



**NAUWKEURIGHEIDSSSTUDIE VOOR HET AB INITIO BEREKENEN
VAN DE MENGINGSENTHALPIE BIJ BULK METALLIC GLASSES**

door

FRANCIS CAESTECKER

Promotoren: Prof. Dr. STEFAAN COTTENIER, Prof. Dr. ir. VERONIQUE VAN SPEYBROECK

Begeleider: ir. KURT LEJAEGHERE

Academiejaar 2011–2012

Voorwoord

Toen ik aan het begin van het academiejaar nietsvermoedend aan mijn thesis begon, had ik er nog geen goed zicht op hoeveel werk er zou kruipen in mijn thesis. Nu, negen maanden later, probeer ik dit allemaal samen te vatten in dit document. Het was een weg van vallen en opstaan, en nog andere archetypische uitspraken die ik mij herinner van mijn bezinningslessen uit het middelbaar. Telkens maar opnieuw met een fout geconfronteerd worden en daarna alle resultaten moeten controleren, kan het moreel soms tot op de rand van de afgrond brengen. Mijn thesis heeft zich door al die tegenslagen dan ook in allerlei bochten moeten draaien vooraleer het dit geheel vormde. Deze thesis kunnen voorleggen, geeft het gevoel te kunnen bijdragen aan wetenschappelijk onderzoek, wat alles de moeite waard maakt.

Zoals alle andere thesissen die dit jaar afgerond zijn, wordt deze zelden door één enkele persoon gedragen. In dit geval is het niet anders en daarom zou ik graag even de tijd nemen om enkele mensen te bedanken. Zo zou ik vooreerst het CMM (Center for Molecular Modelling) willen bedanken voor het voorzien van hun rekenfaciliteiten bij het uitwerken van deze thesis. De computationele voorzieningen (Stevin Supercomputer Infrastructuur) werden ter beschikking gesteld door de Universiteit Gent. Ik werd niet enkel materieel ondersteund, maar ik mocht ook rekenen op de knowhow van het personeel van het CMM. Je merkt dat het een onderzoeksstimulerende omgeving is, waar iedereen in elkaars onderzoek geïnteresseerd is. Ik zou ten slotte ook nog OCAS willen bedanken voor het aanbrengen van het onderwerp.

Een belangrijke steun tijdens mijn thesis was mijn thesisbegeleider, Kurt Lejaeghere. Hij was het volledige jaar altijd bereid om mij te vooruit te helpen als ik in de problemen zat. Zijn bureau was dan ook vlak naast die van de thesisstudenten, dus ver moest ik niet lopen. Zonder zijn oog voor detail kon ik zeker deze thesis niet afleveren. Ik apprecieer zijn tijd ten volle.

Daarnaast zorgde mijn promotor Stefaan Cottenier altijd voor sturing en dat ik niet te ver afdwaalde. In regelmatige gesprekken in zijn overvolle agenda kon ik ook rekenen op zijn ervaring en inzicht. Ten slotte wil ik graag nog mijn tweede promotor Veronique Van Speybroeck bedanken voor de organisatie en het sturende overzicht. De regelmatige voortgangsgesprekken zorgden ervoor dat de thesis bleef vooruitgaan.

Wat natuurlijk niet kan ontbreken is een woordje voor mijn medethesisstudenten. Hoewel onze lokalen pas halverwege het jaar fuseerden, leek het alsof we een volledig jaar samenzaten. Ik zou dan ook graag Dietmar Hertsen, Michaël Pieters, Michaël Sluydts en Sebastien Versaevel willen bedanken voor hun aangenaam gezelschap. Daarnaast zou ik ook nog graag mijn ouders bedanken voor hun huishoudelijke steun tijdens het afleveren van mijn thesis, hoewel ik hen soms meer mentaal moest steunen dan zij mij. Ik zou ook graag al mijn vrienden en iedereen die ik vergeten te vermelden ben, bedanken voor hun geduld tijdens deze stressvolle momenten.

Francis Caestecker, juni 2012

Toelating tot bruikleen

“De auteur geeft de toelating deze scriptie voor consultatie beschikbaar te stellen en delen van de scriptie 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 deze scriptie.”

“The author gives permission to make this master dissertation available for consultation and to copy parts of this master dissertation for personal use.

In the case of any other use, the limitations of the copyright have to be respected, in particular with regard to the obligation to state expressly the source when quoting results from this master dissertation.”

Francis Caestecker, juni 2012

Samenvatting

Deze thesis gaat inbeddingsenthalpieën voor het koperzirkoniumsysteem bepalen met behulp van dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT). Er wordt gebruik gemaakt van een periodieke code (VASP) om deze inbeddingsenthalpieën in limiet van hoge verdunning te berekenen. Met deze limiet kan men een mengingsenthalpie opstellen, die zijn toepassing kent in het ontwikkelen van nieuwe bulk metallic glasses (BMG's). Uit de resultaten van deze thesis blijkt dat convergentie tot deze limiet moeilijker loopt dan aanvankelijk werd gedacht. De nauwkeurigheid van de resultaten werd onderzocht voor verschillende gastroosters. Aan de hand van de relaxaties van de atomaire posities en effecten op de ladingsdichtheid werd een criterium voorgesteld waar convergentie wel verwacht wordt.

Summary

In this thesis we calculated the embedding enthalpies for the copper zirconium system using density functional theory (DFT). We used a periodic code (VASP) to calculate these embedding enthalpies for increasingly dilute alloys. This limit can be used to construct the mixing enthalpy, which is of great importance in the design of new bulk metallic glasses (BMG's). In this thesis we concluded that convergence of this limit was not as straightforward as initially thought. This convergence was looked at for several different solvent lattices. Using relaxations of the atomic positions and effects on the charge density, we proposed a system size where convergence is expected.

Inhoudsopgave

Voorwoord	i
Toelating tot bruikleen	ii
Samenvatting	iii
Inhoudsopgave	iv
1 Inleiding	1
2 Studie van de literatuur	3
2.1 Dichtheidsfunctionaaltheorie	3
2.1.1 Born-Oppenheimerbenadering	3
2.1.2 Elektronendichtheid	4
2.1.3 Wat zijn functionalen?	5
2.1.4 Het recept van Kohn-Sham	6
2.1.5 LDA en GGA	8
2.1.6 Basisset van vlakke golven	9
2.1.7 Pseudopotentialen	10
2.2 Bulk metallic glasses	12
2.2.1 Wat zijn BMG's?	12
2.2.2 Productietechnieken van metallische glazen	12
2.2.3 Glass-forming ability	13
2.2.4 Structuur van amorfe metalen	16
2.2.5 Thermodynamica van amorfe metalen	18
2.2.6 Materiaaleigenschappen en toepassingen	22
2.3 Het Cu-Zr-systeem in de literatuur	23
2.3.1 Fasediagram	23
2.3.2 Glasvorming	23
2.3.3 Materiaaleigenschappen	26
2.3.4 Thermodynamische aanpak	27
3 Doelstelling en methodologie	28
3.1 Doelstelling	28
3.2 Technieken	29
3.2.1 Mengingsenthalpie berekenen	29

3.2.2	Birch-Murnaghantoestandsvergelijking	30
3.3	Vienna Ab-Initio Simulation Package	31
3.3.1	Omschrijving	31
3.3.2	Relaxatiealgoritme	32
3.3.3	Gebruikte pseudopotentialen en andere instellingen	33
3.3.4	Parallellisatie	33
3.3.5	Gevolgde procedure	34
3.4	Convergentietesten: k-punten en cut-offenergie	35
3.4.1	Waarom zijn convergentietesten nodig?	35
3.4.2	Methode	36
3.4.3	Resultaten	36
4	Resultaten	40
4.1	Zuivere materialen	40
4.1.1	Zuiver koper	40
4.1.2	Zuiver zirkonium	41
4.2	Koperrijke legeringen	43
4.2.1	Inbeddingsenthalpie in functie van concentratie	43
4.2.2	Excesvolume in functie van concentratie	43
4.2.3	Geometrische effecten	48
4.2.4	Effecten voor de ladingsdichtheid	55
4.2.5	Afschatting van langeafstandseffecten	59
4.3	Zirkoniumrijke legeringen	63
4.4	Mengingsenthalpie	66
5	Besluit	67
A	Tabel van supercellen	69
A.1	Structurele eigenschappen	69
A.2	Concentraties	70
	Bibliografie	71
	Lijst van figuren	75
	Lijst van tabellen	78

Hoofdstuk 1

Inleiding

Bulk metallic glasses, of in het Nederlands amorphe bulkmetalen, zijn een relatief nieuw onderzoeksgebied in de metallurgie. Hoewel je deze materialen misschien al eens tegengekomen bent, is nog relatief weinig geweten over deze stoffen op de atomaire schaal. Nog belangrijker: onderzoekers zijn nog volop op zoek naar methoden, criteria en technieken om deze complexe materialen in grotere hoeveelheden te produceren om vervolgens hun breed scala aan materiaaleigenschappen over een nog groter toepassingsdomein te kunnen uitspreiden.

Een belangrijk criterium in het kader van stabiliteit bij BMG's, is de mengingsenthalpie. Deze grootte vormt een thermodynamische drijfveer in het vormingsproces van de amorfe structuur. Het is een materiaaleigenschap die bepaalt hoe vlot chemische elementen een ongeordende structuur aannemen. Het was dan ook de bedoeling van deze thesis om deze grootte van dichtbij onder de loep te nemen, meer bepaald door voorspellingen te proberen doen met behulp van computationele technieken. In een voorgaand werk^[1] werd reeds gevonden dat met behulp van enkele vereenvoudigende aannames een schatting van de mengingsenthalpie in het Fe-Mo-systeem gevonden kon worden. De overeenkomst tussen theorie en experiment bleef echter allesbehalve perfect. Dit kan te wijten zijn aan de beschouwde structuur (enkel bcc-supercellen), terwijl het ongeordende mengsel niet noodzakelijk de geometrie van de zuivere roosters bewaart. Daarom wordt in deze thesis de invloed van de onderliggende symmetrie uitgebreider bestudeerd, door gastroosters van zowel bcc-, fcc- als sc-karakter te beschouwen.

Als testsysteem werd vooral vertrokken vanuit een, op het eerste zicht simpel, systeem van twee componenten: koper en zirkonium. Deze legering is goed besproken in de literatuur en vormt een gekend metallisch glas met goed menggedrag. Het was dan ook de bedoeling om de mengingsenthalpie van dit systeem te extrapoleren uit een grootte die we de inbeddingsenthalpie noemen, het enthalpieverschil gerelateerd aan het vervangen van een atoom in de kristalstructuur door een onzuiverheid. De open vragen die onderzocht werden in de thesis houden verband met de kristalstructuurkeuze en langeafstandseffecten bij het inbedden van onzuiverheidsatomen in supercellen. Vooral dit laatste aspect bleek veel dominanter te zijn dan tot nu toe aangenomen werd, en vereiste verdere uitdieping.

Deze thesis is opgebouwd uit drie verschillende componenten. In een eerste deel leggen we een zo breed mogelijke basis om het onderzoek te kunnen begrijpen. De technieken waarop onze reken-

programma's steunen worden hierin eerst uitgelegd. Vervolgens wordt er gekeken naar wat de literatuur vertelt over amorfe metalen en welke theorieën er gangbaar zijn over de atomaire structuur. Tot slot wordt in het eerste deel ook nog eens speciaal de aandacht gevestigd op het onderzochte koper-zirkoniumsysteem. In het tweede deel wordt meer de nadruk gelegd op het praktische aspect van het onderzoek. Welke vragen hebben we en welke methoden kunnen we toepassen om hierop een antwoord te vinden? Daarnaast worden in dit deel ook de gebruikte softwaremiddelen en de overeenkomstige nauwkeurigheidsinstellingen uitgelegd. In het derde onderdeel worden ten slotte de bevonden resultaten gerapporteerd, waarna enkel nog een besluit geformuleerd wordt.

Hoofdstuk 2

Studie van de literatuur

2.1 Dichtheidsfunctionaaltheorie

In deze paragraaf wordt de wiskundige onderbouw uitgelegd van dichtheidsfunctionaaltheorie. Deze techniek wordt gebruikt om een kwantummechanisch veeldeeltjessysteem op de atomaire schaal te beschrijven^[2,3].

2.1.1 Born-Oppenheimerbenadering

Als we een kwantummechanisch systeem willen beschrijven, moeten we daarvoor altijd vertrekken vanuit de Schrödingervergelijking van dat systeem. Voor elk systeem bestaande uit elektronen en atoomkernen die elektromagnetisch met elkaar interageren, kunnen we de Hamiltoniaan schrijven als:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} \quad (2.1)$$

Hierin stellen $\hat{T}_e$ en $\hat{T}_n$ de kinetische energie van respectievelijk de elektronen en kernen voor. De termen $\hat{V}_{xy}$ komen overeen met alle mogelijke onderlinge interacties tussen kernen en elektronen. Nu vertelt de *Born-Oppenheimerbenadering* ons dat we kunnen zeggen dat de kernen vaste posities innemen, omdat hun massa bij benadering oneindig groot is. Dit komt omdat een proton 1832 keer zwaarder is dan een elektron. Door deze kernen als oneindig zwaar te beschouwen, mogen we de termen $\hat{T}_n$ en $\hat{V}_{nn}$ weg te laten in vergelijking (2.1). Deze energie wordt als constant beschouwd en heeft geen invloed meer, aangezien energieën slechts op een constante na bepaald zijn. De $\hat{V}_{ne}$ term blijft behouden, aangezien deze term ook afhankelijk is van de posities van de elektronen. We mogen nu de Hamiltoniaan, uitgedrukt in atomaire eenheden, herschrijven als:

$$\hat{H} \approx \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (2.2)$$

$$\approx \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \left(-\frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.3)$$

Hierbij wordt in (2.3) verondersteld dat er N elektronen en M kernen in het systeem zijn. Elke kern met index j heeft een lading Z_j . Als we naar deze Hamiltoniaan kijken, is het ook meteen duidelijk

dat we deze kunnen opsplitsen in een deel dat onafhankelijk is van de posities van kernen en een afhankelijk deel. Een andere term voor dit onafhankelijk deel is ook wel het *universeel* deel.

$$\hat{H} = \hat{F} + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \quad (2.4)$$

$$\hat{F} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.5)$$

$$v(\vec{r}_i) = \sum_{j=1}^M \left(-\frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right) \quad (2.6)$$

Deze opdeling in een universele operator $\hat{F}$ en de *externe potentialen* $v(\vec{r}_i)$ zal zijn betekenis krijgen in de volgende subparagrafen. Een eerste belangrijke conclusie die we kunnen trekken, is dat eenmaal we $v(\vec{r})$ en N bepaald hebben, dat we hiermee elke observabele $\hat{O}$ kunnen bepalen:

$$v(\vec{r}), N \xrightarrow{\text{Schrödinger}} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \xrightarrow{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle} O \quad (2.7)$$

2.1.2 Elektronendichtheid

De *elektronendichtheid*, genoteerd als $\rho(\vec{r})$, is één van de grootheden die we kunnen afleiden uit $v(\vec{r})$ en N :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{s_i} \int \dots \int \Psi^*(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2, \dots, \vec{r}_N, s_N) \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r}_j - \vec{r}) \Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2, \dots, \vec{r}_N, s_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (2.8)$$

$$= N \cdot \sum_{s_i} \int \dots \int \Psi^*(\vec{r}, s_1, \vec{r}_2, s_2, \dots, \vec{r}_N, s_N) \Psi(\vec{r}, s_1, \vec{r}_2, s_2, \dots, \vec{r}_N, s_N) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (2.9)$$

Voor elke elektronendichtheid gelden de volgende eigenschappen:

$$\rho(\vec{r}) \geq 0 \quad \forall \vec{r} \quad (2.10)$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.11)$$

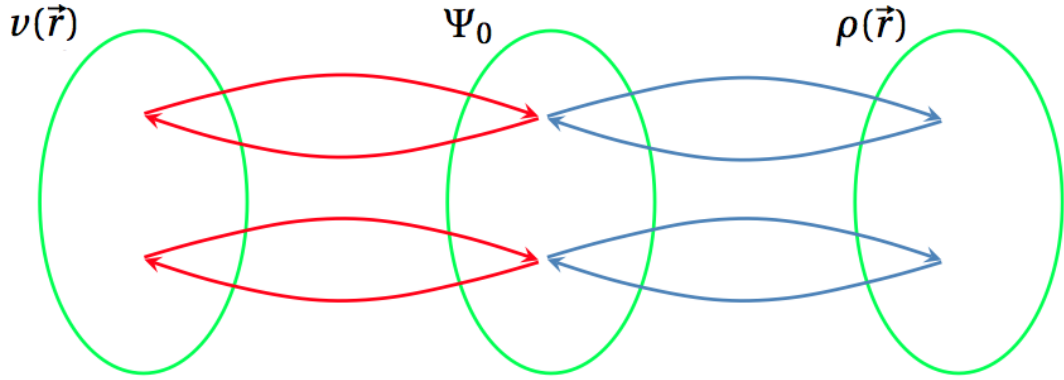
Waarom is deze grootheid zo belangrijk? Dit komt door twee belangrijke stellingen, bewezen door Hohenberg en Kohn:

Stelling 2.1.1. Eerste stelling van Hohenberg-Kohn:

Er bestaat een unieke relatie tussen de elektronendichtheid $\rho(\vec{r})$, de externe potentiaal $v(\vec{r})$ en de golf-functie Ψ_0 in de grondtoestand van een N -elektronensysteem (zie figuur 2.1):

$$v(\vec{r}) \iff \Psi_0 \iff \rho(\vec{r}) \quad (2.12)$$

Uit deze eerste stelling volgt dat als we de elektronendichtheid van een systeem gevonden hebben, dat we hieruit elke andere observabele kunnen afleiden. Dit opent deuren voor een nieuwe manier van het oplossen van kwantummechanische problemen. De *tweede stelling van Hohenberg-Kohn* geeft ons een strategie om op zoek te gaan naar deze dichtheid:



Figuur 2.1: Schematische voorstelling van de eerste stelling van Hohenberg-Kohn.^[4]

Stelling 2.1.2. Tweede stelling van Hohenberg-Kohn:

Bij een systeem met N elektronen en externe potentiaal $v(\vec{r})$ geldt dat de energie van een willekeurige elektronendichtheid $\tilde{\rho}(\vec{r})$ altijd groter is dan de energie van de elektronendichtheid $\rho(\vec{r})$, wanneer het systeem zich in zijn grondtoestand bevindt:

$$E_0 = E_v[\rho] \leq E_v[\tilde{\rho}] \text{ met } \tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0 \text{ en } \int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.13)$$

Deze stelling is de tegenhanger van het variationeel principe dat we kennen vanuit de Hartree-Fock-theorie. Het geeft ons een voorwaarde waaraan de elektronendichtheid moet voldoen tijdens het zoeken van de grondtoestand van een systeem. Merk ook op dat we hier de energie uitgedrukt hebben als functie van de elektronendichtheid. Dit is het onderwerp van de volgende subparagraaf.

2.1.3 Wat zijn functionalen?

Een *functionaal* heeft veel gemeen met een functie, maar in plaats van een reëel getal op een ander reëel getal af te beelden, worden hier functies op reële getallen afgebeeld. Een voorbeeld van een belangrijke functionaal die we al tegenkwamen, was de energiefunctionaal $E_v[\rho]$. Functionalen hebben ook andere eigenschappen dan functies. Zo geldt voor een functionaal $F[f]$ dat:

$$F[f_0(x) + \delta f(x)] - F[f_0(x)] = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)}[f_0(x)] \delta f(x) dx \quad (2.14)$$

Uit de eerste stelling van Hohenberg-Kohn kan men besluiten dat elke observeerbare O geschreven kan worden als een functionaal $O[\rho] = \langle \Psi_0[\rho] | \hat{O} | \Psi_0[\rho] \rangle$ van de elektronendichtheid. Het moeilijke aan het verhaal is nu een uitdrukking te vinden voor die functionalen van de grootheden die ons

interesseren, zoals de energie van het systeem. We vertrekken daarom eerst vanuit (2.4):

$$E_v[\rho] = \langle \Psi_0[\rho] | \hat{F} | \Psi_0[\rho] \rangle \quad (2.15)$$

$$+ \sum_{j=1}^N \sum_{s_i} \int \dots \int \Psi_0^*[\rho](\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N) v(\vec{r}_j) \Psi_0[\rho](\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (2.16)$$

$$= \langle \Psi_0[\rho] | \hat{F} | \Psi_0[\rho] \rangle + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.17)$$

$$= F[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.18)$$

In een tweede stap om deze functionaal te zoeken, vertrekken we uit de tweede stelling van Hohenberg-Kohn, die ons laat schrijven voor een N -elektronensysteem:

$$\delta \left[E_v[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right] = 0 \quad (2.19)$$

Hier is μ de Lagrangemultiplicator met de opgelegde voorwaarde dat het aantal elektronen behouden wordt. Deze μ noemt men ook wel de *chemische potentiaal*.

$$\mu = \frac{\delta E_v}{\delta \rho(\vec{r})}[\rho_0] \quad (2.20)$$

$$= \frac{\delta F}{\delta \rho(\vec{r})}[\rho_0] + \frac{\delta V_{ext}}{\delta \rho(\vec{r})}[\rho_0] \quad (2.21)$$

$$= \frac{\delta F}{\delta \rho(\vec{r})}[\rho_0] + v(\vec{r}) \quad (2.22)$$

De reden waarom (2.22) hier vermeld wordt, is omdat het later van pas zal komen tijdens de afleiding door Kohn en Sham in de volgende subparagraaf.

2.1.4 Het recept van Kohn-Sham

Ook al hebben we nu gesteld dat we alle grootheden kunnen afleiden als functionalen uit de elektronendichtheid, blijft het een moeilijke kwestie om die elektronendichtheid efficiënt te bepalen. Hiervoor hebben Kohn en Sham een oplossing gevonden. Hun idee vertrekt vanuit de veronderstelling dat we de elektronendichtheid van het onderling interagerend N -deeltjessysteem met Hamiltoniaan (2.3), kunnen herformuleren als de elektronendichtheid van N onderling niet-interagerende deeltjes, bewegend door een onbekende interne potentiaal $w(\vec{r})$. Formeel wordt de Schrödingervergelijking voor dit systeem:

$$\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + v(\vec{r}_i) + w(\vec{r}_i) \right) \Phi_m^w = E_m^w \Phi_m^w \quad (2.23)$$

Hierin stellen Φ_m^w de Slaterdeterminanten voor, horende bij de energie-eigenwaarden E_m^w . Algemeen kunnen we dit beginpunt formuleren in de volgende stelling:

Stelling 2.1.3. *Voor elk onderling interagerend N -elektronensysteem met golf functie Ψ_0 bestaat er altijd een Slaterdeterminant Φ_0 , horende bij een interne potentiaal $w(\vec{r})$ in een onderling niet-interagerend systeem, met dezelfde elektronendichtheid als het onderling interagerend systeem:*

$$\rho^{N.I.}(\vec{r}) = \langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Psi_0 \rangle = \rho(\vec{r}) \quad (2.24)$$

Vergelijking 2.23 kunnen we nu ontbinden in N vergelijkingen van de vorm:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_{eff}(\vec{r})\right)\phi_k = \epsilon_k \phi_k \quad (2.25)$$

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + w(\vec{r}) \quad (2.26)$$

De golffuncties ϕ_k in (2.25) noemt men de *Kohn-Shamorbitalen* met corresponderende eigenwaarden ϵ_k , de *Kohn-Shamenergieën*. Het is belangrijk op te merken dat deze orbitalen enkel maar wiskundige constructies zijn om de dichtheid te bepalen. Deze komen niet noodzakelijk overeen met fysische orbitalen of energieën. We kunnen de elektronendichtheid nu schrijven als:

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{N.I.}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N |\phi_k|^2 \quad (2.27)$$

De enige vraag die ons nu nog rest, is het bepalen van $v_{eff}(\vec{r})$, meer bepaald $w(\vec{r})$. Om deze te bepalen, herschrijven we (2.18) als:

$$E_v[\rho] = T^{N.I.}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.28)$$

$$T^{N.I.}[\rho] = \sum_{k=1}^N \langle \phi_k[\rho] | -\frac{\nabla^2}{2} | \phi_k[\rho] \rangle \quad (2.29)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.30)$$

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T^{N.I.}[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.31)$$

We hebben hier twee nieuwe functionalen geïntroduceerd: $T^{N.I.}[\rho]$ is de kinetische energie van het niet-interagerend elektronensysteem en $J[\rho]$ stelt de *Coulombcorrelatie-energie* voor. Deze laatste is al gekend vanuit de Hartree-Focktheorie. De kleine hoeveelheid restenergie die overschiet, wordt in een restterm verzameld, die we de *exchange-correlatie-energie* E_{xc} noemen. Als we nu vervolgens opnieuw de chemische potentiaal afleiden via (2.20), krijgen we de volgende vergelijking:

$$\mu = \frac{\delta T^{N.I.}}{\delta \rho(\vec{r})}[\rho_0] + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1 + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.32)$$

$$= \frac{\delta T^{N.I.}}{\delta \rho(\vec{r})}[\rho_0] + v_{eff}(\vec{r}) \quad (2.33)$$

We mogen deze definiëren als de gezochte $v_{eff}(\vec{r})$, want voor het niet-interagerend systeem geldt ook de Lagrangevergelijking vanuit (2.22). Hiermee hebben we het probleem herleid tot het vinden van een geschikte $E_{xc}[\rho]$. Het opstellen van zo'n functionaal wordt in het volgende hoofdstuk besproken.

Nu we een vorm hebben voor $v_{eff}(\vec{r})$ kunnen we beginnen aan het berekenen van de Kohn-Shamorbitalen. Dat $v_{eff}(\vec{r})$ een functionaal is van de elektronendichtheid, is hierbij een groot probleem. Deze komen we pas te weten als we de Kohn-Shamorbitalen al bepaald hebben. Dit wordt opgelost via een *zelfconsistente cyclus*. De cyclus gaat als volgt:

- (a) Begin met een initiële gok voor de Kohn-Shamorbitalen ϕ_k met overeenkomstige elektronendichtheid $\tilde{\rho}$.

- (b) Bereken $\nu_{eff}(\vec{r})$ aan de hand van $\tilde{\rho}$.
- (c) Los het stelsel van Schrödingervergelijkingen op om een nieuwe set van Kohn-Shamorbitalen te bepalen met overeenkomstige elektronendichtheid ρ .
- (d) Begin opnieuw vanaf b)

Vanaf het moment dat de nieuwe berekende Kohn-Shamorbitalen nog weinig verschillen van de ingevoerde Kohn-Shamorbitalen, breekt de cyclus af. Men zegt dan dat de cyclus geconvergeerd is tot op een bepaald convergentie criterium.

2.1.5 LDA en GGA

De sleutel in het verhaal is het bepalen van een goede functionaal voor $E_{xc}[\rho]$. Een eerste poging hiertoe noemt men de *local density approximation*, of kortweg LDA. Hierin vertrekt men vanuit de theorie voor een uniform elektronengas met een constante elektronendichtheid $\rho[\vec{r}] = \rho$. In dit systeem zijn er oneindig veel elektronen, en zijn ze uniform verdeeld. Aangezien de totale energie van dit systeem oneindig is, gaan we het uitdrukken in energiedichtheid $\mathcal{E}[\rho]$. Eerst en vooral stellen we dat de elektrostatistische repulsie tussen de elektronen en de elektrostatistische attractie met de positieve achtergrondlading elkaar opheffen. Daarnaast splitsen we de exchange-correlatie-energie op in afzonderlijk de exchange-energie en de correlatie-energie:

$$\mathcal{E}[\rho] = \mathcal{T}^{N.I.}[\rho] + \mathcal{E}_x[\rho] + \mathcal{E}_c[\rho] \quad (2.34)$$

De functionaal voor de kinetische energie is exact berekend in het *Thomas-Fermimodel*. Voor de exchange-energie is er ook een exacte oplossing geleverd door Dirac. Bij de correlatie-energie moet men echter steunen op een empirische benadering door Wigner:

$$\mathcal{T}^{N.I.}[\rho] = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \rho^{2/3} \quad (2.35)$$

$$\mathcal{E}_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} \quad (2.36)$$

$$\mathcal{E}_c[\rho] = -\frac{1}{17.7 + 2.27 \cdot \rho^{-1/3}} \quad (2.37)$$

De essentie van LDA ligt in de veronderstelling dat we ons niet-uniform systeem lokaal kunnen benaderen door een uniform elektronengas. De functionalen voor het niet-uniform systeem kunnen we dan schrijven als de energiedichtheden vermenigvuldigd met de elektronendichtheid en geïntegreerd over ganse ruimte:

$$T^{N.I.}[\rho] = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.38)$$

$$E_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.39)$$

$$E_c[\rho] = - \int \frac{\rho(\vec{r})}{17.7 + 2.27 \cdot \rho^{-1/3}(\vec{r})} d\vec{r} \quad (2.40)$$

Een veelgebruikte aanpassing aan LDA is GGA. Dit staat voor *generalized gradient approximation*, waarin men bij de energiefunctionalen ook gaat rekening houden met de gradiënt van de elektronendichtheid. Voor de exchange-energiefunctionaal wordt dit:

$$E_x[\rho] = - \int [C_x + f(s(\vec{r})\rho^{4/3}(\vec{r}))] d\vec{r} \quad (2.41)$$

$$s(\vec{r}) = \frac{|\vec{\nabla}\rho|(\vec{r})}{\rho^{4/3}(\vec{r})} \quad (2.42)$$

Er bestaan zo een lange lijst aan functionalen die gebruikt kunnen worden met variërende $f(s(\vec{r}))$. De GGA-functionaal die we gaan gebruiken in onze berekeningen is die ontwikkeld door Perdew, Burke en Ernzerhof (PBE) [5]. Deze functionaal staat erom bekend vooral voor kristallen goede resultaten te geven.

2.1.6 Basisset van vlakke golven

Het oplossen van de Kohn-Shamvergelijkingen kan vereenvoudigd worden door de golffuncties te beperken tot een ruimte opgespannen door een *basisset*. Stel dat we onze Kohn-Shamorbitaal ontbinden in een oneindige basisset:

$$\phi_k = \sum_{i=1}^{\infty} c_k^i \chi^i \quad (2.43)$$

Het oplossen van de Kohn-Shamvergelijkingen herleidt zich nu tot het diagonaliseren van een matrix.

$$HC = SCE \quad (2.44)$$

Hierin is C een matrix van coëfficiënten c_k^i , S een overlapmatrix voor het geval de basis niet orthogonaal is en E een kolommatrix van Kohn-Shamenergieën ϵ_k . Er bestaan verschillende keuzes voor zo'n basisset, maar diegene die wij gaan gebruiken en bespreken bestaat uit vlakke golven. Het gebruik van deze basisset steunt op een belangrijke stelling:

Stelling 2.1.4. Stelling van Bloch:

Voor een systeem met een periodieke potentiaal kan elke eigenfunctie geschreven worden als het product van een vlakke golf en een periodieke Blochfunctie met zelfde periode als de potentiaal:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.45)$$

Uit de voorwaarde van periodiciteit voor $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ volgt dat:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.46)$$

Rekening houdend met deze voorwaarde kunnen we schrijven dat:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{n\vec{k}}^{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (2.47)$$

Hierin stellen $\vec{K}$ vectoren voor uit het reciprook rooster. Het aantal K -punten in het reciprook rooster is oneindig en om dit numeriek haalbaar te maken stelt men een grens vast door middel van een *cut-offenergie* $E_{cut-off}$. We kunnen deze in verband brengen met de K -waarden via de relatie:

$$E_{cut-off} = \frac{\hbar^2 K_{cut-off}^2}{2m_e} \quad (2.48)$$

Hierin stelt m_e de massa van het elektron voor. Bij het oplossen van van de Kohn-Shamvergelijkingen vertrekkende vanuit een basis van vlakke golven, vertaalt men meestal het probleem naar de reciproke ruimte. Als de Kohn-Shamorbitalen dan gevonden zijn in de reciproke ruimte, kan men de elektronendichtheid bepalen via een integraal over de eerste Brillouinzone:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} \sum_{i=1}^N n_i \left| \phi_i^{\vec{k}}(\vec{r}) \right|^2 d\vec{k} \quad (2.49)$$

Tijdens computationele berekeningen werkt men deze integraal uit door een eindig aantal punten te selecteren vanuit de Brillouinzone. Dit staat bekend als *k-point sampling*, en is een belangrijke vrijheidsgraad in het instellen van de accuraatheid van de berekeningen. Het selecteren van punten uit de eerste Brillouinzone moet onbevooroordeeld zijn. Tijdens onze berekeningen hebben we hiervoor het *Monkhorst-Packalgoritme* gebruikt^[6].

2.1.7 Pseudopotentialen

Dicht rondom atomen kunnen de golffuncties sterk oscilleren. Om dit gedrag in rekening te brengen, zouden er overdreven grote cut-offenergieën nodig zijn. Dit sterk oscillerend gedrag komt meestal voor bij core-elektronen die niet deelnemen aan de chemische interacties. Om dit op te lossen gaat men de potentiaal dicht bij de kern gladder maken en omvormen in een pseudopotentiaal^[7] (figuur 2.2). We laten de core-elektronen vervolgens weg uit ons N-elektronensysteem. Dit wordt een *frozen-coremethode* genoemd. Er wordt een éénmalige atomaire berekening uitgevoerd voor de core-elektronen. Deze bijdrage wordt dan constant gehouden voor alle volgende berekeningen met dat atoom.

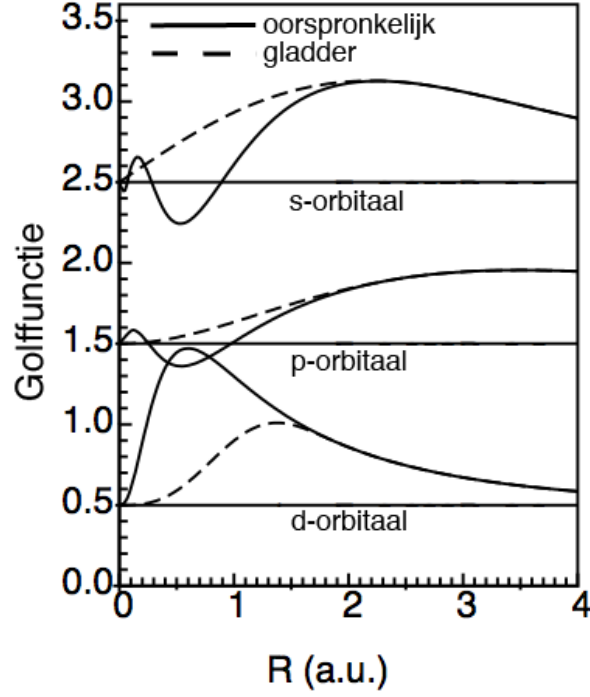
Tijdens onze berekeningen hebben we gebruikt gemaakt van de PAW-methode^[8], wat een afkorting is voor *projector-augmented wave*. Dit is een uitbreiding op bovengenoemde methode, waarbij nu de golffuncties getransformeerd worden tot de all-electrongolffuncties van de elektronen. Uit de gladde pseudogolffuncties $|\tilde{\Psi}_n\rangle$ kan men eigenschappen halen via een transformatieoperator $\hat{T}$:

$$|\Psi_n\rangle = \hat{T}|\tilde{\Psi}_n\rangle \quad (2.50)$$

$$\langle O \rangle = \sum_n f_n \langle \Psi_n | \hat{O} | \Psi_n \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \hat{T}^\dagger \hat{O} \hat{T} | \tilde{\Psi}_n \rangle \quad (2.51)$$

Hoe definiëren we nu de transformatieoperator $\hat{T}$? Als we rond onze atoomkernen denkbeeldige sferen tekenen, dan kan men een onderscheid maken tussen een glad verloop buiten de sferen en een snel oscillerend gebied binnen de sferen. Buiten de sferen is het verloop al glad en is de operator gelijk aan de eenheidsoperator. Binnen elke bol R duiden we de operator aan als $\hat{S}_R$:

$$\hat{T} = \mathbb{1} + \sum_R \hat{S}_R \quad (2.52)$$



Figuur 2.2: Golfuncties van koper in een ultrazachte pseudopotentiaal. ^[9]

Om $\hat{S}_R$ te bepalen introduceren we een lokale basis $|\phi_i\rangle$ voor elk atoom. Binnenin de bol met straal $r_{c,R}$ kunnen we schrijven:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{i \in R} c_i \phi_i(\vec{r}) \text{ met } |\vec{r} - \vec{R}_R| < r_{c,R} \quad (2.53)$$

Als we nu kijken naar onze transformatieoperator voor deze lokale basis, dan kunnen we formuleren dat:

$$|\phi_i\rangle = (\mathbb{1} + \hat{S}_R)|\tilde{\phi}_i\rangle \quad \forall i \in R \quad (2.54)$$

Herschreven wordt dit:

$$\hat{S}_R|\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \quad \forall i \in R \quad (2.55)$$

We hebben nu nieuwe golfuncties $|\tilde{\phi}_i\rangle$ geïntroduceerd. Buiten de bol zullen deze gelijk zijn aan $|\phi_i\rangle$. Binnen de bol kiezen we ze zelf zodanig dat ze een glad verloop hebben. Deze keuze definieert dan de operator $\hat{S}_R$. We kunnen deze functies gebruiken als basisset voor onze pseudogolfuncties:

$$\tilde{\Psi}(\vec{r}) = \sum_{i \in R} \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \tilde{\phi}_i(\vec{r}) \text{ met } |\vec{r} - \vec{R}_R| < r_{c,R} \quad (2.56)$$

Hierin hebben we de projectorfuncties $|\tilde{p}_i\rangle$ geïntroduceerd, waarvoor $c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle = \langle \phi_i | \Psi \rangle$. Hieruit volgt:

$$\hat{S}_R|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_{i \in R} \hat{S}_R|\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \quad (2.57)$$

$$= \sum_{i \in R} (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \quad (2.58)$$

Zodat $\hat{T}$ geformuleerd wordt als volgt:

$$\hat{T} = \mathbb{1} + \sum_R \sum_{i \in R} (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i| \quad (2.59)$$

Bij een berekening met de projector-augmented wave method, gaat men ϕ_i en $\tilde{\phi}_i$ vooraf eenmalig bepalen, en dan worden de bijhorende projectorfuncties $|\tilde{p}_i\rangle$ berekend. Het nodale gedrag van de valentie-elektronen wordt zo correct beschreven, maar het is nog altijd geen all-electronmethode, omdat niet alle elektronische toestanden zelfconsistent worden uitgerekend.

2.2 Bulk metallic glasses

2.2.1 Wat zijn BMG's?

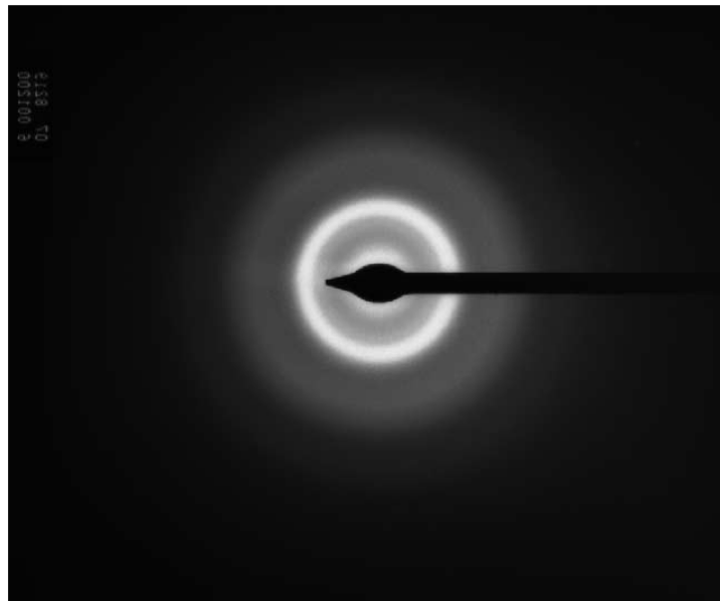
Metallische glazen of *amorfe metalen* zijn, zoals de naam het zelf zegt, legeringen met een amorfe structuur. Deze materialen zijn absoluut niet nieuw: het eerste metallische glas werd gevormd in 1960 door Klement *et al.*^[10] onder de vorm van een Au-Si-legering. Het resultaat hiervan waren metallische glazen met een maximale dikte van 50 μm . De grote uitdaging sindsdien was om deze in bulk te produceren, vandaar de naam *bulk metallic glasses* (BMG). Deze worden meestal gedefinieerd vanaf een dikte van 1 mm. Het halen van grote diktes was niet te onderschatten, want om een metallisch glas te vormen zijn er grote koeltempo's nodig (meer dan 10^5 K/s voor Fe-, Co- en Ni-legeringen)^[11]. Het duurde tot 1988 vooraleer de eerste échte bulk metallische glazen gevormd konden worden, dankzij het onderzoek van Inoue *et al.*^[12].

2.2.2 Productietechnieken van metallische glazen

Om het mechanisme onderliggend bij de vorming van metallische glazen goed te kunnen begrijpen, moet men eerst een goed overzicht hebben onder welke omstandigheden de legeringen kunnen overgaan tot een amorfe fase. Hierbij kunnen we het onderscheid maken tussen technieken die vertrekken vanuit de wanordelijke structuur van een vloeistof en technieken die de kristallijne fase van de legering proberen te doorbreken. Men kan nagaan of er wel degelijk een amorfe fase gevormd is door het ontbreken van pieken in XRD-spectra, via elektrondiffractiepatronen (zie figuur 2.3) of via differentiaal scanning calorimetry (DSC).

Een veelgebruikte techniek bij het vormen van amorfe metalen is het snel koelen van een legering vanuit de gesmolten fase. Een klassieke methode is het afschrikken van het materiaal met water (ook wel gekend als *quenching*). Hierbij gaat men de legering smelten in een vacuümtube gemaakt uit kwarts, om het vervolgens te koelen met water. Hierbij kan men koeltempo's behalen van 10–100 K/s. Vandaag de dag zijn deze methodes uitgebreid tot het zonesmelten in één richting, gieten in een koperafgietsel en andere giettechnieken.

Een tweede groep technieken valt onder de naam *solid state amorphous reactions* (SSAR). Hierbij gaat men de legering niet smelten, maar steunen op snelle atomaire diffusie door de metaalroosters om de amorfe fase te creëren. Deze diffusie kan bijvoorbeeld het gevolg zijn van straling of waterstof onder hoge druk. Bij straling zullen de botsingen (van bijvoorbeeld ionen) met het kristalrooster



Figuur 2.3: Elektrondiffractiepatronen bij $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$.^[13]

defecten induceren. Het opstapelen van deze effecten zal het kristalrooster doen verdwijnen en de stof doen overgaan in een amorfe fase. Bij waterstofdiffusie zal een legering in intermetallische fase blootgesteld worden aan waterstof op hoge druk. Men kan deze techniek uitbreiden met koppels van metalen. Hier geldt de voorwaarde dat de ene sneller diffundeert in de andere, met als gevolg de vorming van een amorfe fase. Een laatste techniek maakt gebruik van het mechanisch legeren van de amorfe fase. Hierbij gaat men herhaaldelijk poeders vervormen, breken en smeden. Hierbij speelt interdiffusie opnieuw een belangrijke rol.

2.2.3 Glass-forming ability

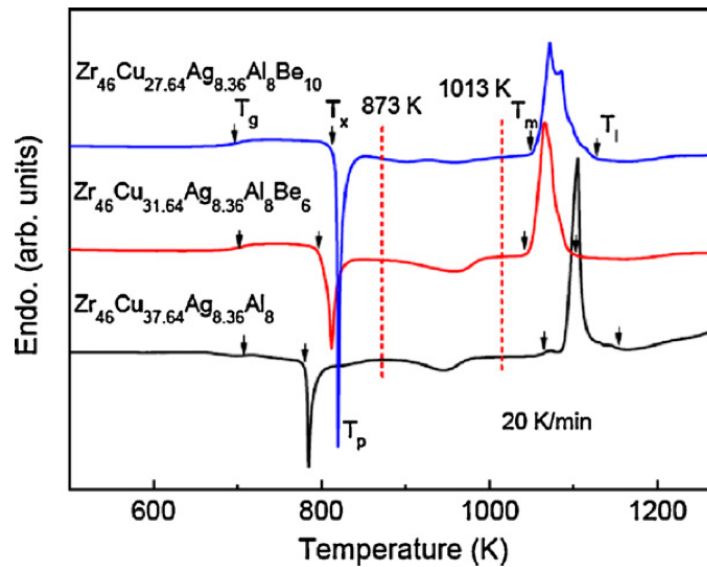
Criteria op basis van T_g , T_x en T_l

Sinds het eerste werk van Inoue zijn er al een grote reeks bulk metallic glasses ontwikkeld die op verschillende materiaalsystemen gebaseerd zijn. Sommige legeringen vormen gemakkelijker hun amorfe structuur dan andere. Men zegt dan dat ze een hogere *glass-forming ability* (GFA) hebben. Experimenteel heeft men doorheen de jaren een lijst van criteria opgesteld die gepaard gaan met een hogere GFA.

Als men BMG's wil vormen door het afkoelen van een gesmolten legering, speelt het kritisch koeltempo een belangrijke rol. Dit is het minimale tempo waarmee de legering afgekoeld moet worden om kristallisatie te vermijden. Op figuren 2.5a en 2.5b ziet men het verband tussen het kritisch koeltempo en maximale dikte. Hierna moet men op zoek gaan naar welke experimentele parameters gepaard gaan met een laag kritisch koeltempo en grote maximale dikte.

Een eerste grootheid is de *gereduceerde glastransitietemperatuur* $T_{rg} = T_g/T_m$ voorgesteld door Inoue^[14]. Hierin stelt T_g de glastransitietemperatuur voor, en T_m de solidustemperatuur, wat de mi-

nimale temperatuur is waarbij kristallijne en gesmolten materie gemengd kunnen zijn in thermodynamisch evenwicht. Men meet deze temperaturen via DSC (zie figuur 2.4). Uit figuur 2.5a is duidelijk te zien dat een hogere gereduceerde glastransitietemperatuur gepaard gaat met een hogere GFA. Een recentere definitie voor T_{rg} is ook wel T_g/T_l , met T_l de liquidustemperatuur, wat dan weer de maximale temperatuur is waarbij kristallijn en gesmolten materie gemengd kunnen zijn. Volgens Lu *et al.* [15] zou dit een betere correlatie geven met de GFA dan de oorspronkelijke definitie. Beide grootheden drukken de afstand tussen de gesmolten en de glasachtige fase uit, en een grote gereduceerde glastransitietemperatuur betekent dan ook dat geen al te grote koelsnelheden vereist zijn.



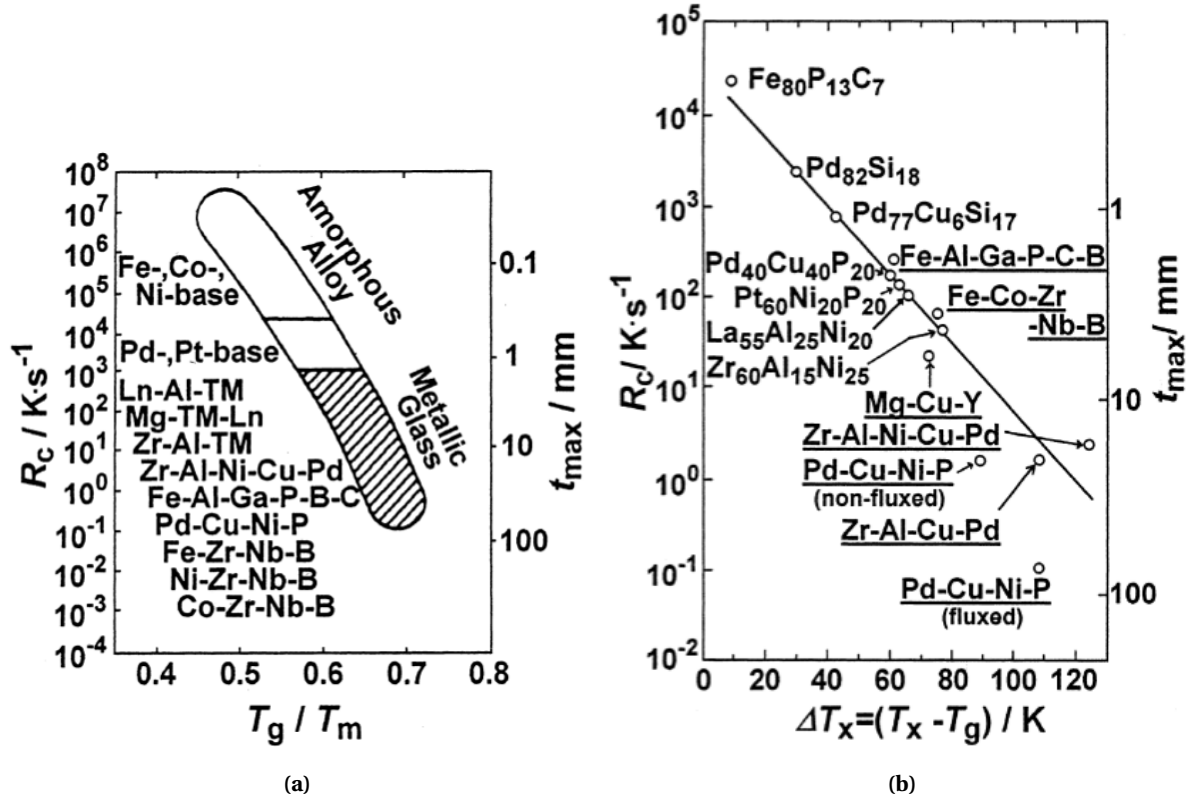
Figuur 2.4: Voorbeeld van DSC-metingen bij BMG's gebaseerd op Cu-Zr. [16]

Een tweede grootheid is het interval ΔT_x tussen de kristallisatietemperatuur T_x en de glastransitietemperatuur T_g . In figuur 2.5b kan men zien dat een groter interval leidt tot een hogere GFA. In de regio tussen T_x en T_g bevindt de stof zich in een supergekoelde vloeibare fase. Een grote ΔT_x duidt dus op een grote stabiliteit van de ongeordende fase, en daarom ook van het metallisch glas.

Een nog recenter criterium noemt men de gammafactor [17,18], die gelijk is aan $T_x/(T_g + T_l)$. Een lage T_g en T_l wijzen op een stabielere vloeibare fase en dus hogere glasvorming. Daarnaast gaat een hoge T_x ten opzichte van T_g en T_l wijzen op een verschoven TTT-curve langs de tijdsas en dus lagere benodigde koelsnelheden (zie figuur 2.7). De veronderstellingen bij dit criterium zijn dat de TTT-curve een vaste vorm heeft en dat de kristallisatie het snelste optreedt dicht bij het midden tussen T_g en T_l .

Er bestaan ondertussen een hele reeks aan parameters die stammen uit T_x , T_g en T_l [19] of uit andere chemische eigenschappen zoals elektronegativiteit van de componenten [20]. Van deze parameters zijn zorgvuldig de correlaties met het kritisch koeltempo onderzocht, meestal zonder sluitend resultaat welk criterium nu het best geldt voor alle BMG's (zie Kozmidis-Petrovic [21]). Bovendien bezitten

deze criteria weinig voorspellende waarde, aangezien de stof eerst in zijn amorfe vorm gebracht moet worden, vooraleer de criteria bepaald kunnen worden.



Figuur 2.5: Relatie tussen kritische koeltempo (R_c), maximale dikte t_{max} , gereduceerde glastransitietemperatuur (T_g / T_m) en het temperatuurinterval van de supergekoelde vloeistof ($\Delta T_x = T_x - T_g$).^[14]

Criteria op basis van samenstelling

Er bestaan natuurlijk andere empirische regels die meer steunen op de samenstelling van de legeringen dan de experimentele eigenschappen van de amorfe fase (zie Inoue^[14]). De belangrijkste richtlijnen opgesteld door Inoue luiden als volgt:

- (a) Legeringen bestaande uit meer dan drie elementen.
- (b) Atomaire stralen van de drie voornaamste elementen verschillen meer dan 12% .
- (c) Sterk negatieve mengingsenthalpieën tussen de drie voornaamste elementen.
- (d) Voor binaire systemen is waargenomen dat de GFA hoger is als de legering zich dicht bij een diep eutectisch punt bevindt in het fasediagram.

In tegenstelling tot de criteria gebaseerd op verscheidene temperaturen, zijn deze regels ook van toepassing in SSAR-productiemethoden. Vooral de sterk negatieve mengingsenthalpie geldt hierin als drijvende thermodynamische factor voor het vormen van de amorfe fase. De mengingsenthalpie drukt namelijk het energieverval uit tussen de willekeurig geordende toestand van de twee componenten en hun referentietoestand als zuiver bulkmateriaal. Deze productiemethoden wijzen er immers op dat de amorfe fase niet altijd beschouwd moet worden als een supergekoelde vloeistof, maar soms als een thermodynamisch gedreven ordening. Hierin is het niet enkel van belang dat deze mengingsenthalpie sterk negatief is, maar dat de vormingsenthalpie van de amorfe fase lager ligt dan die van de vaste oplossing (*solid solution*).

2.2.4 Structuur van amorfe metalen

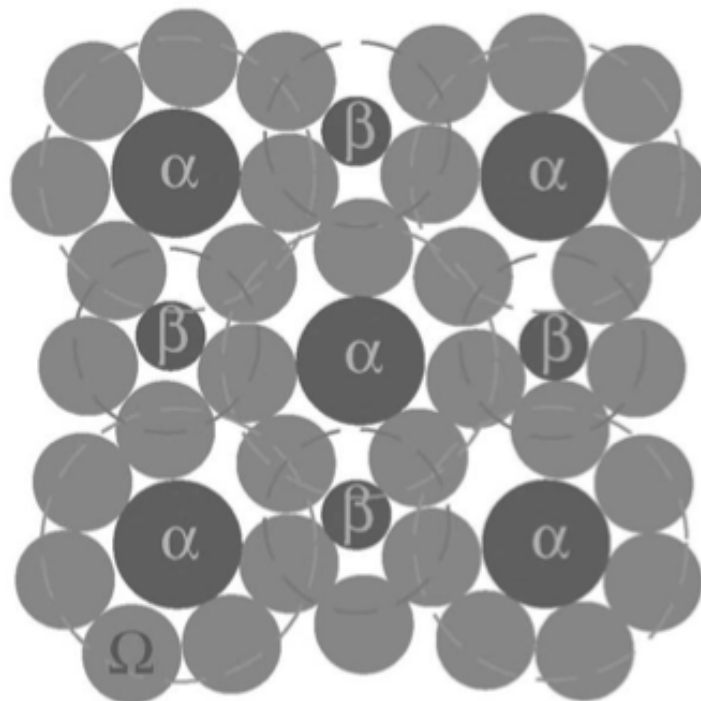
Uit XRD-spectra kan men informatie halen over de partiële radiële distributiefuncties van het materiaal. Hieruit leidde men af dat er short-range order (SRO) en tot op zekere hoogte ook medium-range order (MRO) optrad in de glasfase. Daarnaast bleek de dichtheid van de amorfe structuur maar beperkt lager te zijn dan de dichtheid van het materiaal in kristallijne structuur. Hieruit kan men afleiden dat de amorfe structuur er toch in slaagt om een efficiënte stapeling te benaderen. Om deze eigenschappen, samen met de experimentele criteria, in een model te verklaren, bestaat er nog geen algemene consensus.

Een eerste model om deze eigenschappen te kunnen verklaren, is het *efficient cluster packing model* (ECP-model), uitgetekend door Miracle^[22]. Hij verklaart SRO door bouwblokken te definiëren die zelf clusters van atomen zijn. Deze clusters bestaan uit een opgelost atoom met enkel maar solvenatomen op de eerste omringende schil. Deze clusters zijn op hun beurt efficiënt gestapeld volgens een face-centered cubic (fcc) of simple cubic (sc) rooster, wat de hoge dichtheid en MRO verklaart (zie figuur 2.6). Interne spanningen en atomaire relaxatie verhinderen dat deze orde zich over langere afstand uitstrekt. Binnen een fcc-clusterstapeling zijn er tetraëdrale en octaëdrale regionen die opgevuld kunnen worden door bijkomende opgeloste atomen, waardoor er vier verschillende topologische posities voor atomen zijn. Er zijn slechts twee topologisch verschillende posities in de

sc-clusterstapeling. De structuur kan echter wel nog als ongeordend beschouwd worden, omdat de solventatomen onderling geen specifieke oriëntatie aannemen. Het bestaan van deze verschillende clusterposities vormt een verklaring voor een stijging in GFA bij het gebruik van drie of meer elementen. Het leidt immers tot een compactere en meer rigide structuur, wat de stabiliteit van de ongeordende geometrie ten goede komt.

Het is belangrijk om op te merken dat de solventatomen van verschillende clusters die elkaar raken onderling gedeeld kunnen worden door de clusters. Het coördinatiegetal van een opgelost atoom wordt bepaald door de verhouding van de atoomstralen. De stralen moeten bovendien voldoende verschillen om de verschillende posities te kunnen innemen. Er bestaan echter veel ternaire en zelfs binaire BMG's, zodat het ECP-model hier ook een oplossing voor moet bieden. Miracle lost dit op door allerlei soorten defecten in te werken. Een belangrijk defect treedt op wanneer er een hoog percentage van opgeloste atomen in de legering zit.

Er bestaat ook een uitbreiding op het ECP-model die de mengingsenthalpie als bijkomend criterium gebruikt bij het invullen van de posities.



Figuur 2.6: Illustratie van MRO in het ECP-model van Miracle^[22].

Daarnaast heeft het ECP-model ook zijn tekortkomingen. Een belangrijke tekortkoming valt zoals eerder vermeld in het beschrijven van binaire systemen. Na het simuleren van moleculaire dynamica, kwamen Sheng *et al.*^[23] tot de conclusie dat de clusters in bepaalde binaire systemen onderling een icosaeëdrale structuur toonden. Miracle probeert dit in zijn model te verklaren als sc cluster packing

met defecten, zodat de uiteindelijke structuur een vervormde bcc cluster packing geeft.

Ook het probleem van equiatomaire BMG's doet vragen opduiken bij het ECP-model. Zo hebben Lu *et al.*^[24] een model ontworpen dat zich baseert op het ECP-model. Hier worden opgeloste atomen wel toegelaten op de eerste schil rond een opgelost atoom, in tegenstelling tot het gewone ECP-model.

Een belangrijk aspect dat we hieruit moeten onthouden is de invloed van de negatieve mengingsenthalpie. In het ECP-model en zijn varianten is de clustervorming rondom een opgelost atoom belangrijk, en hoe negatiever de mengingsenthalpie, hoe gemakkelijker dit zal gaan. Deze modellen geven een geometrische afbakening wanneer glasvorming mogelijk is, waarna gekeken kan worden naar de invloed van de mengingsenthalpie op de glasvorming in deze gebieden.

2.2.5 Thermodynamica van amorfe metalen

Nucleatie versus kinetiek

Om de structuur en oorzaken van de thermodynamische criteria te kunnen achterhalen, moet eerst gekeken worden hoe de kristallisatie van een vloeibare legering precies gebeurt op microscopische schaal. Hiervoor kijken we eerst naar een *TTT-diagram* (tijd-temperatuur-transformatiediagram) op figuur 2.7. Op zo'n diagram ziet men waarom grote koelsnelheden nodig zijn bij het glasvormen. Als de koeling niet snel genoeg gebeurt, komt men in het kristallisatiegebied. Met een grote koelsnelheid kan men de competitie tussen twee complementaire effecten, die samen de kristallisatie bepalen, immers uitbuiten. Een eerste proces is de nucleatie tot microkristallen. Hoe meer de materie afkoelt, hoe energetisch gunstiger het is om te nucleëren tot een microkristal. Dit gebeurt aan een tempo overeenkomstig met een klassiek Arrheniusverloop^[1,26]:

$$u_n = \Omega \exp\left(\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (2.60)$$

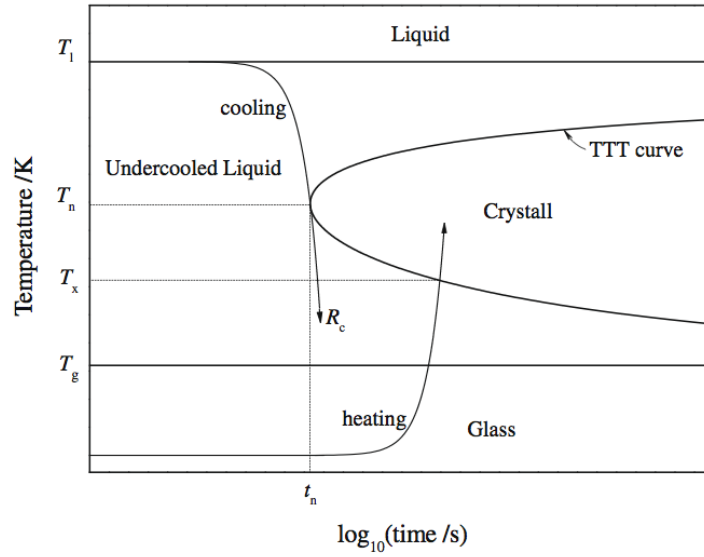
Hierin stelt ΔG de verandering in de Gibbs vrije energie voor bij het vormen van een sferische korrel. Deze is zowel afhankelijk van het Gibbs vrije energieverval tussen de vloeibare fase en de intermetallische fase, als van een bijdrage door het vormen van een scheidingsoppervlak. Hoe groter de korrel wordt, hoe belangrijker de bijdrage van het volumeafhankelijke energieverval. De voorfactor Ω wordt bepaald door de temperatuurafhankelijke viscositeit. Dit kristallisatieproces treedt vooral op bij lage temperaturen, waar de exponentiële groter is.

Een tweede proces is de aangroei van microkristallen. Via een eerste mechanisme gebeurt dit continu over het ganse oppervlak met het volgende aangroei tempo:

$$u_i = C(1 - \exp(-\frac{\Delta G_v}{k_B T})) \quad (2.61)$$

Hierin brengt C de mobiliteit aan de fasegrens en het aantal beschikbare posities voor aanhechting in rekening. Het tweede deel van de vergelijking geeft de waarschijnlijkheid dat het atoom vastgehecht blijft, met ΔG_v het verschil in Gibbs vrije energie tussen aanhechting en vloeibare fase. Als de nucleus meer opgeloste stof bevat dan het omringende smelt dan verloopt de groei van de straal als volgt:

$$r(t) = \lambda_s \sqrt{D_s(t - t_s)} \quad (2.62)$$



Figuur 2.7: Tijd-temperatuur-transformatiediagram. ^[25]

Dit tweede mechanisme is vooral gunstig bij hogere temperaturen, omdat de mobiliteit van de omringende atomen dan verhoogd wordt.

Bij een goede glasvormer zal er weinig of geen overlap zijn tussen het hogetemperatuursgebied van diffusiegecontroleerde groei en het lagetemperatuursgebied van nucleatie van microkristallen. Als een microkristal dan bij lage temperatuur gevormd wordt, zal er te weinig diffusie zijn om te kunnen aangroeien. Uiteindelijk probeert men via het snel afkoelen van het materiaal de mobiliteit van de atomen in het gedrang te brengen om de kans op microkristalvorming binnen het materiaal te verhinderen.

Miedemamodel

Deze aanpak vertrekt vanuit het standpunt dat legeringen met een hogere GFA thermodynamisch gezien bevoordeeld worden. Hierbij worden eerst enkele vormingsenthalpieën gedefinieerd ^[27]:

$$\Delta H^{\text{S.S.}} = \Delta H_{\text{chemical}}^{\text{S.S.}} + \Delta H_{\text{elastic}}^{\text{S.S.}} + \Delta H_{\text{structure}}^{\text{S.S.}} \quad (2.63)$$

$$\Delta H^{\text{I.A.}} = \Delta H_{\text{chemical}}^{\text{I.A.}} \quad (2.64)$$

$$\Delta H^{\text{A}} = \Delta H_{\text{chemical}}^{\text{A}} + \Delta H_{\text{topological}}^{\text{A}} \quad (2.65)$$

$$\Delta H^{\text{L}} = \Delta H_{\text{chemical}}^{\text{L}} \quad (2.66)$$

Hierin stellen $\Delta H^{\text{S.S.}}$, $\Delta H^{\text{I.A.}}$, ΔH^{A} en ΔH^{L} de vormingsenthalpieën voor van respectievelijk de vaste oplossing, intermetallische legering, amorfe fase en vloeibare fase. De definities van de chemische, elastische, structurele en topologische contributies volgen uit een semi-empirisch model van Miedema ^[28,29]. Voor oplossingen met hoge concentraties van element A of B, stelt Miedema de volgende formule voor:

$$\Delta H_{\text{chemical}} = c_A c_B [f_B^A \Delta H_{\text{chemical}}(\text{A in B}) + f_A^B \Delta H_{\text{chemical}}(\text{B in A})] \quad (2.67)$$

Hierin is $\Delta H_{\text{chemical}}(\text{A in B})$ de chemische oplossingsenthalpie van A in B en vice versa. Deze term neemt molair volume, elektronegativiteit en elektronendichtheid op de rand van de Wigner-Seitzcel in rekening. De concentraties van de componenten worden aangeduid met c_X . De factor f_B^A stelt de graad voor waarbij atomen A in contact staan met atomen B. Dit wordt bepaald met een empirische factor γ volgens de volgende formule:

$$f_B^A = c_B^S [1 + \gamma (c_A^S c_B^S)^2] \quad (2.68)$$

Uit vergelijking met experiment volgt dat $\gamma = 0$ voor volledig willekeurig geordende mengsels zoals vloeistoffen. Voor intermetallische fasen geldt dat $\gamma = 8$ en voor amorfe metalen $\gamma = 5$. De term c_X^S is wat Miedema de *oppervlaktefractie* noemt:

$$c_A^S = \frac{c_A V_A^{2/3}}{c_A V_A^{2/3} + c_B V_B^{2/3}} \quad (2.69)$$

In de enthalpie voor de vaste oplossing staat ook een elastische mengingsenthalpie. Aangezien de ingebedde atomen een andere atoomstraal hebben dan de gastroosteratomen in de verdunde vaste oplossing, zullen er vervormingen in het rooster plaatsvinden. Dit wordt door de elastische mengingsenthalpie in rekening gebracht:

$$\Delta H_{\text{elastic}} = c_A c_B [c_B \Delta H_{\text{elastic}}(\text{A in B}) + c_A \Delta H_{\text{elastic}}(\text{B in A})] \quad (2.70)$$

Daarnaast staat in de vaste oplossing nog een laatste term die de structurele enthalpie heet. Aangezien de structuur van een transitiemetaal van zijn valentie-elektronen afhangt, zullen er structuursveranderingen optreden in de vaste oplossing. Zo geeft deze grootheid een enthalpiebijdrage afhankelijk van het gemiddeld aantal valentie-elektronen in de vaste oplossing.

Ten slotte staat bij de amorfe fase ook nog een topologische enthalpieterm. Deze wordt als volgt voorgesteld:

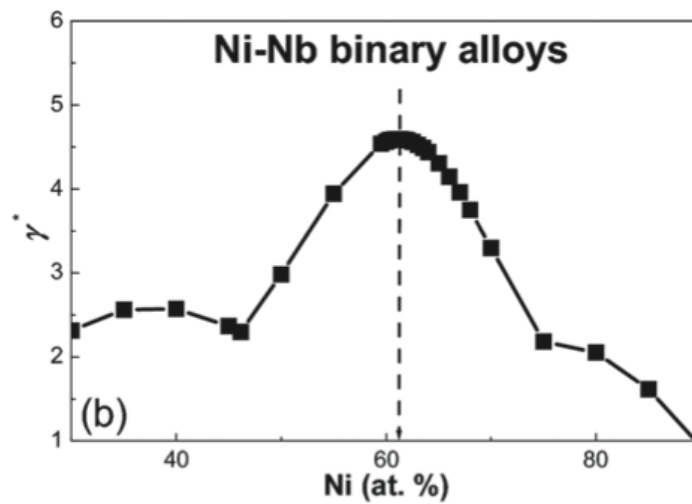
$$\Delta H_{\text{topological}} = (c_A T_{m,A} + c_B T_{m,B}) C \quad (2.71)$$

Hierin is $T_{m,X}$ de smelttemperatuur van element X. Deze term probeert de relatieve wanorde in rekening te brengen. Voor een vloeistof is de constante C gelijk aan de gasconstante R. Voor de amorfe fase stellen Loeff *et al.*^[30] de empirische waarde 3.5×10^{-3} kJ/mol voor, aangezien de mate van wanorde er kleiner is dan in de vloeibare fase.

Met behulp van deze grootheden hebben Xia *et al.*^[31] enkele richtlijnen opgesteld voor het bepalen van de GFA. Vooreerst kan er enkel maar glasvorming optreden in de regio waar $\Delta H^{\text{S.S.}} - \Delta H^{\text{A}} > 0$. Eenmaal dat gebied afgebakend is, kan men een criterium γ^* definiëren (zie figuur 2.8):

$$\text{GFA} \propto \gamma^* = \frac{-\Delta H^{\text{A}}}{\Delta H^{\text{A}} - \Delta H^{\text{I.A.}}} \quad (2.72)$$

De redenering die hierachter schuilt is dat er bij glasvorming verschillende processen met elkaar wedijveren. Eerst en vooral geldt dat hoe negatiever de vormingsenthalpie van de amorfe fase, hoe gemakkelijker het glas gevormd kan worden. Daarnaast is de GFA omgekeerd evenredig met de resistentie om te kristalliseren. Dit wordt geformuleerd als het verschil in vormingsenthalpieën tussen de amorfe fase en de intermetallische fasen.



Figuur 2.8: γ^* voor een Ni-Nb metallisch glas. ^[31]

2.2.6 Materiaaleigenschappen en toepassingen

BMG's zijn erg interessant door hun bijzondere materiaaleigenschappen. Veel van deze eigenschappen vallen te verklaren vanuit het feit dat kristallijne materialen in realiteit meestal polykristallijn zijn. De korrelgrenzen vormen dan zwakke schakels in de structuur, iets wat bij een amorfe structuur niet voorkomt.

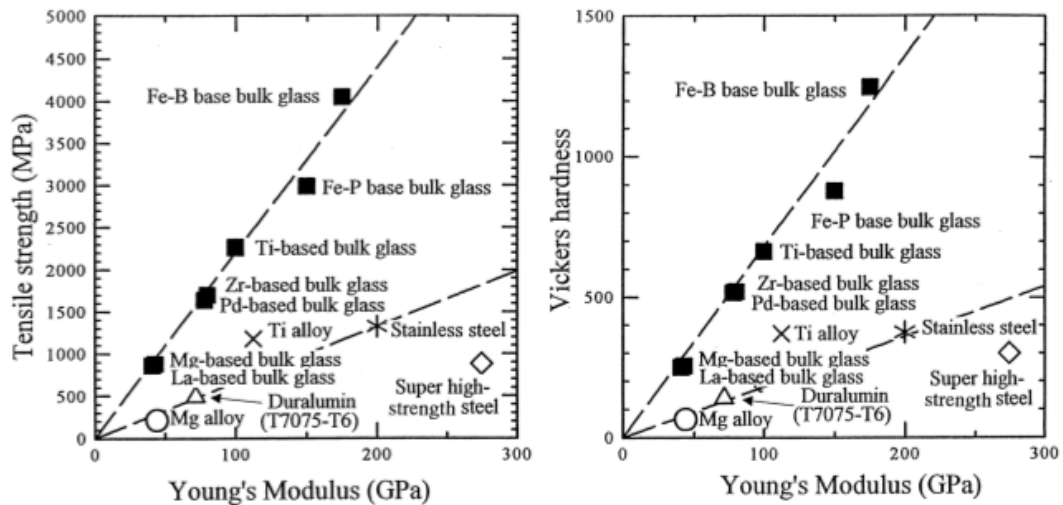
Een eerste belangrijke eigenschap is dat de elastische limiet hoog ligt (2 – 3%), gecombineerd met een hoge vloeigrens. Dit is de mechanische spanning waarbij het materiaal van zijn elastisch gebied overgaat in zijn plastisch gebied. Deze combinatie komt niet voor bij kristallijne materialen. Voor legeringen met een hoge vloeigrens bijvoorbeeld, zoals staal, ligt de elastische limiet beduidend lager (1 – 2%). Dit kan gezien worden aan de hand van de linkerfiguur in 2.9, waar de relatie tussen de Youngmodulus en het breekpunt onder mechanische spanning van enkele BMG's voorgesteld wordt. De Youngmodulus is de hellingsgraad van de curve in het elastisch gebied van een spanning-rekdiagram (zie figuur 2.14). Ten opzichte van kristallijne materialen met een overeenkomstige Youngmodulus, hebben de BMG's een hoger breekpunt, wat een illustratie is van de hogere elastische limiet. Daarnaast zijn BMG's ook erg harde materialen (zie rechterfiguur in 2.9), waarbij de hardheid sterker toeneemt in functie van de Youngmodulus in vergelijking met kristallijne materialen.

Er bestaan ook voordelige chemische eigenschappen van BMG's. Zo zijn ze erg corrosie-resistent. Deze corrosieresistentie en hun lage slijtage zorgen ervoor dat ze ook gebruikt worden in gsm-omhulsels en luxehorloges. Hun zachtmagnetische eigenschappen kunnen van toepassing zijn in magnetische afscherming van transformatoren en leeskoppen.

Deze eigenschappen waren erg belangrijk in de commerciële doorbraak van BMG's. Het eerste BMG dat op grote schaal geproduceerd werd, was Vitreloy (of onder de merknaam Liquidmetal®). De meest recente samenstelling is Vitreloy 106a ($\text{Zr}_{58.5}\text{Cu}_{15.6}\text{Ni}_{12.8}\text{Al}_{10.3}\text{Nb}_{2.8}$). Vitreloy kent door zijn hoge elastische limiet een belangrijke toepassing in de sportwereld. Zo wordt het gebruikt in golfclubs en tennisrackets om zoveel mogelijk energie over te brengen in het projectiel. Daarnaast komt het elastisch gedrag overeen met dat van beenderen, wat de deur opent voor het maken van prothesen.

Een groot nadeel van BMG's is hun lage ductiliteit (hoge brosheid). Dit is een maat voor de vervormbaarheid in het plastisch gebied. Aangezien deze laag is, wil dit zeggen dat BMG's plots kunnen breken. Dit is in tegenstelling tot materialen met hoge ductiliteit, die geleidelijk aan vervormen tot ze scheuren. Dit wil meteen ook zeggen dat bij een metallisch glas, de vloeigrens en het breekpunt onder mechanische spanning niet veel van elkaar verschillen (zie opnieuw figuur 2.14). De lage ductiliteit is een cruciaal probleem bij structurele toepassingen waar veiligheid centraal staat. De ductiliteit kan in sommige gevallen verhoogd worden door het inbrengen van keramische deeltjes.





Figuur 2.9: Breekpunt onder mechanische trekspanning en hardheid in functie van de Youngmodulus. [14]

2.3 Het Cu-Zr-systeem in de literatuur

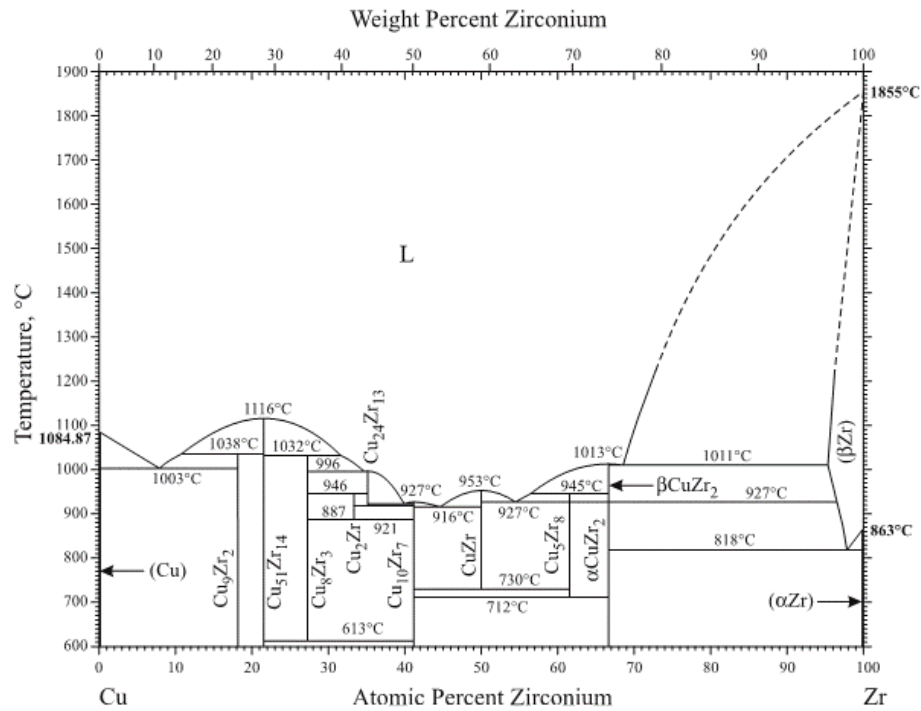
In deze thesis is Cu-Zr van naderbij onderzocht. Deze legering werd gekozen wegens het goed mengen van de componenten, niet-magnetisch karakter van de componenten, relatief hoge glasvorming en uitgebreide bespreking in de literatuur. Het glasvormende karakter werd voor het eerst onderzocht door Ray *et al.* [32] in 1968 met een koperpercentage van 40-75%. Pas in 2001 slaagden Inoue *et al.* [33] erin om een Cu-Zr metallisch glas in bulk te produceren.

2.3.1 Fasediagram

Eerst bespreken we het fasediagram van Cu-Zr [35,36,37]. Dit staat weergegeven in figuur 2.10. Voor Cu-Zr zijn er veel verschillende intermetallische fasen aanwezig. Uit experiment is gebleken dat dit meestal het geval is wanneer de mengingsenthalpie sterk negatief is [38]. Dit is ook het geval voor Cu-Zr met maar liefst tien intermetallische fasen, weergegeven in tabel 2.1. De stippellijnen en sterretjes in deze tabel wijzen op onbekende structuren. De structuren met concentraties 0% en 100% worden met haakjes genoteerd en hun allotrope structuren met Griekse letters.

2.3.2 Glasvorming

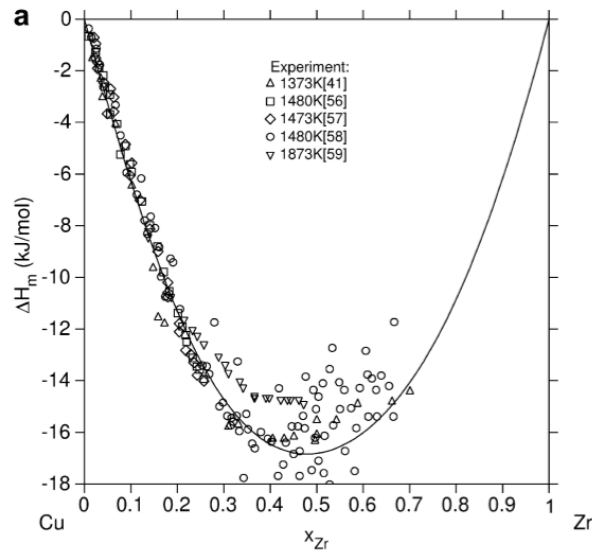
De Cu-Zr-BMG's werden door Inoue en Zhang [40] geproduceerd door middel van melt spinning, wat koelsnelheden kan halen van $10^4 - 10^7$ K/s. Recentere ontwikkelingen hebben getoond dat het ook mogelijk is via giettechnieken. De empirische regel van lage mengingsenthalpie bij BMG's is ook van toepassing bij Cu-Zr. In figuur 2.11 is de mengingsenthalpie weergegeven, opgemeten bij verschillende temperaturen. Het is duidelijk dat deze een relatief symmetrisch gedrag toont, met een minimum rond ongeveer -0.17 eV.



Figuur 2.10: Fasediagram voor het Cu-Zr-systeem. ^[34]

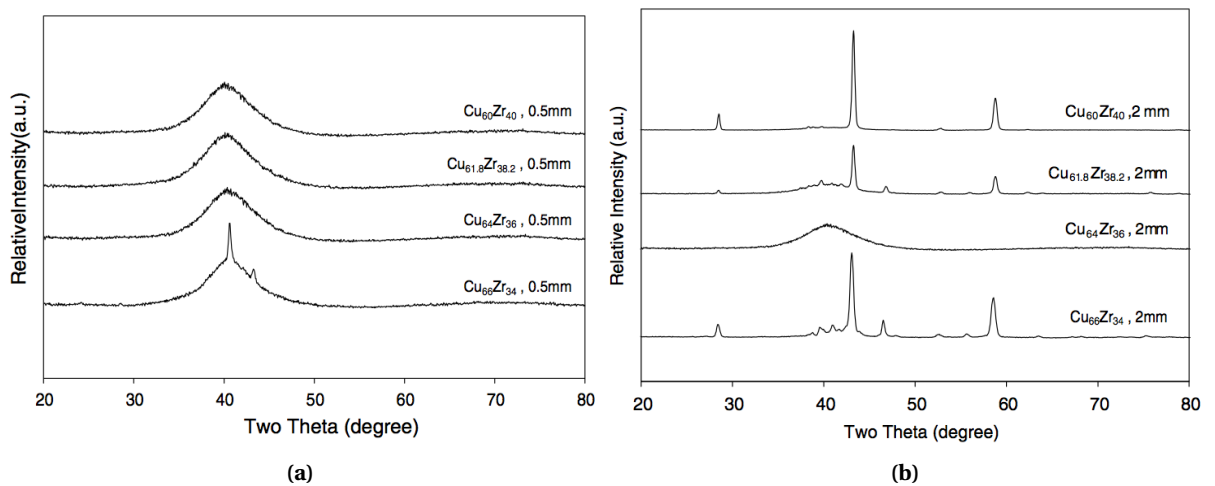
Tabel 2.1: Tabel met de intermetallische fasen van Cu-Zr en hun structureigenschappen. ^[34,39]

Fase	% Zr	Pearson symbool	Ruimtegroep	Prototype
(Cu)	0	cF4	Fm $\bar{3}$ m	Cu
Cu ₅ Zr	16.6	cF24	F $\bar{4}$ 3m	AuBe ₅
Cu ₉ Zr ₂	18.2	...	...	...
Cu ₅₁ Zr ₁₄	21.5	hP68	P6/m	Ag ₅₁ Gd ₁₄
Cu ₈ Zr ₃	27.3	oP44	Pnma	Cu ₈ Hf ₃
Cu ₂ Zr	33.3	oC12	Amm2	Au ₂ V
Cu ₂₄ Zr ₁₃	35.1	o*37	...	...
Cu ₁₀ Zr ₇	41.2	oC68	C2ca of Aba2	Ni ₁₀ Zr ₇
CuZr	50	cP2	Pm $\bar{3}$ m	CsCl
Cu ₅ Zr ₈	61.5	oP26	Pbam	Al ₂ Bi ₆ Ca ₅
βCuZr ₂	66.7	tI6	I4/mmm	MoSi ₂
αCuZr ₂	66.7	tP150	...	...
(βZr)	95.3 – 100	cI2	Im $\bar{3}$ m	W
(αZr)	100	hP2	P6 ₃ /mmc	Mg



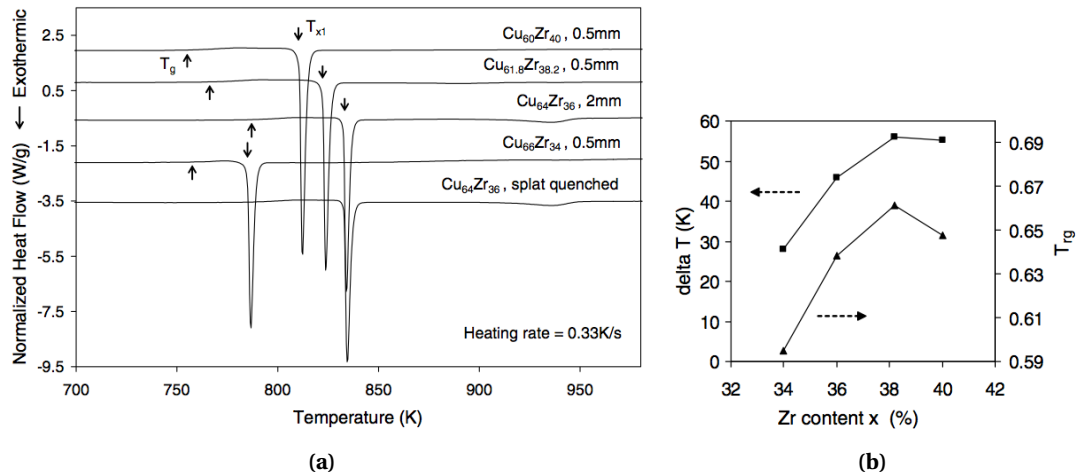
Figuur 2.11: Mengingsenthalpieën voor Cu-Zr bij verschillende temperaturen. ^[41]

Figuur 2.12 geeft een duidelijk beeld van het glasvormingsgebied van Cu-Zr rond een Zr-fractie van 36%. Er kunnen enkel maar pieken ontstaan als de X-stralen diffracteren aan een kristallijn rooster. Als deze pieken ontbreken, kunnen we zeggen dat de onderliggende structuur amorf is. Zo blijkt glasvorming gemakkelijk voor een beperkte grootte van 0.5 mm, met een paar beperkte pieken bij $\text{Cu}_{66}\text{Zr}_{34}$. Eenmaal we overgaan tot diktes van 2 mm, zien we dat het glasvormingsgebied zich vernauwd heeft tot dicht bij de Zr-fractie van 36%. Naast dit gebied bestaat er ook een glasvormingsgebied rond de equiatomaire legering van $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ met een kritisch koeltempo van 250 K/s ^[42,43]. Dit gebied is aanzienlijk groter dan dat rond 36%, met glasvorming tussen 44 – 51% bij een dikte van 2 mm.



Figuur 2.12: XRD-spectra van verschillende Cu-Zr-BMG's met verschillende diktes. ^[13]

Uit sommige diffractiepieken kan worden afgeleid welke structuren zich vormen. Zo blijken de pieken bij een $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ legering overeen te komen met de intermetallische fasen $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, Cu_8Zr_3 en Cu_2Zr . Bij $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ komen ze overeen met CuZr (CsCl), monoclien CuZr , CuZr_2 en $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ [44].



Figuur 2.13: Karakteristieke temperaturen en criteria voor Cu-Zr. [13]

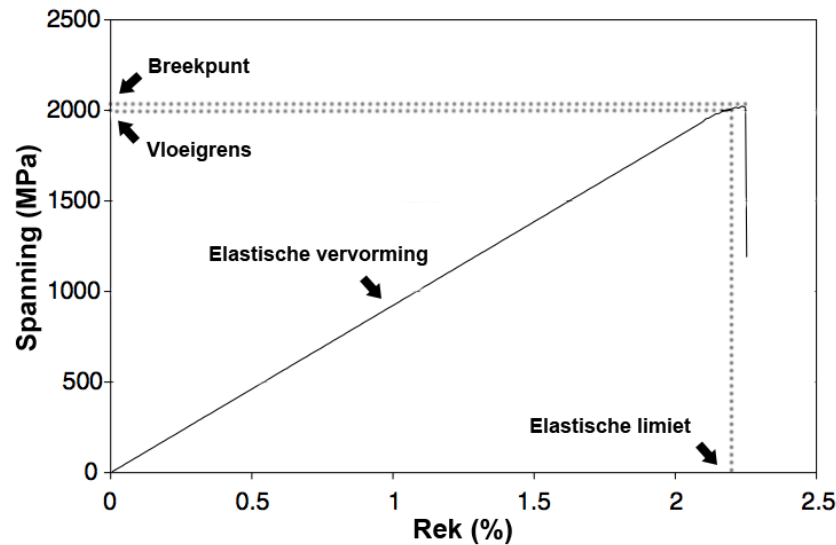
In figuur 2.13a ziet men calorimetriemetingen bij het opwarmen van Cu-Zr. Zo heeft $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ een glastransitietemperatuur van 787 K, een kristallisatietemperatuur rond 833 K en een liquidustemperatuur van ongeveer 1300 K. Uit gelijkaardige metingen rond het 50% Zr-gebied meet men een glastransitietemperatuur van 694 K, een kristallisatietemperatuur van 744 K en een liquidustemperatuur van 1213 K. In figuur 2.13b kan men berekeningen zien van enkele empirische criteria rondom $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$. De piek valt niet bij een Zr-fractie van 36%, maar er juist naast. Dit geeft aan dat de empirische criteria niet algemeen gelden.

2.3.3 Materiaaleigenschappen

In tabel 2.2 zijn enkele eigenschappen opgelijst van Cu-Zr-BMG's. Hierin stelt E de Youngmodulus voor, σ_f is de vloeigrens en ϵ is de elastische limiet. Een spanning-rekdiagram voor $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ is weer gegeven in figuur 2.14.

Tabel 2.2: Tabel met enkele materiaaleigenschappen van Cu-Zr-BMG's.

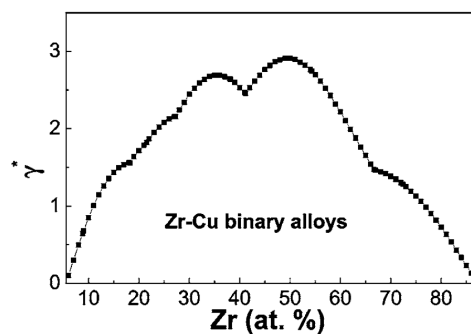
Legering	E (GPa)	σ_f (MPa)	ϵ (%)
$\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$	92.3	2000	2.2
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$	107	1920	0.2
$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55}$	102	1880	1.5



Figuur 2.14: Spanning-rekdiagram voor $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$.^[13]

2.3.4 Thermodynamische aanpak

Er zijn in de literatuur ook al enkele pogingen ondernomen om Cu-Zr op een thermodynamische manier te beschrijven. Xia *et al.*^[45] kwamen zo een glasvormingsgebied uit van 5.5 – 88% zirkonium. Binnen dit gebied werd de factor γ^* berekend, wat afgebeeld is in figuur 2.15. Dit geeft een goede overeenkomst met het waargenomen glasvormingsgebied rond een Zr-fractie van 36% en het breder gebied rond 50%. Het is niet meteen uit de tekst duidelijk welke intermetallische fasen de auteurs voor de berekening van γ^* in rekening gebracht hebben, maar uit de figuur blijkt het om de stabiele intermetallische fasen te gaan bij kamertemperatuur. In Kwon *et al.*^[44] wordt een andere thermodynamische aanpak uitgevoerd vertrekkende van de vormingsenthalpieën van de intermetallische fasen. Bij hen wordt echter gekeken naar de intermetallische fasen die optreden in de XRD-spectra waar het kritisch koeltempo niet bereikt is. Gezien de betekenis van γ^* lijkt deze laatste interpretatie meer in lijn met de achterliggende thermodynamische processen.



Figuur 2.15: γ^* voor Cu-Zr.^[45]

Hoofdstuk 3

Doelstelling en methodologie

3.1 Doelstelling

Zoals uitvoerig besproken werd in het vorige hoofdstuk, vormt de mengingsenthalpie een belangrijke grootheid bij het zoeken en ontwerpen van nieuwe BMG's. Het zou daarom nuttig zijn als de mengingsenthalpie *ab initio* voorspeld zou kunnen worden. Deze computationele onderzoeksmethode geeft een tijds- en kostvoordeel bij het ontwikkelen van nieuwe BMG's. Er is al een techniek voorhanden die in het CMM recent van dichtbij bekeken is^[1]. Er heeft zich ondertussen echter bewijslast opgebouwd dat een van de cruciale elementen, de oplossingsenthalpie, niet zo nauwkeurig berekend kan worden als tot voor kort gedacht werd^[46,47]. Het doel van deze thesis is om te onderzoeken hoe nauwkeurig oplossingsenthalpieën berekend kunnen worden en welke aspecten die nauwkeurigheid al dan niet beïnvloeden.

In de literatuurstudie is voor het bepalen van de mengingsenthalpie een semi-empirisch model van Miedema vermeld, dat gebruik maakt van chemische grootheden zoals elektronegativiteit. Onze berekeningen leveren echter een ander soort grootheden. Een procedure die hier wel voor op maat gemaakt is, wordt uiteengezet in paragraaf 3.2.1. Deze procedure maakt gebruik van de inbeddingsenthalpieën en werkt zich zo in de limiet naar de oplossingsenthalpie, waaruit de mengingsenthalpie als derdegraadspolynoom geëxtrapoleerd kan worden. Er zijn hier een paar aspecten waar we in geïnteresseerd zijn:

- Hoe ver moeten we deze limiet nemen vooraleer de inbeddingsenthalpie een accuraat beeld geeft van de oplossingsenthalpie?
- Welke verschillende effecten treden er op in de verschillende gastroosters waarin ingebed wordt? We zullen in deze thesis een bcc- (*body-centered cubic*), fcc- (*face-centered cubic*) en sc-gastrooster (*simple cubic*) naast elkaar zetten om de roosterafhankelijkheid van de nauwkeurigheid van de mengingsenthalpie te onderzoeken.
- Wat zijn de invloeden van de mogelijke inbeddingsroosters op de inbeddingsenthalpie? Hier wordt opnieuw naar dezelfde drie inbeddingsroosters gekeken: bcc-, fcc- en sc-inbeddingsroosters.

In dit hoofdstuk worden dan ook de methoden naar voor geschoven waarmee we deze drie verschillende vragen willen oplossen, naast een gedetailleerde beschrijving van de middelen waarmee gewerkt werd.

3.2 Technieken

3.2.1 Mengingsenthalpie berekenen

In 2001 hebben Sluiter en Kawazoe^[48] een paper gepubliceerd waarin een ab-initioprocEDURE uitgetekend wordt voor het vinden van de mengingsenthalpie, de thermodynamische drijfveer in het vormingsproces van de amorfe structuur. Deze procedure lijkt sterk op deze van Miedema voor een vaste oplossing (zie vergelijking (2.63)), hoewel hier de chemische en elastische mengingsenthalpie in één term opgeslorpt worden. Er wordt in deze procedure ook geen rekening gehouden met de term f_A^B gedefinieerd in (2.68). Op die manier bekomt men een derdegraadspolynoom om de mengingsenthalpie uit te rekenen:

$$\Delta H_{\text{mix}}(c) \approx \Delta H_{\text{sol}}^{B \text{ in } A} c^2 (1 - c) + \Delta H_{\text{sol}}^{A \text{ in } B} c (1 - c)^2 \quad (3.1)$$

Uit eerdere resultaten waar mengingsenthalpieën met dure methodes over het hele concentratieverloop berekend werden, blijkt dat het voorgestelde derdegraadsverloop een aanvaardbare benadering is. Deze vergelijking voldoet aan het criterium dat de mengingsenthalpie nul moet zijn bij concentraties 0 en 1. De oplossingsenthalpieën ΔH_{sol} zijn het verschil in mengingsenthalpie bij oneindige verdunning door het inbrengen van één enkel atoom. Formeel wordt dit:

$$\Delta H_{\text{sol}}^{A \text{ in } B} = \left[\frac{\partial \Delta H_{\text{mix}}}{\partial c} \right]_{c=0} \quad \Delta H_{\text{sol}}^{B \text{ in } A} = - \left[\frac{\partial \Delta H_{\text{mix}}}{\partial c} \right]_{c=1} \quad (3.2)$$

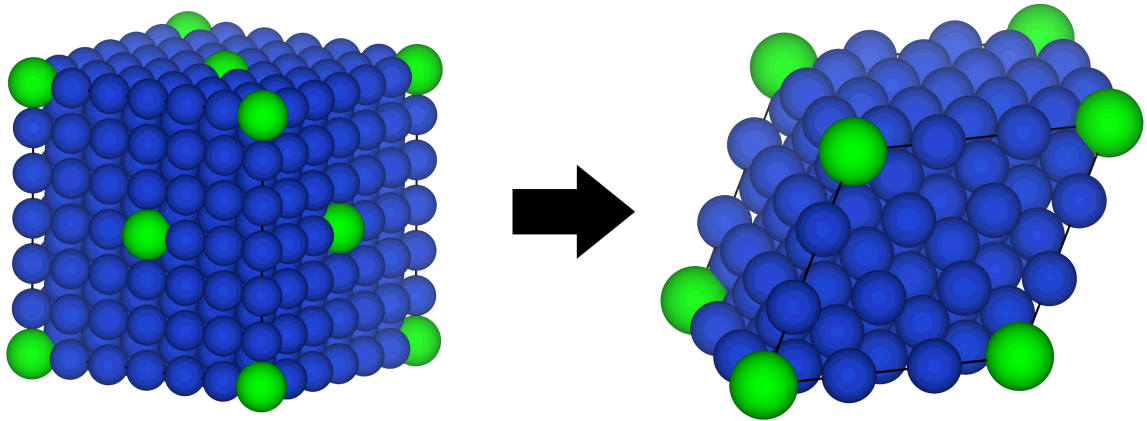
Aangezien het computationeel ongunstig is om een oneindig grote eenheidscel uit te rekenen, moet er dus voor een eindige benadering geopteerd worden. Deze eindige benadering voor de oplossingsenthalpie noemen we de inbeddingsenthalpie ($\Delta H_{\text{emb}}^{A \text{ in } B}$), en drukt uit hoeveel energie het kost om een onzuiverheid uit zijn zuivere kristal B te halen en in een onverstoorde supercel van A in te bedden (zie verder). Wiskundig kunnen we dit schrijven als volgt:

$$\Delta H_{\text{sol}}^{A \text{ in } B} = \lim_{c \rightarrow 0} \Delta H_{\text{emb}}(c) \quad (3.3)$$

$$= \lim_{\frac{n}{n+m} \rightarrow 0} \frac{E(A_n B_m) - nE(A) - mE(B)}{n} \quad (3.4)$$

Om deze limiet te berekenen via ab-initiomethoden, is systematisch te werk gegaan via dezelfde methode als Lejaeghere^[1]. Eerst werd van de zuivere elementen een conventionele supercel gevormd (fcc-, bcc- of sc-gastrooster). Een supercel is een eenheidscel die opgebouwd wordt uit kleinere conventionele of primitieve eenheidscellen. Hierna werd een fractie van de atomen van het gastrooster vervangen door onzuiverheidsatomen, op een zodanige manier dat het subrooster van onzuiverheden, verder het inbeddingsrooster genoemd, ook een bepaalde symmetrie vertoont (fcc-, bcc- of sc-inbeddingsrooster). Ten slotte werd van deze supercel de primitieve eenheidscel berekend (met een script geschreven door Kurt Lejaeghere in ASE^[49]), zodat we telkens maar één onzuiverheid in

onze eenheidscel hebben (zie figuur 3.1). Dit is efficiënter, aangezien er een periodieke code gebruikt wordt om de energie te berekenen, zodat elke eenheidscel toch periodiek gerepliceerd wordt. We mogen dan n vervangen door 1 in vergelijking (3.4).



Figuur 3.1: Conventionele supercel (links) en primitieve supercel (rechts) van een 6x6x6 bcc-gastrooster met een fcc-inbeddingsrooster (of kortweg bccfcc6).

In appendix A staat een overzicht van de gebruikte supercellen, met enkele van hun eigenschappen. In het verdere verloop van deze thesis zullen we een eigen notatie gebruiken om onderscheid te maken tussen de verschillende combinaties gastroosters, inbeddingsroosters en concentraties. Zo stelt een structuur met de naam *bccsc4* een supercel voor met een bcc-gastrooster en sc-inbeddingsrooster, waarvan de conventionele supercel bestaat uit 4x4x4 conventionele bcc-cellen.

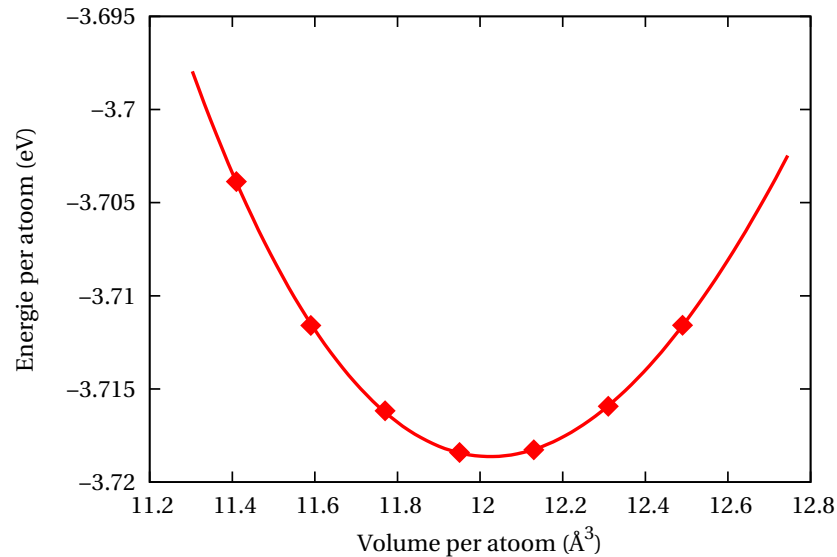
3.2.2 Birch-Murnaghantoestandsvergelijking

Bij het uitrekenen van de inbeddingsenthalpie worden erg grote getallen van elkaar afgetrokken. Een goede analogie hiervoor is het gewicht van een kapitein bepalen door het gewicht van het schip zonder kapitein af te trekken van het gewicht van het schip met kapitein. Het is daarom het van groot belang om met hoge nauwkeurigheid te werken. Om onze nauwkeurigheid op te drijven, is er gewerkt met een fit aan de Birch-Murnaghantoestandsvergelijking:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (3.5)$$

Hierin is E_0 de evenwichtsenergie, V_0 het evenwichtsvolume, B_0 de compressiemodulus en B'_0 de drukafgeleide van de compressiemodulus. Een fit aan deze energie-volumerelatie werd gedaan met 7 verschillende volumes. De volumes liepen uniform tussen -4.5% en 4.5% van het middelste volume. De fit werd enkel maar betrouwbaar geacht als het verschil tussen het gefitte evenwichtsvolume en het middelste volume van de 7 datapunten minder dan 1.5% verschilde. Als dit niet het geval zou zijn, zou een kleine verschuiving in de energie van de randpunten voor een grote verandering in de fit

kunnen zorgen. Deze methode heeft het voordeel een beter resultaat te geven voor het evenwichtsvolume, in tegenstelling tot de ingebouwde relaxatiemethode van VASP zelf (zie paragraaf 3.3). Daarnaast worden eventuele numerieke fluctuaties weggewerkt. Een voorbeeld van zo'n fit voor koper staat in figuur 3.2.



Figuur 3.2: Voorbeeld van een Birch-Murnaghantoestandsvergelijking bij koper met een fcc-structuur.

3.3 Vienna Ab-Initio Simulation Package

3.3.1 Omschrijving

Tijdens deze thesis is gebruik gemaakt van het programma *Vienna Ab-Initio Simulation Package*, of kortweg VASP (versie 5.2.12)^[50]. Het programma maakt gebruik van een basis van vlakke golven in combinatie met pseudopotentialen volgens de PAW-methode. Het lost de Kohn-Shamvergelijkingen zelfconsistent op, waarbij RMM-DIIS (*residual minimization method – direct inversion in the iterative subspace*) en blocked Davidson de stabielste schema's voor iteratieve matrixdiagonalisatie zijn. Om numerieke instabiliteiten te voorkomen werd geopteerd voor een blocked Davidsonalgoritme.



Om de eerste Brillouinzone te samplen kon gekozen worden tussen het Monkhorst-Packalgoritme, een lineaire tetraëdermethode of een handmatige invoering. In deze thesis werd een automatische

sampling gebruikt, waarbij het aantal k-punten van een Monkhorst-Packrooster automatisch aan de symmetrie en grootte van de eerste Brillouinzone werd aangepast volgens een opgelegde k-punten-dichtheid.

Het programma maakt gebruik van vier verschillende inputfiles: *POTCAR*, *POSCAR*, *KPOINTS* en *INCAR*. De *POTCAR*-file bevat de pseudopotentialen van de gebruikte elementen. De posities van de atomen en de geometrie van de eenheidscel kunnen ingevuld worden in de *POSCAR*-file. Het rooster van k-punten wordt gespecificeerd in *KPOINTS* en *INCAR* bevat alle andere settings (cut-offenergie, elektronisch algoritme, precisie, relaxatiemethoden, ...).

Om de berekeningen uit te voeren werd gebruik gemaakt van de centrale rekeninfrastructuur van de UGent. Er werd voornamelijk gewerkt op de Gengar-rekencluster die bestaat uit 192 nodes van elk 8 cores en 16 GB RAM. Deze nodes stonden met hoge snelheid in contact met elkaar via InfiniBand-verbindingen. Er werd gebruik gemaakt van een Message Passing Interface om de berekeningen te spreiden over verschillende nodes.

3.3.2 Relaxatiealgoritme

Nadat we een onzuiverheidsatoom ingebracht hebben in een supercel van het gastrooster, dan zullen de omringende atomen deze onzuiverheid voelen. Het is daarom belangrijk om relaxaties uit te voeren van de posities van de atomen in het gastrooster. Aangezien de ingebedde atomen zich op de hoekpunten bevinden van een rhomboëdrale eenheidscel, was er voor deze atomen geen relaxatie mogelijk als het volume van de eenheidscel vastgehouden werd. In VASP wordt het gebruikte relaxatiealgoritme aangeduid met de *IBRION-tag* in het *INCAR*-bestand^[50]. Het programma geeft de mogelijkheid om te kiezen tussen onder andere een quasi-Newtonalgoritme en een conjugate-gradientalgoritme. Een quasi-Newtonalgoritme gaat aan de hand van de krachten en de spanningstensor bepalen in welke richtingen de ionen verplaatst moeten worden, zonder rekening te houden met de totale energie. Er kunnen bij dit algoritme convergentieproblemen optreden als de initiële gok voor de atomaire posities te veel afwijkt van het gezochte evenwicht. Daarnaast vereist het algoritme dat de krachten tot op hoge nauwkeurigheid bepaald worden om tot convergentie te komen. Het andere algoritme, conjugate gradient, maakt gebruik van verschillende stappen om de structuur te optimaliseren. In een eerste stap worden de verplaatsingsrichtingen bepaald met behulp van de gradiënt van de energie. Vervolgens worden de ionen in die richting lichtjes verplaatst. Het algoritme zoekt een energiminimum langs de verplaatsingsas vanuit de energiever verschillen en de krachten. Als dit geschatte minimum een gradiënt heeft die grote componenten langs de verplaatsingsas bevat, worden extra correcties uitgevoerd met een Brentalgoritme.

Aanvankelijk werd enkel gewerkt met een conjugate-gradientalgoritme, omdat dit veel sneller tot convergentie kwam. Naarmate de structuren groter werden (vanaf 32 tot 64 atomen), werd gemerkt dat het Brentalgoritme moeite had om een minimum te vinden dat voldeed aan onze convergentie-criteria (*ZBRENT: fatal internal in bracketing*). Meestal bleek het resultaat wel al een betere gok voor de verplaatsingen te leveren. Er werd daarom bij de grotere supercellen gekozen om een eerste optimalisatie uit te voeren met het conjugate-gradientalgoritme. Deze werd afgebroken na 10 tot 15 stappen (*NSW-tag*), aangezien de volgende stappen weinig tot geen verplaatsingen met zich mee brachten.

Hierna werd overgeschakeld op quasi-Newton, om de laatste relaxatiestappen te vervolledigen. De POTIM-tag werd op de standaardwaarde van 0.5 gehouden. De EDIFFG-tag bepaalt, indien negatief, het convergentiecriterium voor de krachten en werd gelijkgesteld aan -0.01 , wat overeenkomt met een convergentie tot op $0.01 \text{ eV/\AA}$ per atoom. Er werd aanvankelijk gewerkt met een criterium van $0.001 \text{ eV/\AA}$, maar dit bleek achteraf te veeleisend en zorgde al gauw voor convergentieproblemen. Een laatste instelling is de EDIFF-tag, die het convergentiecriterium aangeeft van de zelfconsistente cyclus. Deze werd voor de relaxaties op de standaardwaarde gehouden van 10^{-4} eV . Naarmate de convergenties moeilijker werden bij quasi-Newton, was er nood aan een nauwkeurigere krachtenberekening, en werd dit criterium verhoogd tot 10^{-8} eV .

3.3.3 Gebruikte pseudopotentialen en andere instellingen

De gebruikte pseudopotentialen, berekend door G. Kresse^[51], waren PAW-potentialen voor een PBE-functionaal. Voor sommige d-elementen raadt de handleiding van VASP aan om de semi-core p-elektronen en s-elektronen als valentie-elektronen te beschouwen. Voor koper echter geven 11 valentie-elektronen een voldoende nauwkeurig resultaat. Voor zirkonium is een aangepaste pseudopotential aangeraden waarbij de semi-core s- en p-elektronen ($4s^2 4p^6$) als valentie-elektronen beschouwd worden, zodat er in totaal 12 valentie-elektronen zijn.

Naast de eerdergenoemde instellingen van het relaxatiealgoritme, zijn er nog enkele andere instellingen de moeite waard om te bespreken. Er werd gekozen om de precisie (PREC-tag) op Accurate te zetten. Dit heeft vooral invloed op het aantal roosterpunten die gebruikt worden voor discrete Fouriertransformaties (FFT) en die worden hiermee zo hoog mogelijk gezet. De settings ISMEAR en SIGMA hebben te maken met partiële bezetting van de golffuncties. Bij geleiders is het namelijk zo dat het Fermi-energieniveau binnen in een elektronenband ligt. Dit scherp verloop van de bezetting zorgt voor moeilijkheden bij het integreren over de eerste Brioullinzone. Zo wordt door de VASP-handleiding aangeraden om bij relaxaties te opteren voor een eerste orde Methfessel-Paxtonmethode met een spreidingsfactor van 0.2 eV . Voor accuratere energieberekeningen werd een tetraëdermethode met Blöchlcorrecties aangeraden.

Ten slotte was er nog de LREAL-tag die bepaalt of de projectorfuncties (zie (2.59)) in de reële ruimte of de reciproke ruimte bepaald worden. Het nadeel van de reciproke ruimte komt uit het feit dat de rekentijd toeneemt bij toename van de basisset. Bij grote systemen wordt daarom aangeraden om in de reële ruimte te werken. Het nadeel is hierbij echter dat componenten met hoge frequentie voor ruis kunnen zorgen en dus geoptimaliseerd moeten worden. Dit kan voor energieafwijkingen zorgen van de orde van 1 meV per atoom. Zo bleek het verschil bij een cel van 125 atomen (fccfcc5 van zirkonium in koper) op te lopen tot 0.045 eV . Om deze reden is gekozen om, zelfs bij grote cellen, in de reciproke ruimte te werken.

3.3.4 Parallelisatie

Er is ook kort gekeken naar de mogelijkheid om over te schakelen naar het RMM-DIIS-algoritme voor de SCF-cyclus. Dit kan gedaan worden door de ALGO-tag te kiezen als Fast of VeryFast. In het eerste geval worden eerst enkele elektronische stappen uitgerekend met blocked Davidson en vervolgens

voortgegaan met RMM-DIIS. Het tweede geval maakt enkel gebruik van een RMM-DIIS-algoritme. Het gebruik van dit algoritme kan parallelisatie verbeteren door berekeningen van banden uit te spreiden over meerdere nodes, maar er werd al gauw gezien dat het numeriek erg instabiel was en moeilijk (en meestal zelfs niet) tot convergentie kwam. Er werd daarom geopteerd voor het tragere, maar veel stabielere blocked Davidson.

Aangezien de benodigde rekencapaciteit voor veel cellen redelijk groot is, moesten veel berekeningen parallel uitgespreid worden over meerdere rekennodes via een MPI. VASP heeft instellingen om deze parallelisatie te sturen. De *NPAR-tag* vormt hierbij een belangrijke aspect. Dit veld bepaalt hoeveel banden er tegelijkertijd berekend worden, of met andere woorden: hoeveel verschillende processoren per bandberekening ingezet worden. Er werd hiernaar gekeken, omdat sommige berekeningen problemen gaven met de standaardwaarde van het aantal processoren, namelijk met $NPAR = \text{aantal nodes}$. Veranderingen in deze waarde leidden niet meteen tot drastische veranderingen in de reken-tijd en $NPAR$ werd daarom altijd gelijkgesteld aan één band per rekennode, wat de stabielste resultaten gaf. Naarmate de cellen meer rekennodes eisten (10 tot 16 nodes), werd gemerkt dat opnieuw veel berekeningen vastliepen. Uiteindelijk werd een oplossing hiervoor gevonden door $NPAR$ nog te ver-lagen. Om het veilig te spelen verandert men $NPAR$ best enkel wanneer er communicatieproblemen tussen de nodes optreden.

In de VASP-handleiding wordt ook aangeraden om de communicatie tussen de processoren te beper-ken door de *LPLANE-tag* in te schakelen. Dit zorgt ervoor dat de data in de reële ruimte vlaksgewijs over de processoren verdeeld wordt. Een nadeel hiervan is dat de taakverdeling tussen de processoren dan slechter loopt. Deze instelling werd toch aangezet, omdat de FFT-grids die gebruikt werden erg groot zijn.

3.3.5 Gevolgde procedure

In deze korte paragraaf wordt een overzicht gegeven van de stappen die uitgevoerd werden om de energie van één supercel te berekenen. In tabel 3.1 staat een overzicht van de instellingen die bij de verschillende type berekeningen gebruikt werden. Voor het aantal k-punten en de cut-offenergie verwijzen we naar paragraaf 3.4.

- (a) In een eerste stap werd één enkel volume intern gerelaxeerd met een conjugate-gradientoptimalisatie. Na 10 tot 15 stappen werd overgegaan op een quasi-Newtonalgoritme tot convergentie bereikt was.
- (b) Dan werden de gerelaxeerde posities herschaald tot 6 omliggende volumes (tussen 95.5% V tot 104.5% V in stappen van 1.5%). Deze werden opnieuw met een quasi-Newtonalgoritme verder gerelaxeerd.
- (c) Vervolgens werden de energieën herberekend met nauwkeurigere instellingen (zie hieronder).
- (d) Met deze 7 energieën werd een Birch-Murnaghanfit uitgevoerd. Als het voorspelde volume meer dan 1.5% afweek van het oorspronkelijk volume, werd opnieuw begonnen met het nieuwe volume (stap a).

Het is belangrijk om erop te wijzen dat er niet mag vertrokken worden uit de energie van de laatste relaxatiestap. Het is namelijk zo dat bij relaxaties waarbij de geometrie kan veranderen, een niet-complete basisset fouten levert. Als er een bepaalde cut-offenergie ingesteld is, dan zal deze grens een bol vormen in de reciproke ruimte. Als de geometrie van de eenheidscel verandert, dan zullen de basisvectoren van de reciproke ruimte ook veranderen, en bijgevolg de oorspronkelijke bol van basisvectoren anisotroop vervormen. Deze anisotropie resulteert in een fout op de diagonale elementen van de spanningstensor, wat ook wel Pulayspanning genoemd wordt. Om dit probleem te verhelpen moet men dus achteraf de energie halen uit een enkelvoudige berekening van de gerelaxeerde geometrie, zonder de voorgaande relaxatiegeschiedenis mee te slepen. Dat zorgt ervoor dat de basisfuncties opnieuw bepaald worden, gebaseerd op de nieuwe vorm van de eenheidscel.

Het is ook niet onbelangrijk om op te merken dat in de relaxatiestappen een vrijheidsgraad meegegeven wordt aan de geometrie van onze eenheidscel (*ISIF-tag*). Aangezien deze cel altijd aan de symmetrie van het inbeddingsrooster voldoet (sc-, bcc- of fcc-structuur), heeft niet elke vrijheidsgraad zin. De geometrie van onze supercellen ligt vast, en enkel de posities van de atomen in het gastrooster en het volume kunnen gerelaxeerd worden. Aangezien we onze volumerelaxatie met een Birch-Murnaghanfit doen, zal de Pulayspanning niet bijdragen tot de fout op onze energie. Het is echter wel nog aangeraden om stap (c) te ondernemen, omwille van de hogere nauwkeurigheid van de tetraëdermethode met Blöchlcorrecties.

Tabel 3.1: Overzichtstabel van de verschillende instellingen.

Instelling	Eerste relaxatie	Tweede relaxatie	Energieberekening
ISIF	4 (Volume vast)	4	
ISMear	1 (Methfessel-Paxton)	1	-5 (Tetraëder)
SIGMA (eV)	0.2	0.2	0.2
EDIFFG (-eV/Å)	-0.01	-0.01	
EDIFF (eV)	1E-5	1E-5 tot 1E-8	1E-6
NSW (stappen)	10 tot 15	100	
IBRION	2 (Conjugate-gradient)	1 (Quasi-Newton)	
PREC	Accurate	Accurate	Accurate
POTIM		0.5	
LREAL	.FALSE.	.FALSE.	.FALSE.

3.4 Convergentietesten: *k*-punten en cut-offenergie

3.4.1 Waarom zijn convergentietesten nodig?

Bij de meeste berekeningen van complexe systemen worden numerieke methoden gehanteerd. Bij dichtheidsfunctionaaltheorie is dit niet anders. Het is vanzelfsprekend om op voorhand enkele criteria vast te leggen die de numerieke nauwkeurigheid kunnen beïnvloeden. Het was dan ook de eerste

opdracht in deze thesis om deze criteria te bepalen en de nauwkeurigheidsschaal van de berekeningen in kaart te brengen. Eenmaal deze criteria bepaald waren, werden ze vastgelegd voor alle daarop volgende berekeningen.

In het begin van deze thesis werden twee belangrijke criteria onderzocht in verband met de nauwkeurigheid. In het vorige hoofdstuk, bij formule (2.48), werd een energielimiet ingevoerd voor de gebruikte basisset. Deze grootte is natuurlijk element- en systeemafhankelijk. Naast de cut-offenergie werd ook een rooster opgesteld voor de numerieke integratie van de eerste Brillouinzone (zie (2.49)). Het aantal k -punten waaruit dit rooster bestaat (of eerder de dimensie van het k -puntenrooster), vormt een tweede criterium. Als een waarde voor het aantal k -punten vastgelegd wordt, moet deze telkens opnieuw aangepast worden aan het volume en de geometrie van de eenheidscellen van de verdere berekeningen. Als het volume van de eenheidscel vergroot, verkleint het volume van de eerste Brillouinzone in de reciproke ruimte, en zijn er bijgevolg minder k -punten nodig voor een equivalente k -puntendichtheid.

Het is belangrijk om op te merken dat met de nauwkeurigheid van een bepaalde grootte niet wordt verwezen naar de afwijking van het experiment. Die kan aanwezig zijn door de gebruikte benaderingen, zoals de keuze van de pseudopotential of de exchange-correlatiefunctie. De nauwkeurigheid die we in kaart willen brengen, is numeriek en volgt dus uit het verschil met een extreem nauwkeurige berekening. Het geeft ons de waarden waarbij we weten dat een verdere verhoging van de instellingen, geen significant nauwkeuriger resultaat kan gevonden worden.

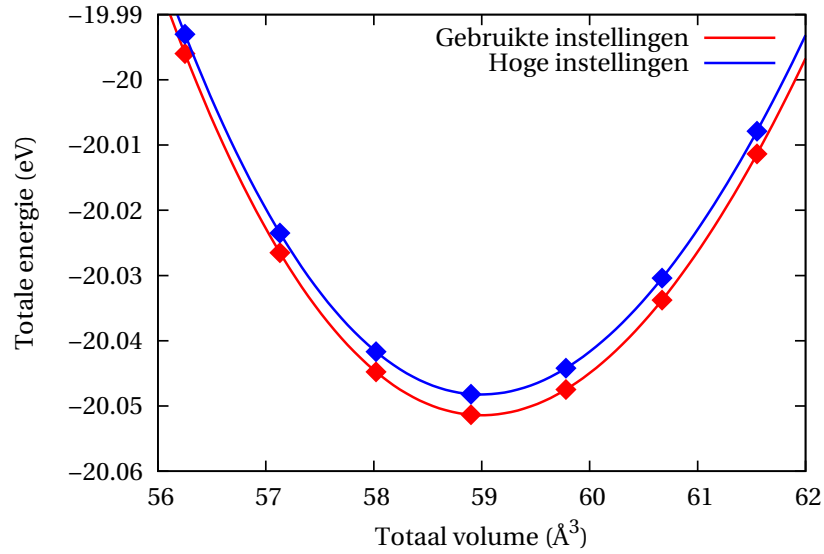
3.4.2 Methode

In onze resultaten zijn we enkel geïnteresseerd in energiever verschillen per atoom van structuren met koper en zirkonium. Het is dan ook vanzelfsprekend dat we een representatief systeem kiezen om onze convergentietesten op uit te voeren. Voor deze testen werd gekozen voor een Cu_3Zr -systeem. Deze structuur werd gevormd met een $2 \times 2 \times 2$ supercel van een koper bcc-gastrooster. Vervolgens werden er zirkoniumatomen ingebracht volgens een fcc-inbeddingsrooster (bccfcc2).

De dimensie van het k -puntenrooster werd gevarieerd tussen 7 en 21, enkel rekening houdend met de oneven dimensies. Als de dimensies even waren, dan zou er in het gammapunt geen k -punt gesampled worden, wat tot afwijkende resultaten zou kunnen leiden. De cut-offenergie werd geschaald van 200 eV tot 700 eV in stappen van 50 eV. Bij elke configuratie werden bovendien 7 verschillende volumes berekend, om hieraan vervolgens een Birch-Murnaghantoestandsvergelijking te fitten (zie paragraaf 3.2.2). Als uiteindelijke testgrootte voor de numerieke convergentie werd het verschil genomen tussen de evenwichtsenergie en de energie bij 105% van het evenwichtsvolume uit de Birch-Murnaghanfit. Figuur 3.3 geeft de twee Birch-Murnaghancurves weer bij de hoge instellingen en de gekozen instellingen. Let wel dat een verticale verschuiving tussen de twee curven geen betekenis heeft, aangezien we enkel in energiever verschillen geïnteresseerd zijn.

3.4.3 Resultaten

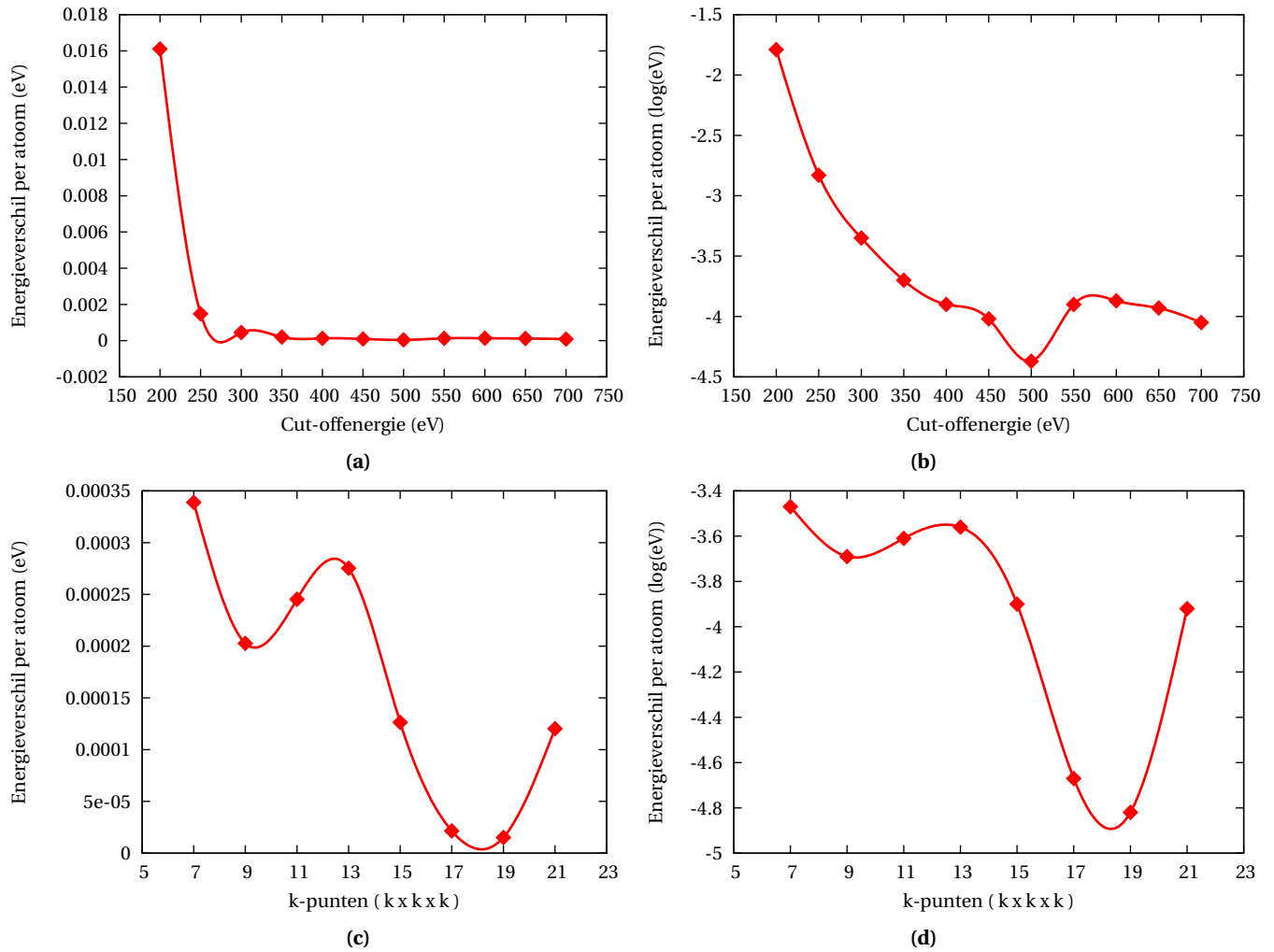
Na het uitvoeren van 616 berekeningen ($8 \times 11 \times 7$ volumes), is alle informatie samengevat in figuren 3.4 en 3.5. Er is gekozen voor een cut-offenergie van 400 eV en $15 \times 15 \times 15$ k -punten. Bij deze instel-



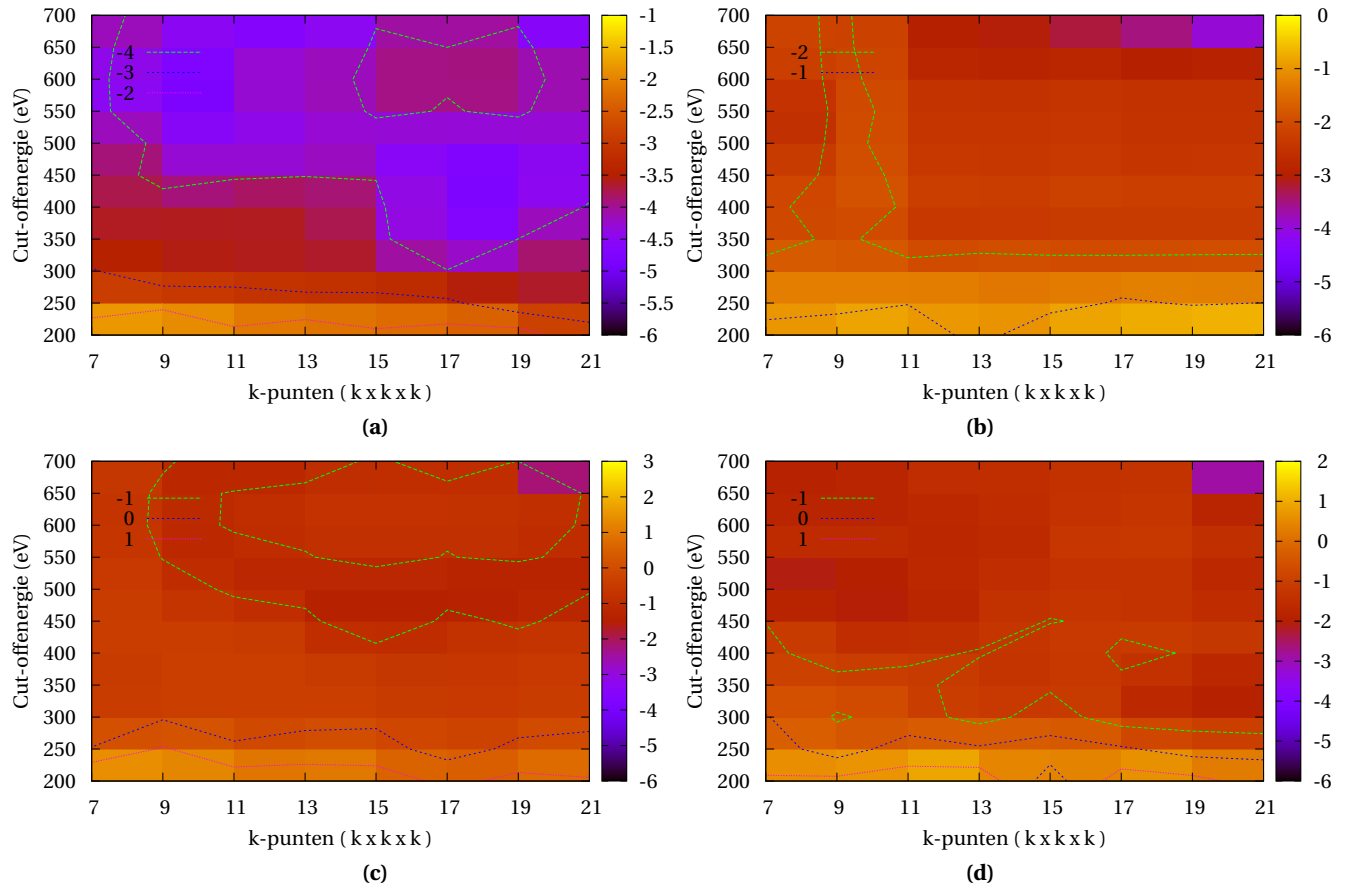
Figuur 3.3: De Birch-Murnaghancurve bij een cut-offenergie van 700 eV en $21 \times 21 \times 21$ k -punten en bij een cut-offenergie van 400 eV en $15 \times 15 \times 15$ k -punten (gebruikte instellingen).

lingen zijn de energiever verschillen al ruim tot 1 meV per atoom geconvergeerd. Het is opmerkelijk dat vooral de cut-offenergie een sterke invloed heeft. Zelfs bij $7 \times 7 \times 7$ k -punten zijn de energiever verschillen al nipt tot op 1 meV per atoom geconvergeerd. Andere parameters (zie verder), zijn dan echter nog niet voldoende nauwkeurig bepaald.

Om te weten hoe goed onze Birch-Murnaghanfit geconvergeerd is, zijn de convergenties van het volume, de compressiemodulus en de drukafgeleide van de compressiemodulus weergegeven in figuur 3.5. Hiervoor werd een aangepast script gebruikt, oorspronkelijk geschreven door Jan Jaeken^[52]. In deze laatste figuur zijn de contourlijnen tussen de grootteordes weergegeven aan de hand van stip-pellijnen. De kleurenschaal geeft de logaritmische verschillen weer voor de vier grootheden uit onze Birch-Murnaghanfit. Zo is ons volume tot op $0.01 \text{ \AA}^3$ per atoom geconvergeerd. De compressiemodulus is geconvergeerd tot op 1 GPa en de drukafgeleide van de compressiemodulus tot op 0.1 – 1 eenheden. Deze nauwkeurigheden komen overeen met wat experimenteel aanvaardbaar is.



Figuur 3.4: Convergentie van energieverschillen per atoom bij 15x15x15 k -punten ((a) en (b)) en bij een cut-offenergie van 400 eV ((c) en (d)).



Figuur 3.5: Convergentie van energiever schillen per atoom (eV) (a), volume per atoom ($\text{\AA}^3$) (b), compressie-modulus (GPa) (c) en drukafgeleide van de compressiemodulus (d) op een logaritmische schaal.

Hoofdstuk 4

Resultaten

4.1 Zuivere materialen

Om de inbeddingsenthalpie, en in de limiet de oplossingsenthalpie te kunnen berekenen, moeten verschillen berekend worden met de energieën van zuivere materialen (zie (3.4)). Het was ook van belang om de structuurparameters van fcc-, bcc- en sc-koper en -zirkonium te bepalen om de supercellen op te bouwen.

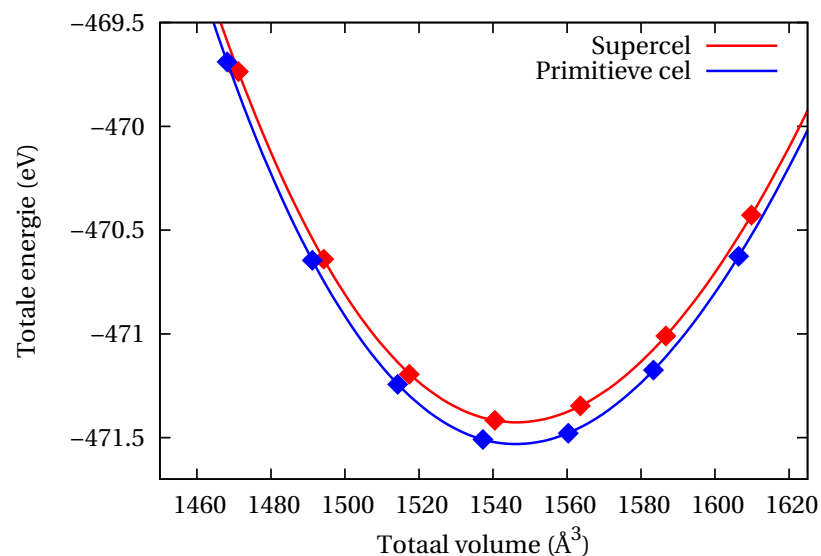
4.1.1 Zuiver koper

Er is gekeken naar de drie verschillende roostertypes: fcc-, bcc- en sc-koper. Hierbij is de fcc-structuur de stabielste (met laagste energie), wat overeenkomt met de experimenteel waargenomen structuur van koper. De reden waarom wij ook de onstabiele structuren van koper uitrekenen, is omdat we geïnteresseerd zijn in de invloed van het gastrooster bij inbedding van een zirkoniumatoom. Om glasvorming te karakteriseren zijn immers niet noodzakelijk de eigenschappen van puur koper van belang.

Aanvankelijk werden deze drie structuren in hun primitieve cel uitgerekend, zodat meteen de energie per atoom bekend was. Deze structuren vormden dan de bouwstenen voor het vormen van supercellen. Bij het berekenen van de inbeddingsenergie van grote supercellen werd echter opgemerkt dat deze energieën soms met 127 vermenigvuldigd werden. Stel dat de fout op ons koperatoom ongeveer 1 meV zou zijn zoals uit de convergentietesten bleek. In de berekening van de inbeddingsenthalpie van een 128-atomige supercel (Cu_{127}Zr) moet deze dan met 127 vermenigvuldigd worden (zie vergelijking 3.3). Zo kan deze fout al snel oplopen tot 0.1 eV. Aangezien we de inbeddingsenthalpieën tot op hogere nauwkeurigheid wilden bepalen, werd dit probleem opgelost door te kijken naar supercellen van zuiver koper. Hierdoor wordt de factor waarmee de fouten vermenigvuldigd moet worden hoogstens $N_{\text{Cu}}/N_{\text{Supercel}}$. Een illustratie hiervan is te zien in figuur 4.18. In deze figuur geeft de rode curve de Birch-Murnaghantoestandsvergelijking weer van een supercel van bcc-koper met in totaal 128 atomen. Hiernaast werd ook de Birch-Murnaghantoestandsvergelijking uitgeplot van één enkele primitieve cel, waarna de extensieve grootheden vermenigvuldigd werden met 128. Er is hier een duidelijke verschuiving aanwezig van de orde van 0.1 eV.

Vervolgens werd deze berekening van een grote, zuivere supercel uitgevoerd voor de bcc-, fcc- en

sc-structuur, aangezien we ons enkel tot deze drie gastroosters zullen beperken. Dit omvat dus ook de stabielste toestand van fcc, die we nodig zullen hebben bij het uitrekenen van de inbeddingsenthalpie aan de zirkoniumrijke kant. Alle resultaten werden opgelijst in tabel 4.1. Als we het resultaat van fcc-koper gaan vergelijken met experimentele resultaten uit de literatuur, dan zien we dat het evenwichtsvolume redelijk goed overeenkomt, op een overschatting van 1.8% na. Ook de compressiemodulus wordt lichtjes overschat, hoewel deze grootte van minder belang is in onze resultaten. Op deze resultaten is al enigszins een afwijking te verwachten door het ontbreken van temperatuureffecten (de berekeningen gebeuren bij 0 K). Het overschatten van het volume en onderschatten van de compressiemodulus is typisch bij het gebruik van een PBE-functionaal, hoewel hier enkel het volume overschat wordt.



Figuur 4.1: Illustratie van de vergroting van de fout bij koper met bcc-structuur tussen een 128-atomige supercel en een primitieve cel vermenigvuldigd met een factor 128.

4.1.2 Zuiver zirkonium

Voor zuiver zirkonium werd een gelijkaardige procedure gevolgd als voor koper. Doordat het volume per atoom van zirkonium veel groter is dan dat van koper, werden de berekeningen erg intensief door het grotere aantal vlakke golven in de basisset. Er werd daarom gekozen om hier te werken met 64-atomige supercellen om een voldoende nauwkeurige energie te bekomen. Opnieuw zien we hier een niet-verwaarloosbare correctie opduiken.

Voor de berekening van de inbeddingsenergie aan de koperrijke kant is de energie van zuiver zirkonium in een hcp-structuur nodig. Dit is de meest stabiele fase voor zirkonium bij 0 K. Om die energie te bekomen, werd slechts één enkele cel berekend, geen grote supercel. Dit komt omdat we niet met

Tabel 4.1: Tabel met parameters uit Birch-Murnaghanfits voor zuiver koper.

Rooster	Aantal atomen	E_0 (eV/at)	V_0 (Å ³ /at)	B_0 (GPa)	B'_0 (–)
bcc	1	-3.683837	12.07952	134.190	5.432
	128	-3.683018	12.08059	133.518	5.365
fcc	1	-3.718632	12.02470	135.077	5.069
	108	-3.719533	12.02640	137.167	4.898
	Experiment ^[53] (298 K)		11.810	133	5.30
sc	1	-3.257742	14.00860	100.397	5.257
	64	-3.258318	14.01048	100.539	5.272

een gastrooster van hcp-zirkonium gewerkt hebben en de energie dus niet moeten vermenigvuldigen met grote getallen. De resultaten staan weergegeven in tabel 4.2. We zien opnieuw goede overeenkomst met het experiment, maar opnieuw met een overschatting van het volume. De compressiemodulus wordt onderschat, wat de algemene trend volgt voor het gebruik van een PBE-functionaal.

Tabel 4.2: Tabel met parameters uit Birch-Murnaghanfits voor zuiver zirkonium.

Rooster	Aantal atomen	E_0 (eV)	V_0 (Å ³)	B_0 (GPa)	B'_0 (–)
bcc	1	-8.467417	22.94644	88.606	3.317
	64	-8.468133	22.94648	90.867	3.714
fcc	1	-8.507169	23.34057	90.627	3.366
	64	-8.507324	23.36889	90.943	3.106
sc	1	-7.677435	24.92676	70.302	4.231
	64	-7.675263	24.91351	66.603	2.953
hcp	2	-8.546990	23.53467	93.683	3.393
	Experiment ^[54,55]		23.29 (293 K)	97.18 (4 K)	2.74, 4.11

4.2 Koperrijke legeringen

4.2.1 Inbeddingsenthalpie in functie van concentratie

Er werd eerst gekeken naar de koperrijke kant van de legeringen, door het kleinere volume waren deze computationeel lichter. De cellen uit appendix A.2 werden gerelaxeerd en uitgerekend voor de verschillende kopergastroosters, waarna de inbeddingsenthalpie weergegeven werd bij toenemende verdunning (figuur 4.2). Het idee hierachter was dat op een gegeven moment een limiet gevonden moest worden van de inbeddingsenthalpie, zoals weergegeven in vergelijking (3.3). Uit deze figuren was al snel duidelijk dat er nog grote oscillaties optraden bij verdunde concentraties. Zo bleek er tussen een bcc-cel van 64 atomen nog een sprong van ongeveer 0.28 eV met de supercellen van meer dan 100 atomen. Bij een fcc-gastrooster was er nog een sprong van 0.07 eV bij de supercellen met meer dan een 100 atomen. Bij een sc-gastrooster lijkt de convergentie het slechtste van allemaal te lopen, met nog een sprong van 0.58 eV bij concentraties onder de 1%.

Voor de uitgesproken oscillaties uit het fcc-gastrooster deden denken dat er een sterke afhankelijkheid van het inbeddingsrooster is. Om dit te illustreren werd gekeken naar de afzonderlijke convergenties, zoals weergegeven in figuur 4.3. Het valt meteen op dat de sterke oscillaties die zich voordeden in het fcc-gastrooster, mooi ontbinden in de drie verschillende inbeddingsroosters. De oorzaak van deze verschillen kan aan verschillende dingen liggen. Voor verschillende inbeddingsroosters met een concentratie van dezelfde orde verschilt bijvoorbeeld de kortste afstand tussen twee ingebedde atomen. Ook de omgeving van het ingebedde atoom verschilt, wat van belang is als die elkaar nog voelen. We merken niet alleen een invloed van het inbeddingsrooster, maar er is ook een zekere gastroosterafhankelijkheid. Dit toont aan dat het inderdaad zin heeft om de convergentie van de mengingsenthalpie in functie van het gastroostertype te onderzoeken. In elk van de verschillende koperroosters wordt het zirkonium immers op een andere manier omringd. We vermoeden dan ook dat inbeddingseffecten zich in elk van die gevallen anders zullen gedragen. Om op zoek te gaan naar de aard van deze verschillen, werd zowel naar geometrische als ladingseffecten gekeken (paragrafen 4.2.3 en 4.2.4).

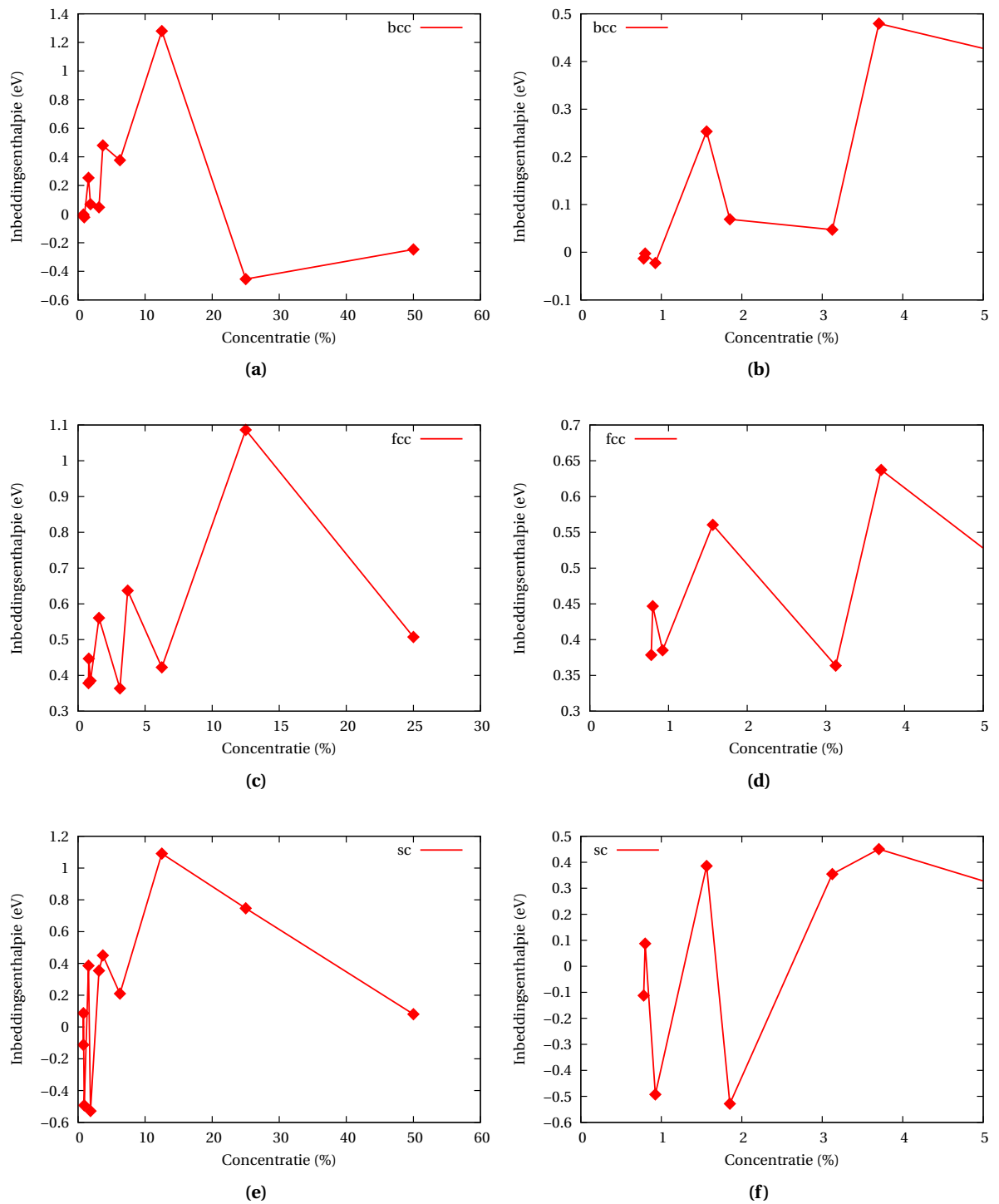
4.2.2 Excesvolume in functie van concentratie

Naast een convergentie van de inbeddingsenthalpie, mogen we ook convergenties verwachten van andere grootheden. We kijken daarom in deze paragraaf naar het excesvolume van de structuur. Deze grootheid heeft veel weg van de inbeddingsenthalpie: het is het verschil in volume dat optreedt bij het mengen van de onzuiverheid met het gastmateriaal, of in wiskundige termen:

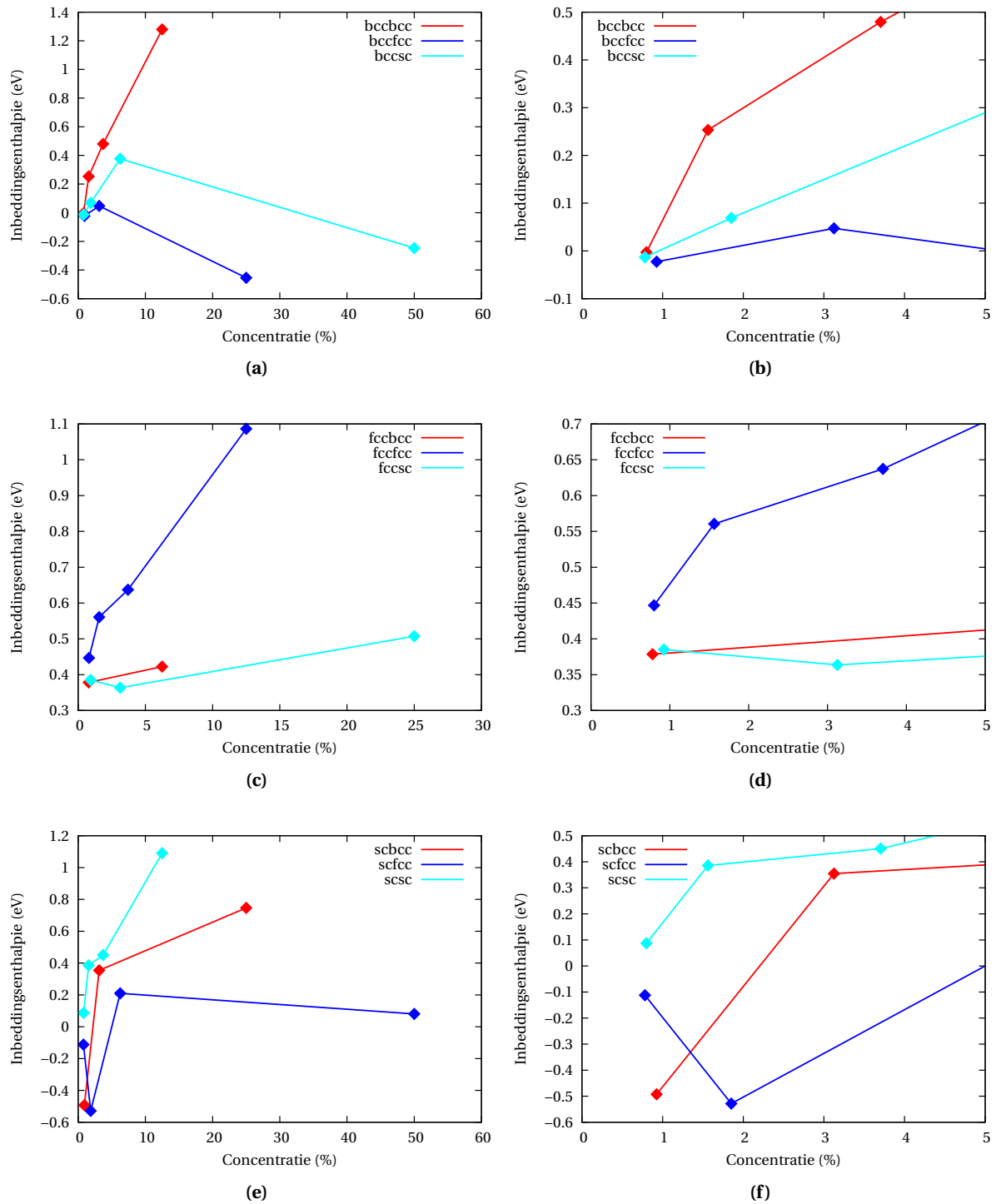
$$V_{\text{exces}}^{\text{A in B}}(\text{A}_n\text{B}_m) = \frac{V_0(\text{A}_n\text{B}_m) - nV_0(\text{A}) - mV_0(\text{B})}{n} \quad (4.1)$$

Hierin stelt $V_0(\text{A})$ het volume per atoom voor van het A-atoom in zijn stabiele structuur. Bij zirkonium zou dit een hcp-structuur zijn. De $V_0(\text{B})$ is dan het volume per atoom in het gastrooster zonder ingebedde onzuiverheden.

We zouden natuurlijk verwachten dat het excesvolume een eindige limiet heeft bij een alsmaar grotere supercel. We hebben analoog als bij de inbeddingsenthalpie de resultaten weergegeven in fi-



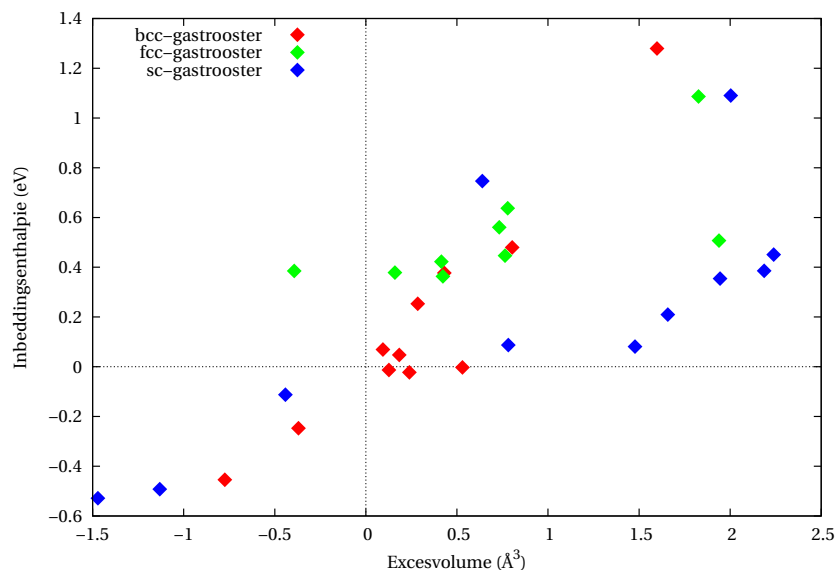
Figuur 4.2: Inbeddingsenthalpie per onzuiverheidsatoom in functie van de zirkoniumconcentratie, grote (links) en kleine schaal (rechts), voor een bcc-gastrooster ((a) en (b)), fcc-gastrooster ((c) en (d)) en sc-gastrooster ((e) en (f)).



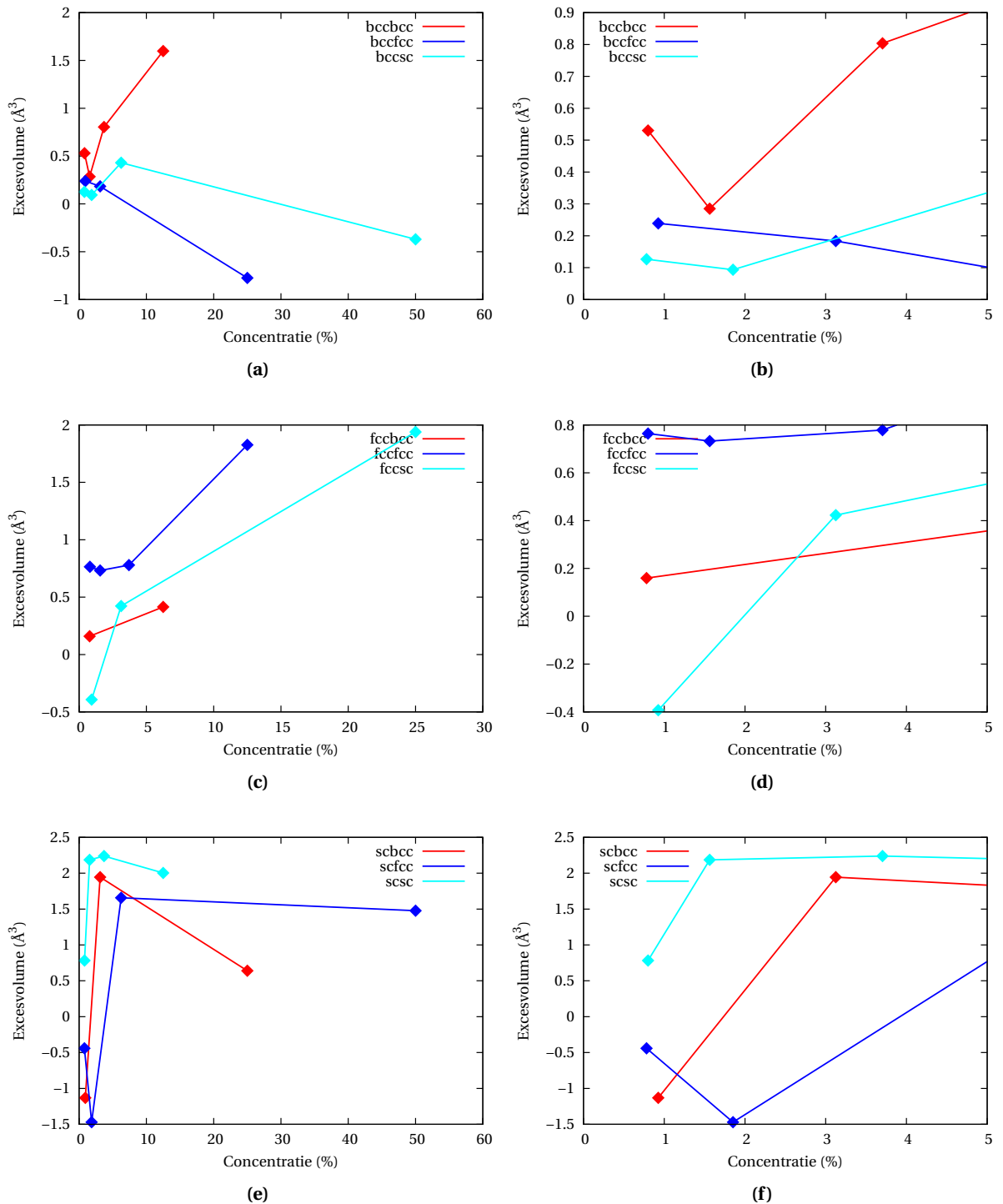
Figuur 4.3: Inbeddingsenthalpie per onzuiverheidsatoom in functie van de zirkoniumconcentratie, grote (links) en kleine schaal (rechts), opgesplitst per inbeddingsrooster voor een bcc-gastrooster ((a) en (b)), fcc-gastrooster ((c) en (d)) en sc-gastrooster ((e) en (f)).

guur 4.5 in functie van de concentratie van het ingebedde zirkonium. We merken hier dat het convergentiegedrag van de inbeddingsenthalpie niet noodzakelijk correspondeert met dat van het excesvolume. Zo zien we dat bij combinaties van gastrooster en inbeddingsrooster waarvan de inbeddingsenthalpieën elkaar onderling benaderen, zoals dit bij bccbcc en bccsc het geval is, de excesvolumes nog sterk kunnen verschillen, tot $0.5 \text{ \AA}^3$. Dit is nog duidelijker bij fccbcc en fccsc, waar het verschil oploopt tot bijna $1.2 \text{ \AA}^3$. Daar zien we in beide gevallen grote schommelingen optreden bij concentraties onder de 10%. Daarnaast zien we hier opnieuw een afhankelijkheid van de verschillende inbeddingsroosters opduiken, wat we in de volgende paragrafen nader zullen onderzoeken.

Over het algemeen zien we echter een opmerkelijk verband tussen het excesvolume en de inbeddingsenthalpie. Het gedrag is heel gelijklopend. Om een beter beeld te krijgen van het verband werden alle koppels van excesvolumes en inbeddingsenthalpie weergegeven in figuur 4.4. We zien hierin dat positieve excesvolumes hand in hand gaan met positieve inbeddingsenthalpieën en vice versa. Dit voldoet aan de intuïtieve interpretatie dat een negatief excesvolume betekent dat de zirkoniumatomen hun (koper)buren meer naar zich toetrekken dan in zuiver zirkonium. Een andere vaststelling is dat de bcc- en sc-gastroosters de enige zijn die tot een negatieve inbeddingsenthalpie leiden. Het fcc-gastrooster is hier duidelijk slechter in. We kunnen hieruit concluderen dat de convergentie van de inbeddingsenthalpie en het excesvolume mogelijks op een gelijkaardige manier verloopt. Het is echter geweten dat het excesvolume erg moeilijk convergeert, wat dus vertaalt naar een trage convergentie van de inbeddingsenthalpie.



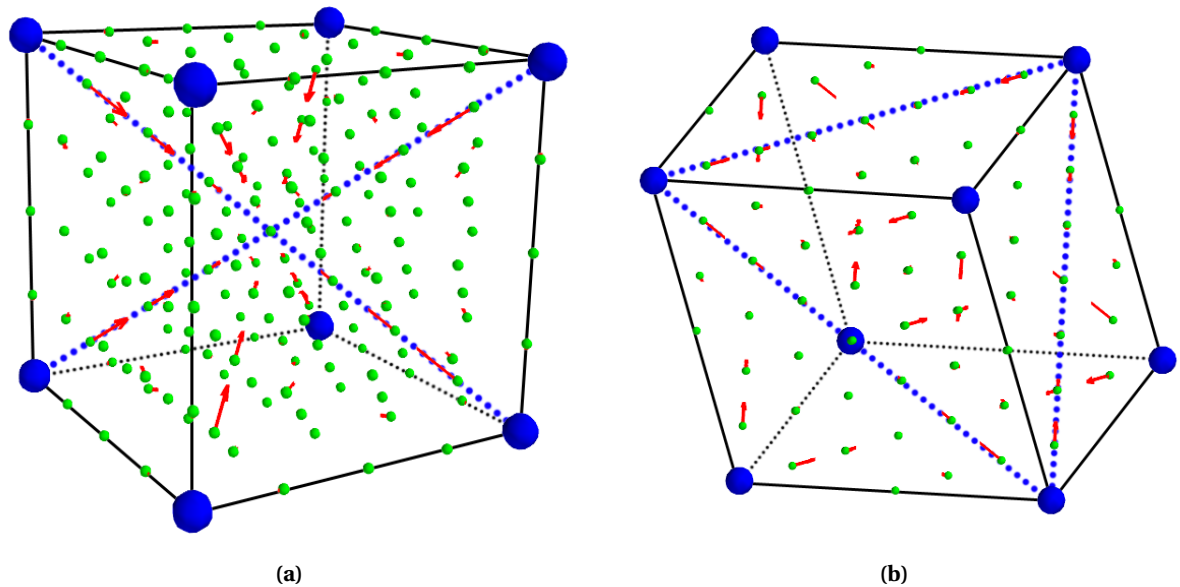
Figuur 4.4: Koppels van inbeddingsenthalpie en het excesvolume voor alle berekende supercellen opgedeeld per gastrooster in koper.



Figuur 4.5: Excesvolume in functie van de zirkoniumconcentratie voor een bcc-gastrooster ((a) en (b)), fcc-gastrooster ((c) en (d)) en sc-gastrooster ((e) en (f)) in koper.

4.2.3 Geometrische effecten

Geometrische relaxatierichtingen voor een bcc- en fcc-gastrooster



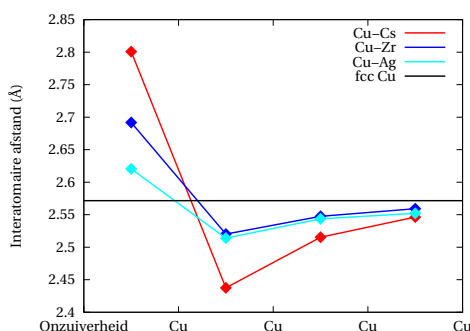
Figuur 4.6: Relaxaties van atomen in koper met bccsc4 (links) en fccbcc4 (rechts) supercellen, waarbij een paar eerste buurrichtingen aangeduid zijn met een blauwe stippellijn.

Om een beter zicht te krijgen op de afhankelijkheid van het inbeddingsrooster, opgesplitst per gastrooster, werd gekeken naar de relaxaties van de omliggende gastroosteratomen. Er werd met een script gewerkt dat het verschil tussen de ongerelaxeerde begintoestand en de gerelaxeerde eindtoestand visualiseert (geschreven samen met Kurt Lejaeghere in Mayavi2^[56]). In figuur 4.6 is het resultaat hiervan weergegeven. Hierin stellen de groene bollen de koperatomen voor en de blauwe bollen zijn de ingebedde zirkoniumatomen. De rode pijlen duiden de verplaatsingen aan van de atomen ten opzichte van de niet-gerelaxeerde structuur bij hetzelfde volume. In beide gevallen werden de pijlen met een factor 10 vermenigvuldigd om ze zichtbaar te maken in de figuur. Men moet deze figuur ook met enige voorzichtigheid lezen. In het perfect geconvergeerde scenario verwachten we dat de koperatomen die zich ver van zirkonium bevinden onverstoorde zijn. Hun omgeving is dan identiek aan die van zuiver koper. Een aanzienlijke verplaatsing wil echter niet meteen zeggen dat de omgeving van het verplaatste atoom afwijkt van dat van zuiver koper. Er zal een kettingbotsingseffect optreden waarbij een deel van de verplaatsing van het eerste atoom (dichtst bij zirkonium) megedragen wordt in de verplaatsing van het tweede atoom, enzovoort. Daarnaast spelen volume-effecten ook een rol, waardoor het gebrek aan verplaatsing niet wil zeggen dat de omgeving identiek is aan zuiver koper.

Het is al meteen duidelijk dat de verplaatsingen in deze cellen specifieke voorkeursrichtingen kiezen. Deze richtingen bleken voor een bcc- en fcc-gastrooster de richtingen langs de eerste dichtste buuren van het kopergastrooster te zijn en zijn aangeduid op de figuur met een blauwe stippellijn. Niet

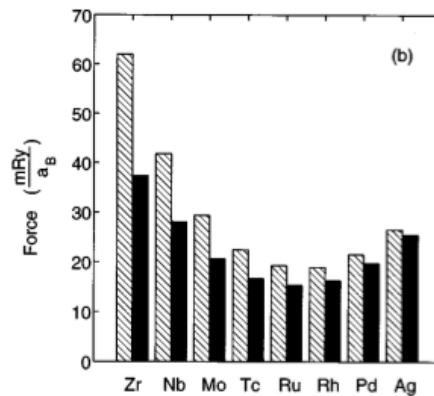
alle richtingen zijn aangeduid om het overzicht te bewaren. Om vervolgens de verplaatsingen binnen deze voorkeursrichting nog dichterbij te bekijken, werden voor een fcc-gastrooster van koper enkele andere atoomsoorten ingebed, om te zien of deze verplaatsingen een gelijkaardig gedrag vertoonden. Er werd gekozen voor inbedding van cesium, vanwege zijn grote atoomstraal en voor zilver, als transitiet metaal van dezelfde groep als het kopergastrooster. De verplaatsingen bleken opnieuw langs de eerste buuras te lopen, maar wel met een verschillende grootte. Zo was de verplaatsing van de eerste buuren het grootste voor cesium, het kleinste voor zilver en met zirkonium ertussenin (zie figuur 4.7). Op de figuur geeft de x-as weer tussen welke twee koperatomen de interatomaire afstand gemeten wordt. Daarnaast is de afstand die we verwachten in het zuivere bulkmetaal aangeduid met een zwarte lijn.

Het gedrag ter hoogte van de eerste buuren komt overeen met de volgorde van de atomaire stralen: 165 pm voor zilver, 206 pm voor zirkonium en 298 pm voor cesium^[57]. Het verschil tussen koper en zilver blijkt ook uit berekeningen uit de literatuur^[58]: bij inbedding van 4d-transitiemetalen in een koper fcc-gastrooster is de kracht op de eerste buur zeer groot bij zirkonium in vergelijking met andere 4d-transitiemetalen (zie figuur 4.8). Dit geeft al aan dat we met een sterk verstoord systeem werken. Bovendien kunnen nog twee andere trends waargenomen worden. Ten eerste valt het op dat hoe groter de uitzetting is van het eerste atoom, hoe kleiner de tweede interatomaire afstand wordt. Het uitzetten van de eerste coördinatieschil zorgt er immers wel voor dat de koper-zirkoniumafstand groter wordt, maar het tweede atoom wordt netto minder verplaatst dan het eerste. Daardoor drukt het eerste atoom tegen het tweede aan en verkleint de interatomaire afstand. Ten tweede gedragen de roosters op grotere afstanden van het zirkonium zich wel gelijkaardig. Hoewel de eerste verplaatsing in cesium aanzienlijk groter is dan die van zilver, lijkt de toenadering tot de waarde van bulk koper niet veel te verschillen. Dit lijkt erop te wijzen dat de invloed van de fysische grootte van het onzuiverheidsatoom slechts een beperkte reikwijdte heeft. Verder van het ingebedde atoom wordt de rol van andere effecten belangrijker.



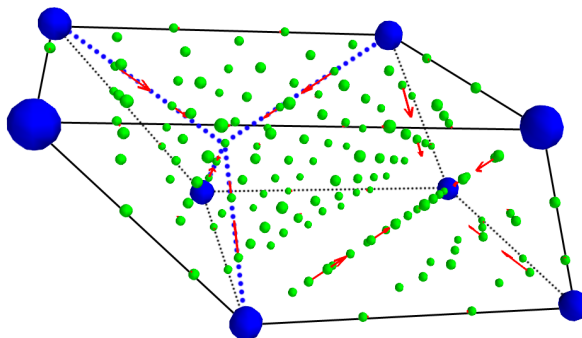
Figuur 4.7: Interatomaire afstand langs de eerste buuras van een fccbcc4-kopersysteem met inbedding van zilver, zirkonium en cesium.

In tabel A.1 is voor de grootste cellen een lijst weergegeven van het aantal gastatomen tussen twee opeenvolgende onzuiverheden langs de verschillende eerste buurassen. In een fccfcc- en een bccbcc-systeem bevinden zich het minste koperatomen tussen twee onzuiverheden om hun onderlinge in-



Figuur 4.8: Berekende krachten op de eerste buren bij inbedding van 4d-transitiemetalen in koper^[58]. Gearceerd betekent dat p-elektronen als core-elektronen beschouwd worden.

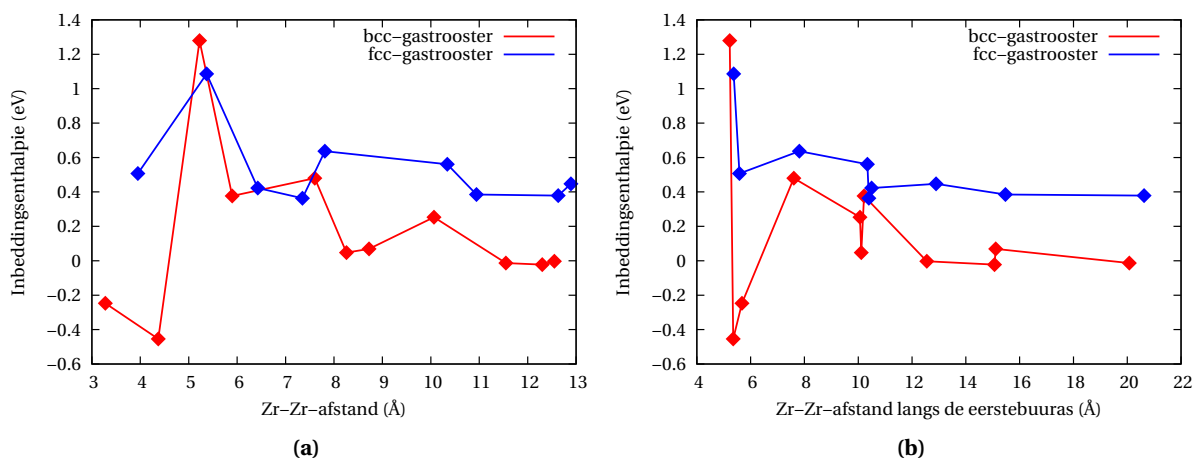
teractie af te zwakken, wat overeen lijkt te komen met hun slechte convergentiegedrag. Hier moet wel opgemerkt worden dat de lengte van de eerstebuuras bij een bccfcc-systeem eigenlijk langer lijkt dan hij is. Deze mag als korter beschouwd worden omwille van symmetriebeperkingen. Enkel van het zirkoniumatoom tot het snijpunt tussen de verschillende eerstebuurassen is een voorkeursrichting waar te nemen (zie figuur 4.9).



Figuur 4.9: Relaxaties van atomen in koper met een bccfcc6 supercel, waarbij een paar eerstebuurrichtingen aangeduid zijn met een blauwe stippellijn.

We kunnen nu voor zowel bcc- als fcc-gastroosters proberen te verklaren waarom de inbeddingsenthalpie ontbonden kan worden naargelang het inbeddingsrooster. In figuur 4.10 zijn de inbeddingsenthalpieën weergegeven in functie van twee verschillende zirkonium-zirkoniumafstanden. Enerzijds heb je de kortste afstand, anderzijds de afstand langs de eerstebuuras. De convergentie is niet opnieuw opgesplitst in functie van de inbeddingsroosters, aangezien dit al vervat is in de zirkonium-zirkoniumafstand. We zien inderdaad dat de afhankelijkheid van het inbeddingsrooster grotendeels lijkt te verdwijnen.

Om vervolgens een beter idee te krijgen van de nauwkeurigheid van de convergentie, is opnieuw

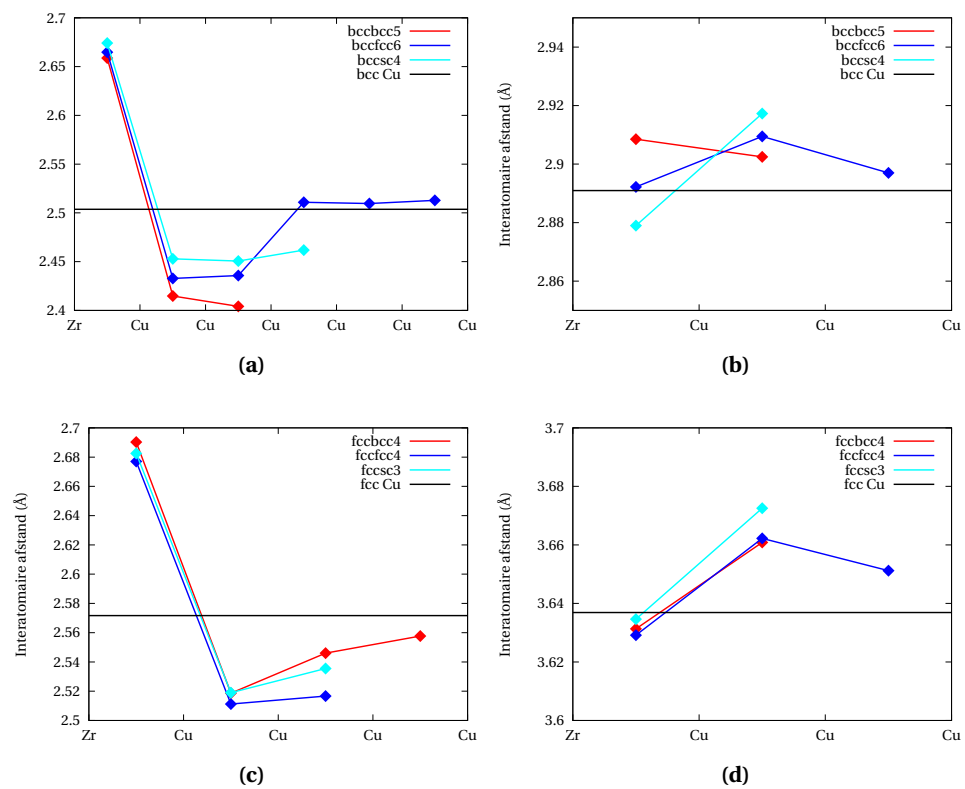


Figuur 4.10: Inbeddingsenthalpie in functie van kortste zirkonium-zirkoniumafstand (links) en zirkonium-zirkoniumafstand langs de eerstebuuras.

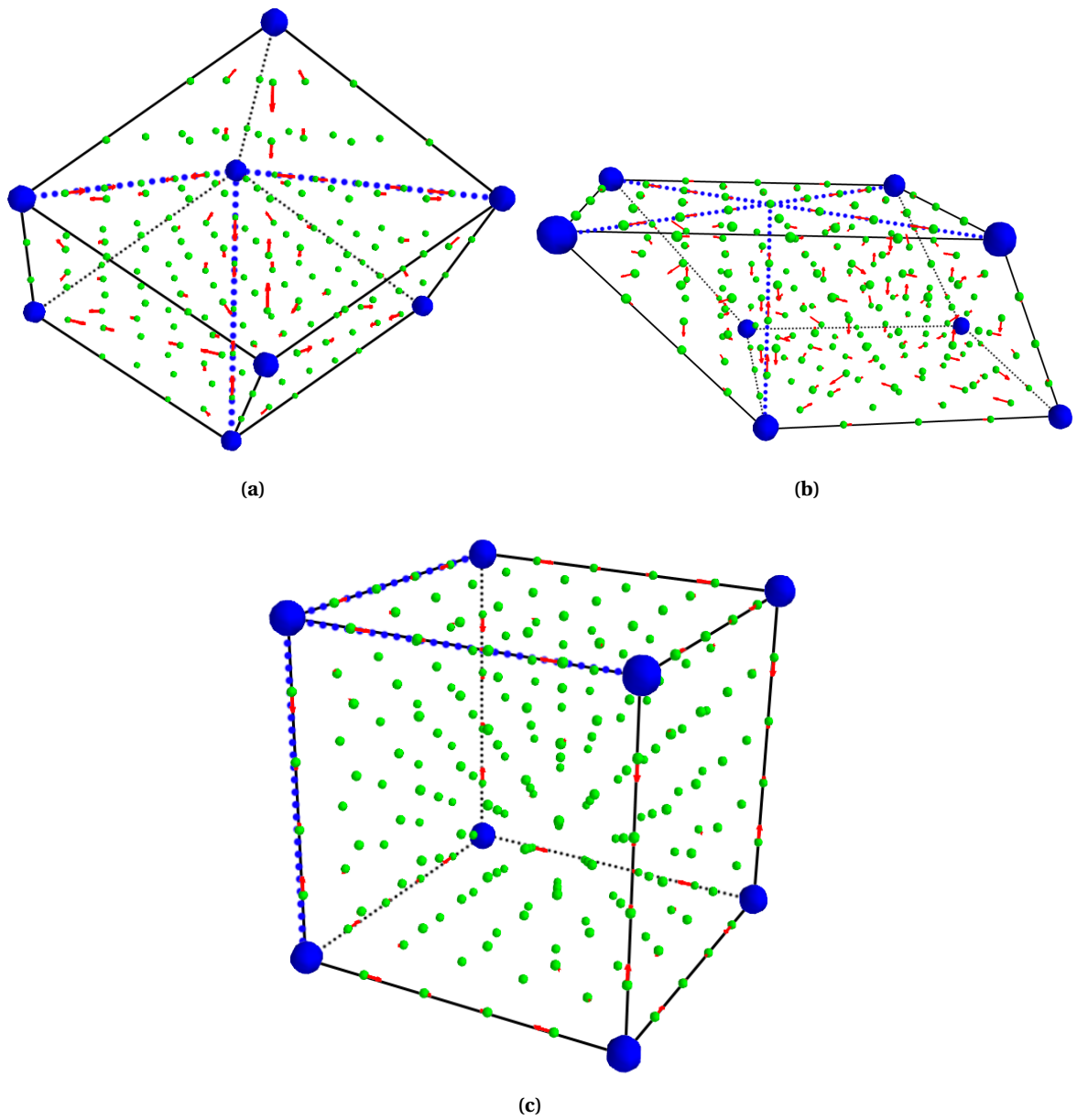
gekeken naar de interatomaire afstanden langs de eerstebuurrichting (links op figuur 4.11) en de tweedebuurrichting (rechts op figuur 4.11). Het inbrengen van een zirkoniumatoom verhoogt de afstand tot de eerste buur tot $2.68 \text{ \AA}$ in een bcc-gastrooster, en tot $2.69 \text{ \AA}$ in een fcc-gastrooster (bij de cellen waar de eerstebuuras het langst is). Bovendien lijken deze waarden onafhankelijk van het inbeddingsrooster, wat erop zou kunnen wijzen dat lokaal rond de onzuiverheidsatomen voornamelijk een buur-buurinteractie speelt, onafhankelijk van langeafstandseffecten. Daarnaast blijkt dat de interatomaire afstanden tussen de koperatomen die het verst van een zirkoniumatoom gelegen zijn volgens de eerstebuuras, nog steeds niet geconvergeerd zijn naar de waarde die we zouden verwachten in het zuiver bulkmateriaal. Bij een bcc-gastrooster scheelt dit nog $0.04 \text{ \AA}$, terwijl het verschil bij het fcc-gastrooster al afgenomen is tot $0.01 \text{ \AA}$. We zien hier een belangrijke trend bij zowel het bcc- als fcc-gastrooster dat hoe langer de eerstebuuras, hoe dichter de interatomaire afstanden opgeschoven zijn naar die van zuiver koper. De tweedebuuras toont wel nog kleine fluctuaties in de interatomaire afstand, hoewel er geen grote initiële verplaatsing is zoals in het geval van de eerste buren.

Geometrische relaxatierichtingen voor sc-gastrooster

We bespreken het geval van een sc-gastrooster apart vanwege de slechte convergentie van het systeem. Als we kijken naar de verplaatsingen die zich voordoen in de relaxatie van de verschillende inbeddingsroosters (zie figuur 4.12), dan zien we meteen dat de verplaatsingen in het sc-gastrooster veel groter zijn dan in het bcc- en fcc-gastrooster. We hebben voor de duidelijkheid de rode pijlen in de figuur dan ook niet met 10 vermenigvuldigd zoals bij de andere twee gastroosters, maar met 3. Daarnaast kan uit de limiet van grote supercellen zeker geen eenduidige oplossingsenthalpie gehaald worden, door een significant verschil in gedrag tussen de verschillende inbeddingsroosters. We zien dat de grootste verplaatsingen zich opnieuw langs de eerstebuuras bevinden voor de scbcc- en scsc-systemen, maar dit is niet het geval voor scfcc. Bovendien is er zelfs bij scbcc en scsc een significante verplaatsing van de tweede buren. Deze is het kleinst bij een sc-inbeddingsrooster, en het grootste voor een bcc-inbeddingsrooster, maar al bij al veel groter dan bij de bcc- en fcc-gastroosters. Het

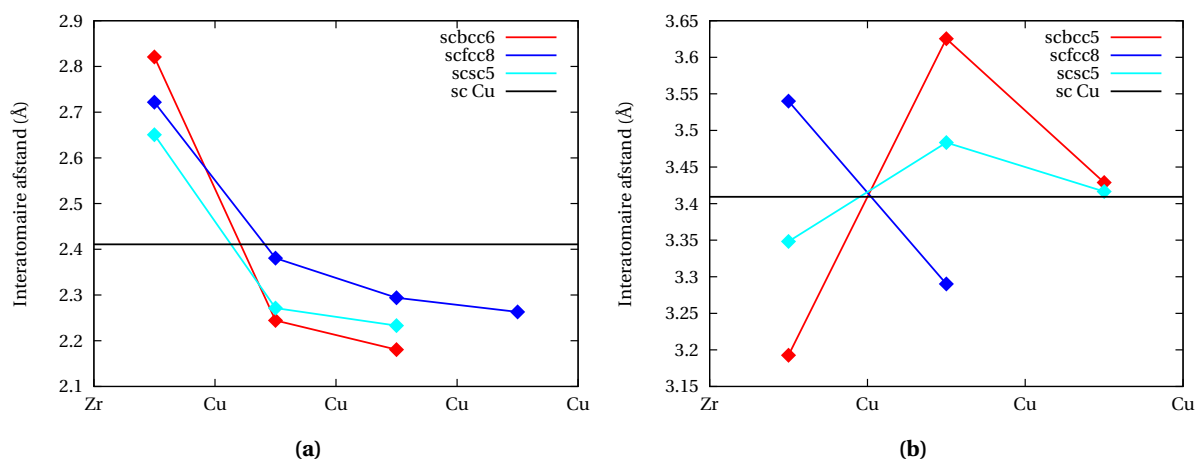


Figuur 4.11: Interatomaire afstand langs de eerste- (links) en tweedebuuras (rechts) van een bcc- ((a) en (b)) en fcc-gastrooster ((c) en (d)) in koper voor de grootste berekende supercellen.



Figuur 4.12: Relaxaties van atomen in koper met sbcc6 (a), scfcc8 (b) en scsc5 (c) supercellen.

verplaatsen van deze tweede burens brengt dan meestal ook een verplaatsing teweeg van zijn eigen eerste burens.



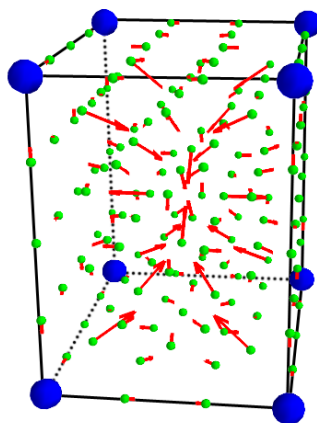
Figuur 4.13: Interatomaire afstand langs de eerste- (links) en tweedebuuras (rechts) van een sc-gastrooster in koper voor de grootste berekende supercellen.

We zouden, volgens dezelfde logica als bij de bcc- en fcc-gastroosters, verwachten dat het scfcc-systeem de beste convergentie van de drie toont. Over de convergentie van de interatomaire afstanden kunnen echter géén uitspraken gedaan worden, omdat de verplaatsingen te ver en te chaotisch lopen. Wel viel op dat de verplaatsingen bij het fcc-inbeddingsrooster bij atomen buiten de eerstebuuras veel groter waren dan bij de andere inbeddingsroosters (zie opnieuw figuur 4.12). In deze verplaatsingen kon geen echt patroon gevonden worden en de link met de oorspronkelijke structuur werd ver te zoeken. Deze toename aan verplaatsingen zorgde ervoor dat het uitrekenen computationeel ook veel intensiever was, wat sowieso al het geval was door het grotere volume per atoom van de sc-structuur. We kunnen ook de interatomaire afstanden opnieuw weergeven langs de eerstebuuras (zie figuur 4.13). Hoewel dit minder betekenis heeft, aangezien deze niet meer de voorkeursrichtingen vormen voor de verplaatsingen, zien we voor een deel dezelfde trend als bij het bcc- en fcc-gastrooster, waar de inbeddingsroosters met de langste eerstebuuras het dichtst bij de interatomaire afstanden aanleunen van zuiver koper.

Asymmetrisch rooster

Vertrekkende vanuit het idee dat verplaatsingen zich vooral langs de eerstebuurrichting begeven, is er ook even gekeken naar het idee of het mogelijk zou zijn dat asymmetrische roosters een beter resultaat geven. Het idee vertrok vanuit het feit dat in een bcc-gastrooster van koper een supercel kon gevormd worden met dimensies $4 \times 4 \times 3$, waarbij vervolgens zirkoniumatomen ingebed werden op de hoekpunten. Het is namelijk zo dat in deze cellen de eerstebuuras tussen twee zirkoniumatomen doorheen verschillende cellen loopt zodat het aantal tussenatomen veel groter wordt. Na relaxatie

van dit systeem werd al snel duidelijk dat onze hoop niet ingelost werd om zo een beter convergerende cel te bouwen. Het resultaat van de relaxatie is weergegeven in figuur 4.14. We zien hierin dat de verplaatsingen niet langs een as lopen, maar telkens overgedragen worden van dichtste buur op dichtste buur. Dit kon in principe vooraf al verwacht worden uit symmetrieoverwegingen, aangezien een as doorheen verschillende supercellen de periodiciteit en kristalsymmetrie zou breken.



Figuur 4.14: Verplaatsingen in een bcc-supercel van koper met dimensies 4x4x3.

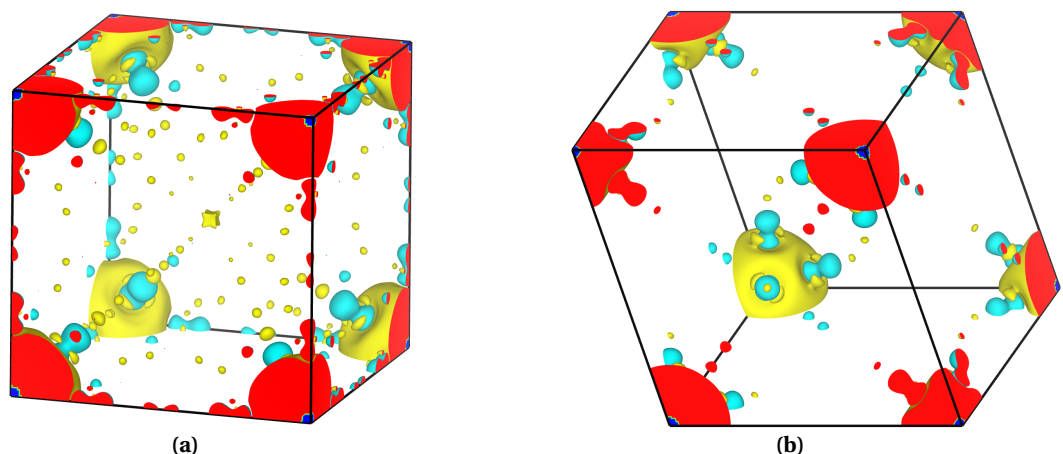
4.2.4 Effecten voor de ladingsdichtheid

Naast de interacties tussen de zirkoniumatomen door middel van verplaatsingen, is er ook gekeken wat er gebeurt met de elektronische ladingsverdeling bij het inbedden van een zirkoniumatoom. Bij een DFT-berekening schrijft VASP de elektronische ladingsdichtheid uit in het CHGCAR-bestand. Hierin worden alle ladingsdichtheden gegeven op de punten van het FFT-rooster. In een eerste berekening gingen we een supercel met een ingebed zirkoniumatoom uitrekenen, zonder de posities of het volume te relaxeren. Daarna werd een gewone zuivere kopersupercel uitgerekend. De waarden uit beide CHGCAR-bestanden werden vervolgens manueel van elkaar afgetrokken om dan opnieuw een CHGCAR-bestand uit te schrijven dat het verschil tussen beide weergeeft. Het voordeel van dit opnieuw in CHGCAR-formaat uit te schrijven, is de mogelijkheid om het bestand te openen in een visualisatieprogramma zoals VESTA^[59].

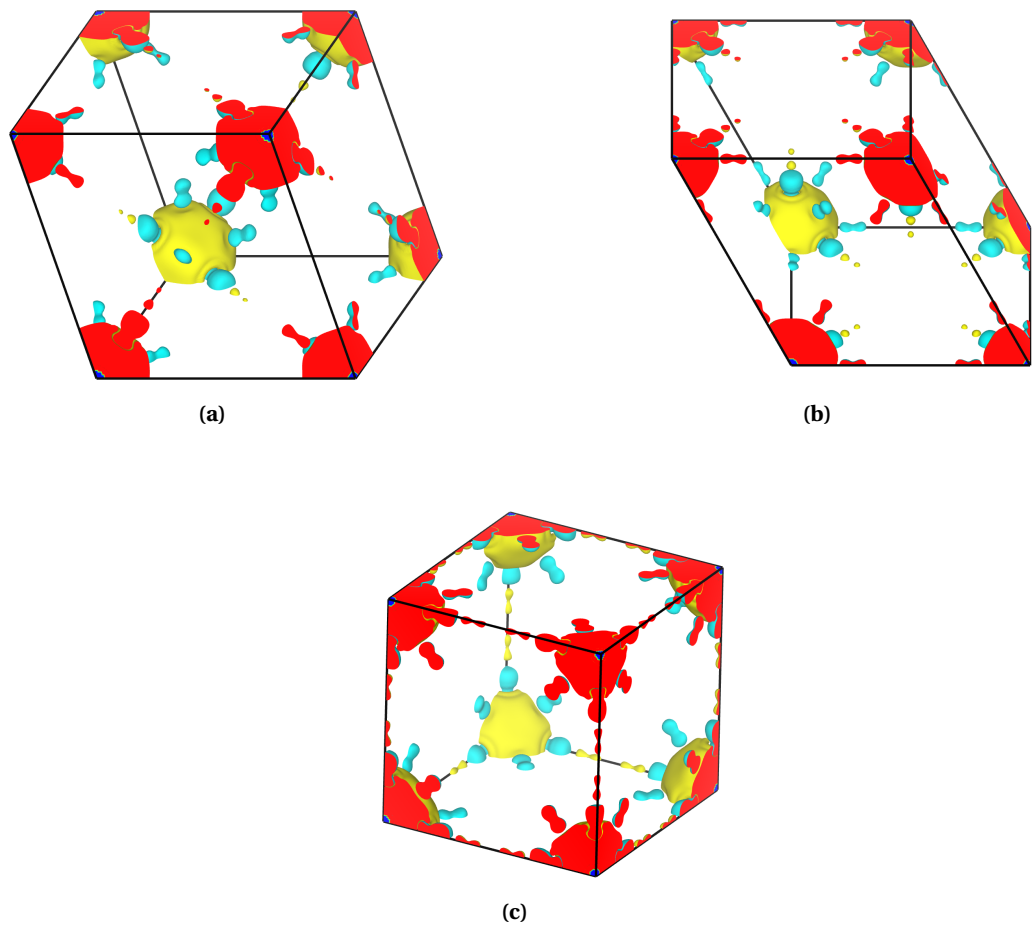
De bedoeling hiervan was om zogenoemde *Friedeloscillaties*^[60] in kaart te brengen. Dit is een kwantummechanisch verschijnsel dat optreedt in metalen en halfgeleiders bij verstoringen van het elektronengas. Door het inbrengen van een onzuiverheid, of aan een oppervlak, gaan de elektronen verstrooien aan deze verstoringende potentiaal. Deze verstoringen kunnen op zeer lange afstandsschaal lopen. In figuur 4.15 zijn de verschillen in ladingsdichtheid weergegeven als een iso-oppervlak voor een bccsc- en een fccbcc-supercel. De blauwe kleur slaat op een negatief verschil, de gele kleur op een positief verschil. Het is namelijk zo dat onze keuze van pseudopotentiaal 11 valentie-elektronen toewijst aan het koperatoom en 12 valentie-elektronen aan het zirkoniumatoom. Door het vervangen

van een koperatoom door een zirkoniumatoom, voegen we een elektron toe, waardoor de integraal over het verschil (gastrooster met inbedding - zuiver gastrooster) 1 e moet geven. Dit zorgt dus voor voornamelijk positieve oscillaties. Er is een duidelijk oscillerend effect zichtbaar in bcc-koper langs de as van eerste burens (figuur 4.15a). We hebben ons iso-oppervlak daarom ook gekozen op een waarde van 0.001 e, om dit langeafstandseffect te kunnen vergelijken met de andere roosters. Bij nog grotere waarden worden de iso-oppervlakken te complex om nog tot duidelijke conclusies te leiden. Een verdere argumentatie voor deze keuze wordt gegeven in paragraaf 4.2.5.

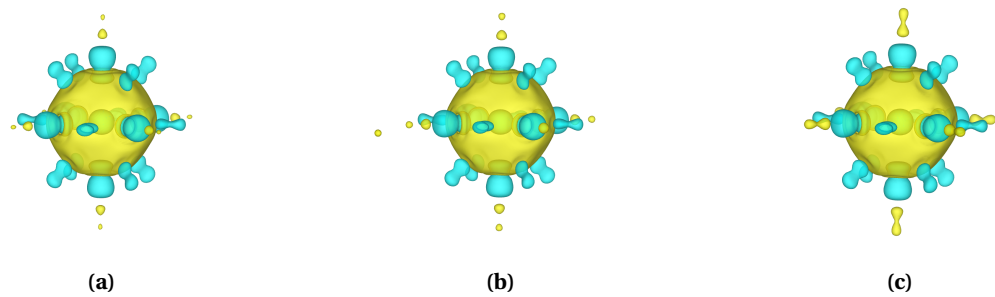
De oppervlakken bestaan uit lobben, vóór of achter een koperatoom, langs een bepaalde as van het kopergastrooster. Als de vorm en het aantal van de lobben voor verschillende inbeddingsroosters en voor verschillende concentraties onveranderd blijft, kan men zeggen dat deze verstoringen elkaar niet beïnvloeden tot op 0.001 e. Dit is het geval voor een fcc-gastrooster (figuur 4.15b), maar niet het geval voor het bcc-gastrooster, waar de langeafstandseffecten duidelijk zichtbaar zijn. Als we naar het sc-rooster gaan kijken, dan zien wij geen opvallende verschillen tussen de Friedeloscillaties voor de verschillende inbeddingsroosters. In figuur 4.16 zijn de drie grootste inbeddingsroosters voor het sc-gastrooster afzonderlijk weergegeven. Wij kunnen hieruit afleiden dat we niet meteen een aanzienlijk verschil in gedrag merken tussen de gastroosters waarvan de inbeddingsenthalpie slecht convergeert en hun verschil in ladingsdichtheid. Het is natuurlijk moeilijk te kwantificeren wat de impact op de energie is van deze Friedeloscillaties. Om daarnaast een beter zicht te krijgen op de lokale onzuiverheidseffecten, gaan we de vervorming afzonderlijk bekijken vlakbij het zirkoniumatoom. Uit figuur 4.17 blijkt dat de vervorming rond een zirkoniumatoom niet merkbaar afhangt van het inbeddingsrooster. Eigenschappen die enkel van de onmiddellijke buurt van het zirkoniumatoom afhangen, zullen dus niet afhangen van het type inbeddingsrooster. Hier zijn opnieuw géén aanzienlijke verschillen. Dit lijkt, samen met de constante afstand tussen zirkonium en zijn eerste buur (figuur 4.12 (a) en (c)), te suggereren dat ongeacht de invloed van langeafstandseffecten de onmiddellijke omgeving van het zirkoniumatoom redelijk constant blijft.



Figuur 4.15: Iso-oppervlakken van 0.001 e verschil in ladingsdichtheid voor bccsc4 (links) en fccbcc4 (rechts).



Figuur 4.16: Iso-oppervlakken van 0.001 e verschil in ladingsdichtheid voor scbcc6 (a), scfcc8 (b) en scsc5 (c).

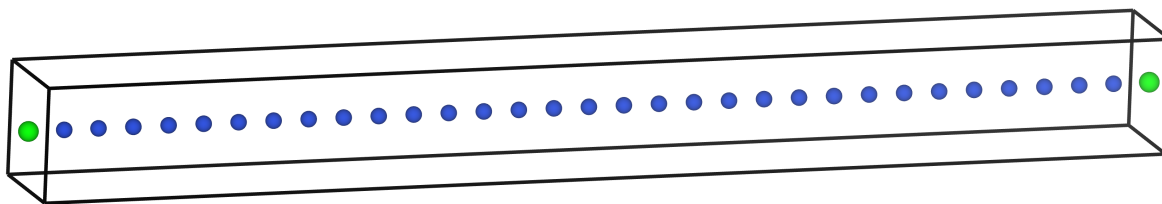


Figuur 4.17: Iso-oppervlakken van 0.001 e verschil in ladingsdichtheid rondom één enkel zirkoniumatoom voor scbcc6 (a), scfcc8 (b) en scsc5 (c).

Om een betere en tastbaardere grootheid te hebben dan deze visuele inspecties, werd over de absolute waarde van het ladingsdichtheidsverschil geïntegreerd. Er werd gekozen voor de absolute waarde, omdat de integraal over de volledige eenheidscel voor alle systemen hetzelfde is door behoud van lading, ook al zijn de oscillaties anders. We hebben hierbij een integratie over het volledige volume van de eenheidscel uitgevoerd. In deze grootheid zit een lokale component rond de zirkoniumatomen, die weinig afhangt van het gekozen inbeddingsrooster of supercelgrootte. We verwachten dus ook dat de variaties die we nog zien het resultaat zijn van de langeafstandseffecten. De resultaten hiervoor zijn weergegeven in tabel 4.3. We merken hier al meteen op dat de integraties een duidelijker beeld schetsen dan de iso-oppervlakken. De onderlinge verschillen tussen de inbeddingsroosters en tussen supercellen met grote aantallen atomen kunnen er op wijzen dat de er toch nog elektronische langeafstandseffecten optreden tussen de verschillende zirkoniumatomen. Er is dus nog altijd geen convergentie, en deze resultaten duiden erop dat naar nog grotere supercellen gekeken zal moeten worden.

Tabel 4.3: Tabel met integraties over de absolute waarde van het ladingsdichtheidsverschil.

Gastrooster	Inbeddingsrooster	Aantal atomen	Integratie (e)
bcc	fcc	32	6.18
	sc	54	6.38
	bcc	64	6.38
	fcc	108	6.64
	bcc	125	6.61
	sc	128	6.62
fcc	bcc	16	6.00
	sc	32	6.16
	fcc	64	6.32
	sc	108	6.54
	fcc	125	6.51
	bcc	128	6.59
sc	bcc	32	6.33
	fcc	54	6.47
	sc	64	6.49
	bcc	108	6.66
	sc	125	6.71
	fcc	128	6.66



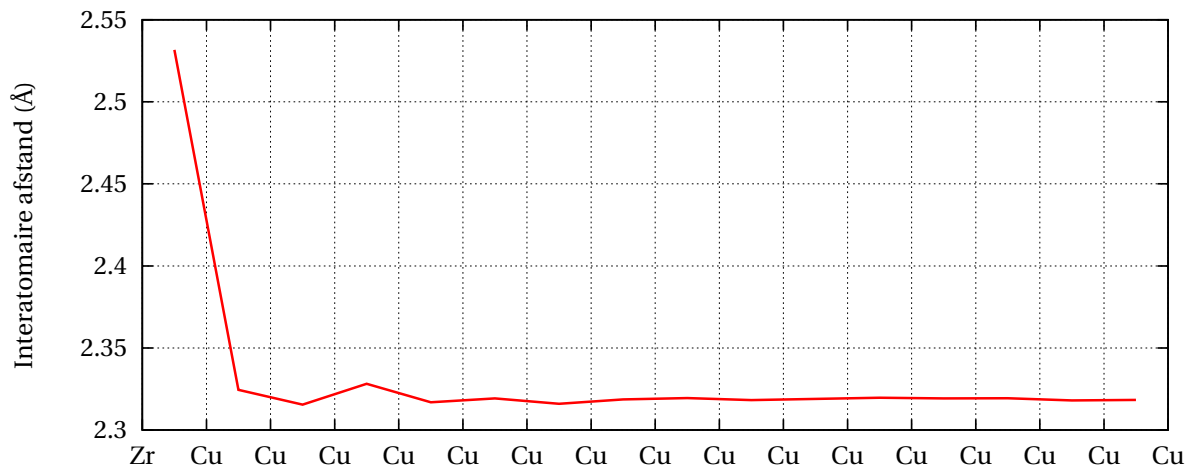
Figuur 4.18: Eendimensionale keten van 31 koperatomen tussen 2 zirkoniumatomen.

4.2.5 Afschatting van langeafstandseffecten

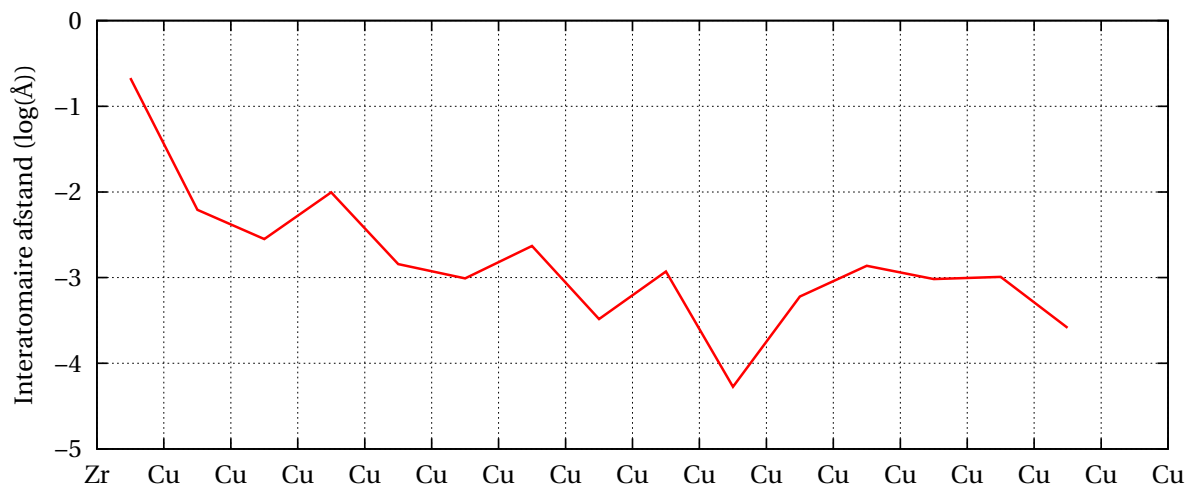
Om toch een idee te hebben wanneer we convergentie moeten verwachten in de supercellen waarbij de verplaatsingen voornamelijk langs de as van de eerste buren lopen, werd een geïdealiseerd systeem gebouwd van een eendimensionale keten van koperatomen waarbij zirkoniumatomen ingebed werden. De keten bestond uit 31 koperatomen tussen 2 zirkoniumatomen. Via een initiële geometrierelaxatie van een kortere keten, werd de totale lengte van een langere koperketting afgeschat. Als transversale afstand tussen de koperketens werd $7 \text{ \AA}$ genomen. Achteraf gezien mocht dit wat hoger zijn om een betere benadering te hebben van vacuüm tussen niet-interagerende, periodieke ketens.

Geometrische effecten

Na relaxatie werden analoog als bij de supercellen, de interatomaire afstanden langs de keten uitgerekend. Deze zijn weergegeven in figuur 4.19. We zien opnieuw dat het koperatoom dichtst bij zirkonium een aanzienlijk grotere verplaatsing ondervindt dan de volgende atomen. Om een beter beeld te krijgen van de convergentie van de interatomaire afstanden, werd telkens de absolute waarde van het verschil met de verst gelegen interatomaire afstand berekend. Deze is op logaritmische schaal weergegeven in figuur 4.20. We zien op deze figuur dat zelfs voor Cu-Zr-afstanden die zo groot zijn dat interactie redelijkerwijs uit te sluiten valt (12 tot 13 koperatomen ver) er toch nog verschillen van de grootte-orde van $10^{-3} \text{ \AA}$ optreden. Dergelijke verschillen zijn dus vermoedelijk niets anders dan numerieke ruis. Voortgaand op dit argument, zien we dat pas na het zevende atoom de interatomaire afstand geconvergeerd is onder de grens van de numerieke nauwkeurigheid van $10^{-3} \text{ \AA}$. Hieruit kunnen we stellen dat er zich minstens 15 atomen tussen twee zirkoniumatomen moeten bevinden vooraleer we kunnen zeggen dat deze elkaar niet meer voelen. Deze limiet werd echter voor nog geen enkele van de berekende 3D-supercellen bereikt.

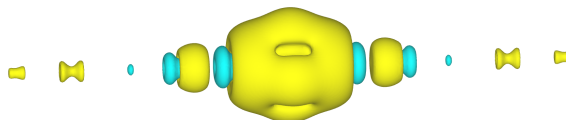


Figuur 4.19: Interatomaire afstanden tot halverwege een koperketen van 32 atomen.



Figuur 4.20: Logaritmische convergentie van interatomaire afstanden in een koperketen van 32 atomen, ten opzichte van de middelste waarde (het verst van een zirkoniumatoom).

Ladingsverschillen



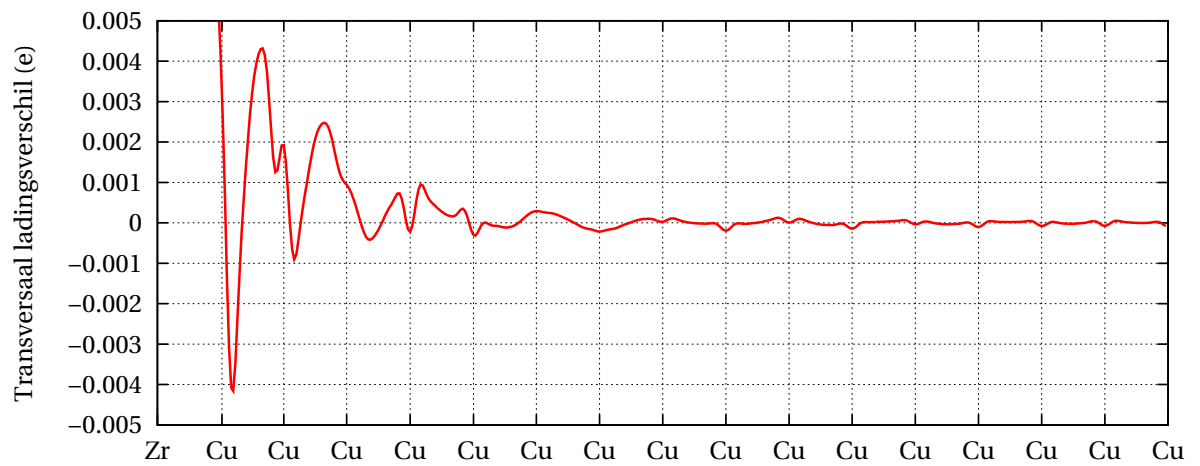
Figuur 4.21: Iso-oppervlak bij een ladingsdichtheidsverschil van 0.001 e voor een koperketting met een ingebed zirkoniumatoom.

We hebben, naar analogie met de supercellen, ook gekeken naar de ladingsdichtheidsverschillen van de koperketen. In tegenstelling tot de supercelssystemen kunnen we hier door de ééndimensionaliteit gemakkelijker de oscillaties kwantificeren. Zo is in figuur 4.22 het verschil in ladingsdichtheid weergegeven, geïntegreerd over een dwarsdoorsnede van de keten. Hierin zien we de Friedeloscillaties opnieuw opduiken. Om hier een beter beeld van te krijgen, werd opnieuw op logaritmische schaal naar de ladingsdichtheidsverschillen gekeken (figuur 4.23). Hierin zien we dat de oscillaties niet uitsterven, maar wel een vast gedrag beginnen vertonen. Dit zou, net zoals bij de convergentie van de interatomaire afstanden, te wijten kunnen zijn aan het bereiken van een numerieke limiet. We zien hier ook dat onze limiet van 0.001 e inderdaad een aanvaardbaar criterium vormt, overeenstemmend met het maximale niveau van de numerieke ruis. Aan de hand van dit criterium zouden de oscillaties slechts een verwaarloosbare bijdrage leveren vanaf het zesde koperatoom. Dit vertaalt zich in een criterium van minstens 11 tussenatomen vooraleer men kan zeggen dat de zirkoniumatomen elkaar niet meer voelen. Het iso-oppervlak van 0.001 e is weergegeven in figuur 4.21. De eerste vier koperatomen zijn ter illustratie ook aangeduid. De rest van de atomen zijn weggelaten om de uitdoving van de oscillaties goed te kunnen zien. We zien op deze figuur dus ook dat volgens het criterium van 0.001 e, de oscillaties uitgedoofd zijn vanaf het zesde koperatoom.

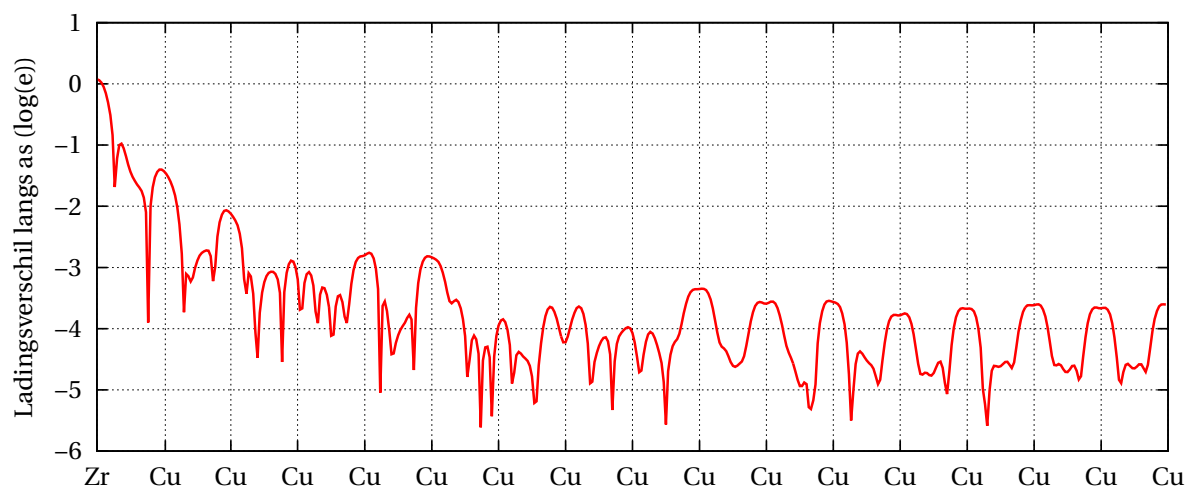
Conclusie

We hebben nu een criterium van 15 tussenatomen op geometrische argumenten en een criterium van 11 tussenatomen op elektronische argumenten in een eendimensionale koperketen met inbedding van zirkonium. Als we hieruit 15 tussenatomen als minimale ondergrens nemen, dan kunnen we de minimale groottes van de supercellen berekenen, zodat alle inbeddingsrooster bij eenzelfde gastrooster allemaal dezelfde inbeddingsenthalpie weergeven. Dit vertaalt zich in een 4096-atomige cel (bccbcc16, fccfcc16 en scsc16), 2048-atomige cel (bccfcc8, fccsc8 en scbcc16) en 1024-atomige cel (bccsc16, fccbcc8 en scfcc16). De kleinste van deze supercellen (1024-atomen) zijn een stuk groter dan de supercellen die in dit werk berekend werden. Ze zijn echter niet dusdanig groot dat ze helemaal onberekenbaar zijn. Indien het doel de (reken)inspanning verantwoordt, dan zijn dergelijke cellen net haalbaar.

De voortdurende evoluties in hardware en software zorgen ervoor dat dit soort berekeningen in de komende jaren routine kan worden. Een mooi voorbeeld is de KKRnano code, die heel recent werd



Figuur 4.22: Ladingsverschillen bij een 32-atomige koperketen geïntegreerd over een doorsnede in functie van de afstand tot het zirkoniumatoom.



Figuur 4.23: Absolute waarde van ladingsdichtheidsverschillen langs de keten op een logaritmische schaal.

voorgesteld^[61]. Dit is een DFT-code waarbij de Kohn-Shamvergelijkingen opgelost worden met het Korrington-Kohn-Rostoker-formalisme. Deze code is herschreven om efficiënt te werken op moderne hardware die extreem parallel is. Er werd gedemonstreerd dat berekeningen op 100000 cores voor een supercel met 16000 atomen mogelijk zijn.

4.3 Zirkoniumrijke legeringen

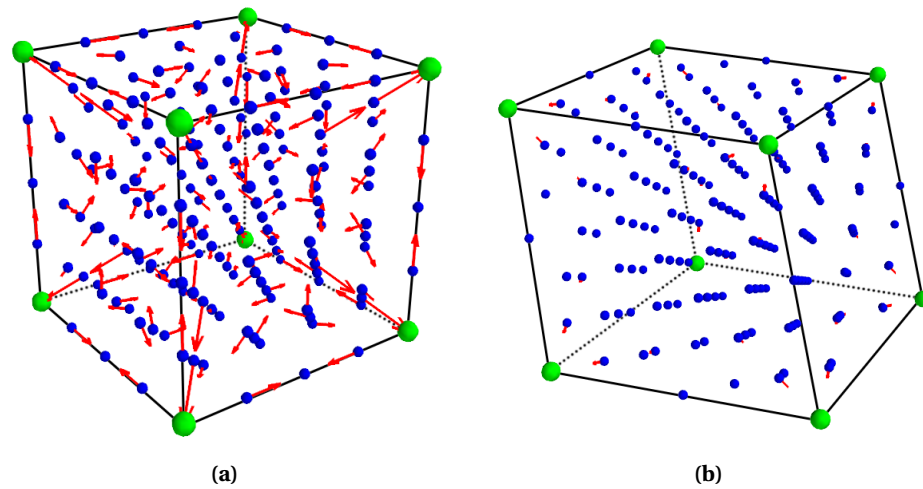
Tabel 4.4: Tabel met inbeddingsenthalpieën en excesvolumes voor zirkoniumrijke supercellen.

Systeem	Concentratie (%)	ΔH_{emb} (eV)	V_{exces} (Å ³)
bccsc	6.25	0.106	1.83
	1.85	-0.313	6.74
	0.78	-1.070	18.87
fccbcc	6.25	0.339	-1.34
	0.78	0.323	-3.00

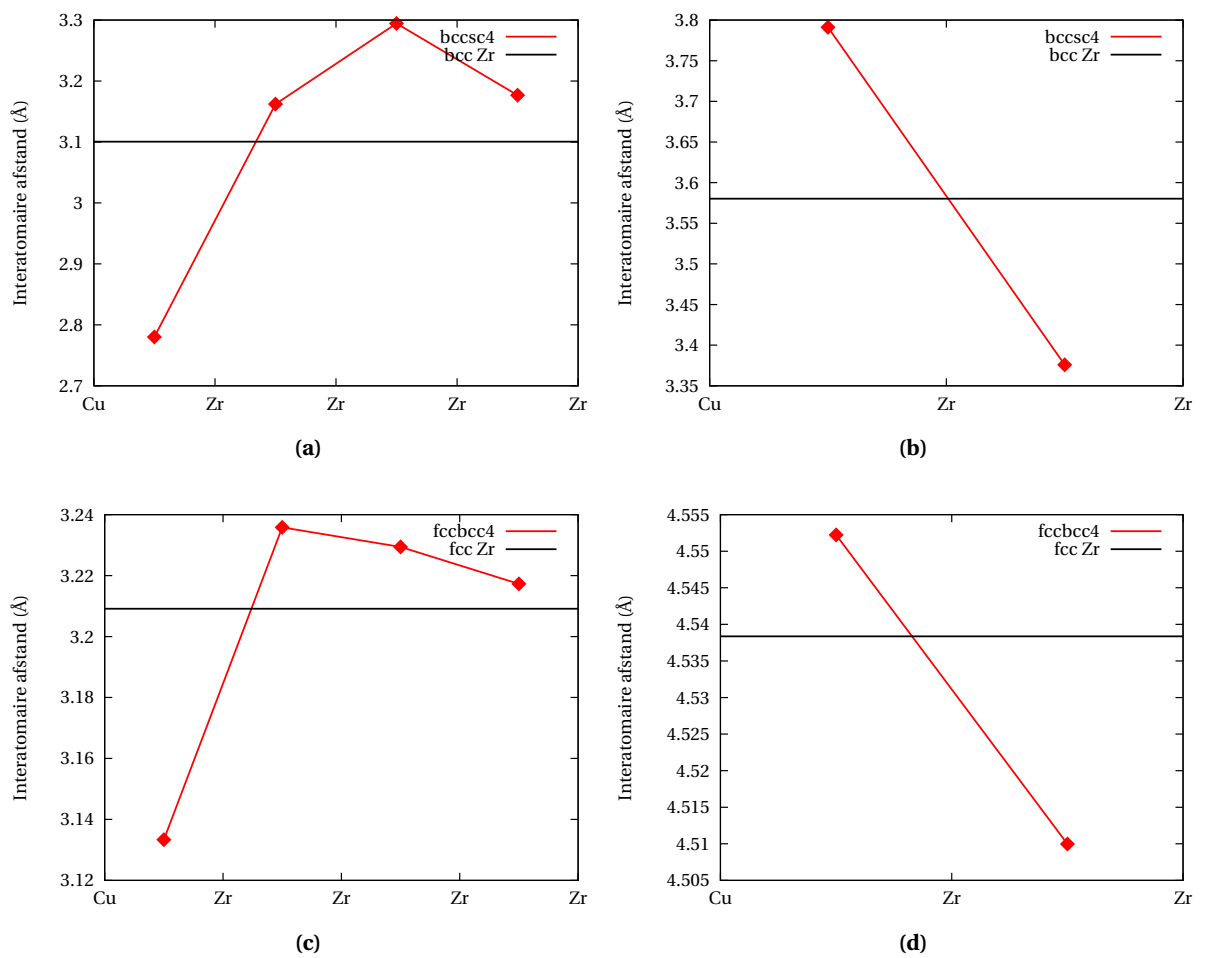
De zirkoniumrijke kant was aanzienlijke rekenintensiever dan de koperrijke kant, vooral door het grotere volume per atoom. Hierdoor was een grotere basisset nodig in de berekeningen. Omwille van de zwaardere rekeneisen was het tot nu toe niet mogelijk om de verplaatsingen binnen het sc-gastrooster uit te rekenen, waarvan de initiële relaxatie voor een systeem met 54 atomen zelfs op 16 nodes (128 processoren) niet geconvergeerd raakte in 72 uur, de maximale rekentijd per berekening. Voor het bcc- en fcc-gastrooster selecteerden we prototypecellen op basis van de bevindingen uit de koperrijke kant, waar toch een voorkeur naar voor kwam voor bepaalde inbeddingsroosters. Daarom hebben we ons beperkt tot het bccsc- en het fccbcc-systeem.

Er werd voor het bccsc-systeem al snel opgemerkt dat de convergentie veel trager verliep dan bij de koperrijke kant. Uit de visualisatie van de verplaatsingen (zie figuur 4.24) was dan ook meteen te zien dat de verplaatsingen niet alleen groter waren dan bij de koperrijke kant, maar ook niet geconcentreerd liepen langs de eerste buuras. Een volledig ander beeld tekende zich af bij het fccbcc-systeem, waar er een uitzonderlijk goede convergentie plaatsvond, en waarbij de verplaatsingen minimaal waren (zie figuur 4.25). Dit gedrag treedt ook op in de convergentie van de inbeddingsenthalpie, waarbij die van het bcc-systeem helemaal nog niet geconvergeerd is, maar die van het fcc-systeem zeer goed, ook al zijn er maar twee datapunten (zie tabel 4.4). In deze tabel zien we ook dat de excesvolumes niet hetzelfde gedrag tonen als bij de koperrijke kant.

Er is bovendien ook opnieuw gekeken naar de Friedeloscillaties, om daar een eventueel verschillend effect op te merken in vergelijking met de koperrijke zijde. In figuur 4.26 zijn de iso-oppervlakken van het ladingsdichtheidsverschil opnieuw weergegeven voor een waarde van 0.001 e, om te kunnen vergelijken met de koperrijke kant. De blauwe kleur wijst opnieuw op negatieve verschillen, en het gele kleur op positieve verschillen. De oscillaties hebben een omgekeerd teken en zijn hier voornamelijk

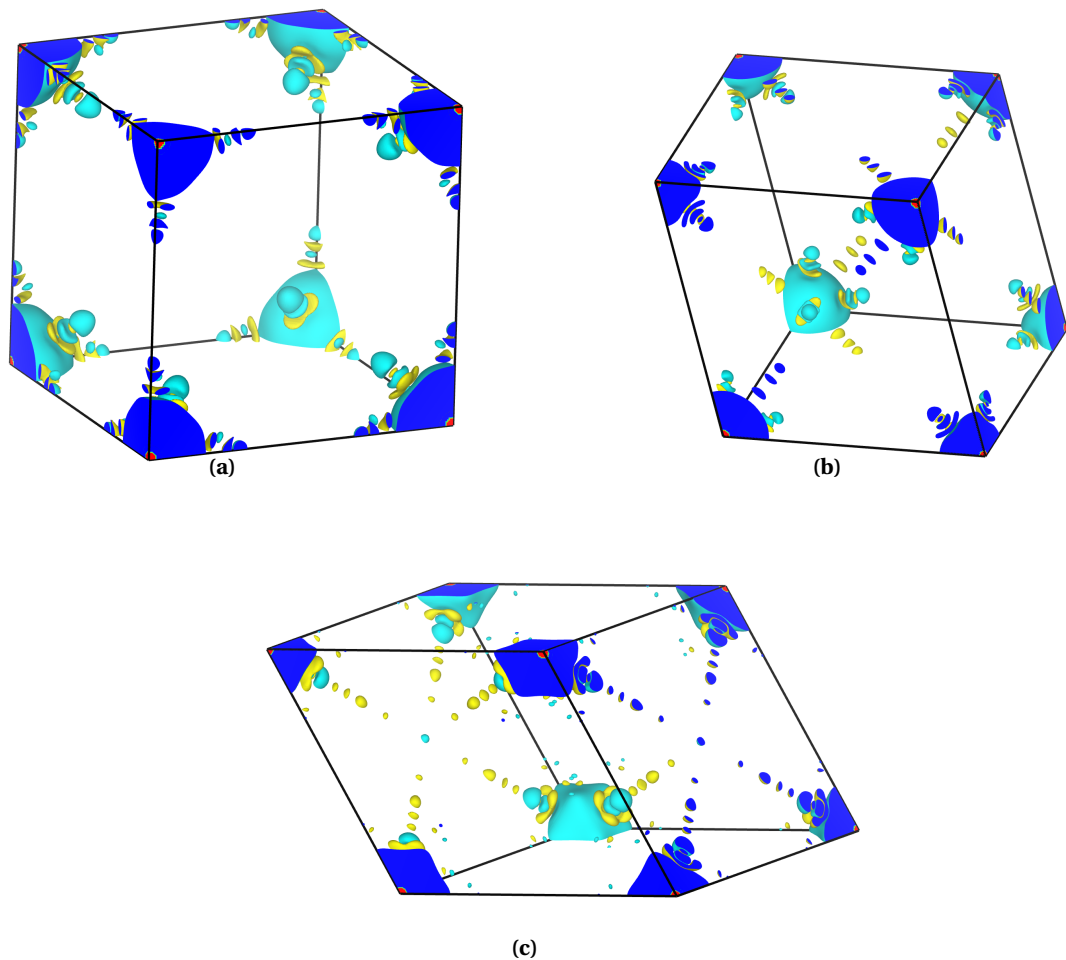


Figuur 4.24: Relaxaties in een zirkoniumgastrooster met bccsc4 (links) en fccbcc4 (rechts) supercellen.



Figuur 4.25: Interatomaire afstand langs de eerste- (links) en tweedebuuras (rechts) van een fcc- en bcc-gastrooster uit zirkonium.

negatief. Dit is natuurlijk logisch, omdat de totale integraal van de verschillen (onzuiver gastrooster - zuiver gastrooster) gelijk moet zijn aan $-1 e$, aangezien een koperatoom een valentie-elektron minder heeft in onze berekeningen. We merken op dat het gedrag niet aanzienlijk slechter is, wat anders het slechte relaxatiegedrag zou kunnen verklaren. Het langeafstandseffect dat opgemerkt werd bij het bcc-gastrooster van koper is hier verdwenen. Er is nu echter een verreikend effect opgedoken bij het sc-gastrooster. We kunnen alleen de ladingseffecten vermelden, aangezien we voor sc-gastroosters geen inbeddingsenthalpieën met de bijhorende relaxaties berekend hebben. Deze resultaten wijzen erop dat, hoewel interatomaire afstanden en ladingsdichtheden ons veel kunnen vertellen over het convergentiegedrag, er nog geen duidelijk verband tussen de twee criteria bestaat. Een mogelijke reden voor deze ogenschijnlijke tegenspraak is het bestaan van destructieve interactie tussen Friedeloscillaties. Dat zou tot gevolg hebben dat in sommige gevallen de cellen met weinig ladingsverschil zich niet dicht bij convergentie bevinden. Interactie tussen de onzuiverheden kan daar de ladingsoscillaties onderdrukken, wat tot uiting komt in een slechte convergentie van de inbeddingsenthalpie.

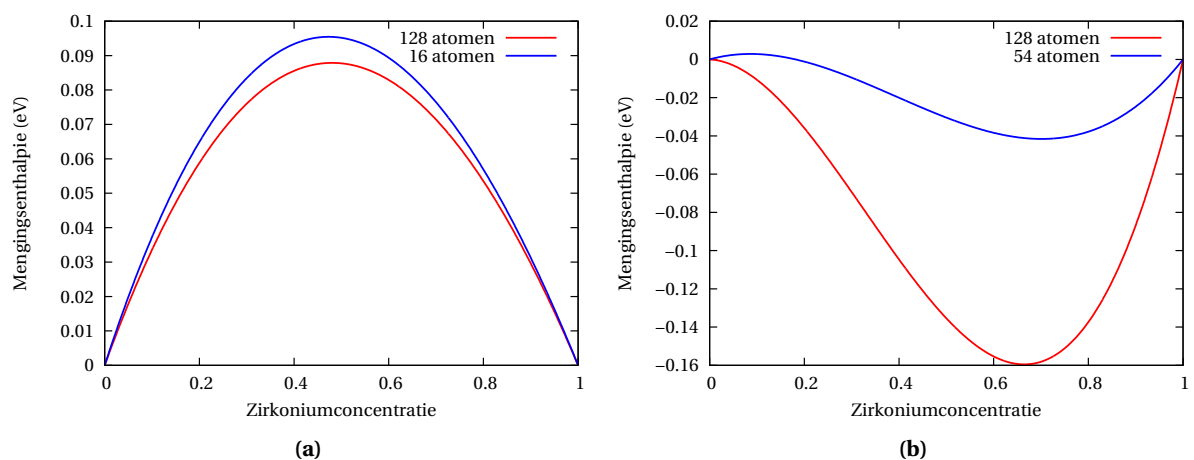


Figuur 4.26: Iso-oppervlakken van $0.001 e$ verschil in ladingsdichtheid voor bccsc4 (a), fccbcc4 (b) en scfcc8 (c).

4.4 Mengingsenthalpie

Zoals in het begin vermeld werd, is het de bedoeling om vanuit de oplossingsenthalpieën een mengingsenthalpie te bepalen aan de hand van de derdegraadspolynoom uit vergelijking (3.1). Het is al meteen uit de voorgaande resultaten duidelijk dat de bekomen oplossingsenthalpieën niet goed genoeg geconvergeerd zijn. Toch kan de berekening van mengingsenthalpieën nog nuttig zijn. Het illustreert immers waarom het van belang is dat de oplossingsenthalpie tot op een hoge nauwkeurigheid geconvergeerd is. Om dit te demonstreren hebben we in figuur 4.27 de verschillende mengingsenthalpieën weergegeven gebaseerd op de inbeddingsenthalpieën van de opeenvolgende supercelgroottes. Zo zien we dat op de linkerfiguur de grootte van het fcc-gastrooster niet veel verschil meer uitmaakt, hoewel de sprong tussen 16 atomen en 128 atomen redelijk groot is. Over convergentie kan weinig uitspraken gedaan worden aangezien we maar twee datapunten hebben.

Op de rechterfiguur is ook de mengingsenthalpie weergegeven, maar ditmaal voor het bcc-gastrooster. We zien duidelijk dat er hier nog een enorme sprong zit tussen de 54-atomige supercel en de 128-atomige supercel. Deze sprong is voornamelijk te wijten aan de grote sprong in de inbeddingsenthalpie aan de zirkoniumrijke kant. Er zou in dit geval dus naar een nog grotere cel gekeken moeten worden voor de zirkoniumrijke kant, wat computationeel erg moeilijk wordt.



Figuur 4.27: Mengingsenthalpieën voor fcc-gastrooster (links) en bcc-gastrooster (rechts) voor verschillende supercelgroottes.

Hoofdstuk 5

Besluit

In het begin van deze thesis werd uitgelegd dat de mengingsenthalpie een belangrijk empirisch criterium vormt bij het ontwerpen van nieuwe bulk metallic glasses. Om mengingsenthalpieën nauwkeurig te kunnen berekenen, zijn nauwkeurige oplossingsenthalpieën nodig, die gehaald worden uit de limiet van inbeddingsenthalpieën van onzuiverheden in supercellen. Daarom hebben we in dit werk onderzocht hoe nauwkeurig oplossingsenthalpieën bepaald kunnen worden, en van welke oorzaken die nauwkeurigheid wel of niet kan afhangen. Aan de koperrijke kant van het koper-zirkoniumsysteem zagen we geen enkel overtuigend geval van convergentie. Er waren enorme fluctuaties voor elk van de drie gastroosters (bcc-, fcc- en sc-gastrooster in figuur 4.2)), die verdwenen echter eenmaal er opgesplitst werd in functie van inbeddingsrooster (figuur 4.3). Er bleek dus een convergentieafhankelijkheid te zijn van het gekozen inbeddingsrooster. Er waren bij het bcc-gastrooster en het fcc-gastrooster wel indicatoren dat de convergentie beter zou lopen, hoewel er hiervoor nog een grotere supercelberekening (tot boven 200 atomen) nodig is om uitsluitsel te geven. Zo'n grote supercelberekening was computationeel te veeleisend voor deze thesis. Het sc-gastrooster aan de koperrijke kant gaf weinig indicatie van convergentie (zie opnieuw figuur 4.3).

Uit de analyse van de relaxaties bleken de verplaatsingen bij het bcc-gastrooster en het fcc-gastrooster aan de koperrijke kant vooral in de eerste buurrichtingen te gebeuren (zie figuur 4.6). Het feit dat er nog een grotere supercelberekening nodig is, stemt overeen met het feit dat in een één dimensionale keten pas convergentie van de verplaatsingen optreedt bij 15 tussenatomen. Het maximaal aantal tussenatomen langs de eerste buuras was in ons geval 7 atomen. Als we keken naar de convergentie van de inbeddingsenthalpie in functie van de afstand langs een eerste buuras, dan leek dit het gedrag te bevestigen. Bij het sc-gastrooster was dit gedrag niet merkbaar.

Naast relaxaties is ook gekeken naar ladingsgedrag. Uit studies met een één dimensionale keten bleek een gelijkaardige limiet van 11 tussenatomen naar voor te komen, waarna de Friedeloscillaties uitgedoofd waren. De invloed van Friedeloscillaties in de supercellen werd ook afgeschat door het verschil met de ladingsverdeling van een zuivere koper cel te nemen en de absolute waarde daarvan over de cel te integreren. Dit wordt ook bevestigd door geometrische effecten. Het viel op dat de integraal over de absolute waarde van de Friedeloscillaties nog sterk verschilde tussen de twee grootste supercellen van elk roostertype. Ook dit bevestigt dus dat nog grotere supercellen beschouwd moeten worden om convergentie te bekomen. Het is echter moeilijk om te voorspellen welke cellen bij een constant aan-

tal atomen een beter convergentiegedrag vertonen. De aanwezigheid van Friedeloscillaties lijkt sterk afhankelijk te zijn van het gastrooster, maar die afhankelijkheid was anders aan de zirkoniumrijke kant dan voor de koperrijke supercellen. Daardoor lijkt het niet onmiddellijk mogelijk parallellen te trekken tussen beide zijden van het concentratiegebied.

We kunnen uit deze thesis besluiten dat het berekenen van menginsenthalpieën via inbeddingsmethoden niet zo gemakkelijk blijkt als tot op vandaag werd gedacht. Er treden in het koper-zirkonium-systeem langeafstandseffecten op die moeilijk te verwaarlozen vallen bij de computationeel haalbare supercellen. Dit probleem blijkt ook op te treden bij andere onderzoeksgroepen, zoals een recent gepubliceerd artikel bij inbedding van stikstof in grafeen aantoon^[46]. Hierin werd in tweedimensionale supercellen van 9 op 9 nog altijd interactie waargenomen tussen de ingebedde stikstofatomen. Daarnaast bleken er ook problemen met inbedding van NbC in bcc-ijzer^[47].

Naar de toekomst toe is dit zeker geen doodlopend spoor. Zo kan het van nut zijn om de inbeddingsenthalpieën zonder relaxaties van de interne posities uit te rekenen. Dit kan ons een beeld schetsen over hoeveel er bijgedragen wordt door volumerelaxaties en hoeveel door relaxaties van de interne posities, en hoe deze verhoudingen zich tegenover elkaar gedragen naarmate de grootte van de supercel toeneemt. Een tweede piste die nog kan bewandeld worden, is het systematisch verkorten van de koperketen om te zien hoe de ladingsdichtheden zich gaan gedragen. Meer specifiek willen we hier kijken of er een onderdrukking van de oscillaties opgemerkt kan worden. Het zou bovendien ook interessant zijn om te weten of we onze conclusies die we getrokken hebben vanuit de koperketen kunnen omzetten naar de zirkoniumrijke kant, waarvoor een zirkoniumketen berekend moet worden. Tot slot kan er natuurlijk ook met brute rekenkracht gewerkt worden, waarbij voor bepaalde cellen (bccsc16, fccbcc8 en scfcc16) van 1024-atomen alvast een geconvergeerde waarde voor de oplossingsenthalpie verwachten aan de koperrijke kant.

Om frequent oplossingsenthalpieën te berekenen moet in de toekomst misschien beter naar methoden gekeken worden die gericht zijn op grote systemen. Er bestaan al technieken die de langeafstandsinteracties verwaarlozen, maar er is recentelijk ook een voorstel gepubliceerd voor een full-potential DFT-methode die ondersteuning biedt voor grote systemen^[61]. Deze techniek, KKRnano, is gebaseerd op de Greensefunctiemethode van Korringa, Kohn en Rostoker. Met behulp van dergelijke methoden zouden de grote supercellen praktisch haalbaarder moeten zijn. Zo komen betrouwbare oplossingsenthalpieën toch een stapje dichterbij.

Bijlage A

Tabel van supercellen

A.1 Structurele eigenschappen

Tabel A.1: Tabel van het aantal atomen langs de verschillende buurassen van de grootste beschouwde supercellen.

Gastrooster	Inbeddingsrooster	Supercel	Nabuuras 1		Nabuuras 2	Nabuuras 3
			Atomen	Afst.	Atomen	Atomen
bcc	bcc	5x5x5	4	$V_0^{1/3} \left(\frac{3\sqrt{3}}{4} \right)^{1/3}$	4	4
	fcc	6x6x6	11	$V_0^{1/3} (2)^{1/6} \sqrt{6}$	5	2
	sc	4x4x4	7	$V_0^{1/3} (3)^{1/2}$	3	3
fcc	bcc	4x4x4	7	$V_0^{1/3} \left(\frac{3\sqrt{3}}{4} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{8}{3}}$	3	1
	fcc	5x5x5	4	$V_0^{1/3} (2)^{1/6}$	4	4
	sc	3x3x3	5	$V_0^{1/3} (2)^{1/2}$	2	2
sc	bcc	6x6x6	5	$V_0^{1/3} \left(\frac{3\sqrt{3}}{4} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{4}{3}}$	5	2
	fcc	8x8x8	7	$V_0^{1/3} (2)^{2/3}$	3	7
	sc	5x5x5	4	$V_0^{1/3}$	4	4

A.2 Concentraties

Tabel A.2: Tabel van de gebruikte supercellen en het aantal atomen in de overeenkomstige primitieve cel.

Gastrooster	Inbeddingsrooster	Supercel	Atomen	Concentratie (%)
bcc	bcc	2x2x2	8	12.50
		3x3x3	27	3.70
		4x4x4	64	1.56
		5x5x5	125	0.80
	fcc	2x2x2	4	25.00
		4x4x4	32	3.13
		6x6x6	108	0.93
	sc	1x1x1	2	50.00
		2x2x2	16	6.25
		3x3x3	54	1.85
		4x4x4	128	0.78
fcc	bcc	2x2x2	16	6.25
		4x4x4	128	0.78
	fcc	2x2x2	8	12.50
		3x3x3	27	3.70
		4x4x4	64	1.56
		5x5x5	125	0.80
	sc	1x1x1	4	25.00
		2x2x2	32	3.13
		3x3x3	108	0.93
sc	bcc	2x2x2	4	25.00
		4x4x4	32	3.13
		6x6x6	108	0.93
	fcc	2x2x2	2	50.00
		4x4x4	16	6.25
		6x6x6	54	1.85
		8x8x8	128	0.78
	sc	2x2x2	8	12.50
		3x3x3	27	3.70
		4x4x4	64	1.56
		5x5x5	125	0.80

Bibliografie

- [1] K. Lejaeghere. Modelling van de mengingsenthalpie voor de ontwikkeling van nieuwe 'bulk metallic glasses' (BMG). Master's thesis, Universiteit Gent, 2009-2010.
- [2] K. Capelle. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, 36(4A): 1318–1343, 2006.
- [3] V. Van Speybroeck. Lessen modelleren en simuleren op de nanoschaal. pdf, 2011.
- [4] S. Cottenier. Slides van het vak computationele materiaalfysica. pdf, 2011.
- [5] J.P. Perdew, K.Burke, en M.Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, 1996.
- [6] H.J. Monkhorst en J.D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12):5188–5192, 1976.
- [7] J. Hafner. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *Journal of Computational Chemistry*, 29:2044–2078, 2008.
- [8] P.E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24):17953–17979, 1994.
- [9] G. Kresse. Hands-on tutorial course on VASP, 2003.
- [10] W. Klement, R.H. Willens, en P. Duwez. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. *Nature*, 187(4740):869–870, 1960.
- [11] J. Basu en S. Ranganathan. Bulk metallic glasses: A new class of engineering materials. *Sadhana*, 28(3-4):783–798, 2003.
- [12] A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita, en T. Masumoto. New amorphous Mg-Ce-Ni alloys with high strength and good ductility. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(12):L2248–L2251, 1988.
- [13] D. Xu, B. Lohwongwatana, G. Duan, W. L. Johnson, en C. Garland. Bulk metallic glass formation in binary Cu-rich alloy series. *Acta Materialia*, 52:2621–2624, 2004.
- [14] A. Inoue. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, 48:279–306, 2000.
- [15] Z.P. Lu, H. Tan, Y. Li, en S.C. Ng. The correlation between reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk metallic glasses. *Scripta Materialia*, 42:667–673, 2000.

-
- [16] F. Xu, H.B. Lou, X.D. Wang, S.Q. Ding, Q.P. Cao, en J.Z. Jiang. Glass forming ability and crystallization of Zr-Cu-Ag-Al-Be bulk metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 509:9034–9037, 2011.
- [17] Z.P. Lu en C.T. Liu. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, 50:3501–3512, 2002.
- [18] Z.P. Lu en C.T. Liu. Glass formation criterion for various glass-forming systems. *Physical Review Letters*, 91(11), 2003.
- [19] X.H. Du, J.C. Huang, C.T. Liu, en Z.P. Lu. New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses. *Journal of Applied Physics*, 101, 2007.
- [20] W.Y. Liu, H.F. Zhang, A.M. Wang, H. Li, en Z.Q. Hu. New criteria of glass forming ability, thermal stability and characteristic temperatures for various bulk metallic glass systems. *Materials Science and Engineering A*, 459:196–203, 2007.
- [21] A.F. Kozmidis-Petrovic. Which glass stability criterion is the best? *Thermochimica Acta*, 523: 116–123, 2011.
- [22] D.B. Miracle. The efficient cluster packing model - an atomic structural model for metallic glasses. *Acta Materialia*, 54:4317–4336, 2006.
- [23] H.W. Sheng, W.K. Luo, F.M. Alamgir, J.M. Bai, en E. Ma. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature*, 439:419–425, 2006.
- [24] B. Lu, J. Yao, J. Xu, en Y. Li. A model of atom dense packing for metallic glasses with high-solute concentration. *Applied Physics Letters*, 94:241913, 2009.
- [25] P. Zhang, H. Wei, X. Wei, Z. Long, en X. Su. Evaluation of glass-forming ability for bulk metallic glasses based on characteristic temperatures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 335:2183–2189, 2009.
- [26] N. Van Steenberge. *Study of structural changes in Zr-based bulk metallic glasses upon annealing and deformation treatments*. PhD thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, 2008.
- [27] L. Zhang. *Thermodynamics - Kinetics of Dynamic Systems*, chapter Thermodynamic Approach for Amorphous Alloys from Binary to Multicomponent Systems, pages 357–380. InTech, 2011.
- [28] A.R. Miedema, R. Boom, en F.R. De Boer. On the heat of formation of solid alloys. *Journal of Less-Common Metals*, 41:283–298, 1975.
- [29] A.R. Miedema. On the heat of formation of solid alloys II. *Journal of Less-Common Metals*, 46: 67–83, 1976.
- [30] P.I. Loeff, A.W. Weeber, en A.R. Miedema. Diagrams of formation enthalpies of amorphous alloys in comparison with the crystalline solid solution. *Journal of the Less-Common Metals*, 140:299–305, 1988.

-
- [31] L. Xia, W.H. Li, S.S. Fang, B.C. Wei, en Y.D. Dong. Binary Ni-Nb bulk metallic glasses. *Journal of Applied Physics*, 99:026103, 2006.
- [32] R. Ray, B.C. Giessen, en N.J. Grant. New non-crystalline phases in splat cooled transition metal alloys. *Scripta Metallurgica*, 2:357–359, 1968.
- [33] A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, en K. Kurosaka. High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary systems. *Acta Materialia*, 49:2645–2652, 2001.
- [34] H. Okamoto. Cu-Zr (copper-zirconium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 29(2):204, 2008.
- [35] W. Gierlotka, K. Zhang, en Y. Chang. Thermodynamic description of the binary Cu-Zr system. *Journal of Alloys and Compounds*, 509:8313–8318, 2011.
- [36] A.I. Zaitsev, N.E. Zaitseva, J.P. Alexeeva, S.F. Dunaev, en Y.S. Nechaev. Thermodynamics and amorphization of the copper-zirconium alloys. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5:4185–4196, 2003.
- [37] K. Yamaguchi, Y. Song, T. Yoshida, en K. Itagaki. Thermodynamic investigation of the Cu-Zr system. *Journal of Alloys and Compounds*, 452:73–79, 2008.
- [38] J. Kim en I. Jung. Critical systematic evaluation and thermodynamic optimization of the Mn-RE system: RE = La, Ce, Pr, Nd and Sm. *Journal of Alloys and Compounds*, 525:191–201, 2012.
- [39] G. Ghosh. First-principles calculations of structural energetics of Cu-TM (TM = Ti, Zr, Hf) inter-metallics. *Acta Materialia*, 55:3347–3374, 2007.
- [40] A. Inoue en W. Zhang. Formation, thermal stability and mechanical properties of Cu-Zr and Cu-Hf binary glassy alloy rods. *Materials Transactions*, 45(2):584–587, 2004.
- [41] S.H. Zhou en R.E. Napolitano. Phase stability for the Cu-Zr system: First-principles, experiments and solution-based modeling. *Acta Materialia*, 58:2186–2196, 2010.
- [42] M. Tang, D. Zhao, M. Pan, en W. Wang. Binary Cu-Zr bulk metallic glasses. *Chinese Physics Letters*, 21(5):901–903, 2004.
- [43] T.A. Baser en M. Baricco. Glass forming ability of $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{96}\text{M}_4$ (M=None, Al, Nb) bulk metallic glasses. *Reviews on Advanced Materials Science*, 18:71–76, 2008.
- [44] O.J. Kwon, Y.C. Kim, K.B. Kim, Y.K. Lee, en E. Fleury. Formation of amorphous phase in the binary Cu-Zr alloy system. *Metals and Materials International*, 12(3):207–212, 2006.
- [45] L. Xia, S.S. Fang, Q. Wang, Y.D. Dong, en C.T. Liu. Thermodynamic modeling of glass formation in metallic glasses. *Applied Physics Letters*, 88:171905, 2006.
- [46] F. Joucken, Y. Tison, J. Lagoute, J. Dumont, D. Cabosart, B. Zheng, V. Repain, C. Chacon, Y. Girard, A.R. Botello-Méndez, S. Rousset, R. Sporken, J.C. Charlier, en L. Henrard. Localized state and charge transfer in nitrogen-doped graphene. *arXiv:1204.3560 [cond-mat.mes-hall]*, 2012.

-
- [47] M.H.F. Sluiter. talk at the ADIS 2012 conference, Ringberg Castle, Germany.
- [48] M.H.F. Sluiter en Y. Kawazoe. Prediction of the mixing enthalpy of alloys. *Europhysics Letters*, 57(4):526–532, 2002.
- [49] S.R. Bahn en K.W. Jacobsen. An object-oriented scripting interface to a legacy electronic structure code. *Computing in Science & Engineering*, 4(3):56–66, 2002.
- [50] G. Kresse, M. Marsman, en J. Furthmüller. *VASP the GUIDE*. Universität Wien, April 2009.
- [51] G. Kresse en D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59:1758–1775, 1999.
- [52] J. Jaeken. Ab initio prediction of material properties for the inner core of the planet Mercury. Master's thesis, Universiteit Gent, 2012.
- [53] A. Dewaele, P. Loubeyre, en M. Mezouar. Equations of state of six metals above 94 GPa. *Physical Review B*, 70:094112, 2004.
- [54] D.J. Steinberg. Some observations regarding the pressure dependence of the bulk modulus. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 43(12):1173–1175, 1982.
- [55] E.S. Fisher en C.J. Renken. Single-crystal elastic moduli and the hcp to bcc transformation in Ti, Zr, and Hf. *Physical Review*, 135(2A):484–492, 1964.
- [56] P. Ramachandran en G. Varoquaux. Mayavi: 3D visualization of scientific data. *Computing in Science & Engineering*, 13(2):40–51, 2011.
- [57] Web of elements, 2012. URL <http://www.webelements.com>.
- [58] N. Papanikolaou, R. Zeller, P.H. Dederichs, en N. Stefanou. Lattice distortion in Cu-based dilute alloys: A first-principles study by the KKR Green-function method. *Physical Review B*, 55(7), 1997.
- [59] K. Momma en F. Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44:1272–1276, 2011.
- [60] J. Friedel. Metallic alloys. *Il Nuovo Cimento*, 7(2):287–311, 1958.
- [61] A. Thiess, R. Zeller, M. Bolten, P.H. Dederichs, en S. Blügel. Massively parallel density functional calculations for thousands of atoms: KKRnano. *Physical Review B*, 85:235103, 2012.

Lijst van figuren

2.1	Schematische voorstelling van de eerste stelling van Hohenberg-Kohn. ^[4]	5
2.2	Golffuncties van koper in een ultrazachte pseudopotentiaal. ^[9]	11
2.3	Elektrondiffractiepatronen bij Cu ₆₄ Zr ₃₆ . ^[13]	13
2.4	Voorbeeld van DSC-metingen bij BMG's gebaseerd op Cu-Zr. ^[16]	14
2.5	Relatie tussen kritische koeltempo (R_c), maximale dikte t_{max} , gereduceerde glastransitietemperatuur (T_g/T_m) en het temperatuurinterval van de supergekoelde vloeistof ($\Delta T_x = T_x - T_g$). ^[14]	15
2.6	Illustratie van MRO in het ECP-model van Miracle ^[22] .	17
2.7	Tijd-temperatuur-transformatiediagram. ^[25]	19
2.8	γ^* voor een Ni-Nb metallisch glas. ^[31]	21
2.9	Breekpunt onder mechanische trekspanning en hardheid in functie van de Youngmodulus. ^[14]	23
2.10	Fasediagram voor het Cu-Zr-systeem. ^[34]	24
2.11	Mengingsenthalpieën voor Cu-Zr bij verschillende temperaturen. ^[41]	25
2.12	XRD-spectra van verschillende Cu-Zr-BMG's met verschillende diktes. ^[13]	25
2.13	Karakteristieke temperaturen en criteria voor Cu-Zr. ^[13]	26
2.14	Spanning-rekdiagram voor Cu ₆₄ Zr ₃₆ . ^[13]	27
2.15	γ^* voor Cu-Zr. ^[45]	27
3.1	Conventionele supercel (links) en primitieve supercel (rechts) van een 6x6x6 bcc-gastrooster met een fcc-inbeddingsrooster (of kortweg bccfcc6).	30
3.2	Voorbeeld van een Birch-Murnaghantoestandsvergelijking bij koper met een fcc-structuur.	31
3.3	De Birch-Murnaghancurve bij een cut-offenergie van 700 eV en 21x21x21 k-punten en bij een cut-offenergie van 400 eV en 15x15x15 k-punten (gebruikte instellingen).	37
3.4	Convergentie van energiever verschillen per atoom bij 15x15x15 k-punten ((a) en (b)) en bij een cut-offenergie van 400 eV ((c) en (d)).	38
3.5	Convergentie van energiever verschillen per atoom (eV) (a), volume per atoom (Å ³) (b), compressiemodulus (GPa) (c) en drukafgeleide van de compressiemodulus (d) op een logaritmische schaal.	39
4.1	Illustratie van de vergroting van de fout bij koper met bcc-structuur tussen een 128-atomige supercel en een primitieve cel vermenigvuldigd met een factor 128.	41

4.2	Inbeddingsenthalpie per onzuiverheidsatoom in functie van de zirkoniumconcentratie, grote (links) en kleine schaal (rechts), voor een bcc-gastrooster ((a) en (b)), fcc-gastrooster ((c) en (d)) en sc-gastrooster ((e) en (f)).	44
4.3	Inbeddingsenthalpie per onzuiverheidsatoom in functie van de zirkoniumconcentratie, grote (links) en kleine schaal (rechts), opgesplitst per inbeddingsrooster voor een bcc-gastrooster ((a) en (b)), fcc-gastrooster ((c) en (d)) en sc-gastrooster ((e) en (f)).	45
4.4	Koppels van inbeddingsenthalpie en het excesvolume voor alle berekende supercellen opgedeeld per gastrooster in koper.	46
4.5	Excesvolume in functie van de zirkoniumconcentratie voor een bcc-gastrooster ((a) en (b)), fcc-gastrooster ((c) en (d)) en sc-gastrooster ((e) en (f)) in koper.	47
4.6	Relaxaties van atomen in koper met bccsc4 (links) en fccbcc4 (rechts) supercellen, waarbij een paar eerstebuurrichtingen aangeduid zijn met een blauwe stippellijn.	48
4.7	Interatomaire afstand langs de eerstebuuras van een fccbcc4-kopersysteem met inbedding van zilver, zirkonium en cesium.	49
4.8	Berekende krachten op de eerste burens bij inbedding van 4d-transitiemetalen in koper ^[58] . Gearceerd betekent dat p-elektronen als core-elektronen beschouwd worden.	50
4.9	Relaxaties van atomen in koper met een bccfcc6 supercel, waarbij een paar eerstebuurrichtingen aangeduid zijn met een blauwe stippellijn.	50
4.10	Inbeddingsenthalpie in functie van kortste zirkonium-zirkoniumafstand (links) en zirkonium-zirkoniumafstand langs de eerstebuuras.	51
4.11	Interatomaire afstand langs de eerste- (links) en tweedebuuras (rechts) van een bcc- ((a) en (b)) en fcc-gastrooster ((c) en (d)) in koper voor de grootste berekende supercellen.	52
4.12	Relaxaties van atomen in koper met scbcc6 (a), scfcc8 (b) en scsc5 (c) supercellen.	53
4.13	Interatomaire afstand langs de eerste- (links) en tweedebuuras (rechts) van een sc-gastrooster in koper voor de grootste berekende supercellen.	54
4.14	Verplaatsingen in een bcc-supercel van koper met dimensies 4x4x3.	55
4.15	Iso-oppervlakken van 0.001 e verschil in ladingsdichtheid voor bccsc4 (links) en fccbcc4 (rechts).	56
4.16	Iso-oppervlakken van 0.001 e verschil in ladingsdichtheid voor scbcc6 (a), scfcc8 (b) en scsc5 (c).	57
4.17	Iso-oppervlakken van 0.001 e verschil in ladingsdichtheid rondom één enkel zirkoniumatoom voor scbcc6 (a), scfcc8 (b) en scsc5 (c).	57
4.18	Eendimensionale keten van 31 koperatomen tussen 2 zirkoniumatomen.	59
4.19	Interatomaire afstanden tot halverwege een koperketen van 32 atomen.	60
4.20	Logaritmische convergentie van interatomaire afstanden in een koperketen van 32 atomen, ten opzichte van de middelste waarde (het verst van een zirkoniumatoom).	60
4.21	Iso-oppervlak bij een ladingsdichtheidsverschil van 0.001 e voor een koperketting met een ingebed zirkoniumatoom.	61
4.22	Ladingsverschillen bij een 32-atomige koperketen geïntegreerd over een doorsnede in functie van de afstand tot het zirkoniumatoom.	62
4.23	Absolute waarde van ladingsdichtheidsverschillen langs de keten op een logaritmische schaal.	62
4.24	Relaxaties in een zirkoniumgastrooster met bccsc4 (links) en fccbcc4 (rechts) supercellen.	64

4.25 Interatomaire afstand langs de eerste- (links) en tweedebuuras (rechts) van een fcc- en bcc-gastrooster uit zirkonium.	64
4.26 Iso-oppervlakken van 0.001 e verschil in ladingsdichtheid voor bccsc4 (a), fccbcc4 (b) en scfcc8 (c).	65
4.27 Mengingsenthalpieën voor fcc-gastrooster (links) en bcc-gastrooster (rechts) voor verschillende supercelgroottes.	66

Lijst van tabellen

2.1	Tabel met de intermetallische fasen van Cu-Zr en hun structuureigenschappen. ^[34,39]	24
2.2	Tabel met enkele materiaaleigenschappen van Cu-Zr-BMG's.	26
3.1	Overzichtstabel van de verschillende instellingen.	35
4.1	Tabel met parameters uit Birch-Murnaghanfits voor zuiver koper.	42
4.2	Tabel met parameters uit Birch-Murnaghanfits voor zuiver zirkonium.	42
4.3	Tabel met integraties over de absolute waarde van het ladingsdichtheidsverschil.	58
4.4	Tabel met inbeddingsenthalpieën en excesvolumes voor zirkoniumrijke supercellen.	63
A.1	Tabel van het aantal atomen langs de verschillende buurassen van de grootste beschouwde supercellen.	69
A.2	Tabel van de gebruikte supercellen en het aantal atomen in de overeenkomstige primitieve cel.	70

