



Faculteit Wetenschappen
Vakgroep Fysica & Sterrenkunde - WE05
Voorzitter: Prof. Dr. Dirk Ryckbosch

Ab initio berekening van de vormingsenthalpie in het FeCr-systeem

door Kim Rijpstra

Promotoren: Prof. Dr. Ir. Veronique Van Speybroeck & Prof. Dr. Dimitri
Van Neck

Thesisbegeleider: Dr. Stefaan Cottenier

Afstudeerwerk ingediend tot het behalen van de graad van Master in de
natuurkunde & de sterrenkunde

Academiejaar 2009–2010

Toelating tot bruikleen

De auteur geeft de toelating dit afstudeerwerk voor consultatie beschikbaar te stellen en delen van het afstudeerwerk te kopiëren voor persoonlijk gebruik. Elk ander gebruik valt onder de beperkingen van het auteursrecht, in het bijzonder met betrekking tot de verplichting de bron uitdrukkelijk te vermelden bij het aanhalen van resultaten uit dit afstudeerwerk.

Kim Rijpstra

2 juni 2010

Voorwoord

Dit werk symboliseert het einde van mijn studententijd. Een tijd die zonder de liefde en ondersteuning van mijn ouders zelfs nooit zou zijn aangebroken. Zij zijn degenen die mij motiveerden om door te gaan als ik het even niet zag zitten, mij met mijn voeten op de grond hielden als ik begon te dromen en mij een pedagogische trap onder de kont gaven als ik de bloemetjes teveel buiten zette. Voor dit alles en meer wil ik hen danken.

Voor het tot stand komen van dit werk wil ik in de eerste plaats mijn promotoren, professoren Veronique Van Speybroeck en Dimitri Van Neck, bedanken. Ik vond bij hen altijd een enthousiast luisterend oor en een bereidwilligheid om mij met raad en daad bij te staan. De moeite die zij namen om, ondanks hun drukke agenda's, regelmatig de stand van zaken te evalueren, hielp mij enorm om het overzicht te bewaren.

Ook en vooral wil ik een woord van dank tot mijn begeleider, Stefaan Cottenier, richten. Allereerst omdat hij mij de kans gaf dit onderzoek te doen en mij continu heeft bijgestaan met zijn kennis en ervaring. Zijn voorstellen voor uitbreidingen en verbeteringen zijn altijd een bron van inspiratie geweest. Hij stelde echter niet alleen zijn kennis en ervaring ter beschikking, maar ook zijn (computer-)tijd, waarvoor nogmaals dank. Zonder zijn inzet en enthousiasme zou dit werk nog niet de helft zijn van wat het nu is.

Verder wil ik professor Michel Waroquier en alle medewerkers op het 'Center for Molecular Modeling' (CMM) danken voor het creëren van een aangename werksfeer. In het bijzonder de 2 mede-thesisstudenten, Kurt en Louis, zonder hen had de 'Doom Room'-ervaring nooit compleet geweest.

Ten slotte wil ik al mijn vrienden en kotgenoten bedanken voor de afleiding onder het jaar, alsook mijn zus voor de muzikale noot tijdens de laatste weken.

Kim Rijpstra
Dilbeek

Ab initio berekening van de vormingsenthalpie in het FeCr-systeem

door
Kim Rijpstra

Afstudeerwerk ingediend tot het behalen van de graad van Master in de natuurkunde & de sterrenkunde

Academiejaar 2009–2010

Universiteit Gent
Faculteit Wetenschappen

Promotor: Prof. Dr. Ir. Veronique Van Speybroeck & Prof. Dr. Dimitri Van Neck

Samenvatting

De eisen die gesteld worden aan materialen voor de volgende generatie fissie- en fusiereactoren zijn van die aard dat een grondige kennis van kandidaat-legeringen van cruciaal belang is voor een goede materiaalkeuze. Zo wordt gezocht naar staalsoorten met goede tot uitstekende activatie- en corrosie-eigenschappen, eigenschappen die vaak teruggevonden worden in ijzerlegeringen met een Cr-concentratie tussen de 6 en 10% [1]. Daarom is het belangrijk om de interacties tussen Fe en Cr, en Cr onderling goed te begrijpen, zodat simulaties de evolutie van FeCr-systemen onder diverse omstandigheden goed kunnen weergeven.

Experimenteel blijkt Cr maar een beperkte oplosbaarheid in ijzer te hebben, maar voor Cr-concentraties lager dan 10% mengen beide elementen goed op en kunnen er spontaan geordende legeringen ontstaan. Bij grotere Cr-concentraties doet zich een fase-separatie voor, waarbij er ijzerrijke en chroomrijke gebieden ontstaan. Men noemt deze zone op het temperatuur-concentratiefasediagram de mengbaarheidskloof [2]. Dit gedrag van FeCr wordt ook teruggevonden in *ab initio*-berekeningen. Zo vindt men voor geordende structuren, maar ook voor willekeurige legeringen, negatieve vormingsenthalpieën voor Cr-concentraties tot 8 á 12%, afhankelijk van de gebruikte methode. De belangrijkste verklaring hiervoor werd gevonden in een verschuiving van de elektronendichtheid ten opzichte van het Fermi-niveau, maar ook magnetische frustratie ten gevolge van de ferromagnetische aard van ijzer en de antiferromagnetische aard van chroom spelen hier een rol [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9].

Dit ordenend gedrag bij lage concentraties kan beschreven worden via Cr-Cr-interacties in een ijzeromgeving. Om een beter inzicht te krijgen bestudeerde Erhart *et al.* [8] de inbeddingsenthalpie voor diverse structuren met verschillende Cr-Cr-separaties. De bedoeling was om te zien of bij bepaalde lage Cr concentraties de inbeddingsenthalpie dieper ligt dan bij oneindige Cr

verdunding, zoja is er een aantrekkende Cr-Cr interactie bij lage Cr concentraties en moeten er intermetallische grondtoestanden bestaan.

In dit werk worden de vormingsenthalpie en de inbeddingsenthalpie voor diverse kubische supercellen berekend met APW+lo en LAPW (Wien2k), hierbij worden de ferromagnetische aard van ijzer en de antiferromagnetische aard van chroom mee in rekening gebracht. Het doel is om met één van de meest nauwkeurige computationele methodes, een all-electron methode, diverse bevindingen uit de literatuur te verifiëren en zo mogelijk nog verder te kijken. Vooral ijzerrijke FeCr-systemen interesseren ons, daar zij van technologisch groter belang zijn. Verder willen we zien of het mogelijk is om via geordende supercellen en een formule voor de mengingsenthalpie uit Sluiter *et al.* [10], zelf de mengingsenthalpie voor ongeordende legeringen te bepalen en zo een nieuwe ondergrens voor de mengbaarheidskloof te vinden.

Trefwoorden: *ab initio*, FeCr, vormingsenthalpie.

Inhoudsopgave

1	Inleiding	1
1.1	De nucleaire vereiste	1
1.2	Waarom FeCr-legeringen?	2
1.3	Situering thesis	3
2	Computationale methode	4
2.1	Dichtheidsfunctionaaltheorie	4
2.2	DFT-berekeningen op periodieke vaste stoffen	9
2.3	WIEN2K of LAPW en APW+lo	10
2.3.1	LAPW	10
2.3.2	APW+lo	11
2.3.3	een WIEN2K-berekening	11
2.4	CASTEP of PW+PP	12
3	FeCr in de literatuur	14
3.1	Het fasediagram	14
3.1.1	De mengbaarheidskloof	14
3.1.2	Het vernieuwde fasediagram	14
3.2	Definitie van enthalpieën	15
3.3	FeCr-enthalpie	17
3.3.1	Trends in vormingsenthalpie	17
3.3.2	Systematisch literatuuroverzicht	20
3.4	Cr-Cr-interactie	23
3.5	De roosterparameter	25
3.6	Magnetisme	26

3.6.1	Magnetische momenten	26
3.6.2	Magnetische hyperfijnvelden	28
3.7	Openstaande onderzoeksvragen	28
4	Testen van de nauwkeurigheid	30
4.1	Oorspronkelijke bedoeling	30
4.2	Kritische evaluatie van de nauwkeurigheid	31
4.2.1	WIEN2K	31
4.2.2	CASTEP	32
5	Resultaten	35
5.1	Vormingsenthalpie	37
5.1.1	Vormingsenthalpieën uit supercellen	37
5.1.2	Inbeddingsenthalpie	37
5.1.3	Mengingsenthalpie	42
5.2	Roosterparameters	43
5.3	Magnetisme	44
5.3.1	Ferromagnetisch Cr in FeCr-legeringen	44
5.3.2	Hyperfijnvelden in FeCr-legeringen	47
6	Besluit	49

Lijst van figuren

3.1	Het fasediagram van FeCr, zoals eerst werd aangenomen (blauwe stippellijn, en door G. Bonny aangepast (groene en rode stippellijn) [2]	15
3.2	Experimentele en computationele gegevens omtrent de mengbaarheidskloof in FeCr, [11] en zijn referenties. De groene punten zijn experimentele resultaten met ordening, zwarte met faseseparatie en rode vormen het transitiegebied. . . .	16
3.3	Schematische voorstelling van het verschil tussen vormings- $\Delta H_{vorming}$ en menginsenthalpie ΔH_{mix} : de ordeningsenthalpie $\Delta H_{ordening}$	16
3.4	Gemiddelde totale toestandsdichtheid voor FM Fe-Cr legeringen, met 0-100% Cr, zoals voorspeld door EMTO-CPA. De spin-up toestanden staan boven abscis, de spin-down eronder. De curves zijn verticaal verschoven om de verschillen zichtbaar te maken. De stippellijn geeft de pseudogat-minima aan, de verticale lijn is de Fermi energie [6].	19
3.5	Vormingsenthalpieën van diverse supercellen uit de literatuur [3, 4, 6, 7]	20
3.6	Vormingsenthalpieën van diverse supercellen bij lage Cr concentraties uit de literatuur [3, 4, 6, 7, 8]	21
3.7	Vormingsenthalpieën voor willekeurige structuren uit de literatuur [5, 6, 9]	22
3.8	Inbeddingsenthalpieën van diverse supercellen uit de literatuur [8, 3, 4, 7]	22
3.9	Supercel bepaald door de matrix A, vgl. 3.6	24
3.10	De roosterparameter van FeCr in functie van de Cr concentratie zoals gevonden door Olsson <i>et al.</i> en zijn referenties [6], FM staat voor berekeningen met ferromagnetisch ijzer en niet-magnetisch Cr, DLM voor berekeningen waarin zowel Fe als Cr paramagnetisch worden beschouwd	26
3.11	Magnetisch momenta van het centrale Cr-atoom en dat uitgemiddeld over de naburige Cr-atomen, (a) Cr-atomen op dichtste nabuurposities, (b) Cr-atomen op de op-één-na-dichtste nabuurposities [3]	27
4.1	WIEN2K: Inbeddingsenthalpie van $Fe_{31}Cr_1$ in functie van het aantal k-punten .	32

4.2	CASTEP: Het absolute energieverval tussen 2,90 en 2,80 Å voor 50% Cr in functie van de $E_{cut-off}$.	33
4.3	CASTEP: Verschil tussen 2,90 en 2,80 Å voor 50% Cr in functie van de k-mp-spacing.	34
5.1	(a) een cel van het CsCl-type, Fe_1Cr_1 , (b) een 2x2x2 supercel met een sc subrooster voor Cr, $Fe_{15}Cr_1$	36
5.2	2x2x2 supercellen:(a) met een fcc subrooster voor Cr, Fe_3Cr_1 , (b) met een bcc subrooster voor Cr, Fe_7Cr_1	36
5.3	Vormingsenthalpieën berekend voor conventioneel kubische supercellen, alsook de speciale supercel uit Erhart <i>et al.</i> , figuur 5.4 zoomt in op het Fe-rijke gebied	38
5.4	Vormingsenthalpieën aan de ijzerrijke kant	39
5.5	Inbeddingsenthalpieën zoals berekend in dit werk en zoals gevonden in Erhart <i>et al.</i> en Klaver <i>et al.</i> [8, 3]. De ovalen duiden enthalpieën aan voor de cellen die zowel in dit werk als bij Erhart <i>et al.</i> een minimum geven van, de inbeddingsenthalpie (links) en de vormingsenthalpie (rechts), het groene vierkant duidt het nieuw gevonden minimum voor de inbeddingsenthalpie aan voor een kubische 64-atomige supercel	40
5.6	De positie van Fe-atomen gelegen op de lijn tussen 2 dichtst bij elkaar gelegen Cr-atomen voor diverse kubische supercellen. Het getal op elk ijzeratoom geeft de 'schil', de hoeveelste nabuurpositie, van het ijzeratoom aan	41
5.7	De mengingsenthalpie van FeCr volgens de methode uit Sluiter <i>et al.</i> , met oplossingsenthalpieën gevonden in dit werk, vergeleken met fig. 3.7 [10, 5, 6, 9]	42
5.8	(a) De roosterparameters van de volume-geoptimaliseerde supercellen in dit werk, samengevoegd met de fig. 3.10 uit Olsson <i>et al.</i>	44
5.9	Het magnetisch moment van Cr-atomen met ijzer op minstens één eerste nabuurpositie. Op de inzet de Cr momenten aan ijzerrijke zijde	45
5.10	Energie in functie van het volume voor Fe_1Cr_3	46
5.11	(a) De individuele magnetisme momenten in functie van het volume voor (b) de Fe_1Cr_3 supercel	46
5.12	Het gemiddeld moment per atoom in functie van de Cr concentratie: voor de supercellen uit dit werk, deze levert een richtingscoëfficiënt van -2,7 en een rechte met -2,4 als richtingscoëfficiënt zoals gevonden in Vincze <i>et al.</i> [12]	48

Lijst met afkortingen

AFM	Anti-ferromagnetisch
APW+lo	Augmented plane waves and local orbitals
bcc	Lichaamsgecentreerd kubisch
CMM	Center for molecular modeling
CPA-KKR	Coherente potentiaal benadering zoals door Korringa, Kohn & Rostoker toegepast
CW	Conolly-Williams methode
DFT	Dichtheidsfunctionaaltheorie
DLM	disordered local moments
DOS	Toestandsdichtheid
dpa	Verplaatsing per atoom
ECI	Effectieve cluster interactie methode
EMTO	Exact muffin tin orbitals
fcc	Vlakkengecentreerd kubisch
FCD	Full charge density
FM	Ferromagnetisch
GGA	Generalised gradient approximation
KS	Kohn-Sham
LAWP	Linearised augmented plane waves
LDA	Local density approximation
LMTO	Linear muffin tin orbitals
LO	Lokale orbitalen
nm	niet-magnetisch
NMR	Nucleaire magnetische resonantie
PAW	Projector augmented waves
PBE	Perdew, Burke & Ernzerhof
PW+PP	Plane waves and a pseudopotential
sc	Simpel kubisch
SCF	Zelf-consistent veld
SQS	Speciale quasi-willekeurige structuren

VDP

veel-deeltjes-probleem

Hoofdstuk 1

Inleiding

1.1 De nucleaire vereiste

Nu de gloed van de huidige generatie nucleaire reactoren langzaam uitdooft en de vlam van groene stroom ons nog niet genoeg verlicht, werkt de nucleaire industrie, één van de weinige grote CO_2 -vrije energieproducenten, hard aan de ontwikkeling van nieuwe types reactoren. Hierbij streeft ze naar een hogere efficiëntie, langere levensduur, betere veiligheid en minder afval. Bij deze nieuwe generaties betreft het zowel fissie als fusie en zullen de vereisten voor de gebruikte materialen hoger zijn dan ooit tevoren. Er is dan ook nood aan doorgedreven experimenteel en computationeel materiaalonderzoek naar nieuwe materialen, die al dan niet aan deze eisen zullen voldoen. Dit materiaalonderzoek is de context waarin deze thesis kadert.

Zo moeten de reactorvaten bestand zijn tegen langdurige en intensieve bestraling op steeds hogere temperaturen. Enkele problematische gevolgen hiervan zijn dat het materiaal gaat uitzetten, zwellen, door interne atomaire verplaatsingen. Ook schuift de transitie van een elastisch naar broos staal op naar steeds hogere temperaturen. Een materiaal dat aanvankelijk enkel zou buigen bij operationele temperaturen, kan zo plots scheuren. Anderzijds moet het materiaal sterk genoeg zijn om het gewicht van de constructie te kunnen dragen alsook goed bestand zijn tegen corrosie. Het aantal verplaatsingen per atoom (dpa) is de eenheid die het effect van straling op een materiaal weergeeft. Zo krijgt het onvervangbare reactorvat van huidige kerncentrales over zijn levensduur van 40 jaar ongeveer 0,1 dpa op een temperatuur van $290^\circ C$, maar de interne onderdelen van de reactor krijgen 1 dpa per jaar en zijn nu regelmatige oorzaak van prijzige alsook risicovolle herstellingsoperaties, dewelke dan weer mechanische, thermische en chemische spanning op het reactorvat en andere onderdelen veroorzaken.

Voor de toekomstige fissiereactoren voorziet men dat snelle neutronenfluxen (1-2 MeV) doses tot 150 dpa zullen afzetten op interne onderdelen en dit bij temperaturen tussen de $500-1000^\circ C$. Voor fusiereactoren verwacht men dat het vacuümvat doses van 200 dpa zal ondergaan ten gevolge van 14 MeV neutronen, bij temperaturen tussen 400 en $600^\circ C$. Om die redenen is het

van groot belang dat de kandidaat-materialen goed gekend zijn voor ze eventueel in de werkelijke toepassing worden gebruikt [2].

1.2 Waarom FeCr-legeringen?

Bij staal onderscheidt men 3 types, afgeleid van toestanden in zuiver ijzer: martensitisch, austenitisch en ferritisch staal. Martensiet en ferriet (α -Fe) zijn erg hard en hebben een lichaamsgecentreerde kristalstructuur. Martensiet is tetragonaal en geen evenwichtstoestand van zuiver ijzer, ze komt enkel voor in staallegeringen. Ferriet daarentegen is kubisch en de stabiele vorm van ijzer onder 910°C . Austeniet heeft een vlakkengecentreerde kubische kristalstructuur (fcc), is stabiel in zuiver ijzer boven 910°C en minder hard maar wel ductieler dan martensiet en ferriet. Uit experimenten is gebleken dat, onder bestraling, de lichaamsgecentreerde structuren een aanzienlijk grotere weerstand bieden tegen zwelling dan fcc-stalen.

In de nucleaire industrie is men geïnteresseerd in materialen die zowel een goede zwellingsweerstand bieden alsook een goede weerstand tegen activatie¹. Zowel ijzer- als chroomatomen tonen hier een redelijke weerstand tegen. Daarenboven zijn zulke legeringen relatief makkelijk te maken: de chroomkern is iets kleiner dan die van ijzer en bulk chroom heeft van nature een lichaamsgecentreerde kubische (bcc) kristalstructuur waarvan de roosterparameter niet te veel van zuiver ijzer afwijkt, zodat chroom makkelijk in ijzer kan worden ingewerkt. Lage activatie ferritische/martensitische legeringen bevatten meestal tussen de 6 en de 10% Cr [1].

Experimenteel is aangetoond dat ijzer-legeringen, na een initiële stralingdosis, evenredig uitzetten onder verdere bestraling. Voor fcc-legeringen, meestal met nikkel, vond men een zwelling van 1% per dpa, voor koud gehard zuiver ijzer, martensiet, vond men 0,5% per dpa, voor FeCr-legeringen, met atomaire chroom concentraties tussen de 1 en de 15 % vond men gemiddeld na langdurige bestraling een volume-uitzetting van 0,2% per dpa [13].

Het moment waarop deze constante uitzetting wordt bereikt hangt echter af van de samenstelling van de legering, de temperatuur en de reeks bewerkingen die het staal heeft ondergaan. Vooral dit laatste zorgt ervoor dat de gemeten zwelling bij experimenten onder goed gecontroleerde omstandigheden altijd beperkt zal blijven en niet volledig zal stroken met de uiteindelijke toepassing. Experimenten op FeCr-legeringen met beperkte schade tussen de 5 en de 30 dpa, voor het instellen van die constante groei, toonden aan dat voor Cr-concentraties tussen de 5 en de 10% de zwelling het kleinst is [13].

¹Activatie is het proces waarbij een materiaal onder radioactieve bestraling zelf een stralingsbron wordt, in de nucleaire toepassingen gaat het vooral om neutronenactivatie

1.3 Situering thesis

Zoals eerder gezegd is het zeer belangrijk om de staalsoorten, die men ontwikkelt, goed te begrijpen. Experimenten spelen hier een belangrijke rol in, toch geven zij slechts een beperkt en meestal bevooroordeeld beeld: men kijkt enkel naar meetbare zaken onder zeer specifieke omstandigheden, door de experimentator gekozen en daarom afhankelijk van de voorkennis, de tijd en de middelen die men ter beschikking heeft.

Daarom is het interessant en zelfs noodzakelijk om de interacties die in een FeCr-legering plaatsvinden te begrijpen op een meer elementair niveau. Het gebruik van computermodellen is hierin onontbeerlijk geworden en laat ons toe experimenteel geobserveerde verschijnselen aan verschillende theorieën te toetsen, sterker zelfs, ze te voorspellen. In het geval van zwellen, kan men bijvoorbeeld een virtuele legering ‘bestralen’ in een Monte Carlo-simulatie en zo de evolutie op microscopische schaal volgen. Zo kunnen we macroscopische effecten op microscopisch niveau verklaren. Hierbij is het natuurlijk duidelijk dat microscopisch gedrag bepaald wordt door een veelheid aan effecten die op nano-schaal een rol spelen en dus moet zo’n microscopisch model gevoed worden met parameters die men moet zoeken op atomair en quantummechanisch niveau.

In deze thesis gaan we ons concentreren op de vormingsenthalpie, de inbeddingsenthalpie en de mengingsenthalpie van FeCr-legeringen voor verschillende chroom-concentraties, deze enthalpieën geven ons meer inzicht in de interacties tussen Fe en Cr en helpen ons ideale concentraties te bepalen voor stabiele legeringen. Hierbij houden we rekening met magnetische effecten ten gevolge van het ferromagnetisch ijzer en het antiferromagnetisch chroom.

Hoofdstuk 2

Computationale methode

2.1 Dichtheidsfunctionaaltheorie

Daar alle programma's en berekeningen in deze thesis steunen op de dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT), zullen we hier kort DFT schetsen. DFT was ontwikkeld als alternatieve manier naast Hartree-Fock, om het kwantummechanisch veel-deeltjes-probleem, bestaande uit elektronen en kernen, bijna exact op te lossen. Tegenwoordig heeft DFT echter toepassingen in verschillende domeinen, zoals biologie, chemie, metallurgie. Ondanks de sterke conceptuele gelijkenis met het Fermi-Thomas model (1927), werd een stevige theoretische basis pas in de 1960's gelegd door P. Hohenberg, W. Kohn and S. J. Sham.

In kwantummechanica is alle kennis van een systeem samen gevat in een golf functie Ψ , dewelke gevonden kan worden met de Schrödinger vergelijking:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Hierin is \hat{H} de kwantummechanische hamiltoniaan en E de energie van het systeem. Voor kwantummechanische veel-deeltjes-problemen (VDP) in vaste stoffen, zijn we enkel geïnteresseerd in de elektromagnetische interacties tussen elektronen onder elkaar, elektronen en kernen en kernen onder elkaar. Zo bekomen we volgende exacte hamiltoniaan:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{\|\vec{R}_i - \vec{r}_j\|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_j Z_i}{\|\vec{R}_i - \vec{R}_j\|} \end{aligned} \quad (2.1)$$

De massa van de kern op positie \vec{R}_i is M_i , de elektronen hebben massa m_e en bevinden zich op positie \vec{r}_i . Omdat alle informatie in de golf functie vervat zit kan men hieruit de verwachtings-

waarde van elke observabele berekenen:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$$

De hoekige haken impliceren een integratie over alle vrijheidsgraden van het systeem. \hat{O} is de operator die de observabele uit de golffunctie haalt. Eén van de belangrijkste en meer gebruikte operatoren is de dichtheid met $\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r})$ als operator. Voor één-deeltjes-golffuncties kwadrateert deze operator de modulus en geeft de kans dat het deeltje zich op een bepaalde positie \vec{r} bevindt.

Het veel-deeltjes-probleem, dat volledig bepaald is door zijn hamiltoniaan (2.1), heeft geen exact gekende oplossing. Een eerste benadering, terug te vinden in bijna elke theorie omtrent VDP, is de Born-Oppenheimer benadering: elektronen zijn zo licht en snel ten opzichte van kernen dat men deze laatste als ‘bevoren’ kan beschouwen. Elektronen zijn constant en onmiddellijk in evenwicht met de atoomkernen. Dit laat ons toe om kernen als vaste positieve ladingen te beschouwen in een zee van elektronen. Zo valt dus kinetische energie van de kernen weg en wordt de kern-kern interactie gereduceerd tot een constante:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{ext} \quad (2.2)$$

De kinetische energie en de elektron-elektron term in (2.2) zijn onafhankelijk van het systeem dat we behandelen (vrij elektronengas, atoom, molecule, kristal, ...). Alle specifieke eigenschappen van het systeem, zoals kernposities, zijn verwerkt in een externe potentiaal v_{ext} die aanleiding geeft tot een potentiële energie U_{ext} .

Het theoretische hart van DFT bestaat uit 2 stellingen opgesteld door W. Kohn and P. Hohenberg [14]:

Stelling 1 *Er is een één-op-één relatie tussen de grondtoestandsdichtheid $\rho(\vec{r})$ van een veel-elektronen systeem (atoom, molecule of kristal) en de externe potentiaal v_{ext} . Een direct gevolg hiervan is dat de verwachtingswaarde van een observabele in de grondtoestand \hat{O} een unieke functionaal is van de exacte elektronendichtheid in grondtoestand:*

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (2.3)$$

Stelling 2 *Als \hat{O} de hamiltoniaan \hat{H} is, dan is de totale energie functionaal van de grondtoestand $H\rho \equiv E_{v_{ext}}[\rho]$ van de vorm:*

$$\begin{aligned} E_{v_{ext}}\rho &= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{U}_{ext} | \Psi \rangle \\ &= F_{HK}\rho + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.4)$$

waarin de Hohenberg-Kohn dichtheidsfunctionaal F_{HK} universeel is voor een veel-elektronen systeem. $E_{v_{ext}}$ bereikt zijn minimum of grondtoestand voor de grondtoestandsdichtheid, dewelke met v_{ext} overeenkomt.

Het bewijs zal hier niet gegeven worden, maar is relatief simpel en kan gevonden worden in [15] of [16]. De eerste stelling zegt ons dat een functie met 1 vectoriële variable \vec{r} equivalent kan zijn aan een functie met N vectoriële variabelen r_1, \dots, r_N , en dus dezelfde hoeveelheid informatie kan bevatten. Hierbij moet worden opgemerkt dat het slechts om enkele specifieke functies gaat, zoals de dichtheid, en niet een willekeurige functie.

Daar waar de eerste stelling de inverteerbaarheid tussen dichtheid, golffunctie en externe potentiaal verzekert, geeft de tweede aanleiding tot universaliteit en toepassing van het variationeel principe in DFT. Zoals eerder gezegd zijn de kinetische energie en de interactiepotentiaal van de elektronen onafhankelijk van de positie van de kernen of andere externe krachtbronnen, hierdoor is de Hohenberg-Kohn of de interne-energie dichtheidsfunctionaal $F_{HK}[\rho]$ van dezelfde vorm voor elk veel-elektronen-systeem, of dus universeel. Deze universaliteit stelt ons theoretisch in staat om een unieke golffunctie voor de grondtoestand Ψ_0 te vinden. Deze golffunctie is antisymmetrisch en levert ons een minimum voor F_{HK} met bijbehorende dichtheid, op voorwaarde dat de grondtoestand niet gedegeneerd is, zonder expliciet v_{ext} te gebruiken.

In praktijk is de exacte vorm van F_{HK} onbekend, er is dus een benadering vereist om de energie $E_{v_{ext}}[\rho]$ toch te kunnen minimaliseren en zo de grondtoestandsdichtheid ρ_0 bij een bepaalde potentiaal v_{ext} te vinden. We merken hierbij op dat $E_{v_{ext}}[\rho]$ enkel een fysische betekenis heeft als ρ de grondtoestandsdichtheid voorstelt. Als de potentiaal v_{ext} afhangt van een parameter a , bijvoorbeeld de roosterconstante van een kristal of de hoek tussen 2 atomen in een molecule. Dan kan men door a te variëren verschillende grondtoestand-energieën berekenen en in functie van a uitzetten, $E_{v_{ext},0}(a)$. Zo kan men dan optimale roosterconstanten vinden. De afgeleide van $E_{v_{ext},0}(a)$ naar a kan dan weer compressibiliteiten, fononspectra en vibrationele frequenties, ... geven. Energieverschillen tussen het samengestelde systeem en de losse systemen kan dan weer dissociatie-energieën opleveren.

Later werd er nog een ‘sterke versie van de Hohenberg-Kohn stelling’ gevonden [17][18]:

$$\int d^3r \Delta\rho(\vec{r}) \Delta v_{ext}(\vec{r}) < 0$$

Deze geeft de relatie tussen een verandering in de dichtheid en een verandering in de potentiaal: een stijging in de potentiaal leidt tot een daling in de dichtheid en omgekeerd. Deze sterkere versie is een mooi voorbeeld van de kracht en elegantie die schuilgaat achter DFT.

Het minimaliseren van de totale energiefunctieaal is echter niet de meest efficiënte manier. Daarom wordt DFT meestal geformuleerd als een één-deeltje theorie met één-deeltje orbitalen, waarin veel-deeltjes effecten zijn ingewerkt via een exchange-correlatie functionaal, men spreekt dan van de Kohn-Sham (KS) vergelijkingen. Deze functionaal kan opgesplitst worden in een exchange- en een correlatie-functionaal. De exchange-functionaal ontstaat ten gevolge van het Pauli-uitsluitingsprincipe en kan expliciet in functie van één-deeltje orbitalen geschreven worden

als:

$$E_x[\{\phi_i[\rho]\}] = -\frac{q^2}{2} \sum_{j,k} \int d^3r \int d^3r' \frac{\phi_j^*(\vec{r}) \phi_k^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}') \phi_k(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.5)$$

en staat gekend als de Fock term, er is echter geen algemene uitdrukking in functie van de dichtheid.

De correlatie-functionaal daarentegen heeft helemaal geen algemene uitdrukking. Om enig begrip te verkrijgen over het concept correlatie, herinneren we dat de golffunctie aanleiding geeft tot een waarschijnlijkheidsamplitude. We zien dat de productvorm van de veel-deeltjes golf-functie overeenkomt met het product van de waarschijnlijkheidsamplitudes van de individuele elektronen. De positie en beweging van de elektronen wordt dus onafhankelijk van elkaar beschouwd. Dit beeld komt niet overeen met de werkelijkheid waarin Coulomb interacties ervoor zorgen dat elektronen elkaar vermijden. Daarom dat men correlatie definieert als het verschil tussen de Hartree-Fockoplossing en de exacte oplossing.

De correlatie-energie is dus nog de enige onbekende in de exacte energiefunctieaal. Gelukkig is $E_{xc}[n]$ klein en volstaat een redelijke schatting van de functionaal voor de meeste toepassingen. Om zo'n functionaal te schatten kan men gelukkig gebruik maken van enkele exact gekende eigenschappen zoals bijvoorbeeld de één-elektron limiet:

$$E_c[\rho^{(1)}] \equiv 0 \text{ en } E_x[\rho^{(1)}] \equiv -E_{Hartree}[\rho^{(1)}]$$

Het creëren van zo'n functionaal is echter een kunstvorm die volledig buiten het onderwerp van deze thesis valt en dus verwijzen we voor een overzicht en verdere verwijzingen naar referentie [19]. Belangrijk voor deze thesis is dat voor alle berekeningen gebruik werd gemaakt van een 'generalized gradient approximation' (GGA) namelijk de functionaal in 1996 door Perdew, Burke en Ernzerhof (PBE) voorgesteld [20]. Deze functionaal is de afgelopen 15 jaar op vele vaste stoffen toegepast, zodat over de betrouwbaarheid ervan weinig twijfel bestaat.

We kunnen de exacte energiefunctieaal nu schrijven als:

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + U_{ext}[\rho] = T_s[\{\phi_k[\rho]\}] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + U_{ext}[\rho] \quad (2.6)$$

waarin T_s de kinetische energie van niet-interagerende deeltjes is in functie van één-deeltje orbitalen en U_H de potentiële energie uit de Hartree-potentiaal:

$$v_H[\rho](\vec{r}) = q^2 \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

Deze energiefunctieaal kan niet meer simpel weg afgeleid worden naar ρ . Daarom gebeurt de minimalisatie indirect:

$$0 = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.7)$$

Als we de verschillende potentialen samennemen in een potentiaal v_s dan kunnen de dichtheid van een VDP met potentiaal v_{ext} vinden door een één-deeltje probleem met potentiaal v_s op te lossen. Zo krijgen we de 3 Kohn-Sham vergelijkingen:

$$v_s(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.8)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\vec{r})\right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.9)$$

$$\rho(\vec{r}) \equiv \rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N f_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.10)$$

In (2.10) stelt f_i de bezetting van het i 'de orbitaal voor. De Kohn-Sham vergelijkingen hebben echter geen lineaire oplossing maar worden opgelost via een 'zelf-consistentee cyclus'. Men vertrekt van een willekeurig gekozen dichtheid, berekent daaruit de potentiaal v_s en lost dan differentiaalvergelijking (2.9) op. Hier kan men dan op diverse manieren een nieuwe dichtheid uit afleiden om zo de cyclus te herhalen, tot de dichtheid die als oplossing van de vergelijkingen gevonden wordt identiek is aan de dichtheid die gebruikt werd om de vergelijkingen te construeren. Een dergelijke dichtheid wordt zelfconsistent genoemd.

Eens de grondtoestandsdichtheid gevonden is kan men de grondtoestandsenergie bekomen door:

$$E_0 = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d^3r v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{xc}[\rho] \quad (2.11)$$

gebruikmakend van vgl. (2.8) en $E_s = \sum_i^N \epsilon_i = T_s + V_s$

We zien dus dat de energie niet simpelweg de som is van de KS-eigenwaarden van het één-deeltje probleem, alleen de dichtheid die uit het oplossen van dit probleem volgt heeft een fysische betekenis. Als de exchange-correlatie functionaal exact was, dan was de hoogste bezette KS-eigenwaarde $\epsilon_N(N) = -I$, de negatieve ionisatie-energie van het N-elektronen systeem en $\epsilon_{N+1}(N+1) = -A$, de negatieve elektronenaffiniteit van het N-elektronen systeem. Daar de functionaal slechts benaderd kunnen worden is het echter veiliger om de totale-energie verschillen tussen een systeem met N elektronen en N+1 elektronen te berekenen.

In de vaste-stof fysica worden de KS-eigenwaarden echter gebruikt als eerste schatting voor het bepalen van de bandenstructuur van materialen. Hierbij moet men in het achterhoofd houden dat men een één-deeltje vergelijking (2.9) als letterlijke benadering voor een veel-deeltjes vergelijking gebruikt. DFT is vanaf dat moment geen strikte veel-deeltjes theorie meer maar een, zij het complexe, gemiddeld-veld theorie.

Naast de Born-Oppenheimer benadering en de geschatte exchange-correlatie functionaal kent DFT via de Kohn-Sham vergelijkingen nog een derde benadering: de KS-orbitalen kunnen ontwikkeld worden in een oneindige reeks basisfuncties, in praktijk is het echter onmogelijk te werken met zo'n oneindige reeks zodat die meestal afgebroken wordt op een bepaald punt. Zo

is er een heel arsenaal aan basissets ontwikkeld, elk met hun eigen specifieke kenmerken, voordelen en nadelen. In de vaste-stof fysica worden ‘linearised augmented plane waves’ (LAPW), ‘linear muffin tin orbitals’ (LMTO) en ‘projector augmented waves’ (PAW) gebruikt. Voor grote systemen heeft men dan nog het onderscheid tussen ‘full potential’, ook ‘all-electron’ genaamd, waarbij alle elektronen worden in rekening gebracht en ‘pseudopotential’. Bij deze laatste neemt men de kern en elektronen die zich het dichtst bij de kern zitten, core-elektronen, samen in een zachtere pseudopotential [14, 21, 22].

2.2 DFT-berekeningen op periodieke vaste stoffen

In periodieke vaste stoffen kan men het VDP transformeren naar de zogenaamde reciproke ruimte. Deze transformatie is gelijkaardig aan de vertrouwde Fouriertransformatie tussen de tijdsruimte en de frequentieruimte. De reciproke ruimte is de ruimte opgespannen door k -vectoren die als volgt met de werkelijke ruimte verbonden zijn:

$$\vec{r} \cdot \vec{k} = 2\pi n \quad (2.12)$$

Hierin is n een geheel getal. Zo heeft elk Bravaisrooster een reciproke tegenhanger, die op zich ook weer een Bravaisrooster voorstelt. In dit verband heeft men het ook vaak over de eerste Brillouin-zone, gedefinieerd als het volume dat alle punten in de reciproke ruimte omvat, die dichterbij de oorsprong liggen dan bij enig ander reciprook roosterpunt. Reciproke vectoren \vec{q} worden dan ook vaak neergeschreven als de som van een k -vector \vec{k} in de eerste Brillouin zone en een reciproke roostervector \vec{K} . Het grote nut van deze reciproke ruimte is dat ze ons toelaat om functies die periodisch zijn over het Bravaisrooster neer te schrijven als een Fourier-reeks.

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left(\sum_K C_{\vec{k}+\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \right) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.13)$$

Het Bloch theorema stelt dat de eigenfuncties, de golffuncties, van een hamiltoniaan in een periodieke vaste stof geschreven kunnen worden als het product van een vlakke golf en een periodische functie $u_{\vec{k}}(\vec{r})$, zie vgl. (2.13), waarbij de waarde onder verschuiving over een roostervector \vec{R} , enkel een faseverschil $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$ zal ondergaan. Zo kan men de hamiltoniaan (2.9) herschrijven:

$$\left[\frac{1}{2}(\vec{k} + \vec{K})^2 - \epsilon_i \right] C_{i, \vec{k}+\vec{K}} + \sum_{\vec{K}'} v_{s, \vec{K}-\vec{K}'} C_{i, \vec{k}+\vec{K}} = 0 \quad (2.14)$$

De elektronische bandenstructuur van een periodiek kristal kan nu geformuleerd worden in reciproke ruimte, door bijvoorbeeld formule (2.14) op te lossen. Het Bloch theorema staat ons toe om de bandenstructuur in de werkelijke ruimte op te lossen door per k -vector slechts van 1 cel en de randvoorwaarde, vgl. (2.13), te gebruiken. Het komt er nu enkel nog op neer goede basisfuncties te kiezen die toelaten de vergelijkingen zo efficiënt mogelijk numeriek op te lossen.

Theoretisch gezien kan uit een integraal over de eerste Brillouin zone elke observeerbare eigenschap gevonden worden. Computationeel is het echter onmogelijk om continu over elk punt in de ruimte te integreren. Daarom wordt voor een periodiek kristal een rooster van k-punten opgebouwd in de reciproke ruimte, gezochte functies worden dan enkel in deze punten berekend. Het is gebleken dat sommige punten in de Brillouin-zone interessanter zijn dan andere, er zijn dan ook diverse methoden uitgewerkt om efficiënt deze punten te vinden. Eén van die methoden is het Monkhorst-Pack schema [23] waarbij er een regelmatig k-rooster wordt gekozen, waarvoor een set periodieke functies bestaat die orthonormaal zijn in deze punten. Een functie kan dan ontwikkeld worden in deze set, en als benadering voor een integratie over de hele ruimte kan dan een gewogen som over dit speciaal gekozen rooster worden genomen.

2.3 WIEN2K of LAPW en APW+lo

Het programma pakket WIEN2K [24] is 1 van de aanvankelijk 2 programma's die gebruikt worden om de verschillende FeCr-structuren te berekenen, het is tevens het meest nauwkeurige. WIEN2K maakt gebruik van twee van de meest nauwkeurige basissets: 'full-potential linearized augmented plane wave'(LAPW) en 'augmented plane wave plus local orbitals' (APW+lo), daarom kunnen de resultaten van WIEN2K gebruikt worden als referentie tegenover alle andere DFT-berekeningen.

2.3.1 LAPW

LAPW is een basisset speciaal aangepast aan het concept van een kristal, met het oog op energiebanden. Eigenlijk bestaat iedere LAPW-functie uit 2 delen, die zich elk tot een specifiek gebied van het kristal wenden en met elkaar verbonden zijn via randvoorwaarden. Zone I is een bolvormig gebied rond de kern zodanig gekozen dat elektronen hierin zich gedragen als gebonden aan een vrij atoom. In Zone II, of het interstitiële gebied, zijn elektronen dan weer zo ver van de kernen, dat hun gedrag dat van vrije elektronen benadert.

In zone I wordt gebruik gemaakt van een lineaire combinatie van het product tussen een Taylor-ontwikkeling van de radiële oplossing van een vrij atoom en sferische harmonieken:

$$\phi_{k_n} = \sum_{lm} [A_{lm}u_l(r, E_l) + B_{lm}i_l(r, E_l)]Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.15)$$

In zone II daarentegen wordt gebruikgemaakt van een vlakke golf expansie, alsof we met een vrij elektronen gas te maken hebben.

$$\phi_{k_n} = \frac{1}{\sqrt{\omega}} e^{ik_n r} \quad (2.16)$$

Hierin is $\vec{k}_n = \vec{k} + \vec{K}_n$. Zo wordt elke vlakke golf aangevuld door atoomachtige functie in de atomaire sferen.

De oplossing van de KS-vergelijkingen kunnen worden ontwikkeld in de basis, gebruikmakend van lineaire variatie:

$$\psi_{\vec{k}} = \sum_n c_n \phi_{\vec{k}_n}$$

waarbij de coëfficiënten c_n bepaald worden via de Rayleigh-Ritz variationele methode. De grootte en nauwkeurigheid van deze basisset wordt gecontroleerd door het product $R_{mt}K_{max} = 6 - 9$, de cutoff parameter, waarin R_{mt} de straal van de atomaire bol voorstelt en K_{max} de norm van de grootste K-vector.

Om de linearizatie te verbeteren en een consistente behandeling van twijfelachtige core- of valentie-elektronen te krijgen kan de basisset uitgebreid worden met zogenaamde 'lokale orbitalen' (LO), deze bestaan uit een lineaire combinatie van 2 radiale functies op een verschillende energie en de energie-afgeleide van 1 van die twee:

$$\phi_{lm}^{LO} = [A_{lm}u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}u_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(\hat{r})$$

A_{lm}, B_{lm} en C_{lm} volgen uit de normalisatie- en rand-voorwaarden, de orbitaal en zijn afgeleide moeten 0 zijn op de rand van de sfeer [14, 21].

2.3.2 APW+lo

In 2000 werd aangetoond dat er een efficiëntere methode dan LAPW bestaat [25], waarvan een jaar later werd aangetoond dat deze tot bijna identieke resultaten leidt. Deze methode maakt gebruik van de voorganger van LAPW, namelijk 'augmented plane wave' APW, uitgebreid met extra lokale orbitalen, om genoeg variationele vrijheid te hebben bij de radiële basisfuncties:

$$\phi_{\vec{k}_n} = \sum_{lm} [A_{lm, \vec{k}_n} u_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.17)$$

$$\phi_{lm}^{lo} = [A_{lm}u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_{1,l})] Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.18)$$

Het verschil met de LO van LAPW is dat deze lo onafhankelijk zijn van k_n . We bekommen dus een basisset met een knik ter hoogte van de sferische grens zodat oppervlaktetermen nodig zijn in het kinetische energie gedeelte van de hamiltoniaan. De totale golf functie is altijd glad en afleidbaar.

APW+lo is efficiënter dan LAPW omdat ze gelijkaardige resultaten kan bereiken met een kleinere cut-off parameter, $R_{mt}K_{max}$, en zo dus kleinere basissets vereist. In WIEN2K kunnen APW+lo en LAPW gemengd met elkaar gebruikt worden, elk op verschillende atomen en zelfs verschillende l-waarden van hetzelfde atoom. Ook nu kunnen nog extra LO's toegevoegd worden voor de twijfelgevallen [14].

2.3.3 een WIEN2K-berekening

Een WIEN2K berekening bestaat voornamelijk uit 2 delen: initialisatie en een 'self consistency field'(SCF) cyclus. De initialisatie berekent uit de atoomsoort en -posities de straal van de

atomaire sfeer, de punt- en ruimtegroepen en de daaruitvolgende symmetrieoperaties. Dan moet de gebruiker nog beslissen welke spin-polariteit elk atoom heeft, dit laat ons toe om antiferromagnetische of niet-magnetische atomen te specificeren. Daarna worden de atomaire dichtheden gegenereerd waaruit samen met een keuze voor de functionaal bepaald wordt welke orbitalen al dan niet als core, valentie of lokaal orbitaal moeten beschouwd worden. Verder wordt via het eerder vermelde Monkhorst-Pack schema een k-rooster in de Brillouin zone gegenereerd, het aantal k-punten wordt door de gebruiker gekozen, dit bepaalt de nauwkeurigheid van de bandberekeningen. Uiteindelijk wordt een initiële dichtheid gegenereerd voor de SCF cyclus door de atomaire dichtheden te superponeren. Bij magnetische berekeningen worden ook nog eens de spindichtheden gegenereerd.

De SCF cyclus genereert eerst een potentiaal uit de initiële dichtheid, berekent dan de eigenwaarden en -vectoren van de valentiebanden waaruit dan een valentiedichtheid wordt bepaald. Daarna worden de eigenwaarden en dichtheden van de core-orbitalen berekend. Uiteindelijk worden de initiële en bekomen dichtheden opgemengd tot een nieuwe dichtheid. Als de convergentie criteria niet voldaan zijn, is deze dichtheid de initiële dichtheid voor de volgende cyclus. De convergentie criteria worden door de gebruiker bepaald en kunnen betrekking hebben op lading, energie en krachten aanwezig in de cel.

2.4 CASTEP of PW+PP

Bij APW en al zijn opvolgers zagen we dat het kristal opgesplitst werd in 2 gebieden, zodat de basisset de natuur van beide gebieden zoveel mogelijk kon respecteren: dicht bij de kern worden de elektronen behandeld via een vrij atoom benadering, tussen de kernen in krijgen de valentie-elektronen een vrij elektronengas benadering. 'Plane wave with a pseudopotential' (PW+PP), toegepast in CASTEP, is een mathematisch eenvoudiger basisset, waarvoor de moeilijker te beschrijven delen van de potentiaal aangepast worden [22]. Het idee is om in de hele cel vlakke golven als basisset te gebruiken. Het probleem hierbij is dat in de buurt van een kern de potentiaal sterk varieert en de golf van valentie-elektronen veel oscillaties vertoont, met het kwalijk gevolg dat een expansie in vlakke golven niet snel kan worden afgekapt zonder een vertekend beeld te geven.

Een mogelijke oplossing is de potentiaal rond de kern aanpassen, daar we bij moleculen en kristallen vooral kijken naar interacties met valentie-elektronen verder van de kern. Dit doet men door de core-elektronen met de kern te verpakken in een pseudokern zodat enkel nog de valentie-elektronen in rekening worden gebracht bij de SCF cyclus. Het gevolg is dat de externe potentiaal, normaal geleverd door de positief geladen kernen, nu afgeschermd wordt door de core-elektronen en dus zachter is, dat de valentie-elektronen minder oscillaties rond de kern ondervinden en er dus minder vlakke golven nodig zijn voor een correct beeld.

Om een pseudopotentiaal te construeren wordt eerst een DFT of Hartree-Fock berekening van

een enkel atoom gedaan over alle elektronen en beslist welke elektronen opgenomen worden in de pseudokern. De criteria voor het al dan niet behoren dan niet behoren tot de pseudokern verschillen van toepassing tot toepassing. Voor elk valentie-orbitaal wordt dan een tijdelijke pseudopotential bepaald $v_l^{ps,tmp}[r]$. Hierbij moeten de eigenwaarden alsook het deel voor $r > r_c$, de kritische straal die de core-orbitalen omhult, van de pseudogolffunctie aan de atomaire golffunctie gelijk zijn. Verder moet de lading behouden blijven en het aantal oscillaties in het gebied $r < r_c$ beperkt blijven.

Deze tijdelijke potential bevat nog sporen van de valentie-elektronen zelf, omdat Hartree en de exchange-correlatie potentialen er nog inzitten. De uiteindelijke pseudopotential wordt bekomen uit:

$$v_{ext,l}^{ps}[r] = v_l^{ps,tmp}[r] - v_H[\rho^{ps}; r] - v_{xc}[\rho^{ps}; r] \quad (2.19)$$

De basisset zelf bestaat dus uit een superpositie van vlakke golven, waarbij de golfvector van de laatste golf in Castep bepaald wordt via $E_{cut-off}$:

$$\frac{1}{2}K_{max}^2 \leq E_{cut-off}$$

Hoofdstuk 3

FeCr in de literatuur

Gezien de technologische interesse in FeCr is er in de literatuur veel informatie te vinden, meer dan voor dit werk van toepassing is. Daarom willen we in dit hoofdstuk een selectief overzicht geven over de eigenschappen van FeCr en diverse computationele resultaten. Vanuit dit overzicht zullen we dan enkele vragen formuleren en zo een basis leggen voor het verdere verloop van dit werk.

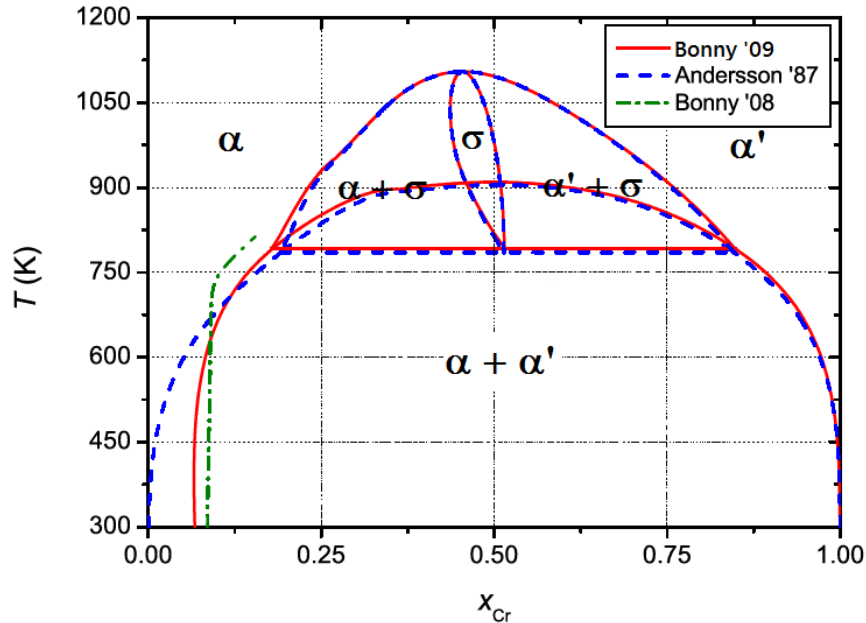
3.1 Het fasediagram

3.1.1 De mengbaarheidskloof

In oude temperatuur-concentratie-fasediagrammen voor het FeCr-systeem, uit 1980-1990, werd bij lage temperaturen ($< 500\text{ K}$) altijd uitgegaan van fase-separatie en clustervorming over het hele concentratiegebied bij lage temperaturen, zie de blauwe stippelijlijn in fig. 3.1. Deze diagrammen zijn opgesteld met toenmalige experimentele data, die zich vooral concentreren in het toepassingsgerichte temperatuurgebied rond de 700 K. Voor lagere temperaturen werd gewoon een blinde extrapolatie uitgevoerd omdat legeringen op deze temperaturen er te lang over zouden doen om te relaxeren. Men noemt dit gebied van clustervorming de mengbaarheidskloof en nam aan dat bij temperaturen onder 500 K deze zich over het hele concentratiegebied uitspreidde en symmetrisch rond 50% Cr kromp met stijgende temperaturen. Maar door bevindingen van Klaver *et al.*, Olsson *et al.* en Lavrentiev *et al.* [3, 5, 9], zie later, alsook diverse experimentele resultaten, samengevat door Bonny *et al.* [11], zie fig. 3.2, werd het duidelijk dat er minstens aan de Fe-rijke kant een correctie nodig was.

3.1.2 Het vernieuwde fasediagram

Rekeninghoudend met de zojuist vermelde onderzoeken stelde G. Bonny in 2009 [2] een nieuw fasediagram voor zoals in figuur 3.1 te zien is. De α -fase aan ijzerrijke zijde is de ferromagnetische bcc vorm van ijzer, ferriet. Ook α' -fase aan de chroomrijke kant heeft een bcc structuur,



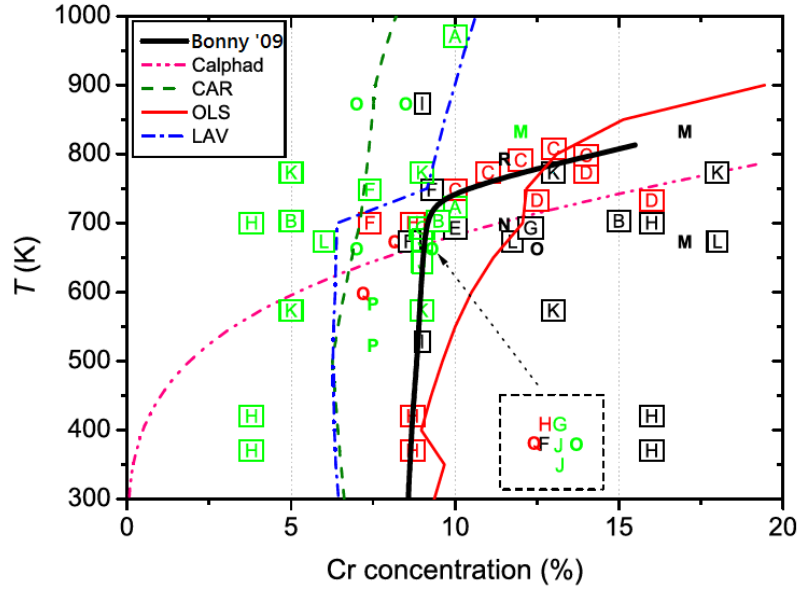
Figuur 3.1: Het fasediagram van FeCr, zoals eerst werd aangenomen (blauwe stippellijn, en door G. Bonny aangepast (groene en rode stippellijn) [2]

waarin chroom in zijn zuiverste vorm een spindichtheidsgolf aanneemt [26]. De σ -fase is een geordende structuur met een tetraëdrische dichtste stapeling, deze vorm ligt echter in een temperatuurgebied dat volledig uit het kader van dit werk valt. Het $\alpha + \alpha'$ gebied slaat op de mengbaarheidskloof, in dit gebied vindt men ijzerrijke bcc clusters, als ook chroomrijke bcc clusters, de slechte mengbaarheid maakt dat legeringen in dit gebied vaak mindere eigenschappen hebben dan elders in het fasediagram. Uit figuren 3.2 en 3.1 is al duidelijk dat zelfs nu nog twijfel bestaat over de exacte grens van de mengbaarheidskloof.

3.2 Definitie van enthalpieën

Zaken zoals mengbaarheid en hardheid van een legering zijn ondermeer verbonden met de energievoordelen of -nadelen die met een bepaalde kristalstructuur gepaard gaan. Daarom is men computationeel vaak geïnteresseerd in enthalpieën. In dit werk gaan we ons concentreren op de inbeddingsenthalpie, de vormingsenthalpie en uiteindelijk ook de mengingsenthalpie.

De **inbeddingsenthalpie**, vgl. (3.1), geeft de energiewijziging in een FeCr-systeem per toegevoegd chroomatoom als men de ijzerrijke zijde beschouwt, per toegevoegd ijzeratoom als het de chroomrijke zijde betreft. De **vormingsenthalpie**, vgl. (3.2), daarentegen geeft de gemiddelde



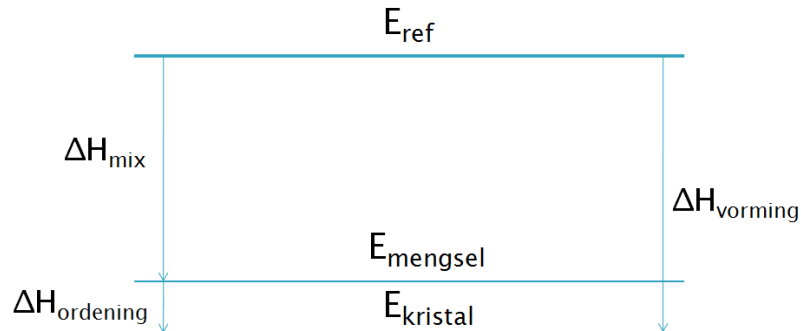
Figuur 3.2: Experimentele en computationele gegevens omtrent de mengbaarheidskloof in FeCr, [11] en zijn referenties. De groene punten zijn experimentele resultaten met ordening, zwarte met faseseparatie en rode vormen het transitiegebied.

energiewijziging per atoom, Cr en Fe:

$$\Delta E_{emb} = \frac{E(Fe_{1-x}Cr_x) - (1-x)nE_{ref}(Fe) - xnE_{ref}(Cr)}{xn} \quad (3.1)$$

$$\Delta E_f = \frac{E(Fe_{1-x}Cr_x) - (1-x)nE_{ref}(Fe) - xnE_{ref}(Cr)}{n} \quad (3.2)$$

Hierin is $E(Fe_{1-x}Cr_x)$ de totale energie van één supercel met zowel Fe- als Cr-atomen, E_{ref} de energie van 1 atoom in zuiver bulk ijzer of chroom en n het totaal aantal atomen in de supercel [8]. De **mengingsenthalpie** wordt gedefinieerd als de vormingsenthalpie van wanordelijke en dus niet-periodieke legeringen, het principiële verschil tussen beide wordt in figuur 3.3 gegeven.



Figuur 3.3: Schematische voorstelling van het verschil tussen vormings- $\Delta H_{vorming}$ en mengingsenthalpie ΔH_{mix} : de ordeningsenthalpie $\Delta H_{ordering}$

Enthalpieën van geordende structuren worden gemakkelijk bekomen via het concept van su-

percellen, waarbij men 1 cel definieert, waarin alle atomaire posities, elementen en zo nodig spinrichting en groottes bepaald zijn, en deze tot op oneindig herhaalt. Zo behoeft men maar 1 cel uit te rekenen en aan periodieke randvoorwaarden te onderwerpen. De vormingsenthalpie van een specifieke FeCr-structuur vindt men dan door de energie uit te rekenen en te verminderen met de energie van de ijzer- en de chroomatomen in cel bekomen uit zuiver element berekeningen en dit daarna te delen door het aantal atomen in de cel.

De bepaling van de mengingsenthalpie daarentegen ligt veel minder voor de hand, daar een ongeordende structuur niet in een kleine cel kan samengevat worden. In de laatste 3 decennia van vorige eeuw zijn 3 methodes naar voor gekomen die elk op hun eigen specifieke manier de mengingsenthalpie direct berekenen voor diverse concentraties: de coherente potentiaal methode en later aangebrachte verbeteringen, gesteund op het veelvoudig verstrooiingsformalisme, van Korringa, Kohn en Rostoker (CPA-KKR)[27, 28], de Connolly-Williams (CW) methode met diverse uitbreidingen, gebruikmakende van effectieve cluster interacties (ECIs)[29] en uiteindelijk de methode van speciale quasi-willekeurige structuren (SQSs), waarbij supercellen worden gebouwd die een willekeurige toestand zo dicht mogelijk benaderen [30, 31, 32].

Geen van deze technieken is op een eenvoudige manier toe te passen, uit hun resultaten is echter gebleken dat de mengingsenthalpie ΔH_{mix} kan worden gefit aan een polynoom met relatief lage orde. Algemeen lijkt een derde orde polynoom te volstaan, waardoor ΔH_{mix} voor alle concentraties bepaald kan worden met behulp van slechts 4 parameters. Daar de mengingsenthalpie voor zuiver chroom en ijzer 0 meV/atoom is, blijven er slechts 2 parameters over. Analoog met de interpolatie methode voor kubische splines zijn deze 2 parameters dan de afgeleide van de mengingsenthalpie naar de concentratie op 0 en 100%. Deze afgeleide staat bekend als de oplossingsenthalpie, die overeenkomt met de inbeddingsenthalpie bij oneindige verdunning. Voor chroom in ijzer en omgekeerd hebben we:

$$\Delta H_{opl}^{CrinFe} = \left[\frac{\partial \Delta H_{mix}}{\partial x} \right]_{x=0} \quad \Delta H_{opl}^{FeinCr} = - \left[\frac{\partial \Delta H_{mix}}{\partial x} \right]_{x=1} \quad (3.3)$$

Aan de hand van deze definities kan men voor de mengingsenthalpie volgende formule gebruiken:

$$\Delta H_{mix}(x) \approx \Delta H_{opl}^{FeinCr} x^2(1-x) + \Delta H_{opl}^{CrinFe} x(1-x)^2 \quad (3.4)$$

Hierbij moeten we rekening houden met de computationele beperking dat het onmogelijk is de energie te berekenen van 1 Cr-atoom in een verder zuivere Fe-legering en men enkel met discrete stappen naar steeds kleinere concentraties kan toewerken [10].

3.3 FeCr-enthalpie

3.3.1 Trends in vormingsenthalpie

Eén van de uitgebreidere artikelen over *ab initio*-berekeningen op FeCr-legeringen is afkomstig van Klaver *et al.* [3] uit 2006, in dit artikel is ondermeer de vormingsenthalpie grondig onder

de loop genomen. Voor hun berekeningen werd gebruik gemaakt van het programma VASP, dat werkt volgens de projector augmented wave methode (PAW) [33]. De cutoff werd op 400 eV vastgelegd wat genoeg zou zijn voor een absolute-energie convergentie voor Fe en Cr en om energie discontinuïteiten te voorkomen. De Brillouin zone werd opgebouwd via het Monkhorst-Pack schema, waarbij het aantal k-punten altijd zo gekozen werd dat absolute-energie convergentie altijd bereikt werd, hierbij was soms een aanpassing nodig. Eerdere berekeningen naar vormingsenthalpie werden verricht door Olsson *et al.* [5] gebruikmakend van full charge density (FCD) exact muffin-tin orbital (EMTO) berekeningen, voor het berekenen van mengingsenthalpieën werd gebruik gemaakt van CPA, met 1240 k-punten in de Brillouin-zone. Later deden dezelfde mensen onderzoek naar de mengingsenthalpie en toestandsdichtheden, waarbij naast EMTO-CPA ook gebruik werd gemaakt van PAW (VASP), op quasi-willekeurige supercellen (SQS) van 128 atomen met 27 k-punten.

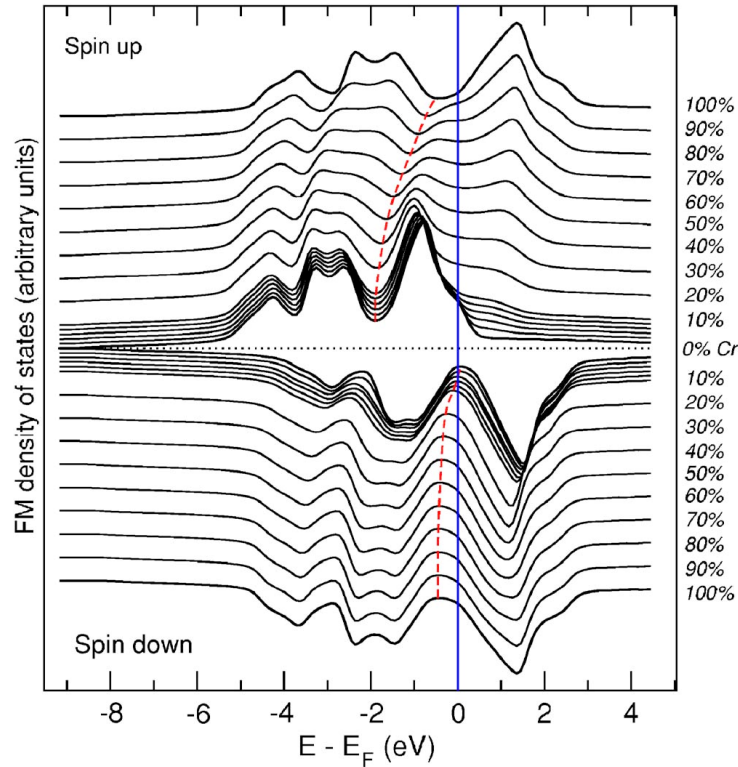
Klaver *et al.* [3] berekende vormingsenthalpieën voor diverse structuren met supercellen variërend tussen 2 en 128 atomen. Voor sommige van deze structuren gebruikte men als referentiewaarde voor Fe, de energie berekend uit dezelfde supercel maar dan enkel opgebouwd uit ijzer, om zo de niet-systematische fout te verkleinen. Voor alle concentraties tussen de 15 en de 90% Cr-concentratie werd een positieve ΔE_f gevonden tussen 20 en 200 meV/atoom. Hierbij gaven structuren waarin sprake was van fasescheiding (Cr en Fe-clusters) de laagste ΔE_f 's.

Aan de ijzerrijke kant werden echter configuraties met negatieve ΔE_f gevonden, voor Cr-concentraties tot 11%. Klaver *et al.* vond een minimum van -8 meV/atoom tussen de 5 en de 9%. Deze negatieve vormingsenthalpieën werden eerder door Olsson *et al.* [5] gevonden voor Cr-concentraties kleiner dan 6%. Bij een latere studie werden EMTO-CPA resultaten vergeleken met PAW-SQS berekeningen, die kwalitatief hetzelfde beeld geven, maar kwantitatief wel verschillen: de mengingsenthalpie, volgens EMTO-CPA, werd negatief bij concentraties lager dan 10%, ongeveer tot $-0,01$ eV, bij PAW-SQS pas onder 4%, beide technieken geven echter resultaten voor willekeurige structuren, dus de specifieke invloed van ordening wordt niet bekeken. Verdere berekeningen van Klaver *et al.* geven echter dat de energie van het systeem monotoon daalt naarmate de Cr-atomen verder uit elkaar werden geplaatst. Deze tendens om de Cr-Cr separatie te maximaliseren leidt tot ordening in de legering. Het tegengestelde doet zich voor bij hogere Cr-concentraties, waar de vormingsenthalpie juist daalt naarmate Cr-atomen elkaar naderen en zo clustering bevordert.

Eén van de mogelijke redenen voor deze negatieve mengingsenthalpie werd gezocht in de afwezigheid van magnetische frustratie tussen chroomatomen die elkaars nabuur zijn, zie sec. 3.6. Dit kan echter niet het volledige antwoord zijn, daar ΔE_f boven nul stijgt vanaf 11%, terwijl zelfs op 50% Cr-atomen nog niet noodzakelijk elkaars naaste buur zijn. Deze conclusie wordt gestaafd door een reeks berekeningen van Klaver *et al.* over dichtste-nabuur frustratie: bij hogere Cr concentraties, in configuraties met minder frustratie werden regelmatig lagere energieën gevonden [3]. Minder frustratie leidt dus tot een lagere vormingsenthalpie, maar het effect is

niet groot genoeg om de positieve ΔE_f bij grotere Cr concentraties te verklaren.

Een andere reden voor de negatieve vormingsenthalpie, gebaseerd op de elektronische structuur, werd in 2006 gegeven door Olsson *et al.* [6]. Hiervoor bekeek men de toestandsdichtheden (DOS) voor diverse concentraties, zie figuur 3.4. Op deze figuur zijn de pieken voor spin down naar beneden gericht. De DOS vertoont enkele typische gebieden, de pieken bij lagere energie stellen de bindende toestanden voor, die bij hogere de anti-bindende, daartussen bevindt zich het pseudogat. We zien dat bij zuiver Cr zowel voor de spin-up als -down de bindende toestanden volledig gevuld zijn en de antibindende boven het ferminiveau liggen en dus leeg zijn, dit verklaart de hoge stabiliteit van bcc Cr. Bij zuiver Fe zijn beide toestanden bij de meerderheidsspin (up) gevuld zodat deze weinig bijdraagt aan de stabiliteit, voor de minoritaire spin zijn de antibindende echter leeg, waardoor ook bcc Fe redelijk stabiel is.



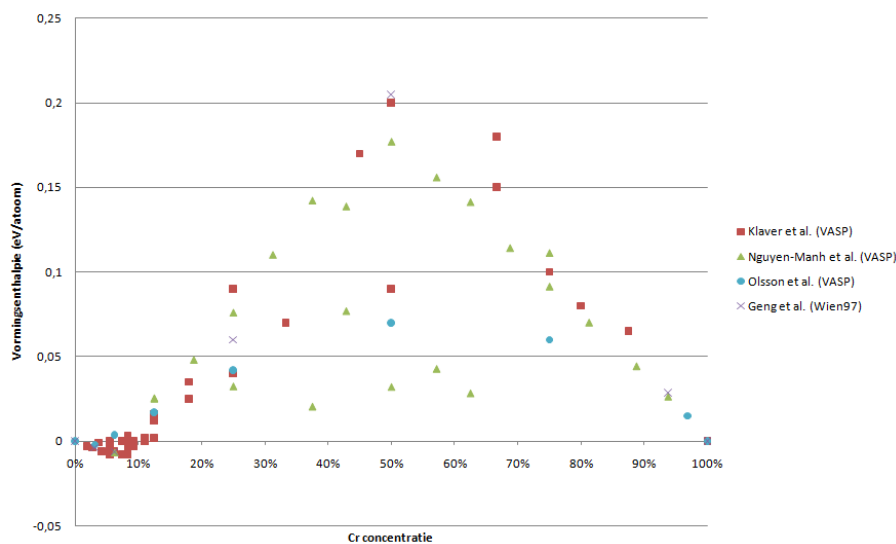
Figuur 3.4: Gemiddelde totale toestandsdichtheid voor FM Fe-Cr legeringen, met 0-100% Cr, zoals voorspeld door EMT0-CPA. De spin-up toestanden staan boven abscis, de spin-down eronder. De curves zijn verticaal verschoven om de verschillen zichtbaar te maken. De stippellijn geeft de pseudogap-minima aan, de verticale lijn is de Fermi energie [6].

Aan de spin-up kant is duidelijk te zien hoe de antibindende piek van zuiver Fe verdwijnt bij stijgende concentratie om geleidelijk terug te verschijnen boven de Fermi-energie als de antibindende piek van zuiver Cr. Dit uitsmeren van toestanden naar hogere energieën is niet gunstig en kan aanleiding geven tot faseovergangen naar bijvoorbeeld mengsels van α , Fe-rijke fase, en α' , Cr-rijke fase.

Bij kleine concentraties Cr ($< 10\%$) is dit effect ook waarneembaar, maar men ziet ook dat de antibindende piek wegschuift naar lagere en dus voordeliger energieën. Verder is ook aan de spin-down kant te zien hoe voor lagere concentraties het pseudogat en daarbij ook de bindende piek naar lagere energieën wordt geduwd. Ook al is dit tweede effect kleiner, beide zijn energetisch voordelig en lijken bij lagere Cr concentraties het overgewicht te hebben op het uitsmeren van toestanden naar hogere energieën. Deze verklaring van Olsson *et al.* is gebaseerd op ferromagnetische SQS berekeningen, en houdt dus niet specifiek rekening met magnetische frustratie en ordening.

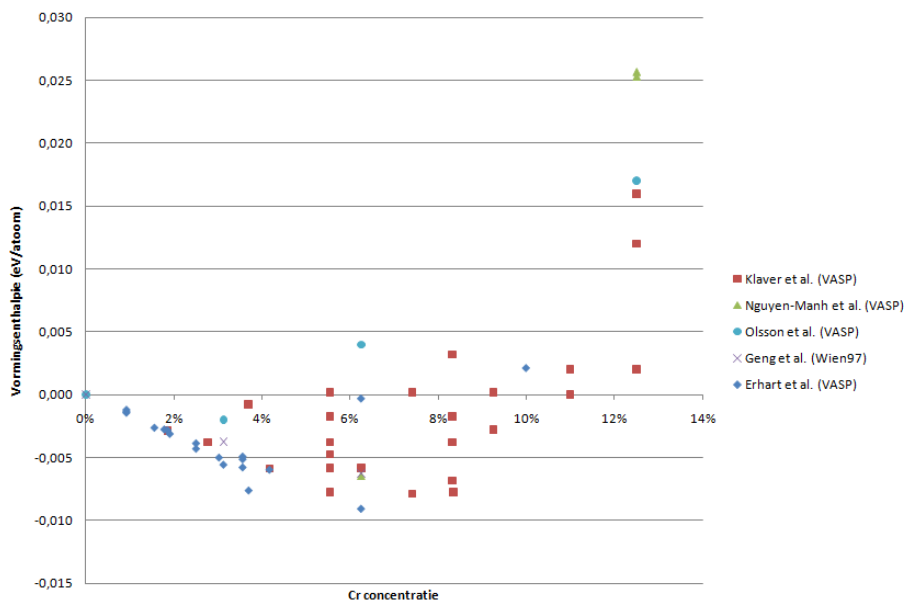
3.3.2 Systematisch literatuuroverzicht

We hebben al enkele resultaten fragmentarisch aangehaald. In deze sectie willen we nu een systematisch overzicht geven van de enthalpieën voor het FeCr-systeem die in de literatuur te vinden zijn. Een samenvattende selectie staat in fig. 3.5 en fig. 3.6. In figuur 3.5 kijken we naar de resultaten uit DFT supercel berekeningen. Het betreft resultaten van Klaver *et al.*, Nguyen-Manh *et al.*, eveneens VASP met PBE en de cut-off op 400 eV, maar dit keer met 27 k-punten voor een 128-atomige $4 \times 4 \times 4$ supercel en Geng *et al.*, WIEN97 met PBE, $R_{mt}K_{max}$ 8.0 en een k-rooster dat tot op 0,01 eV is geconvergeerd. Gezien het relatief kleine verschil in roosterconstante tussen Cr en Fe, verkoos Geng *et al.* het volume van de cellen niet te optimaliseren. Ook de VASP-SQS berekeningen van Olsson *et al.* uit 2006 [6] zijn ingevoegd, ook met 27 k-punten voor 128 atomen, men koos hier echter om niet-magnetisch chroom als referentiewaarde te gebruiken. De lage waarden die Nguyen-Manh *et al.* hier geeft tussen 30 en 70% Cr zijn waarschijnlijk voor cellen met faseseparatie, daar expliciete berekeningen van Klaver *et al.* hieromtrent gelijkaardige waarden leveren.



Figuur 3.5: Vormingsenthalpieën van diverse supercellen uit de literatuur [3, 4, 6, 7]

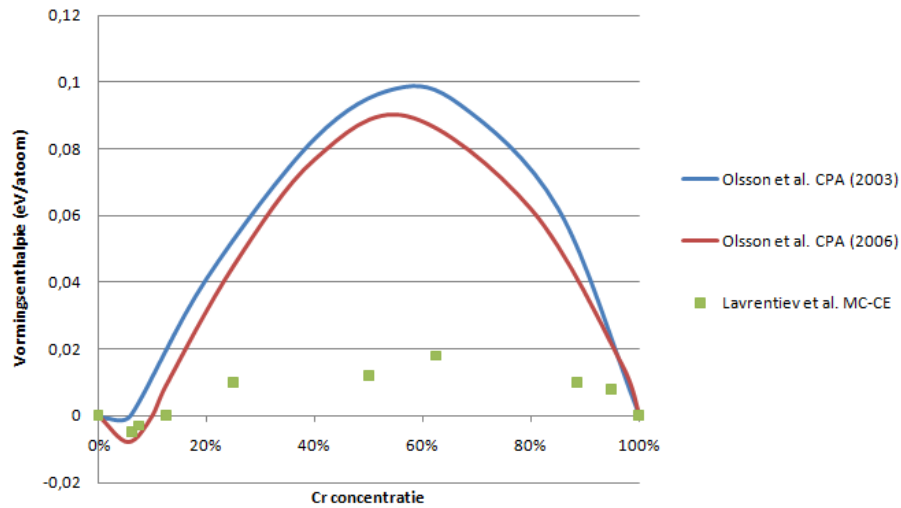
Zoals al in sec. 3.1 gezegd is is er enige twijfel over de grens van de mengbaarheidskloof. Deze twijfel blijkt ook uit de verschillende resultaten voor vormingsenthalpieën. Zo verschillen minima en nulpunten in de diverse artikelen. Om dit te illustreren zijn in figuur 3.6 nogmaals de vormingsenthalpieën weergegeven, maar dan enkel bij kleine Cr concentraties. Hierin zijn ook de resultaten van Erhart *et al.* opgenomen [8], deze werden bekomen met VASP en de PBE functionaal. Men ziet dat de verschillende bronnen verschillende minima vinden, toch kan geen van de auteurs zeker zijn bij alle concentraties het reële minimum te hebben gevonden, daar, naast verschil in computationele methodes, één auteur bij 1 concentratie voor 4 verschillende configuraties ook 4 verschillende enthalpieën kan uitkomen. Om dezelfde reden is het ook niet toegestaan zomaar punten met elkaar te verbinden en daar een nulpunt uit af te leiden. Op deze wijze wordt het erg moeilijk om deze resultaten kwantitatief juist te interpreteren.



Figuur 3.6: Vormingsenthalpieën van diverse supercellen bij lage Cr concentraties uit de literatuur [3, 4, 6, 7, 8]

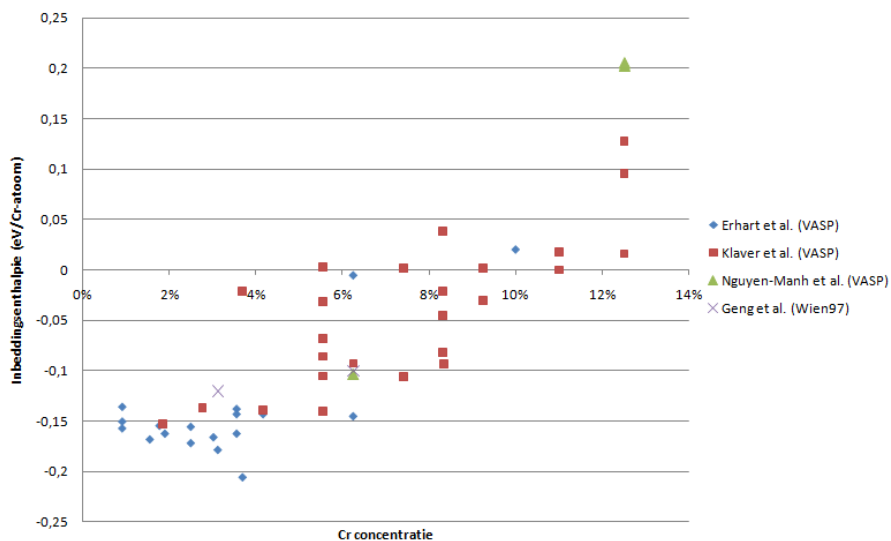
Dan geven we hier verder, op figuur 3.7, nog enkele resultaten van vormingsenthalpieën die op een andere, meer willekeurige, wijze gevonden zijn. Zo heeft men de EMTO-CPA berekeningen van Olsson *et al.* uit zowel 2003 als 2006 [5, 6]. Telkens werd voor bcc structuren met 1240 k-punten in de eerste Brillouin-zone gewerkt en volumes volledig gerelaxeerd. Naast de EMTO-CPA berekeningen hebben we de studie van Lavrentiev *et al.*[9]. In deze studie werd, op basis van de toenmalige DFT-database, een cluster expansie uitgevoerd, om deze dan te gebruiken voor een ‘exchange Monte Carlo’ simulatie, waarin wijzigingen aan de atomaire configuratie werden toegestaan. De fout op de cluster expansie werd op 7 meV/atoom geschat.

Tot slot geven we een overzicht van de inbeddingsenthalpieën, zo hebben we resultaten van Klaver *et al.* en Erhart *et al.* [3, 8]. Beiden maakten gebruik van VASP met de PBE functionaal, Erhart *et al.* voorzag een k-rooster zodat men een de convergentie van 1 meV/Cr-atoom bekwam.



Figuur 3.7: Vormingsenthalpieën voor willekeurige structuren uit de literatuur [5, 6, 9]

Verder zijn er ook data van Geng *et al.* en Nguyen-Manh *et al.* [7, 4]. Al hun gevonden punten zijn samengevat op figuur 3.8, tot concentraties van 12,5% Cr. Bij deze berekeningen gaat het meestal om geordende cellen waarin chroom en ijzer goed zijn opgemengd, de supercellen zijn echter niet altijd conventioneel kubisch maar hebben regelmatig een lagere symmetrie. Zo heeft het laagste punt bij 6,25% Cr, een speciale structuur, gevonden door Erhart *et al.*. De punten van Klaver *et al.*, Nguyen-Manh *et al.* en Geng *et al.* bij deze concentratie stellen een conventionele 2x2x2 supercel voor, waarin de Cr-atomen op een simpel kubische subrooster geplaatst zijn. Net zoals bij de vormingsenthalpie, fig. 3.5, ziet men op de x-as 4 punten van Klaver *et al.*, dit zijn de resultaten van slecht gemengde cellen.



Figuur 3.8: Inbeddingsenthalpieën van diverse supercellen uit de literatuur [8, 3, 4, 7]

3.4 Cr-Cr-interactie

Deze negatieve vormingsenthalpie doet toch enige vragen rijzen betreffende de interacties tussen Cr-atomen onderling en tussen Cr en Fe. Dit preciezer onderzoeken, was het doel van Erhart *et al.*[8]. Hierbij werden verschillende supercellen geconstrueerd en berekend met VASP, gebruikmakend van de PBE-functionaal. De supercellen uit Erhart *et al.* zijn gebaseerd op veelvoud van de primitieve bcc eenheidscel, dus niet altijd conventionele supercellen opgebouwd uit een opeenstapeling van 2-atomige bcc eenheidscellen: de vectoren die de supercellen opspannen zijn via een unieke matrix verbonden met de de vectoren van de primitieve eenheidscel. Elke supercel bevat slechts 1 Cr-atoom. Ook de referentie-energieën van zuiver ijzer en chroom werden altijd uit gelijkvormige supercellen met een identiek k-rooster bekomen.

We lichten deze manier van supercellen construeren toe aan de hand van de speciale structuur, die zoals eerder vermeld een minimale vormingsenthalpie heeft bij 6,25%, zie fig. 3.6. Men beschouwt een bcc rooster, met basisvectoren \mathbf{h} ten op zichte van het cartesisch stelsel, en probeert hierop een subrooster definiëren, zodanig dat de posities van de chroomatomen in het ijzerkristal bepaald zijn. Hiervoor gebruikt men een matrix die de basisvectoren van de supercel weergeeft, ten opzicht van de bcc basis, deze basisvectoren bepalen dan de hoekpunten van de supercel waarop de Cr-atomen zich bevinden. Voor zijn speciale supercel gebruikte Erhart *et al.* matrix \mathbf{A} .

$$\mathbf{h} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 3 & 1 & 1 \\ 1 & 3 & 1 \\ 2 & 2 & 3 \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

Door \mathbf{A} met \mathbf{h} te vermenigvuldigen vindt men de basisvectoren van de supercel in cartesiaanse coördinaten, \mathbf{H} :

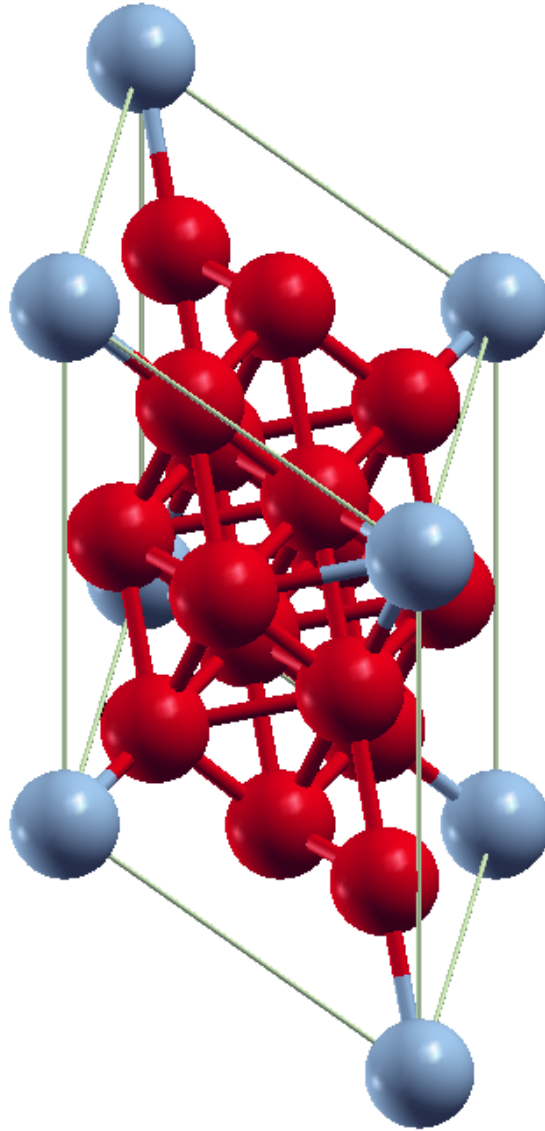
$$\mathbf{H} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -1 & 3 & 3 \\ 3 & -1 & 3 \\ 3 & 3 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

Wil men op deze manier kubische supercellen met vlakkegecentreerde (fcc) of een simpel kubische (sc) bekomen moet men gehele veelvoud van volgende matrices gebruiken:

$$\mathbf{A}_{\text{fcc}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{A}_{\text{sc}} = \begin{bmatrix} 3 & 1 & 1 \\ 1 & 3 & 1 \\ 2 & 2 & 3 \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

Zo beschikt men dus over de coördinaten van alle chroomatomen en tegelijk over de de lengte van de zijden en de groottes van de hoeken die ze met elkaar maken. Men moet dan enkel nog

de posities van de ijzeratomen in de supercel bepalen. Dit doet men door te controleren voor welke atomen de coördinaten na transformatie met \mathbf{H} kleiner zijn dan 1. Uiteindelijk bekomt men primitieve supercellen zoals te zien is in figuur 3.9.



Figuur 3.9: Supercel bepaald door de matrix A , vgl. 3.6

Het idee was nu om uit te zoeken of voor bepaalde Cr-Cr-separatie's de inbeddingsenthalpie kleiner dan de oneindig verdunde inbeddingsenergie is. Als dit het geval is zal de aanwezigheid van een zekere Cr-concentratie in zuiver ijzer het verder opnemen van Cr bevorderen, men kan dan spreken van een aantrekkende 'lange afstands'-interactie tussen Cr-atomen in een ijzeromgeving. Samen met de afstotende interactie op korte afstand, onder meer ten gevolge van magnetische frustratie, zal dit leiden tot ordening en het ontstaan van intermetallische fases. In het geval dat de inbeddingsenthalpie voor alle concentraties groter is dan die bij oneindige verdunning, is

er enkel afstoting en zijn ordening en intermetallische fases niet essentieel.

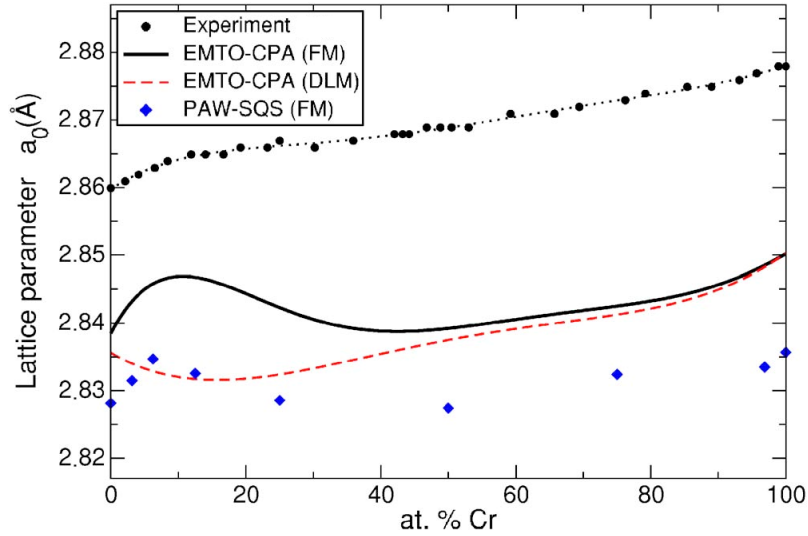
Als inbeddingsenthalpie bij oneindige verdunning, ook wel de oplossingsenthalpie genoemd, nam men de waarde gevonden voor een 108-atomige supercel (0,93% Cr), bij de grootste Cr-Cr separatie, 4,24 keer de roosterparameter. Dit is de best mogelijke keuze die Erhart *et al.* kon maken met de data waarover men beschikte. Toch varieerden de resultaten bij 108 atomen nog over 25 meV/Cr atom, met een minimum van -157 meV/Cr-atoom. Voor de meeste configuraties met concentraties tussen de 1 en de 5% werd inderdaad een lagere inbeddingsenthalpie gevonden, met een minimum bij 3,70% voor een conventionele 27-atomige supercel van -206 meV/Cr-atoom, zie fig. 3.8.

Het bleek voor Erhart *et al.* ook interessant om naar de vormingsenthalpie te kijken. Men vond hier een minimum voor die aparte 16-atomige supercel, van -9 meV/atoom, zie fig. 3.9. Dit is ongeveer 1 meV/atoom lager dan voor de conventionele 27-atomige supercel, de 2^{de} laagste vormingsenthalpie, zie fig. 3.6. Erhart *et al.* vond geen punten op of onder de lijn tussen deze 2 punten en concludeerde daaruit dat dit lokale minima zijn, of met andere woorden intermetallische grondtoestanden [8].

3.5 De roosterparameter

In de metallurgie wordt waargenomen dat de roosterparameter van een legering, zich vaak gedraagt volgens de empirische wet van Vegard: er is een lineair verband tussen de roosterparameter van een legering en de concentratie van de aanwezige elementen [34]. Voor een binaire legering, zou de roosterparameter dus ongeveer een rechte moeten volgen, in functie van de concentratie, van de roosterconstante van het eerste element naar de roosterconstante van het 2^{de} element.

Figuur 3.10 toont ons zowel de experimentele roosterparameter, alsook de roosterparameters bekomen door Olsson *et al.* [6] via verschillende computationele technieken, vooral gericht op ongeordende bcc-legeringen. Het experimentele resultaat volgt inderdaad ongeveer de wet van Vegard, toch is er in het gebied van 0 tot 20% een kleine verhoging te zien. Men ziet eveneens dat bij hogere percentages de curve steeds steiler omhoog gaat. Kijkt men naar de computationele resultaten ziet men dat de ferromagnetische berekeningen niet volledig aan de wet van Vegard voldoen. De trends die net al bij het experimentele resultaat vermeld zijn, komen hier veel sterker naar voor.



Figuur 3.10: De roosterparameter van FeCr in functie van de Cr concentratie zoals gevonden door Olsson *et al.* en zijn referenties [6], FM staat voor berekeningen met ferromagnetisch ijzer en niet-magnetisch Cr, DLM voor berekeningen waarin zowel Fe als Cr paramagnetisch worden beschouwd

3.6 Magnetisme

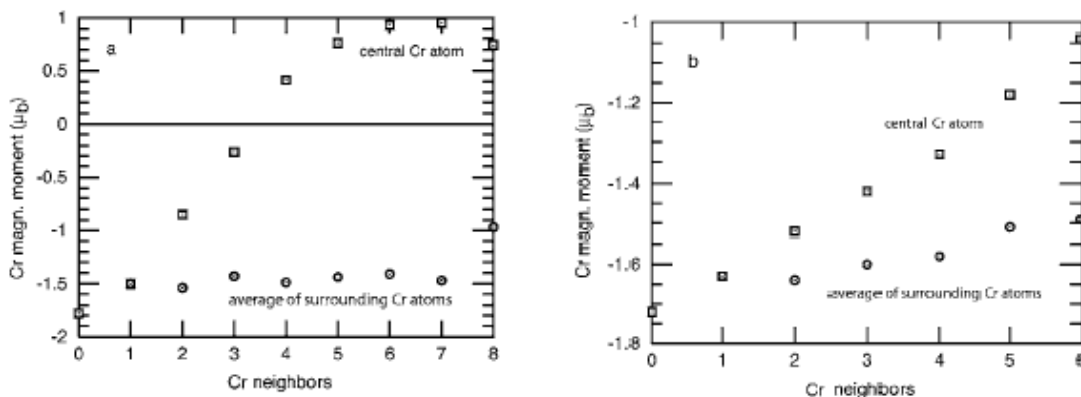
3.6.1 Magnetische momenten

Zuiver ijzer is een ferromagnetisch (FM) materiaal, met een magnetisch moment van om en bij de $2,2 \mu_B$ per atoom. De situatie van Cr is minder simpel. Experimenteel is gebleken dat voor zuiver Cr de magnetische momenten variëren over een spin-dichtheidsgolf van ongeveer 20 roosterconstanten tussen $0,67 \mu_B$ en $-0,67 \mu_B$, maar antiferromagnetisch (AFM) Cr blijkt energetisch erg dicht bij dit ‘golvend’ Cr te liggen, zodat bij de minste onzuiverheid Cr als een antiferromagneet kan worden beschouwd [3, 26]. Dit blijkt ook uit *ab initio*-berekeningen waarmee men vond dat AFM Cr voordeliger is dan een spin-dichtheidsgolf, de waarden lagen echter zo dicht bij elkaar dat hierover geen uitsluitsel kon gegeven worden [26, 35]. Daarom wordt bij de meeste berekeningen zuiver Cr als antiferromagnetisch beschouwd.

De exacte waarde voor de magnetische momenten van elk atoom, gevonden in *ab initio* berekeningen, is afhankelijk de gekozen muffin-tin straal. Omdat bij ijzer het magnetisch moment vooral ontstaat in het gebied rond de kern, is in de literatuur vrij veel eenduidigheid hierover te vinden. Voor Cr liggen de zaken weer ingewikkelder, een aanzienlijk deel van de spin-dichtheid vindt zijn oorsprong in de omgeving van deze straal, zodat de variatie in de literatuur behoorlijk groot is, van $0,59 \mu_B$ tot $1,55 \mu_B$ [3]. Daarom is het interessanter naar trends in de momenten te zoeken en zich niet te fixeren op de exacte waarden.

Ten gevolge van de magnetische eigenschappen van ijzer en chroom zijn er in FeCr-legeringen verschillende situaties mogelijk, afhankelijk van de concentratie en de configuratie. Zolang de Cr-concentratie laag is en alle Cr-atomen enkel omgeven zijn door Fe-atomen zal Cr zich AFM

gedragen en naburig Fe FM, parallel aan de rest. Volgens Klaver *et al.* vergroot de sterk ferromagnetische omgeving ook het moment van Cr, van $1.1\mu_B$ naar ongeveer $1.8\mu_B$ [3]. Bij hogere concentraties is het mogelijk dat Cr atomen elkaars naburen worden, soms zelfs elkaars dichtste naburen. Dit geeft aanleiding tot magnetische frustratie: aan de ene kant wil het chroom zich antiferromagnetisch richten ten opzichte van het andere Cr-atomen, aan de andere kant wil het zich AFM richten ten opzichte van de ijzeromgeving.



Figuur 3.11: Magnetisch momenta van het centrale Cr-atoom en dat uitgemiddeld over de naburige Cr-atomen, (a) Cr-atomen op dichtste nabuurposities, (b) Cr-atomen op de op-één-na-dichtste nabuurposities [3]

Om deze magnetische frustratie beter te kunnen bestuderen besloot Klaver *et al.*[3] 2 reeksen berekeningen te maken. Startende van 1 Cr-atoom in een ijzeromgeving verving men in de eerste reeks telkens 1 naaste nabuur meer, in de 2de reeks deed men hetzelfde met de op één-na-naaste naburen. Het resultaat is te zien op fig. 3.11. We zien dat naarmate het centrale atoom meer omgeven wordt door andere Cr-atomen zijn moment minder negatief wordt, het is echter enkel als deze Cr-atomen op de dichtste positie zitten dat de invloed van de Fe-omgeving genoeg afgezwakt kan worden om het centrale moment van teken te doen wisselen. De momenten van de naburige chroomatomen veranderen slechts weinig omdat hun directe omgeving niet sterk beïnvloed wordt door een bijkomend Cr-atoom .

Bij hoge Cr concentraties gelden dezelfde problemen, alleen wordt nu ook het gedrag van Fe minder voorspelbaar. Zolang ijzer nog een paar ijzeratomen als dichtste nabuur heeft blijft het zich FM gedragen, de Cr-atomen streven dan naar een situatie met zo weinig mogelijk magnetische frustratie. Naarmate Fe zijn ijzerburen verliest stijgt het aantal mogelijke configuraties, waarbij niet-collineaire momenten ook een mogelijkheid zijn. Volgens Olsson *et al.* [6] bijvoorbeeld, verdwijnt het moment van Fe bijna volledig, bij die studie werden niet-collineaire effecten echter uigesloten. Bij mooi geordende systemen blijken de individuele Cr-momenten groot te zijn, als clustering is toegestaan, dan liggen de momenten lager vanwege frustratie [3].

3.6.2 Magnetische hyperfijnvelden

Het magnetische hyperfijnveld is het magnetisch veld dat op de kern ontstaat door de omhullende elektronische ladingsdistributie. Dit magnetisch veld op de kern wordt beschreven door verschillende termen: een demagnetisatie-term en een Lorentz-term, beide zijn het gevolg van interactie met omringende atomen, een Fermi-contact-term, een spin-dipolaire term en een orbitaal-term, alle 3 veroorzaakt door elektronen in het atomair gebied van de kern. Het hyperfijnveld wordt voornamelijk bepaald door deze laatste 3 bijdragen. Alle termen, de eerste 2 in het bijzonder, zijn gevoelig voor een wijziging in de directe omgeving. Het hyperfijnveld is een belangrijke grootheid in de vaste stof-fysica: een goed begrip van het gedrag van het hyperfijnveld op onzuiverheden en hun omgeving is cruciaal om een goed begrip op te bouwen van de elektronische structuur en bindingsmechanismen in vaste stoffen [36].

In de literatuur is weinig informatie te vinden over hyperfijnvelden bekomen uit *ab initio*-berekeningen in FeCr-systemen. Experimentele informatie daarentegen is wel beschikbaar, voornamelijk uit Mössbauer-spectroscopie en nucleaire magnetische resonantie (NMR). Zo zijn er voor het hyperfijnveld op Cr in Fe diverse experimentele waarden te vinden: van -1,0 T bij 300 K, -6,59 T bij 1,2 K en -6,655 T bij 0 K, een waarde bekomen door extrapolatie [37, 38, 39, 40]. Ook de wijziging die het hyperfijnveld van een Fe-atoom in de omgeving van een Cr-atoom ondervindt, is een interessant gegeven. In Vincze *et al.* [12] vindt men experimenteel dat de absolute waarde van het hyperfijnveld op Fe in zuiver bulk ijzer 2,69 T groter is dan op ijzeratomen met een Cr-atoom op eerste of 2^d e nabuurpositie.

3.7 Openstaande onderzoeksvragen

Uit dit hoofdstuk zijn enkele concrete vragen naar vorgekomen, waarrond we verder onderzoek uitgevoerd hebben. Deze worden hier nog eens samengevat:

- In sec. 3.1 en sec. 3.3 werd duidelijk dat de ondergrens van de mengbaarheidskloof nauw in verband staat het teken van de vormings- of de mengingsenthalpie. Tevens werd duidelijk dat er hieromtrent nog veel twijfel is. Daarom rees de vraag of het mogelijk is om met een 3^{de} -graadsvergelijking, gegeven door Sluiter *et al.* [10] in sec. 3.2, zelf **een ondergrens voor de mengbaarheidskloof te bepalen**.
- We zien eveneens in sec. 3.3 dat het overgrote deel van de berekeningen met VASP zijn uitgevoerd, vooral in het gebied met kleine Cr concentraties is er weinig verificatie van andere methodes. In dat kader lijkt het nuttig om **met een all-electron methode, zoals Wien2k, deze resultaten te toetsen**. Daarbij kan het interessant zijn om te zien hoe deze methode zich gedraagt **bij nog kleinere concentraties**, dan dewelke in de literatuur terug te vinden zijn.

- Het deel over Cr-Cr-interactie, sec. 3.4, bevatte enkele merkwaardige punten uit Erhart *et al.* [8], die toch wel cruciaal zijn voor de conclusies die getrokken werden. Daar deze punten en dan in het bijzonder de speciale 16-atomige structuur, nog nergens anders geverifieerd zijn, vroegen wij ons af **of onze berekeningen deze resultaten kunnen bevestigen of ontkennen.**
- In sec. 3.6 werd door Klaver *et al.* [3] het magnetisch gedrag van chroom in een Fe-rijke omgeving bestudeerd, informatie over het **magnetische gedrag van FeCr-systemen bij hogere Cr concentraties** is schaarser en niet éénduidig. Welke resultaten geven *ab initio*-berekeningen voor **hyperfijnvelden op Fe en Cr?**

Hoofdstuk 4

Testen van de nauwkeurigheid

4.1 Oorspronkelijke bedoeling

In eerste instantie was het idee om met WIEN2K (LAPW en APW+lo) de inbeddings- en vormingsenthalpieën te berekenen voor diverse geordende supercellen en zo, samen met de literatuur, een vergelijking tussen de verschillende DFT-methodes te kunnen maken. Vanwege de unieke combinatie van ferromagnetisch ijzer en antiferromagnetisch chroom, zou vooral gekeken worden hoe deze verschillende methodes met magnetisme omgaan. Het oorspronkelijke plan was om de geometrie-optimalisatie (het volume, de vorm van de eenheidscel en posities van de atomen in de cel) met CASTEP (PW+PP) te doen. Door de beschikbaarheid van een druktensor in deze code kan deze optimalisatie heel efficiënt gebeuren. Deze geometrie zou dan als invoer dienen voor WIEN2K, om dan nauwkeurige energieën en enthalpieën te berekenen. Het leek aanvankelijk niet nodig om extreme eisen te stellen, de meest nauwkeurige resultaten werden van WIEN2K verwacht, CASTEP zou extra vergelijkingsmateriaal leveren.

Het is misschien nog even nuttig voor de rest van dit hoofdstuk, om te bemerken dat ‘fout’ hier niet slaat op verschillen met de werkelijkheid of het experiment, maar op het verschil tussen berekeningen op een lagere nauwkeurigheid ten opzichte van berekeningen waarbij de nauwkeurigheid zo hoog is opgedreven dat het resultaat ongevoelig is voor verdere verhoging van die nauwkeurigheid. Verder zullen hier fouten vermeld worden op absolute energieën, zoals rechtstreeks door de programma’s aangeleverd, of op enthalpieën, het is in dit geval belangrijk op de eenheid te letten: eV voor absolute energie, eV/atoom voor vormingsenthalpie en eV/Cr-atoom voor inbeddingsenthalpie van Cr in Fe.

4.2 Kritische evaluatie van de nauwkeurigheid

4.2.1 WIEN2K

Voor WIEN2K gebruikten we aanvankelijk een $R_{mt}K_{max}$ van 7,00, de betekenis van deze parameter is al besproken in het hoofdstuk ‘computationele methoden’. De 2de parameter bepaalt het k-rooster. Men kiest hoeveel k-punten er in de hele Brillouin-zone moeten zijn. WIEN2K zal dan volgens het Monkhorst-Pack schema een rooster opbouwen. Afhankelijk van de aanwezig symmetrie zal het aantal k-punten dat werkelijk uitgerekend moet worden kleiner zijn. Initiëel kozen we 8000 k-punten, een rooster van $20 \times 20 \times 20$, voor een 2-atomige cel. Voor 50% Cr, een lichaamsgecentreerde kubus met in op de hoekpunten chroom en in het centrum ijzer, vond WIEN2K 222 k-punten, dit komt ongeveer overeen met de k-mp-spacing van 0,045, of 256 k-punten, die aanvankelijk ook bij CASTEP werd gekozen, zie sec. 4.2.2.

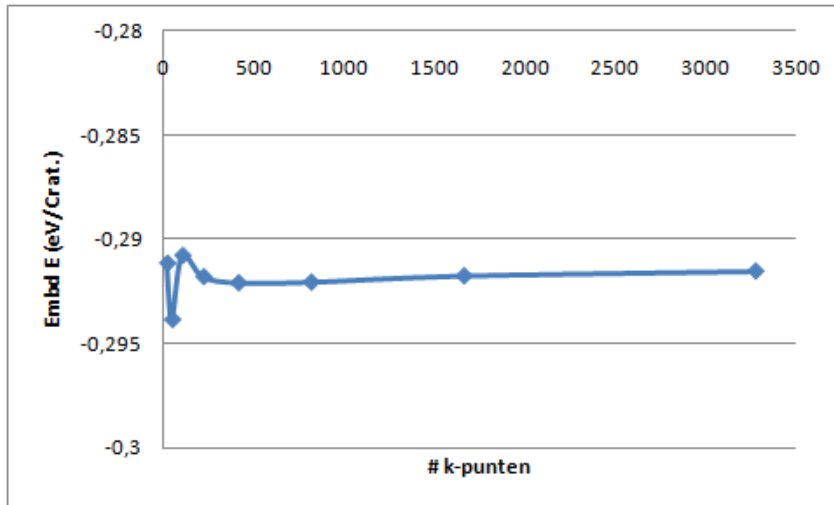
Nu is het zo dat voor grotere en vollere supercellen minder k-punten nodig zijn om dezelfde nauwkeurigheid te bereiken. Dit is het best te begrijpen uit de definitie van de de reciproke ruimte, de k-ruimte, de inverse van de werkelijke ruimte: hoe groter de cel werkelijk is hoe kleiner zijn reciproke ruimte, verder heeft deze kleinere reciproke ruimte tot gevolg dat de informatie ook veel beter geconcentreerd is en 1 punt dus ook meer informatie bevat. In CASTEP gebeurt dit automatisch door de de k-mp-spacing constant te houden, bij WIEN2K moest men per verdubbeling van het aantal atomen het aantal k-punten zelf halveren. Het gevolg hiervan is dat bij een 32-atomige supercel er slechts 16 k-punten nodig zijn met onze aanvankelijk gekozen nauwkeurigheid.

Naarmate onze supercellen groter werden en we dus vormingsenthalpieën bekwamen bij relevante concentraties, zagen we dat onze resultaten zowel voor WIEN2K als voor CASTEP steeds verder afweken van wat in de literatuur te vinden was, dit zonder enige duidelijke trend. Dit had diverse oorzaken. Ten eerste lag de nauwkeurigheid te laag om consistente gegevens te produceren. Rond de 50% Cr spreken we over vormingsenthalpieën van enkele honderden meV’s per atoom, die zelfs in de literatuur ruim variëren, een fout van 10 of zelfs 50 meV/atoom valt dus niet snel op. Komen we éénmaal bij concentraties onder de 10% Cr zijn de variaties in de literatuur al veel kleiner en kan een fout van 5 meV/atoom al het verschil maken tussen een exotherme of een endotherme legering.

Ten tweede werd als referentie-energie voor ijzer en chroom steeds dezelfde energie gebruikt, bekomen uit berekeningen met maar 2 atomen. Bij grotere supercellen moest deze energie en zijn fout dus met steeds grotere factoren vermenigvuldigd worden, zodanig dat een fout van 1 meV op de referentie-energie een fout van 1 meV/Cr-atoom geeft voor 50% Cr, maar 15 meV/Cr-atoom voor 6,25% Cr, zie formules (3.1) en (3.2). Voor WIEN2K was er nog een derde factor in het spel: zoals eerder gezegd werd de optimalisatie van het volume en de interne posities met CASTEP gedaan, daarna werden deze aanpassingen gewoon in de invoer van WIEN2K ingebracht. Wanneer voor een testgeval de energie met WIEN2K opnieuw bepaald werd als

functie van de roosterparameter, bleek het minimum bij een andere roosterparameter te liggen. CASTEP en WIEN2K voorspellen dus andere evenwichtsvolumes.

Zo werd het duidelijk dat zowel de nauwkeurigheidseisen als onze strategie gewijzigd moesten worden. We besloten om vanaf nu voor elke concentratie de referentie-energieën te herberekenen in structureel dezelfde supercel, zo wordt de fout op deze dezelfde als die op de FeCr-supercel en dus onafhankelijk van de grootte van de cel. Daarnaast werd ook beslist dat de supercellen nu ook door WIEN2K zelf moeten worden geoptimaliseerd. Als laatste moest de nauwkeurigheid verhoogd worden zodat de fout op de inbeddingsenthalpie kleiner dan 1 meV wordt. Hiervoor berekenden we met WIEN2K de inbeddingsenthalpie voor $Fe_{96,87\%}Cr_{3,13\%}$ met steeds meer k-punten, zie fig. 4.1. We zien dat vanaf 220 k-punten de het resultaat stabiliseert, met een fout kleiner dan 0,5 meV/Cr-atoom, wat voor de vormingsenthalpie een fout levert van ongeveer 0,01 meV/atoom. Dit is ruim nauwkeurig genoeg, dus werd 220 k-punten voor een 32-atomige supercel als standaard genomen. Doordat de fout op de referentie-energie nu niet meer groeit, wordt de fout op vormingsenthalpieën systematisch kleiner naarmate het aantal atomen toeneemt.



Figuur 4.1: WIEN2K: Inbeddingsenthalpie van $Fe_{31}Cr_1$ in functie van het aantal k-punten

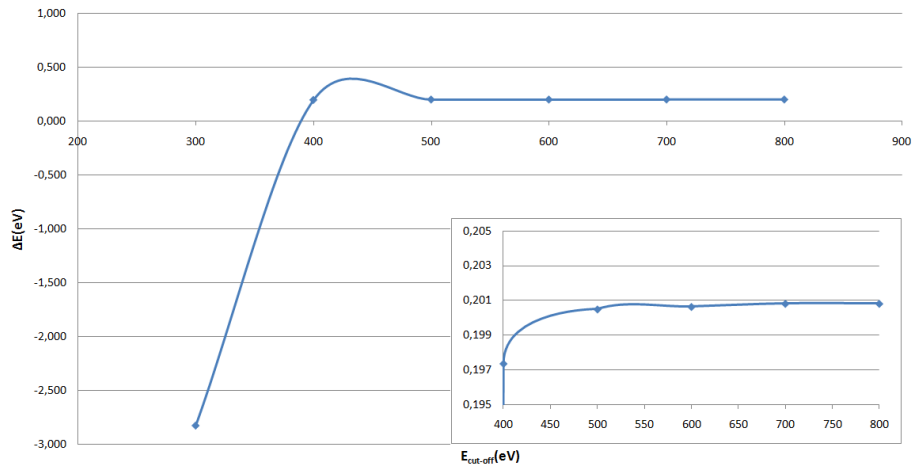
$R_{mt}K_{max}$ werd drastisch verhoogd naar 8,50. Een basisset van die omvang is consistent met de nauwkeurigheid die door de grote k-bemonstering verkregen wordt. De muffin tin straal, R_{mt} , werd voor zowel chroom als ijzer op 2,20 vastgehouden in al onze berekeningen.

4.2.2 CASTEP

Wat betreft de nauwkeurigheid kent CASTEP 2 parameters: $E_{cut-off}$, de kinetische energie van de laatste golf en k-mp-spacing, deze parameter bepaalt de afstand tussen de k-punten, die via het monkhorst-pack schema de Brillouin zone bemonsteren.

De energiewaarde bekomen uit een DFT-berekening heeft meestal wel een fysische betekenis, maar veranderen met gekozen nauwkeurigheidinstellingen. Op deze manier is het onmogelijk

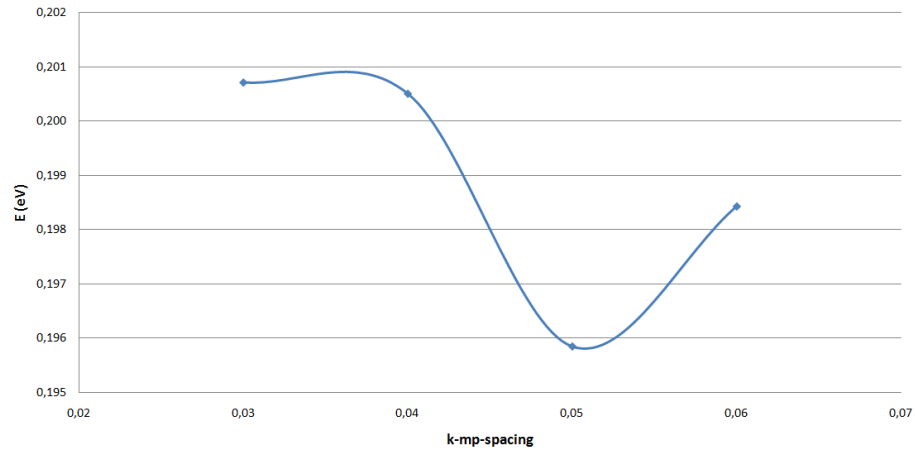
te bepalen wanneer er convergentie in de nauwkeurigheid is bereikt, daarom wordt er bijna altijd naar het energieverval tussen 2 berekeningen bij dezelfde nauwkeurigheid gekeken. Zo berekenden wij, om een juiste $E_{cut-off}$ te kiezen, telkens het energieverval tussen 2 2-atomige cellen met 50% Cr met roosterparameters van 2,90 en 2,80 Å voor oplopende $E_{cut-off}$, de k-mp-spacing lag op 0,04, zie fig. 4.2. Het is duidelijk dat voor waarden onder de 400 eV van convergentie nog geen sprake is. Vanaf 700 eV daarentegen zijn de waarden tot op 6 cijfers na de komma geconvergeerd. Op 500 eV is de fout nog 0,5 meV. Gezien de evenredigheid tussen duur van de berekening en nauwkeurigheid: berekeningen met 700 eV duren ongeveer 2 keer langer dan met 500 eV, werd 500 eV als $E_{cut-off}$ gekozen.



Figuur 4.2: CASTEP: Het absolute energieverval tussen 2,90 en 2,80 Å voor 50% Cr in functie van de $E_{cut-off}$.

Voor de k-mp-spacing deden we dezelfde test als voor $E_{cut-off}$ eerder. De $E_{cut-off}$ werd nu op 500eV vastgehouden. Het resultaat is te zien in fig. 4.3. We zien dat voor k-punt separatie's kleiner dan 0,04 convergentie bijna bereikt is, op 0,04 kan men nog een afwijking van 0,5 meV zien. Wederom werd uit tijdsbesparende overwegingen gekozen om een iets grotere k-mp-spacing te nemen: 0,045, met een fout van ongeveer 5 meV. Dit bleek bij grotere supercellen niet nauwkeurig genoeg, zie het voorgaande deel over WIEN2K, zodat ook voor CASTEP de nauwkeurigheid verhoogd zou moeten worden willen we hieruit consistente gegevens halen.

CASTEP is redelijk gebruiksvriendelijk, de invoer is vrij gemakkelijk en flexibel, de uitvoer is rechtstreeks leesbaar, geen van beide kan zomaar van WIEN2K gezegd worden. De 2 programma's verschillen echter ook fundamenteel van elkaar in computergebruik: WIEN2K maakt veel en grote tijdelijke bestanden aan, die het achteraf niet vanzelf verwijdert, CASTEP daarentegen werkt zoveel mogelijk in het RAM-geheugen. Dit laatste klinkt heel elegant, maar is eigenlijk een enorme beperking. Toen de nauwkeurigheid van onze berekeningen naar omhoog moest, zeker voor grote cellen, zagen we al snel in dat dit zeer onpraktisch tot zelfs onmogelijk is voor CASTEP: de belasting op het RAM-geheugen en de wisselbestanden werd zo groot dat de computer meer bezig was met het uitschrijven en uitlezen van tijdelijke bestanden, dan



Figuur 4.3: CASTEP: Verschil tussen 2,90 en 2,80 Å voor 50% Cr in functie van de k-mp-spacing.

met het eigenlijke rekenwerk. Samen met het niet rechtstreeks bruikbaar zijn van de volume-optimalisaties, leidde dit tot de beslissing om onze oorspronkelijke bedoeling te verlaten en niet meer verder te werken met CASTEP. Omdat alle voorgaande berekeningen van CASTEP uitgevoerd zijn met een te lage nauwkeurigheid, zijn alle verdere resultaten in deze thesis dan ook enkel bekomen via WIEN2K.

Hoofdstuk 5

Resultaten

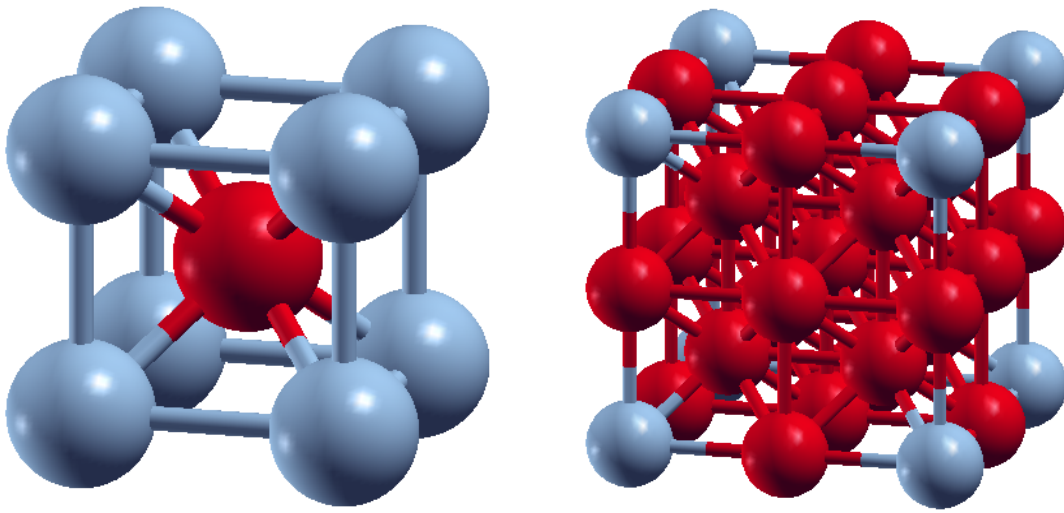
Het is de bedoeling om geordende FeCr-systemen te bestuderen, vooral in het ijzerrijke gebied, met Cr concentraties onder de 15%, daar experimenteel is gebleken dat in dit gebied ordening ook werkelijk voorkomt. Alle berekeningen gebeuren op drukloze systemen bij 0 K, dus zuiver ijzer en chroom bevinden zich allebei in een lichaamsgecentreerde kubische toestand. Beide hebben ook roosterparameters die relatief dicht bij elkaar liggen, optimalisatie met de APW+lo methode met PBE exchange-correlatiefunctieaal (WIEN2K) leverde 2,833 Å voor ijzer en 2,869 Å voor chroom op, wat goed overeenkomt met de roosterparameters door Klaver *et al.* gevonden met PAW (VASP) [3], zie tabel 5.1.

Tabel 5.1: Roosterparameters voor zuiver bulk Fe en zuiver bulk Cr: experimenteel gevonden waarden [41, 42, 43, 44], met VASP [3] en met WIEN2K

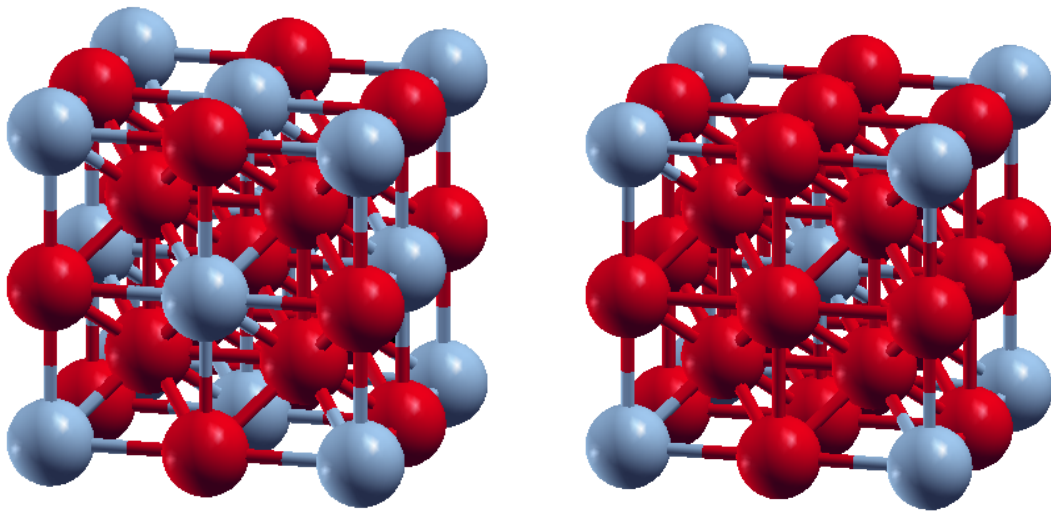
$a_0(\text{Å})$	experiment	VASP	WIEN2K
Fe	2,866	2,829	2,833
Cr	2,884	2,863	2,869

Het is dus redelijk aan te nemen dat FeCr-systemen bij grote verdunning eveneens een bcc structuur hebben. Vanuit dit idee hebben we voor diverse concentraties telkens een conventionele kubische supercel opgebouwd, ook al is het weinig waarschijnlijk dat deze cellen zich echt voordoen bij grotere concentraties. Dit houdt in dat elke supercel een kubisch veelvoud is van een bcc-éénheidscel. Zo werden supercellen geconstrueerd met 2x2x2, 3x3x3, en 4x4x4 en meer bcc-éénheidscellen ijzer of chroom, waarover dan, indien mogelijk, een vlakkegecentreerde kubisch (fcc), lichaamsgecentreerde kubisch (bcc) of simpel kubisch (sc) subrooster van chroom of ijzer wordt geplaatst, zie figuren 5.1 en 5.2. Afhankelijk van het de symmetrie van het subrooster, dus de grootte van zijn primitieve cel, moeten er meer atomen in rekening gebracht worden, voor fcc is dit een kwart van het totaal aantal atomen in de conventionele supercel, voor bcc de helft en voor sc alle. Voor alle cellen tot en met 54 atomen zijn zowel de volumes als de interne posities geoptimaliseerd. Voor grotere cellen werden enkel nog de interne posities geoptimaliseerd werd, het volume werd genomen door het volume per atoom te interpoleren tussen het geoptimaliseerd

volume van het zuiver element en dit van de $Fe_{53}Cr_1$ of Fe_1Cr_{31} .



Figuur 5.1: (a) een cel van het CsCl-type, Fe_1Cr_1 , (b) een $2 \times 2 \times 2$ supercel met een sc subrooster voor Cr, $Fe_{15}Cr_1$



Figuur 5.2: $2 \times 2 \times 2$ supercellen: (a) met een fcc subrooster voor Cr, Fe_3Cr_1 , (b) met een bcc subrooster voor Cr, Fe_7Cr_1

Voor de verdere bewerking van de bekomen resultaten is het vaak nodig om ook de energie van Fe- en Cr-atomen in hun bulk te kennen. Hiervoor werd beslist om altijd de resultaten te gebruiken van zuiver Fe of zuiver Cr berekend voor een zelfde of grotere supercel, om zo de fout te verkleinen, zie sec. 4.2. Het is namelijk niet altijd mogelijk een cel die voor ferromagnetisch ijzer geen probleem oplevert zomaar voor antiferromagnetisch chroom over te nemen. Dit kwam voor bij een $3 \times 3 \times 3$ supercel met een bcc subrooster, een 27-atomige supercel. Het centrale

Cr-atoom zou in dit geval op de centrale positie van een bcc-éénheidscel zitten, terwijl de Cr-atomen op de hoekpunten van de supercel op de hoekpunten van een bcc-éénheidscel zouden liggen, hierdoor kan het centrale Cr-atoom onmogelijk dezelfde spindichtheid hebben, zonder de antiferromagnetische configuratie te verstoren. De referentie-energieën van ijzer werden op dezelfde manier bepaald als in referentie [45].

5.1 Vormingsenthalpie

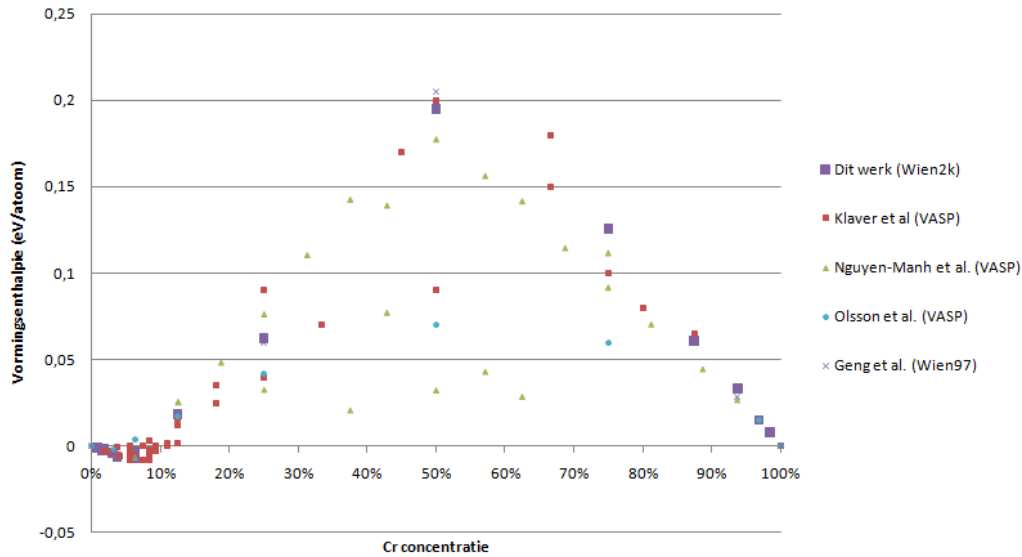
5.1.1 Vormingsenthalpieën uit supercellen

Zoals in het literatuurhoofdstuk vermeld staat zijn vormingsenthalpie en mengingsenthalpie in de grond hetzelfde: het energieverval per atoom tussen zuivere materialen en een legering. Het verschil zit er hem echter in dat de vormingsenthalpie voor elke structuur bepaald kan worden, ook voor geordende structuur, en dat men voor de mengingsenthalpie uitgaat van een willekeurige legering.

Zo hebben we dus vormingsenthalpieën berekend voor diverse supercellen, waaronder de 27-atomige en speciale 16-atomige structuur die bij Erhart *et al.* [8] het minimum bleken van, respectievelijk, de inbeddingsenthalpie en de vormingsenthalpie, zie fig. 5.3. We zien dat resultaten over het algemeen goed overeenkomen met de literatuur: negatieve enthalpieën bij Cr concentraties kleiner dan 15% en een maximum van 195 meV/atom bij 50%. Concentreren we ons op de ijzerrijke kant, figuur 5.4, vallen onmiddellijk de 2 laagste punten op bij 3,70 en 6,25%. De laatste is inderdaad die speciale structuur waarvoor Erhart *et al.* een minimum van -9 meV/atom vond. Wij vinden -7 meV/atom, maar zoals later duidelijk zal worden liggen al onze waarden minder diep. Verder hebben we nog het punt bij 0,46% Cr, behorende bij een 216-atomige supercel, dit is een zeer grote supercel voor WIEN2K, die niet helemaal geconvergeerd is geraakt. De absolute energie bleef over 4 meV variëren, ook de berekening op zuiver ijzer in deze supercel geraakte niet helemaal geconvergeerd, daarom werd de referentie-energieën van de 128-atomig supercel gebruikt. Cellen met 128 en 216 atomen zijn groter dan de grootste cel (108 atomen) waarvoor we in de literatuur vormingsenthalpieën voor FeCr konden vinden.

5.1.2 Inbeddingsenthalpie

Om aan de mengingsenthalpie te geraken en vooral zijn snijpunt met de x-as, de grens van de mengbaarheidskloof, hebben we niet rechtstreeks de vormingsenthalpieën nodig, want zoals in het literatuurhoofdstuk, sec. 3.3.2, al is getoond, is men nooit zeker of een bepaalde structuur werkelijk de minimale vormingsenthalpie levert. Ook houdt elke supercelberekening, zeker die in dit werk, rekening met een zekere vorm van ordening via zijn periodieke randvoorwaarden, zodat geen van de berekeningen in dit werk voldoet aan de definitie van een ‘willekeurige’ legering. Daarom werd besloten om de mengingsenthalpie te berekenen via formule 3.4 [10]. De parameters

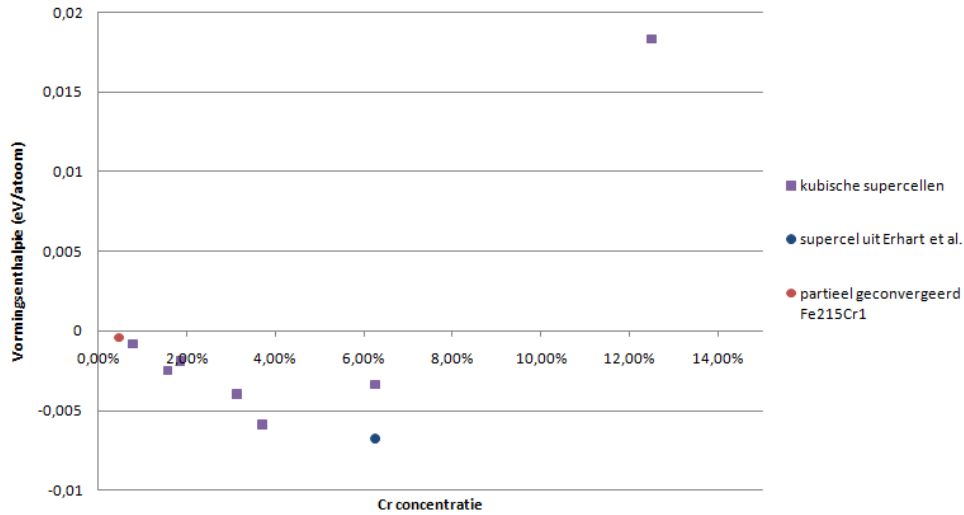


Figuur 5.3: Vormingsenthalpieën berekend voor conventioneel kubische supercellen, alsook de speciale supercel uit Erhart *et al.*, figuur 5.4 zoomt in op het Fe-rijke gebied

in deze formule zijn de oplossingsenthalpieën van chroom in ijzer en ijzer in chroom, ook wel de inbeddingsenthalpieën bij oneindige verdunning. Bij oneindige verdunning is de afstand tussen, bijvoorbeeld, de Cr atomen zo groot dat er nog maar weinig verschil is tussen een geordende of een willekeurige structuur, op deze wijze is het dus mogelijk om vanuit een geordende supercel informatie te vinden over ongeordende systemen.

Naast de limietgevallen zijn we ook geïnteresseerd in een verdere vergelijking met de resultaten van Erhart *et al.*, daarom zetten we hier de inbeddingsenthalpie voor diverse supercellen aan de ijzerrijke zijde uit, zie figuur 5.5. De resultaten vertonen kwalitatief dezelfde trend en bevestigen de bevindingen van Erhart *et al.*: voor de 27-atomige kubische supercel wordt een minimum gevonden op -159 meV/Cr-atoom, ook de speciale supercel bij 6,25% Cr heeft een zeer lage inbeddingsenthalpie, -108 meV/Cr-atoom, 54 meV/Cr-atoom lager dan de conventionele kubische supercel bij 6,25% Cr. Deze resultaten blijken niet echter niet de enige minima te zijn, bij 1,54% Cr is een nieuw minimum gevonden, eveneens bij -159 meV/Cr-atoom. Dat deze waarde even diep onder de dilute inbeddingsenthalpie ligt als voor de 27-atomige supercel, is een bijkomende bevestiging van het vermoeden dat er geordende FeCr-legeringen bestaan bij lage Cr concentraties. Als men het niet-geconvergeerde resultaat op 0,46% Cr voorlopig buiten beschouwing laat, kan men als oplossingsenthalpie van Cr in Fe het resultaat gevonden bij 0,78% nemen: -103 meV/Cr-atoom. De Cr-Cr separatie is hier $4a_0$, met a_0 de roosterparameter van de bcc-eenheidscel.

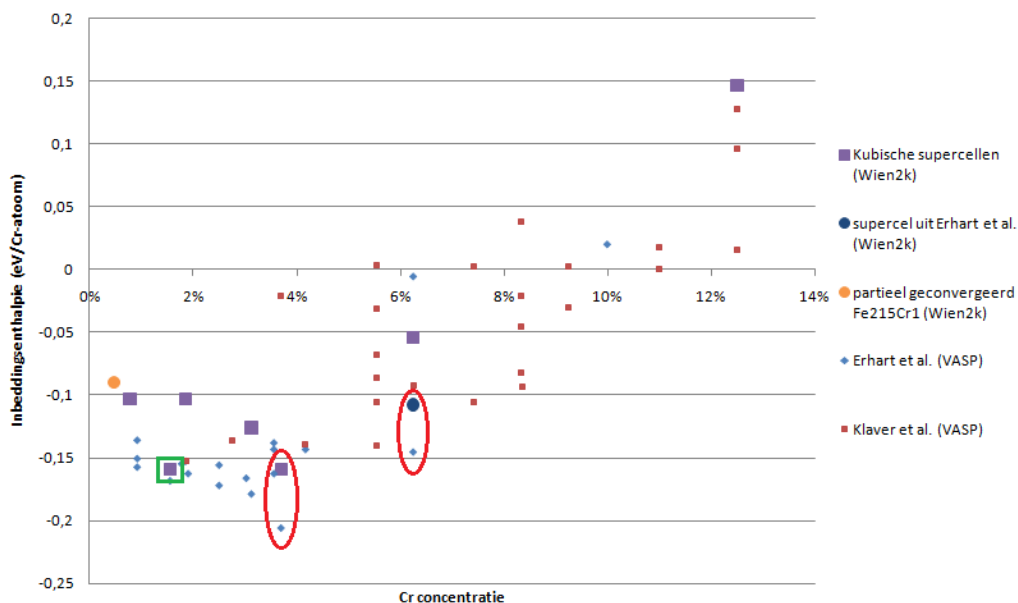
Men ziet dat alle waarden in dit werk hoger liggen dan de resultaten van Erhart *et al.* en Klaver *et al.* met VASP [8, 3]. Bij 3,70% Cr is het verschil tussen ons resultaat en dat van Erhart *et al.* voor een conventionele $3 \times 3 \times 3$ bcc-supercel 46 meV/Cr-atoom, voor de speciale supercel bij 6,25% vinden we een verschil van 37 meV/Cr-atoom. Bij dezelfde concentratie is het verschil tussen ons



Figuur 5.4: Vormingsenthalpieën aan de ijzerrijke kant

resultaat en dat van Klaver *et al.* voor een conventionele $2 \times 2 \times 2$ sc-supercel 39 meV/Cr-atoom. Gezien onze resultaten dezelfde trend volgen, ligt de oorzaak van de afwijking waarschijnlijk in de verschillende werkwijzen. Zo is er het fundamenteel verschil in de theoretische achtergrond van beide programma's, zo zijn LAPW en APW+lo (WIEN2K) all-electron methodes, terwijl voor PAW (VASP) gebruik gemaakt wordt van een pseudopotentiaal. Deze potentialen zijn niet gebouwd op zuiver fysische wetten en geven dus altijd maar een benadering van de potentiaal die de kern samen met de core-elektronen zou veroorzaken, ook wordt met deze techniek een eventuele verstoring van de core-elektronen genegeerd en zo ook het effect terug op de valentie-elektronen.

Het minimum gevonden voor $Fe_{63}Cr_1$, 1,54% Cr, komt onverwacht en verplicht ons de Cr-Cr-interactie te herbekijken. Wij vermoeden dat dit punt niet eerder gevonden is, omdat Erhart *et al.* voor zijn punt bij 1,54% Cr geen kubische supercel met 64 atomen heeft gebruikt. Uit dit punt blijkt dat een aantrekkende Cr-Cr-interactie niet enkel het gevolg is van de Cr-Cr-separatie. Wij stellen als verklaring voor dat de sterkte van de interactie mede-bepaald wordt door de geometrische positie die Cr-atomen in het ijzerrooster ten opzichte van elkaar hebben. Meer specifiek spelen de ijzeratomen die zich op de verbindingslijn tussen twee Cr-atomen bevinden een rol. Op figuur 5.6 wordt voor elke kubische cel de atomen weergegeven die je ontmoet wanneer je in rechte lijn van Cr naar het dichtst bij gelegen Cr-atoom gaat. Voor een cel met 16 atomen ligt er slechts 1 Fe-atoom tussen twee nabije Cr-atomen. Het ligt op één roosterparameter en is de 2^{de} buur van elk van beide Cr-atomen. In een cel met 27 atomen liggen er twee Fe-atomen op de lijn. De onderlinge afstand is kleiner en beide Fe-atomen zijn de dichtste buur van elk van de Cr-atomen. In een cel met 32 atomen ligt er opnieuw slechts één Fe-atoom op de lijn. Het is de derde buur van elk van de Cr-atomen, en de onderlinge afstand is beduidend groter dan in de vorige gevallen. Grotere kubische supercellen bouwen op dit patroon voort, waarbij

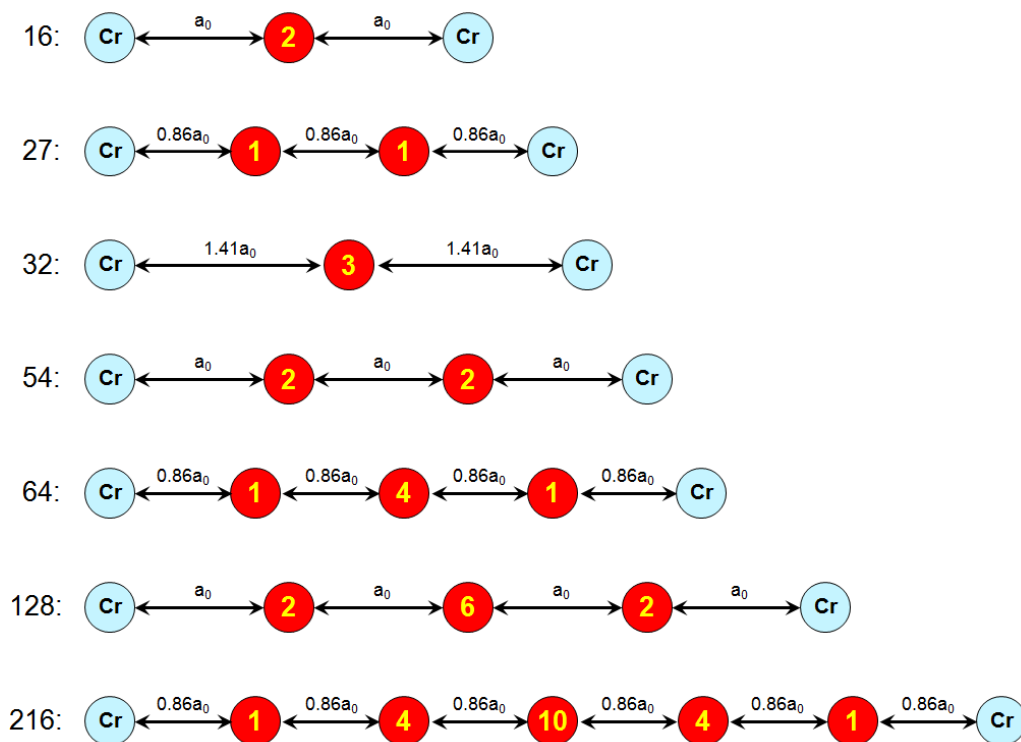


Figuur 5.5: Inbeddingsenthalpieën zoals berekend in dit werk en zoals gevonden in Erhart *et al.* en Klaver *et al.* [8, 3]. De ovals duiden enthalpieën aan voor de cellen die zowel in dit werk als bij Erhart *et al.* een minimum geven van, de inbeddingsenthalpie (links) en de vormingsenthalpie (rechts), het groene vierkant duidt het nieuw gevonden minimum voor de inbeddingsenthalpie aan voor een kubische 64-atomige supercel

het aantal Fe-atomen tussen de Cr-atomen steeds toeneemt. De twee supercellen met minimale inbeddingsenthalpie (27 en 64 atomen) hebben gemeenschappelijk dat de afstand tussen de atomen op de verbindingslijn minimaal is. Blijkbaar zorgt dit voor een sterke Cr-Cr-interactie. Dit is ook het geval bij de cel met 216 atomen, maar daar is het aantal tussenliggende Fe-atomen al zo groot (5 in plaats van 3 of 2) dat de Cr-Cr-interactie netto kleiner uitvalt.

Voor de speciale supercel uit Erhart *et al.* werden dergelijke lijnen niet terug gevonden, zie fig. 3.9. De situatie is net omgekeerd, er liggen geen ijzeratomen recht op de lijnen tussen chroomatomen voor deze supercel, tenzij men over afstanden van ettelijke malen de roosterparameter gaat zoeken. Het feit dat de inbeddingsenthalpie voor deze supercel lager ligt dan voor de kubische blijft een argument voor het idee dat de aantrekkende werking van de Cr-Cr-interactie ook van de Cr-Cr-separatie afhangt. Aangezien bij deze concentraties chroomatomen niet meer elkaars 1ste of 2de naburen zijn, kan de interactie enkel doorgegeven worden via ijzeratomen. Het lijkt ons mogelijk dat voor bepaalde configuraties zoals eerder besproken, zie fig. 5.6, de ijzeratomen zodanig gepositioneerd zijn dat een soort resonantie-effect optreedt. Ook het omgekeerde is mogelijk, door specifieke positionering zou het ijzer de chroomatomen van elkaar kunnen afschermen, zodanig dat een eventuele afstotende interactie nog minder gevoeld wordt.

Men zou dit kunnen onderzoeken door een Heisenbergmodel op te stellen. Hierbij zou men dan een exchange-koppelingsconstante J_1 kunnen definiëren voor de interactie tussen Cr en zijn 8 Fe naburen en koppelingsconstanten J_{2a} en J_{2b} voor de interactie tussen elk van die Fe-atomen en



Figuur 5.6: De positie van Fe-atomen gelegen op de lijn tussen 2 dichtst bij elkaar gelegen Cr-atomen voor diverse kubische supercellen. Het getal op elk ijzeratoom geeft de 'schil', de hoeveelste nabuurpositie, van het ijzeratoom aan

zijn naburen, Fe of Cr. Zo zou men verder kunnen gaan tot het eerst volgende Cr-atoom. Deze reeks koppelingsconstanten zou dan de effectieve Cr-Cr-interactie vormen.

We zijn nu op een punt gekomen waarop we onze eerste conclusies kunnen trekken en al enkele vragen uit sec. 3.7 kunnen beantwoorden:

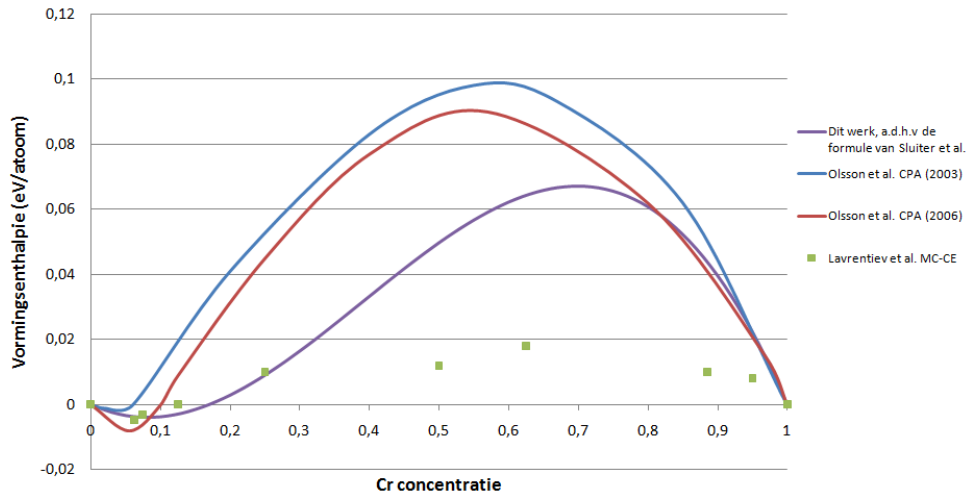
- Er is een **systematische verschuiving naar minder negatieve waarden** van ongeveer 40 meV/Cr-atoom voor de inbeddingsenthalpieën berekend met een all-electron methode (APW+lo) ten opzichte van deze berekend met de PAW methode. Vermoedelijk wordt dit verschil veroorzaakt door de pseudopotential gebruikt in PAW.
- Als oplossingsenthalpie van Cr in Fe voorspellen wij **-103 meV/Cr-atoom**, de inbeddingsenthalpie gevonden voor de 128-atomige supercel. dit is een 54 meV/Cr-atoom hoger dan de waarde via PAW door Erhart *et al* vooropgesteld.
- Wij bevestigen met APW+lo de minima gevonden via PAW voor de kubische 27-atomige supercel en de speciale structuur, beschreven door Erhart *et al*. Hiernaast vonden wij voor de kubische 64-atomige supercel een waarde die even diep ligt als het minimum voor 27 atomen. Uit dit nieuw punt concluderen wij dat de Cr-Cr-interactie **niet enkel afhankelijk is van de Cr-Cr-separatie maar ook van de positionering in het**

ijzerrooster. Dit versterkt het vermoeden uit Erhart *et al.* dat er bij lage concentraties geordende intermetallische grondtoestanden bestaan.

5.1.3 Mengingsenthalpie

We gaan dus de mengingsenthalpie construeren aan de hand van de formule uit Sluiter *et al.*, form. 3.4, die hier voor het gemak nog eens wordt gegeven [10]:

$$\Delta H_{mix}(x) \approx \Delta H_{opl}^{FeinCr} x^2(1-x) + \Delta H_{opl}^{CrinFe} x(1-x)^2$$



Figuur 5.7: De mengingsenthalpie van FeCr volgens de methode uit Sluiter *et al.*, met oplossingsenthalpieën gevonden in dit werk, vergeleken met fig. 3.7 [10, 5, 6, 9]

Voor H_{opl}^{CrinFe} vonden we -103 meV/Cr-atoom bij een concentratie van 0,78%, zie sec. 5.1.2. Voor H_{opl}^{FeinCr} wordt de inbeddingsenthalpie van Fe_1Cr_{63} genomen, de grootste supercel berekend aan de chroomrijke zijde, 496 meV/Fe-atoom, een Fe-atoom zal bij 0 K niet oplossen in een bcc-Cr-matrix. Deze waarden invullen in de formule levert ons figuur 5.7. Met deze methode vinden we een minimum in de mengingsenthalpie van -4 meV/atoom bij 8,2% Cr en de overgang naar een positieve mengingsenthalpie bij 17,2% Cr. Dit is aanzienlijk hoger dan de 8 tot 12% Cr die meestal in de literatuur voor willekeurige legeringen, zie fig. 3.7, alsook via de supercelberekeningen in dit werk, wordt teruggevonden. Er is een maximum van 66 meV/atoom bij 70% Cr, dit is een tiental meV/atoom lager dan de CPA resultaten gevonden door Olsson *et al.* [5, 6], maar nog altijd hoger dan de resultaten die Klaver *et al.* en Nguyen-Manh *et al.* en Lavrentiev *et al.* [3, 4, 9] vonden voor cellen met faseseparatie.

Het minimum van de mengingsenthalpie, zoals hier bekomen, ligt hoger dan de minima gevonden voor de vormingsenthalpieën van onze kubische supercellen. Dit bevestigt de tendens tot ordening bij lage Cr concentraties zoals die zowel experimenteel als computationeel in de literatuur wordt teruggevonden. Ook zien we dat met de gebruikte formule bij 12,5% Cr een negatieve

mengingsenthalpie wordt gevonden, dit in tegenstelling tot de positieve waarde gevonden voor de 8-atomige kubische supercel. De ordeningsenthalpie is hier dus positief, een wanordelijke structuur ordenen zou tot een energieverhoging leiden. Dit komt overeen met de resultaten van Klaver *et al.*, die voor cellen met een meer willekeurige structuur lagere vormingsenthalpieën vond. Het is vermoedelijk het gevolg van 2 tendensen die hier samenwerken: door het willekeurig plaatsen van Cr-atomen in het rooster verkrijgt men gebieden waar de Cr-Cr-separatie groter is en zo de energie verlagen, anderzijds verkrijgt men ook gebieden waarin Cr-atomen aan elkaar lijken te clusteren, wat bij grotere concentraties tot de mengbaarheidskloof leidt.

In Sluiter *et al* [10], werd formule 3.4 gedemonstreerd voor een AlLi-legering met een uitsluitend negatieve mengingsenthalpie. Ook werd er rekening gehouden met een elastische bijdrage aan de oplossingsenthalpie, deze was meestal van de orde van 1-2 meV en dus maar van beperkte invloed. Sluiter *et al.* vergeleek zijn resultaat met diverse andere methodes die vermeld staan in sec. 3.2. De minima van deze methodes varieerden 30 meV/atoom, tussen 40 en de 60%. Door deze variatie is het moeilijk om uit Sluiter *et al.* de betrouwbaarheid van deze formule voor FeCr-systemen te voorspellen.

Zoals al vermeldt ligt het nulpunt op 17%, hoger dan op basis van de literatuur verwacht werd. De formule is echter redelijk ongevoelig voor kleine veranderingen in de oplossingsenthalpieën. Nemen we bijvoorbeeld de oplossingsenthalpie voor Cr in Fe, gevonden in Erhart *et al.*, -157 meV/Cr-atoom, vinden we het nulpunt bij 22%. Een variatie van 54 meV/Cr-atoom levert dus een verschil van 6% op voor de grens van de mengbaarheidskloof.

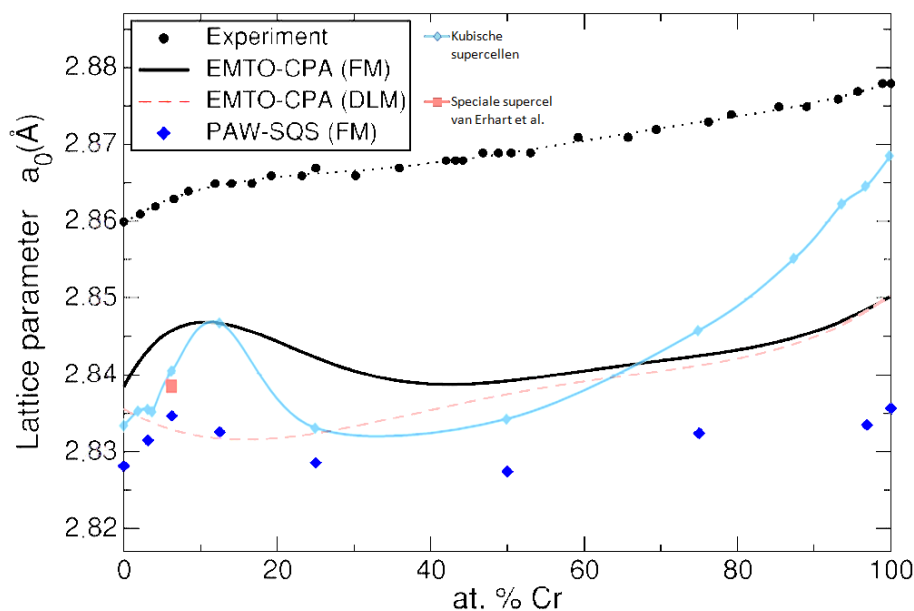
De formule zou uitgebreid kunnen worden naar een hogere macht door bijvoorbeeld extra informatie in rekening te brengen, bijvoorbeeld de afgeleide van de mengingsenthalpie in $x=0,5$. Dit zou bekomen kunnen worden door in steeds grotere supercellen van Fe_1Cr_1 telkens 1 willekeurig Cr-atoom door een Fe-atoom te vervangen en vice versa. Dit is fysisch niet geheel correct, maar een redelijk benadering voor equimolaire concentraties zolang men van een goed gemengde legering uitgaat.

Men kan besluiten dat:

- Met onze resultaten via de formule van Sluiter *et al.* **17% Cr als grens voor de mengbaarheidskloof** gevonden werd.
- De formule een redelijk goed beeld geeft van de mengingsenthalpie, maar **voor details de formule te eenvoudig is.**

5.2 Roosterparameters

Op figuur 5.8 worden de roosterparameters gegeven van de geoptimaliseerde supercellen en vergeleken met figuur 3.10 uit Olsson *et al.* [6]. We merken even op dat de experimentele waarden uit Olsson *et al.* niet dezelfde zijn als deze uit tabel 5.1.



Figuur 5.8: (a) De roosterparameters van de volume-geoptimaliseerde supercellen in dit werk, samengevoegd met de fig. 3.10 uit Olsson *et al.*

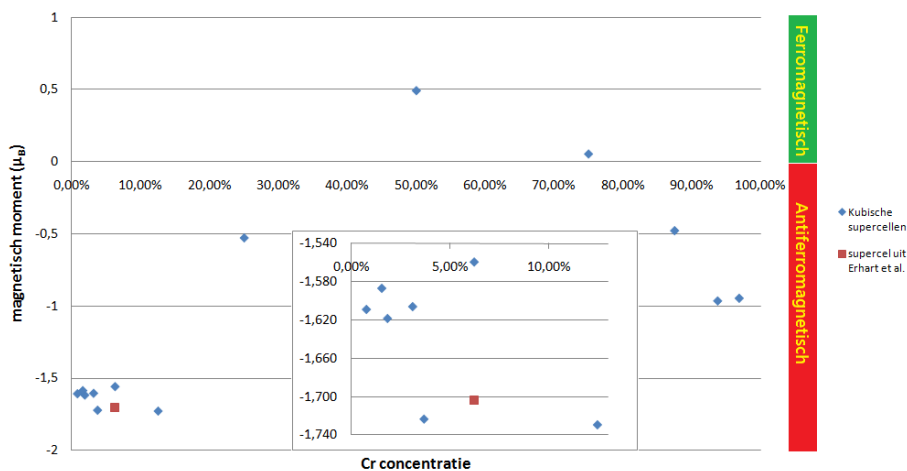
We zien dat onze resultaten voor geordende legeringen enkele trends gemeen hebben met de roosterparameters van Olsson *et al.* voor ongeordende legeringen. Zo stijgt de roosterparameter steeds sneller bij toenemende Cr concentratie. Bij lage Cr concentraties zien we ook bij ons een piek, maar omdat we geen resultaat tussen 12,5% en 25% Cr hebben is het onmogelijk te zeggen waar deze zijn maximum bereikt. Wel is de piek veel sterker uitgesproken, waarschijnlijk omdat geordende, goed gemengde structuren vanaf ongeveer 10% Cr een hogere inbeddingsenthalpie hebben dan ongeordende. Nieuw is het kleine plateau tussen 1,85 en 3,70%, deze houdt waarschijnlijk verband met de aanvankelijk dalende inbeddingsenthalpie die vanaf 3,70% stijgt, zodat de daaropvolgende supercellen weer grotere roosterparameters krijgen. Dit vermoeden wordt bevestigd door het verschil tussen de kubische supercel met 16 atomen en de speciale supercel uit Erhart *et al.*

5.3 Magnetisme

5.3.1 Ferromagnetisch Cr in FeCr-legeringen

In sec. 3.6 zagen we dat volgens Klaver *et al.* [3] chroomatomen op de 2^{de} nabuur positie van een centraal Cr-atoom in een verder zuivere ijzeromgeving, niet genoeg invloed hebben op het centraal Cr-atoom om dit van teken te doen wisselen. Alle chroomatomen in die configuratie richten zich dus antiferromagnetisch aan ijzer. Tijdens onze berekeningen echter vonden wij configuraties waarin chroomatomen, met meerdere Fe-atomen op een eerste nabuurpositie, zich ferromagnetisch aan ijzer richten onder invloed van chroom op de 2^{de} nabuur positie, zie figuur

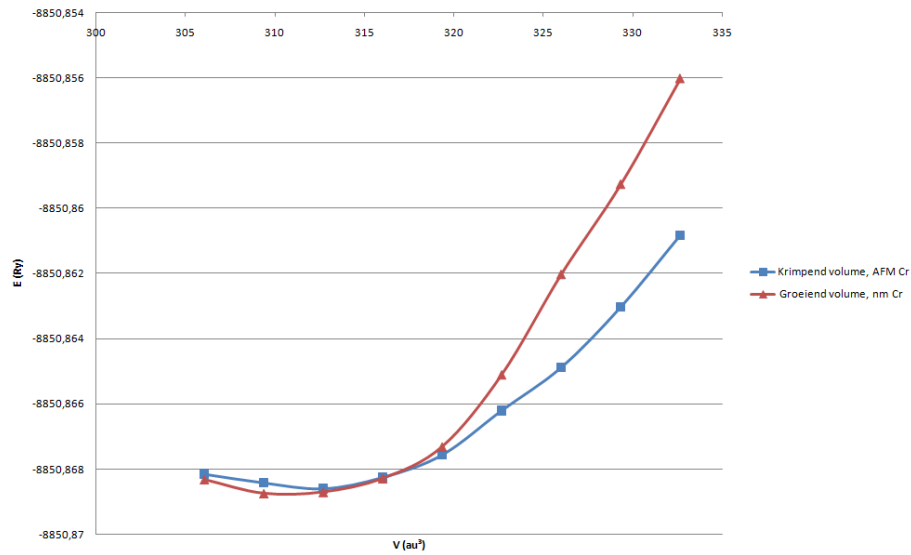
5.9. Aan chromrijke zijde werd een overgangspunt gevonden tussen dit onverwachte gedrag en systemen waarin Cr zich weer AFM aan ijzer richt.



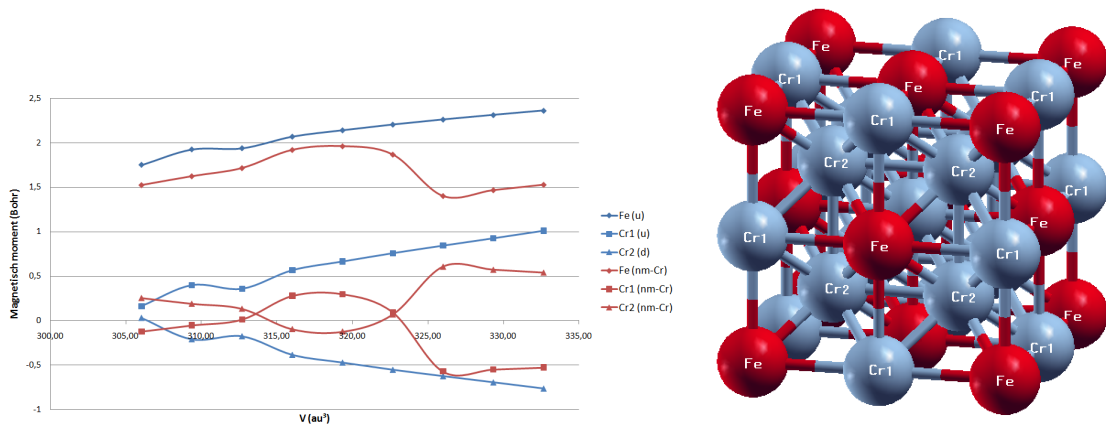
Figuur 5.9: Het magnetisch moment van Cr-atomen met ijzer op minstens één eerste nabuurpositie. Op de inzet de Cr momenten aan ijzerrijke zijde

Tijdens een eerste volume-optimalisatie van Fe_1Cr_3 werd voor de energie in functie van het volume niet de gebruikelijke parabool gevonden, zodat een bepaling van de ideale roosterparameter moeilijk werd en dieper onderzoek nodig was. In een eerste reeks werd gestart bij een groot volume met AFM chroom, elke volgende berekening bij steeds kleinere volumes gebruikte het resultaat van de voorgaande berekening als initiële dichtheid. Bij de 2^{de} reeks werd vertrokken bij een klein volume en werd niet-magnetisch (nm) chroom als initiële spindichtheid opgegeven, ook hier vertrok elke volgende berekening vanuit de voorgaande. Deze berekeningen werden uitgevoerd met $R_{mt}K_{max}$, 7,0 in plaats van 8,5 en minder k-punten, 258 in plaats van 1773, dit is niet genoeg voor zeer nauwkeurige energieberekeningen, maar zeker voldoende voor geometrie-optimalisaties en magnetische informatie.

In figuur 5.10 wordt het energieverloop uitgezet tegenover het volume voor beide reeksen, figuur 5.11 geeft de evolutie van de magnetische momenten van de inequivalente atomen in Fe_1Cr_3 , alsook hun posities. We zien dat de reeks met het groeiend volume en initiëel niet-magnetisch chroom, een minimum bereikt in de buurt van het 2^{de} punt, van links geteld, dat lager ligt dan het minimum van de reeks met krimpend volume in de buurt van het 3^{de} punt. De reeksen snijden elkaar waarna de reeks met de reeks met het krimpend volume energetisch voordeliger is. Bij de reeks met initiëel niet-magnetisch chroom (groeidend volume) is bij kleine volumes het chroom dichtst bij de Fe-atomen, Cr2, ferromagnetisch aan het Fe gericht, het verder gelegen Cr1 neemt een klein antiferromagnetisch moment aan. Naarmate het volume toeneemt neemt dit moment af tot nul, waarna de transitie plaatsvindt en de Cr1 zich ferromagnetisch en de Cr2 zich antiferromagnetisch aan het ijzer richten. Onder dwang van de initiële instellingen springt bij grotere volumes het chroom weer terug naar de eerste configuratie, maar zoals op 5.10 te zien is, is deze energetisch niet interessant.



Figuur 5.10: Energie in functie van het volume voor Fe_1Cr_3



Figuur 5.11: (a) De individuele magnetisme momenten in functie van het volume voor (b) de Fe_1Cr_3 supercel

Het kleine energievoordeel en de volume-afhankelijkheid van dit contra-intuïtieve gedrag van chroom in Fe_1Cr_3 , toont aan dat we hier dicht bij een fase-overgang zitten. Dit gedrag werd ook teruggevonden voor Fe_1Cr_1 , zelfs als er initieel uitgegaan werd van AFM Cr. Het chroom in deze supercel richtte zich spontaan ferromagnetisch aan het ijzer, met een moment van $0,48\mu_B$ ten opzicht van een ijzermoment van $1,44\mu_B$. Dit gedrag werd niet teruggevonden voor de grotere supercellen. Gezien in Fe_1Cr_1 , alle naaste-buurposities van Cr ingenomen zijn door Fe, zie fig. 5.1, is er geen andere reden te vinden voor deze toestand dan de aanwezigheid van Cr op de op-één-na-naastebuurtposities. Dit is in tegenspraak met het onderzoek van Klaver *et al.* [3], waarin gesteld werd dat de spin van een centraal Cr-atoom niet van teken kan veranderen onder invloed van andere Cr-atomen op de 2^{de} nabuurtposities. Hierbij moet opgemerkt worden dat het in dat onderzoek wel ging over een kleine cluster met Cr op naaste- of op-één-na-

naastebuorposities in een ijzeromgeving, niet een geordend, goed gemengd kristal. De grens aan chroomrijke zijde voor dit gedrag lijkt zich voor te doen als voor een Cr-atoom nog maar 4 op de 8 eerste nabuorposities ijzeratomen zijn en de 6 naburen op 2^{de} posities voornamelijk chroomatomen zijn met zelf nog chroomnaburen op 2de posite. Aan de ijzerrijke zijde is de overgang zelf niet gevonden. Men kan vermoeden dat die zich voordeet als Cr volledig omgeven is door ijzer op eerste nabuorposities en voor de helft op 2^{de} nabuorposities, maar zonder verder onderzoek kan dat niet met zekerheid gesteld worden.

De inzet van fig. 5.9 toont de details van het magnetisch moment van Cr aan de Fe-rijke zijde. Er blijken zicht 2 situaties voor te doen: een ‘groot’ Cr-moment ($1,72\mu_B$) en een klein moment ($1,60\mu_B$). Het verschil tussen beide is eerder klein, maar significant. Het is niet duidelijk of deze variatie in Cr-moment iets te maken heeft met de minima in de inbeddingsenthalpie, er is alleszins geen eenduidige correlatie tussen beide.

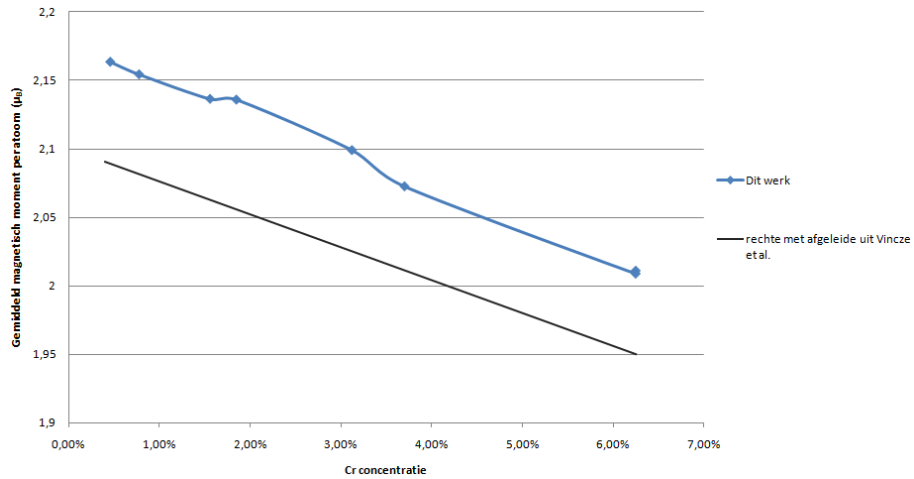
5.3.2 Hyperfijnvelden in FeCr-legeringen

Een studie van de hyperfijnvelden in FeCr-systemen is nooit het doel van dit werk geweest, toch is het informatie die WIEN2K automatisch geeft. Ook is het een grootheid die experimenteel goed onderzocht is, voornamelijk via Mössbauer-spectroscopie en NMR. Daarom is dit een ideale grootheid om de betrouwbaarheid van onze computationele resultaten aan het experiment te toetsen.

Voor het hyperfijnveld op Cr in Fe vindt men experimenteel waarden rond de 6,6 T, zie sec. 3.6.2. Tegenover deze experimentele waarden vinden wij -12,66 T, een waarde die minder dan een typische 5-10 T afwijkt en dus redelijk goed overeenkomt. Deze typische afwijking is het gevolg van het feit dat in dit werk enkel de contactbijdrage werd berekend. Verder is er ook een gekende LDA/GGA-afwijking van de core-bijdrage tot deze contactbijdrage. In een verder onderzoek zou men berekeningen kunnen doen waarin ook rekening met de spin-baankoppeling wordt gehouden en zodat ook orbitale en dipolaire bijdrages meegeteld worden.

Een andere goede referentie voor de kwaliteit van de bekomen hyperfijnvelden is de wijziging die ijzeratomen op eerste en 2^{de} nabuorposities van een Cr-atoom ondergaan. Voor het hyperfijnveld van ijzer, in zuiver ijzer, vinden wij -30,90 T. Voor ijzer in de nabijheid van een Cr-atoom vinden wij dan weer -27,38 T en -27,83 T, op naaste en op-één-na-naaste nabuorpositie respectievelijk, of een wijziging van 3,52 T en 3,07 T in de hyperfijnvelden. In Vincze *et al.* [12] vindt men experimenteel een wijziging van 2,69 T voor beide nabuorposities, wat redelijk goed overeenkomt met ons resultaat. In hetzelfde artikel wordt ook gekeken naar de limiet van de afgeleide van het gemiddeld moment per atoom naar de Cr concentratie, men geeft hiervoor -2,4 als experimenteel resultaat. Uit onze resultaten werd voor deze limiet -2,7 gevonden wat eveneens een goede overeenkomst is, zie fig. 5.12.

Voor de magnetische eigenschappen kan men het volgende besluiten:



Figuur 5.12: Het gemiddeld moment per atoom in functie van de Cr concentratie: voor de supercellen uit dit werk, deze levert een richtingscoëfficiënt van $-2,7$ en een rechte met $-2,4$ als richtingscoëfficiënt zoals gevonden in Vincze *et al.* [12]

- In een goed gemengde, geordende legering in het equimolair gebied richten de momenten van **naburig Cr zich ferromagnetisch aan ijzer**. Daar experimenteel is waargenomen dat bij deze concentraties er zich fase-separatie voordoet, zal dit gedrag in reële FeCr-legeringen slechts heel zelden voorkomen.
- Onze resultaten vertonen een goede overeenkomst met experimenteel gevonden hyperfijnvelden voor Fe en Cr. Dit bevestigt de betrouwbaarheid van onze computationele resultaten

Hoofdstuk 6

Besluit

Het doel van dit werk was een onderzoek naar de vormingsenthalpie in FeCr-systemen. In dit kader werden voor diverse conventionele kubische supercellen berekeningen uitgevoerd met een all-electron methode, APW+lo en LAPW (WIEN2K). Hieruit werd dan de vormingsenthalpie en de inbeddingsenthalpie voor die bepaalde structuur bepaald. Ook andere eigenschappen bekomen uit deze berekeningen werden verzameld.

Eén van de doelen was om de mengingsenthalpie te bepalen via een 3de graadsfunctie, met als parameters de oplossingsenthalpieën van ijzer in chroom en chroom in ijzer. Voor de mengingsenthalpie bij oneindige verdunning, de oplossingsenthalpie, vonden wij voor Cr in Fe -103 MeV/Cr-atoom, voor Fe in Cr 496 meV/Fe-atoom. Hiermee bekwamen wij een mengingsenthalpie met een minimum van -4 meV/atoom bij 8% Cr. De grens van de mengbaarheidskloof werd gevonden bij 17% Cr, wat redelijk hoog is. Deze formule is eerder ongevoelig voor kleine (energie)verschillen in de twee afgeleiden die als invoer dienen, waardoor het globale beeld wel klopt, maar details minder nauwkeurig weergegeven worden.

Uit de literatuur bleek dat de meeste *ab initio*-resultaten tot nog toe bekomen zijn met PAW (VASP), een pseudopotentiaal-methode. Onze berekeningen zijn uitgevoerd met APW+lo, een all-electron methode. Deze methode brengt alle elektronen in rekening, in tegenstelling tot een pseudopotentiaal-methode, en is daarom theoretisch gezien de meest nauwkeurige methode. Daarom leek het ons interessant om onze resultaten met de literatuur te vergelijken. Bij equimolaire concentratie's is het moeilijk deze vergelijking te maken, daar de literatuur daar zelf over een ruim gebied varieert. Bij kleine concentraties is het verschil in vormingsenthalpieën klein doordat deze per definitie naar 0 meV/atoom naderen. Daarom wordt gekeken naar de inbeddingsenthalpieën bij lage Cr-concentraties. Onze resultaten blijken voor diverse structuren tussen de 54 en de 37 meV/Cr-atoom hoger te liggen dan de resultaten gevonden met PAW in Klaver *et al.* en Erhart *et al.* [3, 8]. Dit verschil is vermoedelijk te wijten aan de pseudopotentiaal door VASP gebruikt.

Ondanks dit verschil vertonen onze resultaten wel dezelfde trends als deze uit Erhart *et al.* en Klaver *et al.*, zodat een verificatie van de minima gevonden door Erhart *et al.* mogelijk

bleek. Erhart *et al.* vond voor de 27-atomige conventionele kubische supercel een minimum in de inbeddingsenthalpie en een minimum in de vormingsenthalpie voor een speciale 16-atomige supercel waarin de Cr-Cr-separatie groter is dan in de conventionele 16-atomige supercel. Op basis van deze minima besloot Erhart *et al.* dat er een aantrekkende Cr-Cr-interactie bestaat, afhankelijk van de separatie en dat er geordende intermetallische grondtoestanden bestaan bij lage Cr-concentraties. Onze resultaten bevestigen deze 2 minima, maar geven ook een nieuw minimum voor de 64-atomige conventionele kubische supercel, bij 1,56% Cr. Dit nieuwe punt verplicht ons te concluderen dat de Cr-Cr-interactie niet alleen afhankelijk is van de separatie, maar ook van de positie die Cr-atomen aannemen in het ijzerrooster en dat er dus specifieke ordeningen van ijzer en chroomatomen bestaan die energetisch voordeliger zijn. Dit versterkt het idee dat geordende intermetallische grondtoestanden bestaan.

Het magnetisch moment van Cr bleek zich niet altijd antiferromagnetisch aan naburige ijzeratomen te richten, zoals op basis van vroegere studies verwacht wordt. Voor Fe_1Cr_1 bleek dat Cr een redelijk groot moment had, $0,49\mu_B$, ferromagnetische gericht aan zijn 8 Fe naburen. Bij Fe_1Cr_3 werd een fasegrens voor dit gedrag gevonden, wanneer het Cr-atoom het dichtst bij Fe gepositioneerd een quasi-nul moment aanneemt. Wij vermoeden dat dit gedrag mogelijk is zolang de meerderheid van de eerste naburen van Cr, in een periodisch kristal, ijzeratomen zijn en de meerderheid van de 2^{de} naburen chroomatomen. Aangezien er geen fasegrens op de ijzerrijke zijde is gevonden, kan dit niet met zekerheid gesteld worden. Het belang van deze vaststelling is evenwel beperkt, omdat alle concentraties met ferromagnetische orde in het gebied liggen waar experimenteel een fasescheiding tussen Fe en Cr gevonden wordt.

Ten slotte konden onze resultaten aan het experiment getoetst worden door de hyperfijnvelden op Cr en zijn eerste en 2^{de} ijzer nabuur te bekijken. Voor Cr in Fe vonden wij 12,66 T, een resultaat dat binnen de gebruikelijke afwijking ligt gevonden tussen computationele en experimentele resultaten. Voor het verschil tussen de ijzer naburen en ijzer in een zuiver ijzer omgeving, vonden wij 3,52 en 3,07 T, voor respectievelijk de eerste en de 2^{de} tegenover 2,69 T gevonden in de experimentele literatuur. De goede overeenkomst tussen onze resultaten en het experiment, voor een gevoelige grootte zoals het hyperfijnveld, sterkt het vertrouwen in de resultaten bekomen met APW+lo en LAPW.

Bibliografie

- [1] A. Kohyama, A. Hishinuma, D. Gelles, R. Klueh, W. Dietz, en K. Ehrlich, “Low-activation ferritic and martensitic steels for fusion application,” *J. of Nucl. Mat.*, vol. 233-237, pp. 138–147, 1996.
- [2] G. Bonny, “Many-body interatomic potentials for the study of radiation effects in nuclear structural materials,” Ph.D. dissertatie, Universiteit Gent, 2009.
- [3] T. Klaver, R. Drautz, en M. Finnis, “Magnetism and thermodynamics of defect-free fe-cr alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 094435, 2006.
- [4] D. Nguyen-Manh, M. Lavrentiev, en S. Dudarev, “Magnetic origin of nano-clustering and point defect interaction in fe-cr alloys: an ab-initio study,” *J. of computer-Aided Material Design*, vol. 14, pp. 159–169, 2007.
- [5] P. Olsson, I. Abrikosov, L. Vitos, en J. Wallenius, “Ab initio formation energies of fe-cr alloys,” *J. of Nucl. Mat.*, vol. 321, pp. 84–90, 2003.
- [6] P. Olsson, I. Abrikosov, en J. Wallenius, “Electronic origin of the anomalous stability of fe-rich bcc fe-cr alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 104416, 2006.
- [7] W. Geng, “Cr segregation at the fe-cr surface: A first-principles gga investigation,” *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 233402, 2003.
- [8] P. Erhart, B. Sadigh, en A. Caro, “Are there stable long-range ordered $fe_{(1-x)}cr_{(x)}$ compounds?” *Appl. Phys. Letters*, vol. 92, p. 141904, 2008.
- [9] M. Lavrentiev, D. Nguyen-Manh, R. Drautz, P. Klaver, en S. L. Dudarev, “Monte carlo simulations of fe-cr solid solution,” *J. of Computer-Aided Material Design*, vol. 14, pp. 203–209, 2007.
- [10] M. Sluiter en Y. Kawazoe, “Prediction of the mixing enthalpy of alloys,” *Europhysics Letters*, vol. 57 (4), pp. 526–532, 2002.
- [11] G. Bonny, D. Terentyev, en L. Malerba, “On the $\alpha - \alpha'$ miscibility gap of fe-cr alloys,” *Scripta Materialia*, vol. 59, pp. 1193–1196, 2008.

- [12] I. Vincze en I. A. Campbell, “Mössbauer measurements in iron based alloys with transition metals,” *J. Phys. F: Metal Phys.*, vol. 3, p. 647, 1973.
- [13] F. Garner, M. Toloczko, en B. Sencer, “Comparison of swelling and irradiation creep behavior of fcc-austenitic and bcc-ferritic/martensitic alloys at high neutron exposure,” *J. of Nucl. Mat.*, vol. 276, pp. 123–142, 2000.
- [14] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*. Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium, 2002, iSBN 90-807215-1-4 (to be found at http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks).
- [15] M. Levy, “Electron densities in search of hamiltonian,” *Phys. Rev. A*, vol. 26, pp. 1200–1208, 1982.
- [16] P. Hohenberg en W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, 1964.
- [17] A. Theophilou, “The energy density functional formalism for excited states,” *J. of Phys. C: Solid State Physics*, vol. 12, pp. 5419–5430, 1979.
- [18] O. Gritsenko en E. Baerends, “The spin-unrestricted molecular kohn-sham solution and the analogue of koopmans’s theorem for open-shell molecules,” *J. of Chem. Phys.*, vol. 120, p. 8364, 2004.
- [19] K. Capelle, “A bird’s-eye view of density-functional theory,” *Brazilian J. of Phys.*, vol. 36 (4A), pp. 1318–1343, 2006.
- [20] J. Perdew, K. Burke, en M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Letters*, vol. 77, pp. 3865–3868, 1996.
- [21] J. Thijssen, *Computational Physics, Second Edition*. Cambridge, university press, 2007, iSBN-13 978-0-521-83346-2 hardback.
- [22] S. Clark, M. Segall, C. Pickard, P. Hasnip, M. Probert, K. Refson, en M. Payne, “Castep,” *Zeitschrift fr Kristallographie*, vol. 22(5-6), pp. 567–570, 2005.
- [23] H. Monkhorst en J. Pack, “Special points for brillouin-zone integretations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, 1976.
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madse, D. Kvasnicka, en J. Luitz, *WIEN2K - An Augmented Plane Wave Plus + Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Vienna University of Technology, Inst. of Physical and Theoretical Chemistry, 2009.
- [25] E. Sjstedt, L. Nordstorm, en D. Singh, “An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method,” *Solid State Communications*, vol. 114-1, pp. 15–20, 2000.

- [26] S. Cottenier, B. D. Vries, J. Meersschaut, en M. Rots, “What density-functional theory can tell us about the spin-density wave in crys,” *J. of Phys.: Condensed Matter*, vol. 14, pp. 3275–3283, 2002.
- [27] A. Gonis, *Green Functions for Ordered and Disordered Systems, Studies in Mathematical Physics*, d. J. E. M. van Groesen E., Ed. North-Holland, Amsterdam, 1992.
- [28] J. Faulkner, N. Moghadam, Y. Wang, en G. Stocks, “Comparison of the electronic states of alloys from the coherent potential approximation and an order-n calculation,” *J. of Phase Equilibria*, vol. 19, pp. 538–542, 1998.
- [29] J. Connolly en A. Williams, “Density-functional theory applied to phase transformations in transition-metal alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 27, pp. 5169–5172, 1983.
- [30] A. Zunger, S.-H. Wei, L. Ferreira, en J. Bernard, “Special quasirandom structures,” *Phys. Rev. Letters*, vol. 65, pp. 352–356, 1990.
- [31] S.-H. Wei, L. Ferreira, J. Bernard, en A. Zunger, “Electronic properties of random alloys: Special quasirandom structures,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, pp. 9622–9649, 1990.
- [32] S.-H. Wei en A. Zunger, “Disorder effects on the density of states of the ii-vi semiconductor alloys $hg_{0.5}cd_{0.5}te$, $cd_{0.5}zn_{0.5}te$, and $hg_{0.5}zn_{0.5}te$,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 1662–1677, 1991.
- [33] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17 953–17 979, 1994.
- [34] L. Vegard, “Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome,” *Zeitschrift fr Physik*, vol. 5, p. 17, 1921.
- [35] V. Vanhoof, M. Rots, en S. Cottenier, “Spin-density wave in cr: Nesting versus low-lying thermal excitations,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 184420, 2009.
- [36] D. Torumba, “Density functional theory studies in nuclear condensed matter physics: Hyperfine interactions at lanthanide impurities in fe and the temperature dependence of electric field gradients in metals,” Ph.D. dissertatie, Katholieke Universiteit Leuven, 2006.
- [37] S. A. Wender, L. Keszthelyi, en J. A. Cameron, “The magnetic field at chromium nuclei in iron and nickel,” *Can. J. of Phys.*, vol. 54, pp. 827–829, 1976.
- [38] S. M. Dubiel en H. Lütgemeier, “ ^{53}cr site hyperfine fields in iron-rich fe-cr alloys,” *Phys. Letters A*, vol. 84, pp. 396–398, 1981.
- [39] J. Boysen, A. Kettschau, en W. D. Brewer, “Nuclear magnetic resonance of extremely dilute cr in fe,” *Phys. Letters A*, vol. 95, pp. 502–504, 1983.

- [40] G. N. Rao, "Table of hyperfine fields for impurities in fe, co, ni, gd and cr," *Hyperfine Interactions*, vol. 26, pp. 1119–1193, 1985.
- [41] D. R. Wilburn en W. Bassett, "Hydrostatic compression of iron and related compounds: an overview," *American Mineralogist*, vol. 63, pp. 591–596, 1978.
- [42] M. E. Straumanis en D. C. Kim, "Lattice constants, thermal expansion coefficients, densities and perfection of structure of pure iron and iron loaded with hydrogen," *Zeitschrift fr Metallkunde*, vol. 60, pp. 272–277, 1969.
- [43] W. Kugler, K. Knorr, en W. Prandl, "Roentgenbeugungsuntersuchungen an der magnetostriktiven verzerrungswelle in chrom: Amplitude und temperaurabhaengigkeit," *Zeitschrift fr Kristallographie*, vol. 162, pp. 151–153, 1983.
- [44] Y. N. Smirnov en V. A. Finkel, "The crystal structure of chromium at 113-373 k," *Soviet Physics - JETP*, vol. 20(2), pp. 315–317, 1965.
- [45] K. Lejaeghere, "Modellering van de mengingsenthalpie voor de ontwikkeling van nieuwe 'bulk metallic glasses' (bmg)," 2010.