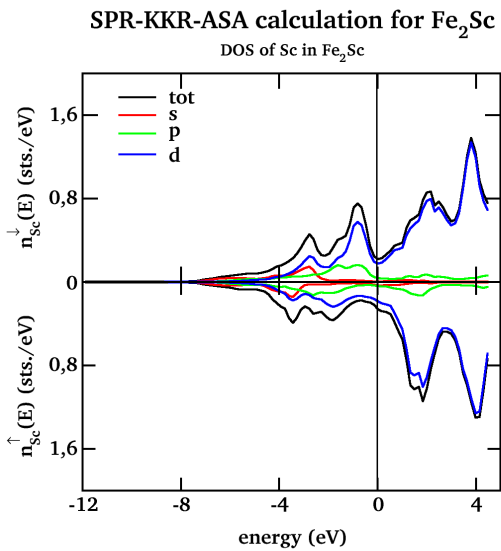
(d)



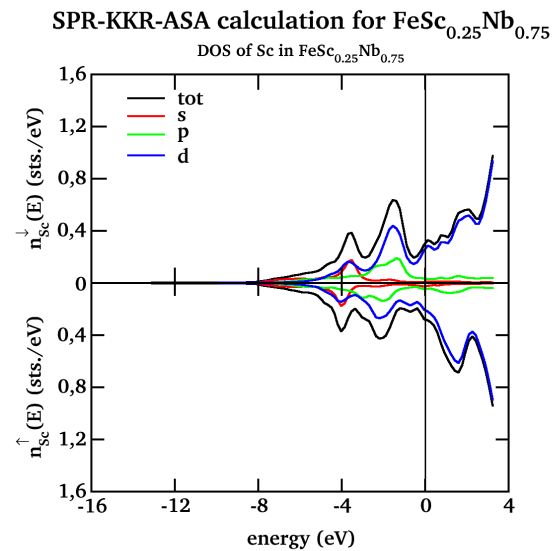
(e)



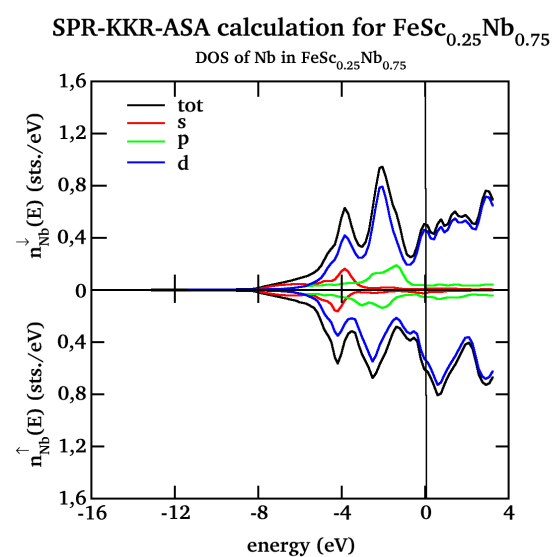
(f)



(g)



(h)



(i)

Figura 4.4 Densitatea de stări (DOS) pentru  $ScFe_2$ (a) și  $Sc_{0.25}Nb_{0.75}Fe_2$   
(b). Densitatea de stări rezolvată după tipurile de atomi (c-i)

Comparând densitățile de stări (DOS), realizate folosind metoda SPR-KKR, ale compușilor  $ScFe_2$  și respectiv  $Sc_{0.25}Nb_{0.75}Fe_2$ , se observă că totalul DOS (figura 4.4 (a) și (b)) nu diferă ca formă în urma dopajului, însă poziția nivelului Fermi se modifică.

Dopajul cu Nb introduce electroni în plus 2 electroni în banda de valență (BV). Se observă o lărgire și o deplasare a BV spre energii mai scăzute. Acest efect al umplerii BV este observat și în DOS al Fe 2a (figura 4.4 (c) și (d)), respectiv Fe 6h (figura 4.4 (e) și (f)). Prin urmare DOS la nivelul Fermi ( $E_F$ ) crește prin dopajul cu Nb.

### 4.3 Momente magnetice

În această secțiune sunt prezentate momentele magnetice ale atomilor în structura C14 pentru aliajele  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$ . Tabelul 4.2 rezumă momentele magnetice ale atomilor de Fe, Sc și Nb în diferite configurații de dopaj. Se observă că dopajul cu Nb influențează momentele magnetice totale ale aliajelor.

**Tabelul 4.2.** Momentele magnetice ale atomilor în structura C14 pentru  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$

	$ScFe_2$		$Sc_{0.9}Nb_{0.1}Fe_2$		$Sc_{0.8}Nb_{0.2}Fe_2$		$Sc_{0.7}Nb_{0.3}Fe_2$	
	$m_s$	$m_l$	$m_s$	$m_l$	$m_s$	$m_l$	$m_s$	$m_l$
Fe 2a	1.54	0.03	1.56	0.03	1.64	0.04	1.62	0.05
Fe 6h	1.59	0.04	1.67	0.04	1.68	0.05	1.66	0.05
Sc	-0.48	-	-0.45	-	-0.44	-	-0.39	-
Nb			-0.58	-	-0.53	-	-0.47	0.01
Total ( $\mu B$ /cell)	10.73	0.31	11.31	0.33	11.54	0.37	11.55	0.41
$m_{Total}$ ( $\mu B$ /f.u)	2.76		2.91		2.97		2.99	

	$Sc_{0.6}Nb_{0.4}Fe_2$		$Sc_{0.5}Nb_{0.5}Fe_2$		$Sc_{0.4}Nb_{0.6}Fe_2$		$Sc_{0.25}Nb_{0.75}Fe_2$	
	$m_s$	$m_l$	$m_s$	$m_l$	$m_s$	$m_l$	$m_s$	$m_l$
Fe 2a	1.58	0.06	1.56	0.07	1.25	0.08	0.76	0.06
Fe 6h	1.61	0.06	1.57	0.06	1.5	0.07	1.26	0.07
Sc	-0.42	0.01	-0.4	0.01	-0.31	-	-0.28	0.01
Nb	-0.36	-	-0.36	-	-0.38	0.02	-0.22	-
Total ( $\mu B$ /cell)	11.31	0.48	11.05	0.57	10.64	0.65	8.02	0.59
$m_{Total}$ ( $\mu B$ /f.u)	2.94		2.9		2.82		2.15	

Momentele magnetice ale atomilor de Fe, Sc și Nb variază în funcție de pozițiile ocupate și de nivelul de dopaj cu Nb. În tabelul 4.2 sunt prezentate valorile momentelor de spin ( $m_s$ ) și momentele orbitale ( $m_l$ ) pentru atomii de Fe în pozițiile 2a și 6h, precum și pentru atomii de Sc și Nb. Observăm că momentele de spin ale atomilor de Fe în pozițiile 2a și 6h sunt diferite, cu momentul de spin al Fe 2a fiind mai mic decât cel al Fe 6h. Elementele Sc și Nb, deși nemagnetice, se polarizează negativ în compușii  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$ , având momente magnetice mici, cuprinse între  $-0.58 \mu_B$  și  $-0.22 \mu_B$ , așa cum se regăsesc în tabelul 4.2.

Pe măsură ce Sc este substituit de Nb, se observă o creștere a momentelor de spin ( $m_s$ ) pentru Fe 2a și Fe 6h până la o valoare de  $x = 0.5$ , după care acestea încep să scadă. Acest comportament duce la o creștere a dopajului în  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$  pentru  $0 \leq x < 0.3$ , urmată de o scădere, în concordanță cu măsurătorile experimentale prezentate în figura 4.5. Acest grafic ilustrează structurile compușilor  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$  în cazul feromagnetic (a) și în cel ferimagnetic (b). Momentele magnetice sunt distribuite diferit pe cele două poziții ocupate de Fe (2a și 6h), cu momentul de spin al Fe 2a mai mic decât cel al Fe 6h.

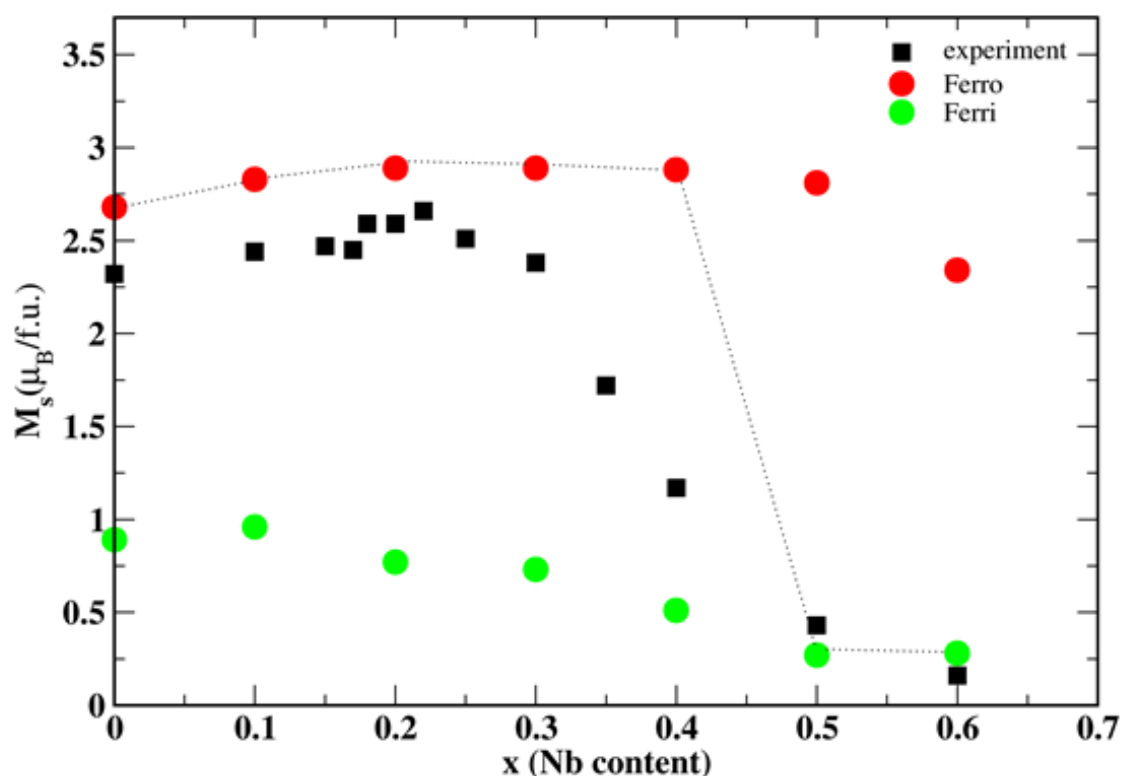


Figura 4.5 Momentul de spin total în funcție de concentrația de Nb pentru cazurile ferromagnetic și ferimagnetic

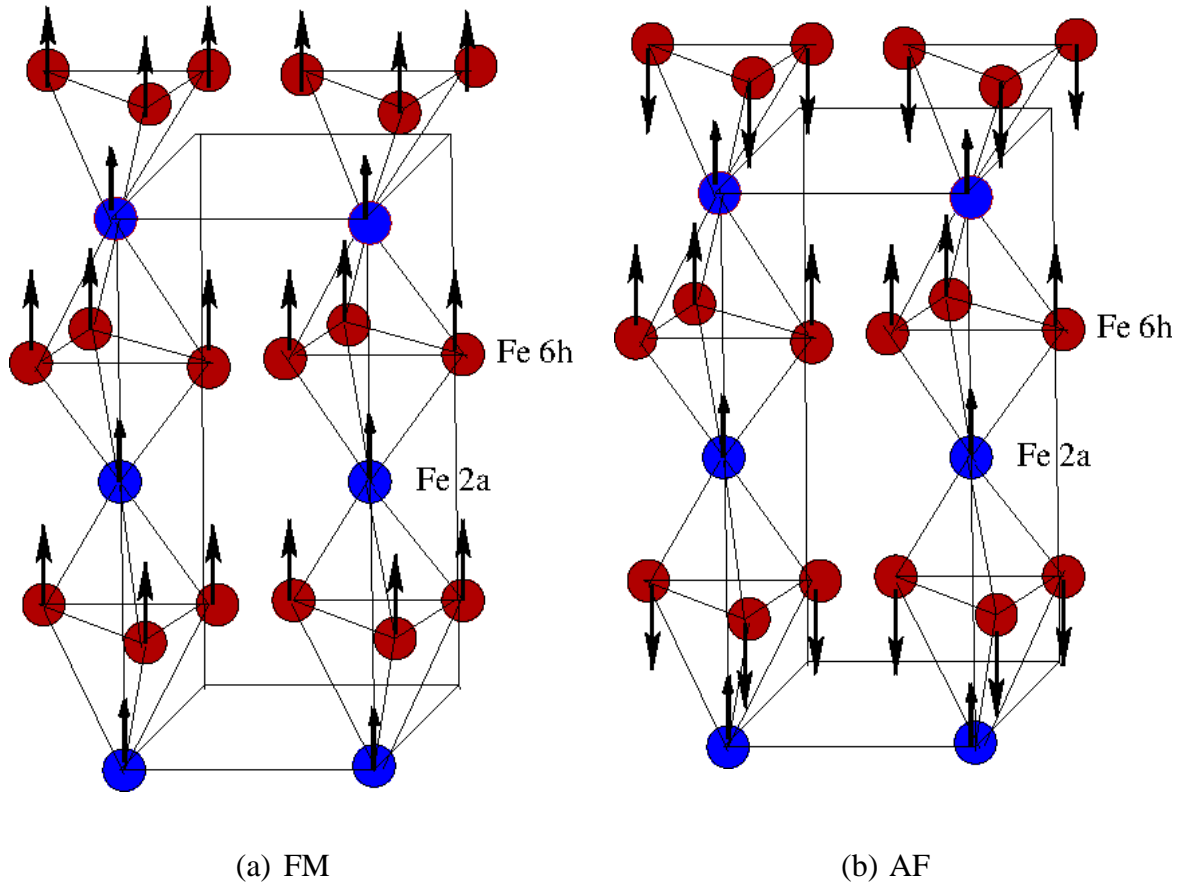


Figura 4.6 Configurațiile de spin ale compuşilor  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$  în ferromagnetic (a) și în cel ferimagnetic (b)

Tabelul 4.3 Diferența dintre energia stării ferromagnetice și antiferromagnetice în compuşii  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$

	$E_{AF} - E_{FM}$	Stare fundamentală
	meV /atom	
$ScFe_2$	26.95	FM
$Sc_{0.9}Nb_{0.1}Fe_2$	23.17	FM
$Sc_{0.8}Nb_{0.2}Fe_2$	17.35	FM
$Sc_{0.7}Nb_{0.3}Fe_2$	11.48	FM
$Sc_{0.6}Nb_{0.4}Fe_2$	5.05	FM
$Sc_{0.5}Nb_{0.5}Fe_2$	-0.14	AF
$Sc_{0.4}Nb_{0.6}Fe_2$	-20.68	AF

Comparând variația magnetizării în funcție de conținutul de  $Nb_x$  obținută în măsurătorile experimentale, observăm o creștere pentru  $0 \leq x < 0.3$ , urmată de o scădere bruscă. Acest comportament nu poate fi explicat complet de valorile momentelor magnetice obținute din calculele teoretice. O posibilă explicație ar fi apariția unui cuplaj antiferomagnetic între spinii Fe 6h situați în plane diferite de-a lungul axei Z, configurație identificată în compușii Laves și prezentată în figura 4.6 (b) [50].

Această analiză evidențiază influența dopajului cu Nb asupra momentelor magnetice ale aliajelor  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$ , demonstrând modificări semnificative în structura magnetică și comportamentul general al acestor compuși. Această influență este esențială pentru înțelegerea proprietăților magnetice și pentru dezvoltarea unor noi materiale cu caracteristici magnetice optimizate.

Calcululele de energie totală efectuate (tabelul 4.3) pentru o configurație feromagnetică (figura 4.6 (a)) și respective ferimagnetică (figura 4.6 (b)) arată că pentru  $x > 0.4$ , starea fundamentală a sistemului  $Sc_{1-x}Nb_xF_2$  este una ferimagnetică.

Prin urmare, dependența de concentrația de Nb a magnetizării compușilor  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$ , considerând starea fundamentală a sistemelor (figura 4.5) îmbunătățește concordanța dintre datele experimentale și cele teoretice .

#### 4.4. Parametrii cuplajului de schimb $J_{ij}$

Analiza parametrilor cuplajului de schimb  $J_{ij}$  este esențială pentru înțelegerea interacțiunilor magnetice în compușii  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$ . Utilizând metoda SPR-KKR, am calculat variația parametrilor  $J_{ij}$  în funcție de distanța relativă  $R_{ij}$ .

Figura 4.7 ilustrează variația parametrilor de cuplaj de schimb  $J_{ij}$  în funcție de distanța relativă  $R_{ij}$ , pentru compușii  $ScFe_2$  și  $Sc_{0.4}Nb_{0.6}Fe_2$ . Această reprezentare permite compararea directă a intensității interacțiunilor magnetice dintre diferiți vecini atomici în cele două sisteme. În  $ScFe_2$ , parametrii  $J_{ij}$  între primii vecini Fe 6h-Fe 6h (partat roșu) sunt mai mari în aliajul  $Sc_{0.4}Nb_{0.6}Fe_2$  decât în  $ScFe_2$  (figura 4.7 (a)(b)). De asemenea, se observă o creștere a parametrilor de cuplaj  $J_{ij}$  pentru interacțiunea Fe 2a -Fe 2a în compusul  $Sc_{0.4}Nb_{0.6}Fe_2$  comparativ cu  $ScFe_2$  (figura 4.7 (c)(d)). Aceste observații sugerează că dopajul cu Nb influențează semnificativ interacțiunile magnetice, determinând modificări ale ordonării spinului în structura fundamentală a compușilor.

Aceste rezultate subliniază importanța studierii detaliate a parametrilor de cuplaj  $J_{ij}$  pentru a înțelege și prezice comportamentul magnetic al acestor materiale.

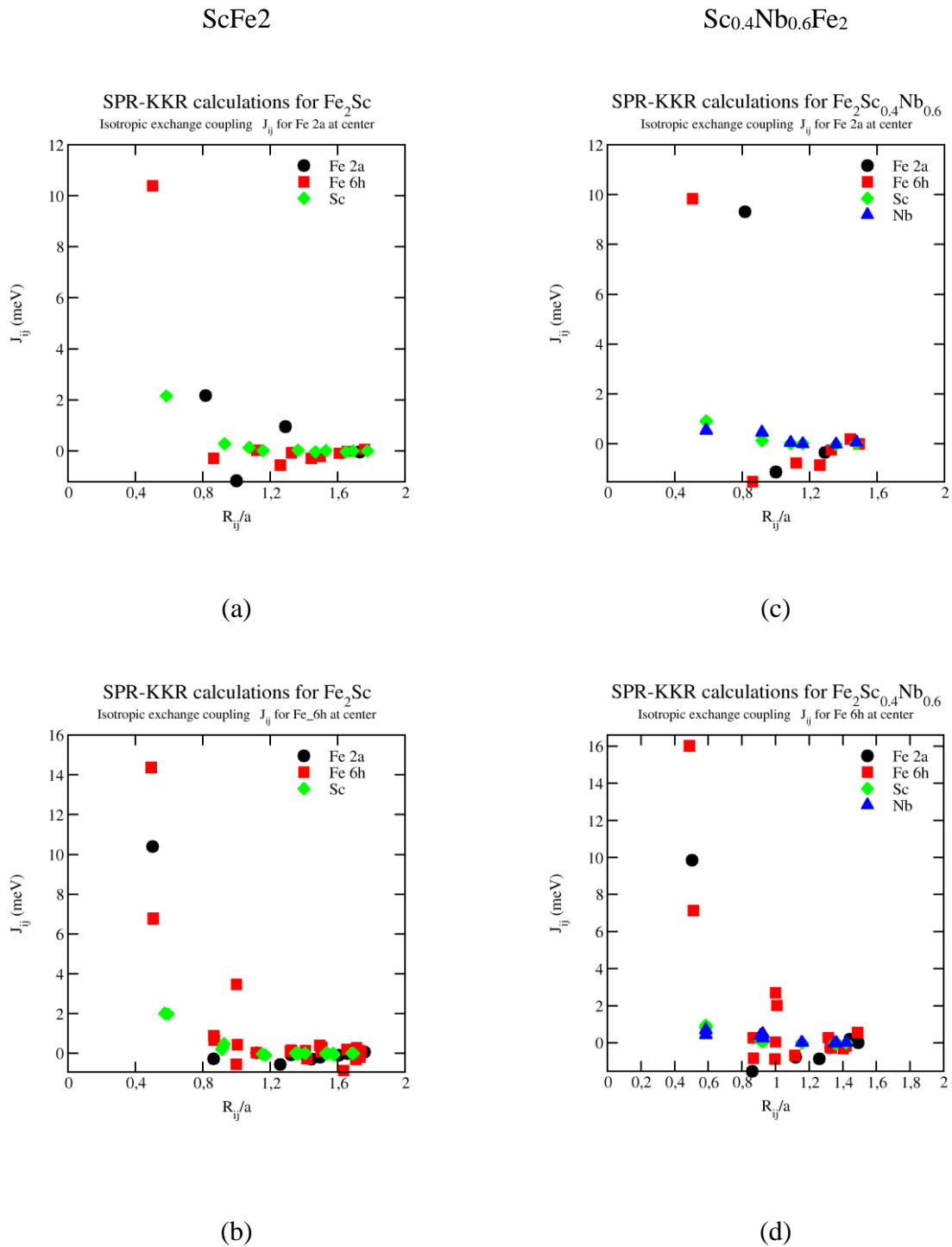


Figura 4.7 Variația parametrilor cuplajului de schimb  $J_{ij}$  în funcție de distanța relativă  $R_{ij}/a$  pentru  $ScFe_2$  (a,b) și pentru  $Sc_{0.4}Nb_{0.6}Fe_2$  (c,d) în funcție de cele două poziții ale Fe (2a, 6h)

#### 4.5 .Temperatura Curie

În această secțiune este analizată temperatura Curie ( $T_C$ ) a aliajelor  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$ . Temperatura Curie reprezintă punctul la care un material feromagnetic își pierde proprietățile magnetice și devine paramagnetic. Tabelul 4.4 și Figura 4.8 prezintă valorile experimentale și teoretice ale  $T_C$  pentru diferite concentrații de Nb ( $x$ ), unde se observă o creștere a  $T_C$  pentru  $x \leq 0.2$ , după care o scădere a acesteia.

X	$T_C(K)$	$T_C^{theo}(K)$
ScFe <sub>2</sub>	610	488
Sc <sub>0.9</sub> Nb <sub>0.1</sub> Fe <sub>2</sub>	649	519
Sc <sub>0.8</sub> Nb <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub>	707	565
Sc <sub>0.7</sub> Nb <sub>0.3</sub> Fe <sub>2</sub>	669	535
Sc <sub>0.6</sub> Nb <sub>0.4</sub> Fe <sub>2</sub>	974	779
Sc <sub>0.5</sub> Nb <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub>	507	406
Sc <sub>0.4</sub> Nb <sub>0.6</sub> Fe <sub>2</sub>	420	336
Sc <sub>0.25</sub> Nb <sub>0.75</sub> Fe <sub>2</sub>	216	173

*Tabel 4.4 Temperatura Curie calculată și cea teoretică pentru aliajele  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2(x=0-0.75)$*

Metoda folosită (MFA) supraestimează valorile  $T_C$  cu aproximativ 20% [51]. Având în vedere acest fapt, am calculat  $T_C$  estimată la  $0.8 \cdot T_C^{theor}$  pentru a putea compara cu datele experimentale. Scăderea valorilor noționale ale  $T_C$  obținut teoretic, în funcție de concentrația de Nb, este mai puțin pronunțată decât în experiment (figura 4.8).

Considerând cuplajul antiferromagnetic(AF) pentru spinii Fe 6h, am recalculat  $T_C$ , valorile obținute fiind reprezentate grafic în figura 4.9. Apariția cuplajului AF îmbunătățește concordanța dintre datele teoretice și cele experimentale.

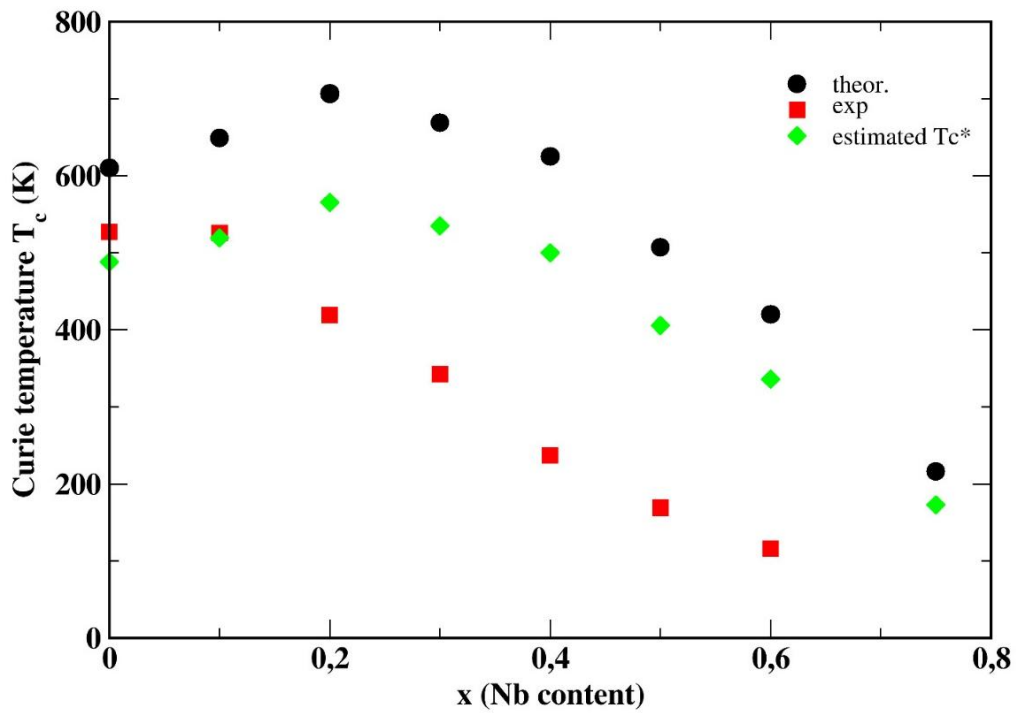


Figura 4.8  $T_C$  în funcție de dopajul de Nb, evidențiind valorile teoretice, experimentale și estimate pentru compuşii  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$  ( $x=0-0.75$ )

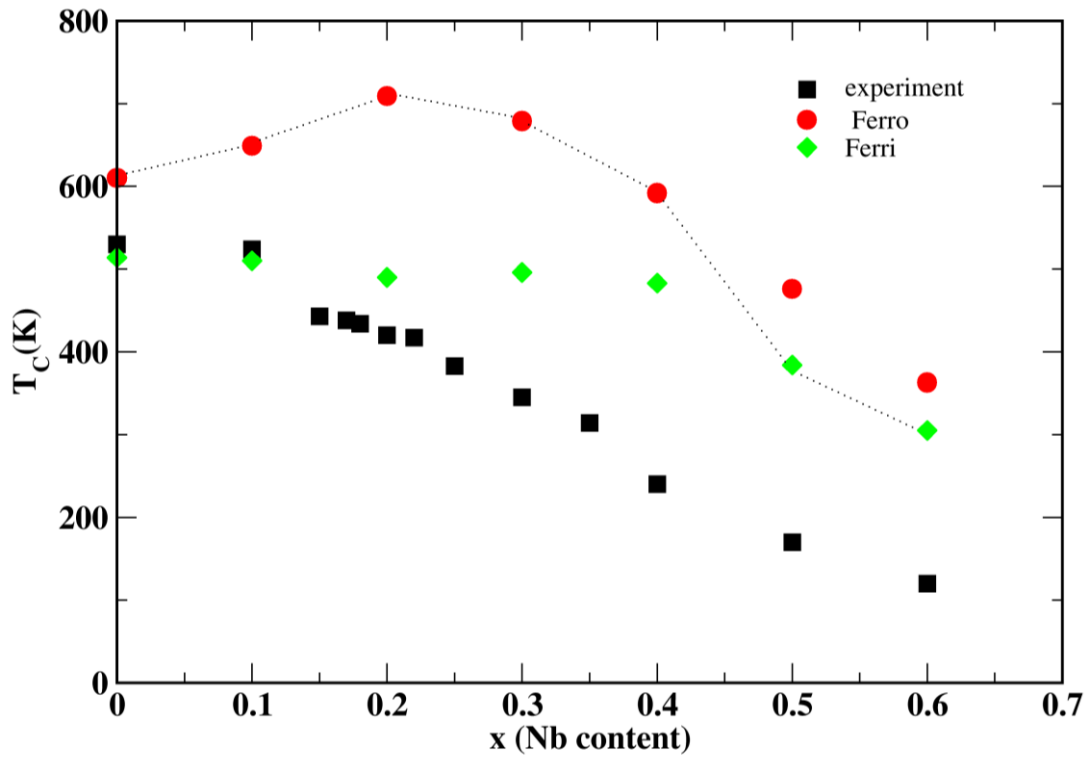


Figura 4.9  $T_C$  în funcție de creșterea dopajului de Nb pentru cazurile feromagnetic și ferimagnetic

## Concluzii

Am efectuat calcule teoretice pentru compușii  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$ , ajungând la valorile teoretice ale momentelor magnetice obținute, se observă că momentul de spin crește între  $0 \leq x \leq 0.3$ , pentru ca apoi să scadă până la  $x = 0.6$ , unde  $x$  este concentrația de Nb. Compararea acestor date cu cele experimentale a relevat o posibilă ordonare antiferomagnetică (AF) a spinilor Fe 6h. Aceasta este analogă cu structura  $TiFe_2$ , iar faptul că  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$  prezintă aceeași structură ar putea explica variația magnetizării și a temperaturii Curie ( $T_C$ ) în funcție de dopajul cu Nb.

Din calculele de energie totală, reiese că faza ferimagnetică, în care spinii Fe 6h din planele Kagomé sunt cuplați antiparalel, este mai stabilă pentru  $x \geq 0.5$ . Acest rezultat îmbunătățește descrierea teoretică a măsurătorilor experimentale. În plus, studiul nostru sprijină ipoteza conform căreia dopajul cu Nb determină schimbarea ordonării de spin de la feromagnetică (FM) la antiferomagnetică (AF) dacă concentrația de Nb depășește  $x \geq 0.5$ . Astfel, studiul aduce dovezi clare pentru o posibilă modificare a ordonării de spin în structura fundamentală pentru compușii  $Sc_{1-x}Nb_xFe_2$ , atunci când concentrația de Nb depășește această valoare.

## Bibliografie

- 
- [1] Gschneidner, K.A., Pecharsky, V.K., "Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects," *International Journal of Refrigeration*, vol. 31, no. 6, pp. 945-961, 2008.
- [2] Aschauer, U., Spaldin, N.A., "Intrinsic origin of the negative thermal expansion behavior in Laves phases," *Physical Review B*, vol. 92, no. 5, 054107, 2015.
- [3] <https://www.scribd.com/document/401492942/Materiale-Magnetice-pdf> (accesat la data 15.06.2025)
- [4] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, 2005.
- [5] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2001.
- [6] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Oxford Univ. Press, Oxford, U.K., 1997.
- [7] B. D. Cullity și C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Wiley-IEEE Press, Hoboken, NJ, USA, 2011.
- [8] [Histerezis magnetic si Grafice in Origin.pdf \(pub.ro\)](#) (accesat la data 15.06.2025)
- [9] R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*, IEEE Press, 1993.
- [10] B. D. Cullity și C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Wiley-IEEE Press, 2008.
- [11] <https://www.elforum.info/topic/122630-despre-permeabilitatea-miezuluiimagnetic/page/6/#comment-1489536> (accesat la data 18.06.2025)
- [12] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2010.
- [13] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*, Cambridge Univ. Press, 2003.
- [14] S. J. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford Univ. Press, Oxford, U.K., 2001.
- [15] R. J. Smith, *Modern Magnetic Materials*, Wiley, 2010.
- [16] <https://phys.ubbcluj.ro/~iosif.deac/courses/FCS/curs13.pdf> (accesat la data 15.06.2025).
- [17] N. W. Ashcroft și N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston, New York, NY, USA, 1976.
- [18] P. Hohenberg și W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp. B864-B871, 1964.
- [19] [https://bef1b416-cc20-45c1-adc913368085b605.filesusr.com/ugd/b7a006\\_3e2daab128a6460abad11f5dcc871d15.pdf](https://bef1b416-cc20-45c1-adc913368085b605.filesusr.com/ugd/b7a006_3e2daab128a6460abad11f5dcc871d15.pdf)(accesat la data 19.06.2025)
- [20] [https://www.researchgate.net/figure/2b-Flowchart-of-self-consistent-Kohn-Shamcalculation\\_fig3\\_37256837](https://www.researchgate.net/figure/2b-Flowchart-of-self-consistent-Kohn-Shamcalculation_fig3_37256837)(accesat la data 16.06.2025)

- 
- [21] J. Korringa, On the Calculation of the Energy of a Bloch Wave in a Metal, *Physica*, vol. 13, pp. 392-400, 1947.
- [22] W. Kohn și N. Rostoker, Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium, *Phys. Rev.*, vol. 94, pp. 1111-1120, 1954.
- [23] B. L. Gyorffy, G. M. Stocks și D. D. Johnson, Theory of Random Alloys: The Coherent-Potential Approximation, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, pp. 374-377, 1983.
- [24] J. Faulkner, Multiple Scattering and Charge Self-Consistency in Density Functional Theory, *Phys. Rev. B*, vol. 20, pp. 1365-1373, 1979.
- [25] J. S. Faulkner și G. M. Stocks, Calculating the Electronic Structure of Alloys using the Coherent Potential Approximation, *Phys. Rev. B*, vol. 21, pp. 3222-3244, 1980.
- [26] L. Gyorffy, G. M. Stocks și D. D. Johnson, Theory of Random Alloys: The Coherent-Potential Approximation, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, pp. 374-377, 1983
- [27] A. Gonis, *Green Functions for Ordered and Disordered Systems*, North-Holland, Amsterdam, 1992.
- [28] P. H. Dederichs, R. Zeller, H. Akai și J. Kudrnovský, Application of the KKR-CPA to the Calculation of Phase Diagrams in Alloys, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 100, pp. 241-256, 1991.
- [29] P. Strange, *Relativistic Theory of Atoms and Molecules*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1998.
- [30] P. Weinberger, *Electron Scattering Theory for Ordered and Disordered Matter*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1990.
- [31] H. Ebert, *Fully Relativistic Band Structure Calculations for Magnetic Solids - The KKR Method*, Springer, Berlin, 2000.
- [32] <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/ebert/SPRKKR/>(accesat la data 17.06.2025)
- [33] H. Ebert, D. Ködderitzsch și J. Minar, "Rep. Prog. Phys," vol. 74, 096501 (2011).
- [34] The Munich SPR-KKR package, version 7.7, H. Ebert et al, <http://ebert.cup.uni-muenchen.de/SPRKKR>(accesat la data 17.06.2025)
- [35] H. Monkhorst și J. Pack, "J Phys. Rev. B," vol. 13, pp. 5188, 1976.
- [36] J. S. Faulkner, "Prog. Mater. Sci.," vol. 27, pp. 1, 1982.
- [37] O. K. Andersen, H. L. Skriver, H. Nohl și B. Johansson, "Pure & Appl. Chem.," vol. 52, pp. 93, 1979.
- [38] A. I. Liechtenstein, M. I. Katsnelson, V. P. Antropov și V. A. Gubanov, "J. Magn. Magn. Mater.," vol. 67, pp. 65, 1987.

- 
- [39] P. W. Anderson, *Solid State Physics* 14 (1963) 99. [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60260-X](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60260-X)
- [40] P. Nieves, S. Arapan, J. Maudes-Raedo, R. Marticorena-Sánchez, N.L. Del Brío, A. Kovacs, C. Echevarria-Bonet, D. Salazar, J. Weischenberg, H. Zhang, O.Yu. Vekilova, R. Serrano-López, J.M. Barandiaran, K. Skokov, O. Gutfleisch, O. Eriksson, H.C. Herper, T. Schrefl, S. Cuesta-López, *Comput. Mat. Sci.* 168 (2019) 188.
- [41] F. Stein, A. Leineweber, "Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties," *J Mater Sci.*, vol. 56, pp. 5321–5427, 2021.
- [42] Dimorphism and Magnetic Properties in  $\text{Sc}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2$  Alloys, *Journal of Applied Physics*.
- [43] J. Smith și K. Brown, "Magnetic Properties of  $\text{ScFe}_2$  Alloys," *Materials Science Journal*, 2020.
- [44] [https://www.researchgate.net/figure/Structure-of-NbFe2-with-a-484012-A-and-c-789636-A-and-the-calculated-muon\\_fig1\\_359786245](https://www.researchgate.net/figure/Structure-of-NbFe2-with-a-484012-A-and-c-789636-A-and-the-calculated-muon_fig1_359786245) (accesat la data 17.06.2025)
- [45] M. Johnson, et al., "Atomic Arrangements in  $\text{NbFe}_2$  and Its Magnetic Implications," *Advanced Magnetic Materials*, 2019.
- [46] Coordination Polyhedra in Laves Phases, *Structural Chemistry Review*
- [47] A. Thompson, et al., "Flexibility and Stability in Intermetallic Compounds," *Acta Materialia*, 2018.
- [48] S. El Bidaoui, L. V. B. Diop, F. Maccari și O. Isnard, *J. Alloys. Compd.*, vol. 985, 174013, 2024, DOI: 10.2139/ssrn.4646189.
- [49] S. El Bidaoui, L. V. B. Diop și O. Isnard, private communication.
- [50] H. R. Rechenberg, L. Morellon, P. A. Algarabel și M. R. Ibarra, "Magnetic moment at highly frustrated sites of antiferromagnetic Laves phase structures," *Phys. Rev. B*, vol. 71, pp. 104412, 2005.
- [51] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V. A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki și R. Zeller, "First-principles theory of dilute magnetic semiconductors," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, pp. 1633, 2010.