

## Voorwoord

Van de vele thesissen die dit jaar weer *en masse* geproduceerd werden, zullen er weinig bij zitten die zonder slag of stoot in het bakje van de promotor belandden. Ook hier was dat niet anders. Ik kan met veel voldoening op een prachtig thesisjaar terugkijken, maar er waren ook momenten waarop alles muurvast zat. Rond de paasvakantie moest ik zelfs plots de helft van mijn berekeningen herdoen. Het kan niet altijd rozengeur en maneschijn zijn. Elk thesisstudent zal het bijhorende gevoel wel herkennen: de onbedwingbare neiging je hoofd tegen de muur te beuken, de deur uit te stormen en de hele verdieping op stelten te zetten, inclusief het kantoor van de promotor.

Nee, zo erg is het gelukkig nooit geweest. Dat het bij een enthousiaste gedrevenheid (en soms milde frustratie) gebleven is, heb ik te danken aan een hele groep mensen, die me allen met raad en daad bijstonden. Het is dankzij hen dat u, de lezer, dit verslag onder ogen krijgt en dat het niet in een windhoos van papier door de bureaus van het CMM ronddwarrelt. Ter informatie, ook dat is slechts een grapje. Ik ben gewaarschuwd dat voorwoorden iemand tot in de eeuwigheid kunnen achtervolgen.

Van alle personen die ik zeker moet bedanken, zijn er twee een speciale vermelding waard. Ik ben er zeker van dat er dagen waren dat ik Stefaan zo veel lastiggevallen heb, dat hij geen letter van zijn eigen werk gezien heeft. Niet dat dit volledig aan mij lag natuurlijk. Ik vraag me af wat het meest vermoeiende is, twee thesisstudenten tegenover de deur of drie kindjes thuis. Bij deze wil ik hem dan ook enorm bedanken voor een jaar vol onverminderde inzet en enthousiasme, ja, zelfs genoeg voor twee pillen.

Ook mijn promotor, professor Van Speybroeck, ben ik veel dank verschuldigd. Zij zorgde telkens voor de nodige boost, zodat het project nooit dreigde stil te vallen. Bovendien zorgden de tweewekelijkse voortgangsverslagen vaak voor net genoeg overzicht om de thesis weer een nieuwe, verrassende wending te geven.

Bij OCAS kon ik rekenen op de steun van Serge en Nele. Zij boden me deze zomer de kans op een prachtige stage, die me een uniek zicht gaf op een ander aspect van *Bulk Metallic Glasses*. Ook tijdens het academiejaar kon ik op hen rekenen om deze thesis net dat tikkeltje meer te geven. Hun experimentele visie bleek van onschatbare waarde.

Ik mag natuurlijk mijn medethesissers niet vergeten te vermelden. Als iemand de eer moet krijgen de boel niet tot een gekkenhuis te laten ontsporen, dan waren zij dat zeker niet. Nee, onze ‘Doom Room’ was een vruchtbare omgeving voor de groei van een thesis. Er was altijd tijd voor humor en unieke inzichten op elkaars moleculaire structuren. Daarnaast stoorden we elkaar ook niet wanneer we volledig opgeslorpt werden door onze berekeningen. Bedankt, Kim en Louis, voor een tof jaar in Zwijnaarde, en hopelijk mogen er daar nog vier bijkomen.

Ook wil ik alle leden van het CMM bedanken om, in navolging van de steeds even geestdriftige professor Waroquier, onze bende hartelijk in hun midden op te nemen.

Ten slotte ook een woord van dank voor het thuisfront. Het is dankzij de steun van mijn gezin dat ik zo ver gekomen ben. Hoewel mijn studies vaak Chinees leken, zijn ze altijd even geïnteresseerd gebleven. En het onderwerp van mijn thesis kunnen ze intussen allemaal aan de doorsnee dorpsgenoot uitleggen.

Kurt Lejaeghere  
mei 2010

## Toelating tot bruikleen

De auteur geeft de toelating deze masterproef voor consultatie beschikbaar te stellen en delen van de masterproef 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 masterproef.

*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.*

Kurt Lejaeghere  
28 mei 2010

# Modellering van de mengingsenthalpie voor de ontwikkeling van nieuwe 'bulk metallic glasses' (BMG)

door Kurt Lejaeghere

Promotoren: prof. dr. ir. V. Van Speybroeck, dr. S. Cottenier  
Begeleider: dr. S. Cottenier

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van  
Master in de ingenieurswetenschappen: toegepaste natuurkunde

Vakgroep Toegepaste fysica  
Voorzitter: prof. dr. ir. C. Leys

Vakgroep Fysica en sterrenkunde  
Voorzitter: prof. dr. D. Ryckbosch

Faculteit Ingenieurswetenschappen  
Universiteit Gent  
Academiejaar 2009–2010

## Samenvatting

Deze thesis behandelt het gebruik van dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT) bij de bepaling van de oplossingsenthalpie in ijzerhoudende systemen. Met behulp van deze grootheid is het mogelijk de mengingsenthalpie te reconstrueren, die een belangrijk hulpmiddel vormt in de zoektocht naar nieuwe *Bulk Metallic Glasses* (BMG's). Twee verschillende DFT-programma's worden daarbij geëvalueerd, waarna de uiteindelijke keuze op WIEN2k valt. De op die manier bekomen resultaten wijken af van gegevens uit de literatuur, maar zijn consistent met de onderlinge verschillen. Om overeenkomst met het experiment te bekomen, worden thermische effecten in rekening gebracht met behulp van het quasi-harmonisch Debyemodel (vibraties). De elektronische bijdragen rekenen we manueel uit. We vinden een goede overeenkomst met het experiment. Deze ab-initioaanpak biedt een alternatief voor de berekening van mengingsenthalpieën in een industriële R&D-context.

## Trefwoorden

oplossingsenthalpie, BMG, quasiharmonisch Debyemodel, DFT

# Modelling of the enthalpy of mixing for the development of new ‘bulk metallic glasses’ (BMG)

Kurt Lejaeghere

Supervisor(s): prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck, dr. Stefaan Cottenier

*Abstract*—By means of an ab initio supercell approach the enthalpy of mixing of the Fe-Mo system is investigated. First the 0 K contribution is calculated by considering the dilute heat of solution. Afterwards we take into account thermal effects by means of an extended quasi-harmonic Debye model, including vibrational as well as electronic contributions. Our results are consistent with the available experimental and theoretical information. We suggest this quantum route to the mixing enthalpy as a viable alternative in an industrial R&D context.

*Keywords*—Heat of solution, bulk metallic glass, quasi-harmonic Debye model, density functional theory

## I. INTRODUCTION

IRON is one of the most common elements in the earth’s crust. It is mostly known for its application in steels. Recently however another class of (potential) structural materials was discovered [1]. These so-called bulk metallic glasses (BMGs) consist of the same elements as regular metals, but are built up according to a glassy structure. Corresponding properties are a high yield strength and low mechanical damping. Iron-based amorphous metals are receiving an increasing amount of attention, because of their excellent glass-forming ability and soft-magnetic characteristics [2]. It is however still not very clear how to predict the optimal composition for a BMG. One of the empirical rules of thumb that are used today, refers to the favourable effect of a negative enthalpy of mixing between the principal components. According to [3] it is possible to approximate this quantity by a third degree polynomial:

$$\Delta H_{mix} \approx \Delta H_{sol}^{ACB} c^2(1-c) + \Delta H_{sol}^{BCA} c(1-c)^2 \quad (1)$$

Essential to this equation is the enthalpy of solution,  $\Delta H_{sol}$ , which can be obtained by considering the asymptotic limit of the embedding enthalpy:

$$\Delta H_{sol}^{BCA} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{H(A_n B_m) - n \cdot H(A) - m \cdot H(B)}{m} \quad (2)$$

Since an embedding enthalpy is computable by means of ab initio techniques, this allows us to access its dilute limit, which is experimentally not easily feasible. The procedure was tested in the Fe-Mo system.

## II. AB INITIO ENTHALPY OF SOLUTION

In order to evaluate the embedding enthalpy, we consider bcc supercells. One such entity consists of a 3D multiple of conventional bcc cells. A sublattice of impurities is then superimposed. We only consider cubic supercells. The energies of these structures are calculated with WIEN2k, a DFT program based on LAPW basis functions [4]. Figure 1 presents the resulting embedding enthalpies.

K. Lejaeghere is with the Applied Physics Department, Ghent University (UGent), Gent, Belgium. E-mail: Kurt.Lejaeghere@UGent.be .

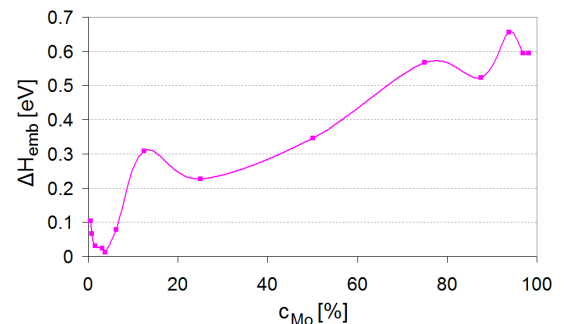


Fig. 1. Embedding enthalpies in the Fe-Mo system

For the iron-rich Fe-Mo alloys supercells containing up to 216 atoms were computed. In spite of the degree of dilution, the corresponding embedding enthalpies show little convergence. This fluctuating behaviour is not unheard of. Wolverton and Ozoliņš report a similar phenomenon in the case of transition metals embedded in aluminum [5]. It is due to Friedel oscillations, which arise when the ideal lattice is perturbed, e.g. by an impurity. Localized electron waves can interfere with each other and drastically influence the energetic properties of the alloy. In order to obtain perfect dilution the spreading ripples of this effect have to extinguish before reaching another Mo-centered cluster. We will however settle for the disappearance of direct effects, i.e. volume-dependent fluctuations. By studying the magnetic moments of the iron atoms surrounding the impurity, it can be seen that this is the case as from 64-atom supercells (1,56 % Mo) (figure 2). Taking this into account, we can estimate the enthalpies of solution to be 0,1 eV for Mo embedded in Fe and 0,6 eV for Fe in Mo.

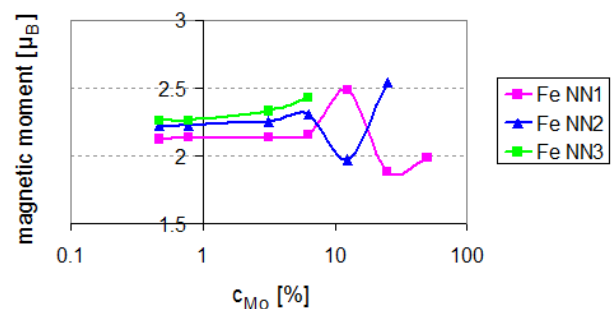


Fig. 2. Magnetic moments of the iron atoms neighbouring to a molybdenum impurity (NN1 the closest, NN2 the second, ...)

These values are at variance with previous estimations from theoretical considerations, but of the same order of magnitude [6]. Moreover our model predicts that no Mo can be dissolved into iron, although experimentally the opposite is observed. These measurements however were executed at room temperature. This suggests that the inclusion of thermal effects can significantly improve our results. Section III therefore presents a thermal approach to the enthalpy of solution.

### III. EVALUATION OF THERMAL EFFECTS

By means of the quasi-harmonic Debye model it is possible to extend ab initio data to finite temperatures [7], [8]. This model approximates the true phonon spectrum at a given volume  $V$  by a simple form that is uniquely determined by a single parameter, called the Debye temperature  $\Theta(V)$ . In this way one can write:

$$G(V, T) = E(V) + pV + A_{vib}(\Theta(V), T) + A_{el}(V, T) \quad (3)$$

`gibbs`, a program written to apply this model in an automatized manner, can be used to calculate these vibrational free energies with only the ab initio  $E(V)$  data at 0K as input [7]. It does however not include electronic effects ( $A_{el}$ ). These can only be incorporated by calculation of the electronic density of states (DOS). Using this quantity one can perform some numerical integrations in order to obtain  $A_{el}$ . When evaluating the electronic contribution to the embedding enthalpy one however has taken into account the equilibrium volume  $V_0$ , which expands with increasing temperature. Although  $V_0(T)$  is also dependent on electronic effects, we make the assumption that its influence on the DOS, compared to the vibrational contribution, will be negligible. The appropriate combination of  $A_{el}(V_0(T), T)$  for the different materials then gives a good estimate of  $H_{emb,el}(T)$ .

In order to assess the influence of thermal effects on the heat of solution, it is impossible to consider the infinitely diluted alloy. The change in enthalpy is therefore evaluated by means of the  $\text{Fe}_{26}\text{Mo}$  supercell. The predictions of `gibbs` are shown in figure 3. We notice an extraordinary reduction in energy. A cell obtained by interpolating between pure iron and molybdenum does however not display this behaviour. This shows that the interaction of highly diluted molybdenum atoms with each other and the iron matrix has a large influence on the energetic aspects of the alloy.

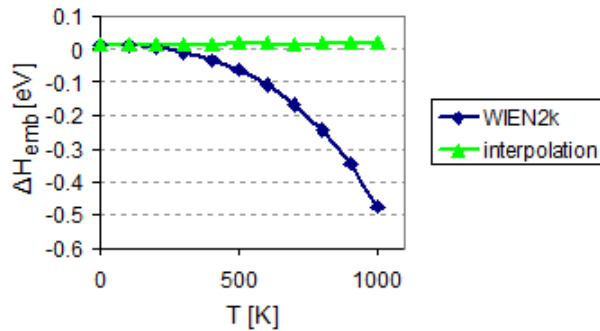


Fig. 3. Embedding enthalpy of  $\text{Fe}_{26}\text{Mo}$  and an equivalent material, based on interpolated parameters between Fe and Mo, according to `gibbs`

In addition the electronic embedding enthalpy was determined. At 500 K we found a decrease in energy of almost 0,2 eV. Electronic effects should therefore not be neglected. An estimate of the resulting enthalpy of mixing is shown in figure 4. The combination of both  $H_{el}$  and the vibrational contribution to the enthalpy is able to predict the order of magnitude of experimental results. Chojcan *et al.* obtained -0,645 eV for the heat of solution of molybdenum in iron [6]. Their alloys of up to 1 % of Mo were heated in an arc furnace at 1270 K and were then allowed to cool gradually. In this situation diffusion stops around 700 K. When extrapolating our results for  $\text{Fe}_{26}\text{Mo}$  to the dilute limit and evaluating the enthalpy of solution at 700 K, we calculate it to be approximately -0,4 eV. The `gibbs` curve is however subject to a large spread, such that the experimental result is consistent with our prediction. Moreover our result is one of the first to show qualitative agreement, as we indeed predict the molybdenum to be able to dissolve in iron.

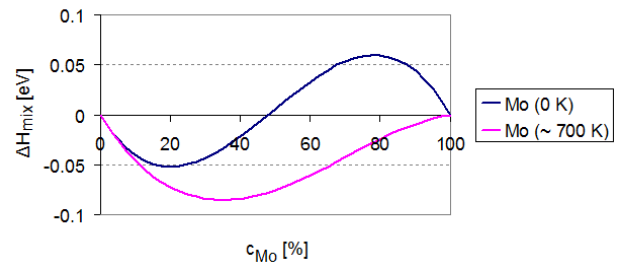


Fig. 4. Theoretical enthalpy of mixing for Fe-Mo (eq. (1)) with  $\Delta H_{sol}^{\text{Mo}}$  equal to 0,6 eV (0K) or -0,05 eV (estimate at 700 K). Little influence is found at the iron-rich side

### IV. CONCLUSIONS

It was shown that by means of an ab initio approach to supercells and by incorporating thermal effects (both vibrationally and electronically), a theoretical enthalpy of solution could be calculated, which qualitatively agrees with experimental data. This allows for a more accurate estimate of dilute enthalpies of mixing, which is useful to design new BMGs.

### REFERENCES

- [1] J. Basu and S. Ranganathan, "Bulk metallic glasses: A new class of engineering materials," *Sadhana*, vol. 28, pp. 783–798, 2003.
- [2] S. Bhattacharya, E.A. Lass, S.J. Poon and G.J. Shiflet, "High thermal stability of soft magnetic (Fe,Co)-Mo-B-C-P-Si metallic glasses," *J. Alloys Compd.*, vol. 488, no. 1, pp. 79–83, 2010.
- [3] M.H.F. Sluiter and Y. Kawazoe, "Prediction of the mixing enthalpy of alloys," *Europhys. Lett.*, vol. 57, no. 4, pp. 526–532, 2002.
- [4] K. Schwarz and P. Blaha, "Solid state calculations using WIEN2k," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 2, pp. 259–273, 2003.
- [5] C. Wolverton and V. Ozoliņš, "First-principles aluminum database: Energetics of binary Al alloys and compounds," *Phys. Rev. B*, vol. 73, 2006, 144104.
- [6] J. Chojcan, R. Konieczny, A. Ostrasz and R. Idczak, "A dilute-limit heat of solution of molybdenum in iron studied with  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy," *Hyperfine Interact.*, vol. 196, no. 1-3, pp. 377–383, 2010.
- [7] M.A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, "GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model," *Comput. Phys. Comm.*, vol. 158, pp. 57–72, 2004.
- [8] S.-L. Shang, Y. Wang, D. Kim and Z.-K. Liu, "First-principles thermodynamics from phonon and Debye model: Application to Ni and  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 47, pp. 1040–1048, 2010.

# Inhoudsopgave

Voorwoord	ii
Toelating tot bruikleen	iii
Overzicht	iv
Extended abstract	v
Inhoudsopgave	vii
Gebruikte afkortingen	ix
<b>1 Inleiding</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische basis: een selectie uit de literatuur</b>	<b>2</b>
2.1 Density Functional Theory . . . . .	2
2.1.1 De elektronendichtheid als definiërende grootheid in kwantummechanische systemen	2
2.1.2 Basisstellingen van de DFT: Hohenberg-Kohn en Kohn-Sham . . . . .	3
2.1.3 De uitwisseling-correlatiefunctie . . . . .	4
2.1.4 Toepasbaarheid van verschillende basissen . . . . .	6
2.2 Bulk Metallic Glasses . . . . .	11
2.2.1 Algemene eigenschappen . . . . .	11
2.2.2 Microscopische structuur . . . . .	13
2.2.3 Materiaalkarakteristieken en corresponderende toepassingen . . . . .	15
2.3 Mengingsenthalpieën . . . . .	17
2.4 Quasiharmonisch Debyemodel en toestandsvergelijking . . . . .	18
<b>3 Gebruikte methoden</b>	<b>23</b>
3.1 Density Functional Theory . . . . .	23
3.1.1 CASTEP . . . . .	23
3.1.2 WIEN2k . . . . .	25
3.1.3 Gevolgde procedure . . . . .	28
3.2 Quasiharmonisch Debyemodel . . . . .	31
3.2.1 Implementatie door <code>gibbs</code> . . . . .	31
3.2.2 Evaluatie van <code>gibbs</code> . . . . .	32
<b>4 Toepassing op het Fe-Mo- en Fe-Ni-systeem: resultaten en bespreking</b>	<b>37</b>
4.1 Gebruikte materiaalsystemen . . . . .	37
4.2 Inbeddingsenthalpieën bij het absolute nulpunt . . . . .	39
4.2.1 CASTEP en WIEN2k bij lage nauwkeurigheid . . . . .	39
4.2.2 WIEN2k bij hoge nauwkeurigheid . . . . .	42
4.2.3 Bijkomende beschouwingen bij de resulterende grafieken . . . . .	46
4.3 Thermische extrapolatie van ab-initio-inbeddingsenthalpieën . . . . .	50
4.3.1 Toepassing van het quasiharmonisch Debyemodel . . . . .	51
4.3.2 Fysische grenzen aan het quasiharmonisch Debyemodel . . . . .	53
4.3.3 Elektronische bijdragen . . . . .	56
4.3.4 Vergelijking met experimentele resultaten . . . . .	60
4.4 Mengingsenthalpie bij 0 en 700 K . . . . .	62
<b>5 Besluit</b>	<b>64</b>
<b>A Bcc.m</b>	<b>67</b>

---

<b>B Fcc.m</b>	<b>68</b>
<b>C Invloed van de afgeleide van de compressiemodulus op de toestandsvergelijking</b>	<b>69</b>
<b>D Electronic.m</b>	<b>73</b>
<b>Referenties</b>	<b>75</b>

## Gebruikte afkortingen

APW	Augmented Plane Wave
B3LYP	hybridefunctionaal gebaseerd op B88-, LYP- en Hartree-Fockfunctionalen
B88	GGA-uitwisselingfunctionaal
bcc	body-centered cubic
BLYP	combinatie van de B88- en LYP-functionaal
BM	Birch-Murnaghan(toestandsvergelijking)
BM4	4-parametrische Birch-Murnaghan(toestandsvergelijking)
BMG	Bulk Metallic Glass
CALPHAD	Calculation of Phase Diagrams
CASTEP	Cambridge Serial Total Energy Package
CGF	Contracted Gaussian Function
CPA	Coherent Potential Approximation
CPU	Central Processing Unit
DFT	Density Functional Theory
DOS	Density of States
EAM	Embedded Atom Method
ECI	Effective Cluster Interaction
ECP	Efficient Cluster Packing
EOS	Equation of State
fcc	face-centered cubic
GFA	Glass Forming Ability
GGA	Generalized Gradient Approximation
GTO	Gaussian Type Orbital
hcp	hexagonal close-packed
IBZ	Irreducibele Brillouinzone
IPM	Independent Particle Model
LAPW	Linearized Augmented Plane Wave
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation
lo	local orbital
LO	Local Orbital
LYP	GGA-correlatiefunctieaal
mBM	gemodificeerde Birch-Murnaghan(toestandsvergelijking)
MD	Molecular Dynamics
mECP	Modified Efficient Cluster Packing
MEMS	Micro Electromechanical System
MPI	Message Passing Interface
MRO	Medium Range Order
PBE	GGA-functionaal
PBEsol	geoptimaliseerde versie van PBE
PW91	GGA-correlatiefunctieaal
sc	simple cubic
SCF	Self-Consistent Field
SQS	Special Quasirandom Structure
SRO	Short Range Order
STO	Slater Type Orbital
TTT	Tijd-Temperatuur-Transformatie
Vit	Vitreloy



## 1 Inleiding

Wanneer we een overzicht maken van alle elementen die zich in de aardkorst bevinden, neemt ijzer een bijzondere plaats in. Het is het vierde meest voorkomende materiaal na zuurstof, silicium en aluminium. Hoewel het in veel domeinen een essentiële rol speelt, is ijzer vooral gekend om zijn toepassingen in structurele materialen. OCAS, een joint venture tussen het Vlaamse Gewest en ArcelorMittal, is dan ook gespecialiseerd in het onderzoek naar nieuwe en betere staalsoorten [1].

Relatief nieuw in de categorie van (beloftevolle) structurele materialen zijn de BMG's of *Bulk Metallic Glasses*. Hoewel deze stoffen opgebouwd zijn uit dezelfde componenten als de meeste, hedendaagse metalen, bezitten ze enkele unieke eigenschappen die te danken zijn aan hun uitzonderlijke structuur. In tegenstelling tot klassieke metalen bevinden ze zich immers niet in een kristallijne fase. Hun amorfe opbouw is gelijkaardig aan die van glas, wat de veelzeggende naam verklaart. Sinds de ontdekking van metallische glazen zijn al verschillende materiaalsystemen gevonden die dit karakteristieke gedrag vertonen. Steeds meer gaat men echter ook op zoek naar BMG's op basis van ijzer. Niet alleen hun uitzonderlijke eigenschappen, die aan deze klasse van amorfe metalen toegeschreven worden, liggen aan de basis van deze beweging. De wereldwijde expertise op het gebied van staal en ferrolegeringen zet eveneens aan tot deze trend. In die hoedanigheid is OCAS sterk geïnteresseerd in de fysische grondslagen achter de glasvorming in ijzerrijke BMG's, om steeds gunstigere samenstellingen te kunnen beredeneren. Dit gaf dan ook aanleiding tot het uitschrijven van dit thesisonderwerp.

Een van de belangrijkste, empirische richtlijnen bij het ontwerpen van nieuwe amorfe metalen betreft de mengingsenthalpie tussen de primaire bestanddelen. Mengingsenthalpieën bij sterk verdunde concentraties van een onzuiverheidsatoom — wat in metallische glazen vaak het geval is — zijn echter moeilijk experimenteel te meten. Ook thermodynamische extrapolaties laten het in de limiet van oneindige verdunning afweten. Het idee achter deze thesis is dat het echter mogelijk moet zijn deze grootheden aan de hand van ab-initio berekeningen te bepalen. Oneindige kristallen zijn natuurlijk niet te berekenen, maar door op zoek te gaan naar de asymptotische waarde van de gepaste energieën, is het mogelijk toch een erg nauwkeurige schatting te bekomen. Hiertoe beschouwen we steeds grotere kristalstructuren, waar de gekozen onzuiverheden steeds minder talrijk in de gastmatrix aanwezig zijn. Voor deze zogenaamde supercellen beschouwen we enkel kubische symmetrieën. In werkelijkheid worden veel binaire materiaal-systemen gekenmerkt door een scala aan intermetallische fasen, vaak met een exotische structuur. De afbeeldingen op de kافت van dit thesisverslag tonen dit verschil duidelijk aan. Links is een kubische supercel te zien, met drie keer meer ijzer (rood) dan molybdeen (zilver). Ernaast wordt een fysische fase uit het Fe-Mo-systeem ( $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$ ) weergegeven. Hoewel alle structuren in de limiet van oneindige verdunning dezelfde interactie tussen de onzuiverheid en het solvent moeten vertonen, wil dit dus niet zeggen dat onze eenvoudige, kubische kristallen ook de stabielste zullen zijn bij een iets hoger doteringsgehalte.

Dit thesisverslag is opgebouwd uit vier grote delen. Eerst wordt de lezer een overzicht van de nodige literatuur aangereikt, dat het mogelijk moet maken de belangrijkste aspecten van het onderzoek te doorgronden. Daarna volgt een systematische behandeling van de toegepaste methoden, gaande van ab-initio programma's tot een thermodynamisch pakket. Ook de algemene procedure, die we volgden om onze resultaten te verkrijgen, wordt er kort uiteengezet. Hoofdstuk 4 vormt de kern van dit verslag. De voorgestelde methodologie passen we daarin toe op twee specifieke materiaalsystemen. De bijhorende resultaten worden uitgebreid geëvalueerd en zowel met experimentele als andere theoretische gegevens vergeleken. We sluiten af met een conclusie, waarna ook enkele mogelijke toekomstvisies nader toegelicht worden. Ondanks de vele resultaten blijken we immers slechts een fractie van deze rijke bron aan kennis aangeboord te hebben.

## 2 Theoretische basis: een selectie uit de literatuur

De volgende onderdelen bieden een beknopte samenvatting van de benodigde kennis bij het lezen van deze thesis. Daarbij geven we de interessantste informatie uit de literatuur op een overzichtelijke manier weer. De theorie wordt opgesplitst in vier grote onderwerpen, die alle hun eigen toepassingen hebben in het kader van deze thesis. Stuk voor stuk komen ze dan ook weer terug in het resultatengedeelte.

### 2.1 Density Functional Theory

#### 2.1.1 De elektronendichtheid als definiërende grootheid in kwantummechanische systemen

De essentiële grootheid in een kwantummechanische probleemstelling is de toestand van het systeem. Deze bevat alle informatie die in principe te kennen valt. Door een verscheidenheid aan bewerkingen op die toestand los te laten, is het dan mogelijk heel wat kenmerken van het systeem af te leiden. Hiertoe behoort niet in de laatste plaats de totale energie. Op wiskundige gronden kan men de toestand als een vector in een (vaak oneindigdimensionale) Hilbertruimte beschouwen. Eigenschappen van het systeem zijn dan te bepalen door operatoren op de vectoren te laten inwerken. Op die manier koppelt men meetbare grootheden aan de eigenwaarden van een operator. Voor de praktische uitwerking wordt teruggegrepen naar verschillende representaties van dit soort vectorruimten. Zo kan men de verschillende vectoren als kolommatrices voorstellen en de operatoren als (lineaire) matrixbewerkingen. In andere situaties projecteert men de toestand dan weer op de coördinaatruimte en ontstaat zo een veldenformalisme.

Vanuit dit laatste oogpunt kan de toestand van een atomair systeem volledig gekarakteriseerd worden door de golf functie  $\Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N)$  met  $\mathbf{r}_i$  en  $s_i$  respectievelijk de positie en de spin van elektron  $i$ . Elke observabele wordt gedefinieerd als een eigenwaarde van een operator en kan dan ook geschreven worden als de verwachtingswaarde ten opzichte van deze golf functie. Zo bekomen we voor de totale energie, die beschreven wordt door de hamiltoniaan  $\hat{H}$ :

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{s_i} \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.1)$$

Llewellyn Thomas en Enrico Fermi zagen echter als eersten in dat ook de elektronendichtheid  $\rho(\mathbf{r})$  als fundamentele kwantummechanische variabele kon dienen. Hoewel zij in eerste plaats een benadering hanteerden, die van het uniform elektrongas (zie ook sectie 2.1.3), kon men later rigoureus aantonen dat een eenduidig verband bestond tussen de elektronendichtheid en de kenmerkende grootheden van het atomair systeem [2–8] (zie paragraaf 2.1.2). Algemeen wordt de elektronendichtheid gedefinieerd als:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \sum_{s_i} \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) \left[ \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= N \sum_{s_i} \int \Psi^*(\mathbf{r}, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) \Psi(\mathbf{r}, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \end{aligned} \quad (2.2)$$

De elektronendichtheid drukt de waarschijnlijkheid uit waarmee een elektron op positie  $\mathbf{r}$  gevonden kan worden. Daarom moet  $\rho(\mathbf{r})$  aan de typerende eigenschappen van een kansverdeling voldoen. Men kan dus stellen dat:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.3)$$

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \forall \mathbf{r} \quad (2.4)$$

Bovendien heeft dit als voordeel dat alle kwantummechanische kennis nu volledig in functie van waarneembare grootheden geschreven kan worden. Het wordt dan ook mogelijk verschillende kwantumtheorieën in een vroeg stadium experimenteel te staven. Een golf functie kan niet *an sich* gemeten worden, maar er bestaan wel verschillende technieken om de elektronendichtheid te bepalen. Vergelijking tussen theoretische en experimentele dichtheden laat dan toe reeds op een fundamenteel niveau feedback te krijgen.

### 2.1.2 Basisstellingen van de DFT: Hohenberg-Kohn en Kohn-Sham

Voor een polyatomair systeem kan de hamiltoniaan als volgt uitgeschreven worden:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{T}_n \approx \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} \quad (2.5)$$

$$\approx \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^M \left( -\frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \quad (2.6)$$

met (2.6) in atomaire eenheden. De totale energie is dus de optelsom van de kinetische bijdragen van elektronen ( $e$ ) en kernen ( $n$ ) en de elektrostatische interactie-energieën tussen beide. Vergelijking (2.5) komt overeen met de Born-Oppenheimerbenadering. Die stelt dat ten opzichte van de snelle elektronen de kernen  $\alpha$  door hun grote massa erg traag zijn, en daarom weinig bijdragen aan de kinetische energie. Dit laat toe de kernen op vaste posities te veronderstellen. Daarom staat deze vereenvoudiging soms ook wel bekend als de *clamped nuclei* benadering. Bovendien werd de potentiële energie van de kernen geschrapt, aangezien die voor een starre configuratie een constante bijdrage levert. De potentiaal is immers altijd slechts op een constante na gekend.

Indien we nu de overblijvende termen beschouwen, zien we dat  $\hat{T}_e$  en  $\hat{V}_{ee}$  onafhankelijk zijn van de configuratie van de kernen. Deze operatoren worden daarom generisch of universeel genoemd. Voor elk  $N$ -elektronsysteem zullen die termen dezelfde zijn. Men kan ze dan ook groeperen onder één universele operator  $\hat{F}$ :

$$\hat{H} = \hat{F} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (2.7)$$

waar de eenelektronoperatoren  $v(\mathbf{r}_i)$  samen de externe potentiaal uitmaken. Bijgevolg is de hamiltoniaan enkel functie van de potentiaal en het aantal elektronen. Dit geldt dan bij uitbreiding ook voor de golffunctie en elke andere observabele. De golffuncties zijn immers gedefinieerd als de eigenvectoren van de hamiltoniaan en laten toe elke denkbare grootte te bepalen. Indien men nu kan aantonen dat zowel het aantal elektronen als de externe potentiaal uit de elektronendichtheid volgen, is het duidelijk dat elke fysische eigenschap van het systeem uit  $\rho(\mathbf{r})$  afgeleid kan worden.

Dat is net wat Walter Kohn en Pierre Hohenberg aantoonden:

**Stelling 1 (eerste stelling van Hohenberg-Kohn)** *In de grondtoestand bestaat een unieke relatie tussen de externe potentiaal, de golffunctie en de elektronendichtheid:*

$$v(\mathbf{r}) \Leftrightarrow \Psi_0(\mathbf{r}_i, s_i) \Leftrightarrow \rho(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

Elke observabele, en dus ook de totale energie, kan nu als een functionaal van de elektronendichtheid uitgedrukt worden:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = E[v[\rho; \mathbf{r}]; N[\rho]] = \left\langle \Psi[\rho(\mathbf{r})] \left| \hat{H}[\rho(\mathbf{r})] \right| \Psi[\rho(\mathbf{r})] \right\rangle \quad (2.9)$$

Ondanks de garantie dat zo'n functionaal bestaat, zijn we nog niet veel dichterbij de oplossing van ons probleem. We hebben nood aan een recept om die functionaal ook daadwerkelijk op te stellen.

De tweede stelling van Hohenberg-Kohn zet ons intussen een eind op de goede weg om de elektronendichtheid in de grondtoestand te vinden:

**Stelling 2 (tweede stelling van Hohenberg-Kohn)** *Voor een  $N$ -elektronensysteem in een gegeven externe potentiaal  $v_0$  resulteert de dichtheid  $\rho_0$  van de grondtoestand in de laagst mogelijke waarde van de (op  $v_0$  gebaseerde) totale-energiefunctionaal:*

$$\forall v_0(\mathbf{r}), N : E_0 = E_{v_0}[\rho_0(\mathbf{r})] \leq E_{v_0}[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{en} \quad E_0 = E_{v_0}[\rho(\mathbf{r})] \Leftrightarrow \rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) \quad \forall \mathbf{r} \quad (2.10)$$

Stel nu dat men op basis van een realistische gok voor de atoomposities, en dus voor de externe potentiaal, een testdichtheid  $\tilde{\rho}^{(0)}(\mathbf{r})$  voorstelt. Uitrekenen van de energiefunctie zal ons dan een zekere waarde

geven, die groter dan of gelijk aan de energie van de grondtoestand is. Een tweede testdichtheid  $\tilde{\rho}^{(1)}(\mathbf{r})$  zal dan verworpen of (voorlopig) aanvaard worden naargelang de energie groter of kleiner is dan het vorige resultaat. In de limiet moet men dan, als men alle mogelijke elektrondichtheden overloopt, de grondtoestand vinden. Daarvoor is de energie dan minimaal. Men kan dus een variationeel principe toepassen om dit gebonden extremum te vinden:

$$\delta \left[ E_v[\rho] - \mu \left( \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0 \quad (2.11)$$

Deze voorwaarde drukt uit dat we op zoek gaan naar een dichtheid die de totale energie minimaliseert, met als beperking dat het aantal elektronen gelijk aan  $N$  moet blijven.  $\mu$  is een Lagrangemultiplicator en komt overeen met  $\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ . Dit laatste is een functionaal afgeleide:

$$E_v[\rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})] - E_v[\rho_0(\mathbf{r})] = \int \frac{\delta E_v[\rho_0]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

Hoewel deze theorie op zich erg elegant is, kan men niet veel aanvagen zonder een degelijke testdichtheid. Dit euvel werd verholpen door het schema voorgesteld door Walter Kohn en Lu Jeu Sham. Zij merkten op dat een niet-interagerend systeem een erg eenvoudige uitdrukking heeft voor de kinetische energie:

$$\hat{T}^{IPM} \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\nabla_i^2}{2} \phi_i(\mathbf{r}_i) \right] \quad (2.13)$$

Bovendien kan in dat geval de totale golfunctie als een Slaterdeterminant van de onafhankelijke deeltjesgolfuncties geschreven worden. Kohn en Sham stelden dus voor om  $N$  hulpfuncties  $\phi_i(\mathbf{r})$  te introduceren, die de functie van eendeeltjesorbitalen moesten vervullen. De oorspronkelijke hamiltoniaan (2.6) wordt dus vervangen door:

$$\hat{H}^{KS} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\nabla_i^2}{2} + v(\mathbf{r}_i) + w(\mathbf{r}_i) \right) \quad (2.14)$$

waarbij de eenelektronoperator  $w(\mathbf{r}_i)$  de twee-elektronoperator  $\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$  vervangt. Men kan dus elke Kohn-Shamorbitaal  $\phi_i(\mathbf{r})$  vinden als de oplossing van een Schrödingervergelijking voor een enkel deeltje:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v(\mathbf{r}) + w(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

*Density Functional Theory* verschilt hierin van de Hartree-Fockmethode. Waar men bij Hartree-Fock moest besluiten dat de werkelijke golfunctie  $\Psi$  nooit door een enkele Slaterdeterminant  $\Phi$  gemodelleerd kon worden, is het met DFT wel degelijk mogelijk de werkelijke elektrondichtheid te bekomen. In tegenstelling tot Hartree-Fock houdt het *Independent Particle Model* hier geen benadering in. Men dient enkel de interne potentiaal  $w(\mathbf{r})$  zo te kiezen dat in de grondtoestand dezelfde dichtheid  $\rho(\mathbf{r})$  bekomen wordt:

$$\sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 = \left\langle \Phi_0 \left| \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \right| \Phi_0 \right\rangle = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (2.16)$$

Hierbij mag echter op geen enkel ogenblik uit het oog verloren worden dat de Kohn-Shamorbitalen geen fysische betekenis hebben, maar slechts als wiskundige hulpmiddelen geconstrueerd zijn. De energieachtige parameter  $\epsilon_i$  mag dan ook niet met de energie van een enkel elektron geïdentificeerd worden.

### 2.1.3 De uitwisseling-correlatiefunctie

Met het Kohn-Shamschema in het achterhoofd lijken de problemen opgelost eenmaal een goede kandidaat voor de interne potentiaal  $w(\mathbf{r})$  gevonden is. We kunnen de energiefunctionaal daartoe als volgt herschrijven:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = T^{IPM}[\rho] + J[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (2.17)$$

waarbij  $J[\rho]$  de tijdsgemiddelde Coulombafstoting voorstelt:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.18)$$

en slechts een deel van  $V_{ee}[\rho]$  uitmaakt. Alle onbekende grootheden werden dus gegroepeerd in de zogenaamde uitwisseling-correlatiefunctieaal  $E_{xc}[\rho]$ :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T^{IPM}[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.19)$$

Als we nu op (2.17) opnieuw het variationeel principe (2.11) toepassen, bekomen we:

$$\mu = \frac{\delta T^{IPM}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

$$= \frac{\delta T^{IPM}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + w(\mathbf{r}) = \frac{\delta T^{IPM}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{eff}(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

Dit levert ons een uitdrukking voor  $w(\mathbf{r})$ . We merken echter dat (2.15) op een zelf-consistente manier opgelost zal moeten worden, aangezien  $w(\mathbf{r})$  van  $\rho(\mathbf{r})$  en dus van de Kohn-Shamorbitalen zelf afhangt. Bovendien blijven we nog voor een deel met hetzelfde probleem zitten. Waar we oorspronkelijk de interne potentiaal niet kenden, wordt dit nu gereduceerd tot een onbekende uitwisseling-correlatiefunctieaal  $E_{xc}[\rho]$ . Deze bijdrage tot de energie is nu echter klein ten opzichte van de gekende termen, doordat we de dominante, vertrouwde stukken uit de interne potentiaal konden afzonderen.

Merk ten slotte nog op dat we de effectieve potentiaal  $v_{eff}(\mathbf{r})$  wel nodig hebben om de eenelektronorbitalen te berekenen, maar dat voor berekening van de energie nog een correctie toegepast moet worden:

$$E_w[\rho] = \int \mathcal{E}_w[\rho; \mathbf{r}] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \neq \int w(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.22)$$

met  $\mathcal{E}_w$  de energiedichtheid, zodat:

$$E[\rho] = T^{IPM}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (2.23)$$

$$= \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.24)$$

aangezien uit (2.15), (2.20) en (2.21) volgt dat:

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = T^{IPM}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v_{eff}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.25)$$

$$= T^{IPM}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r})v_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.26)$$

Dat de totale energie niet gelijk is aan de som van alle  $\epsilon_i$  getuigt van het niet-fysisch zijn van de Kohn-Shamorbitalen en hun energieën.

In de loop van de laatste decennia werden verschillende voorstellen gedaan omtrent de uitwisseling-correlatiefunctieaal. Een rijke inspiratiebron was het uniform elektrongas (in de context van vaste stoffen ook gekend als 'jellium'). Deze fase correspondeert met een vaste stof waar alle kernen gelijkmatig uitgesmeerd zijn over de ruimte. Daarom moet de elektronendichtheid  $\rho(\mathbf{r})$  in dit medium volledig homogeen zijn. Aangezien de totale energie oneindig zou worden, bespreekt men de energie van het uniform elektrongas aan de hand van de energiedichtheid  $\mathcal{E}[\rho]$ . Uit theoretische overwegingen van respectievelijk Llewellyn Thomas en Enrico Fermi, Paul Dirac en Eugene Wigner bekomt men dan de

volgende bijdragen tot de totale energiedichtheid:

$$\mathcal{T}^{TF}[\rho] = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \rho^{2/3} \quad (2.27)$$

$$\mathcal{E}_x^D[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} \quad (2.28)$$

$$\mathcal{E}_c^W[\rho] = -\frac{1}{17,7 + 2,27\rho^{-1/3}} \quad (2.29)$$

In de *Local Density Approximation* (LDA) veronderstelt men dat elk volume-element  $d\mathbf{r}$  als een microscopische verzameling uniform elektrongas gezien kan worden. De totale energie bestaat dan uit de som (of in de limiet: integraal) van alle jelliumbijdragen:

$$E = \int \rho(\mathbf{r}) \mathcal{E}[\rho; \mathbf{r}] d\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}) \mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.30)$$

Bovenstaande benadering stelt dus dat men de functionalen bekomen voor het uniform elektrongas mag extrapoleren naar deze inhomogene systemen. Dit blijkt buiten verwachting erg goede resultaten te leveren, maar vaak is het toch nodig meer geavanceerde benaderingen voor  $E_{xc}[\rho]$  te gebruiken. Een eerste uitbreiding bestaat erin de energiedichtheid ook van de gradiënt van de elektronendichtheid te laten afhangen. Zo stelt men in de *Generalized Gradient Approximation* (GGA) voor de uitwisselingfunctionaal:

$$E_x^{GGA}[\rho] = - \int [C_x^{LDA} + f(s(\mathbf{r}))] \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.31)$$

waar  $C_x^{LDA}$  de constante voorfactor is zoals gebruikt bij LDA. De correctieterm  $f(s(\mathbf{r}))$  wordt gemodelleerd naar de gewenste eigenschappen van de energiedichtheid. Bovendien wordt hij uitgeschreven in functie van een dimensieloze gradiënt  $s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})}$ .

Verscheidende onderzoekers hebben een eigen uitwisselingfunctionaal gedefinieerd en naargelang de structuur van het onderzochte probleem hebben die elk hun toepassingsgebied. Een van de bekendste is die van Axel Becke (B88). Ook voor de correlatie-energiedichtheid bestaan uitdrukkingen, waarvan die van Chengteh Lee, Weitao Yang en Robert Parr (LYP) en John Perdew en Yue Wang (PW91) goed gekend zijn. Zo zal de combinatie van de B88- en de LYP-functionalen gekend staan onder de naam BLYP. Voor toepassingen met gecondenseerde materie is vooral PBE (bedacht door John Perdew, Kieron Burke en Matthias Ernzerhof) erg populair. Een geoptimaliseerde versie, PBEsol, is bovendien aan een opmars bezig.

Aangezien ook deze aanpak soms nog te onnauwkeurig is, wordt in sommige gevallen overgestapt op hybridefunctionalen. Deze maken een opmenging van de uitwisselingfunctionaal volgens Hartree-Fock en een GGA-methode. Voor moleculaire berekeningen is de bekendste en meest toegepaste vandaag de dag de B3LYP-functionaal, die zich voor  $\mathcal{E}_x$  tot een combinatie van Hartree-Fock en B88 wendt.

#### 2.1.4 Toepasbaarheid van verschillende basissen

In de praktijk willen we het zoeken naar gepaste Kohn-Shamorbitalen op een gestructureerde manier uitvoeren. Dat is mogelijk door een vooraf gedefinieerde basis te gebruiken. Voor een willekeurige golf-functie kan men dan met elke mogelijke basis een bijpassende verzameling expansiecoëfficiënten associëren. Aangezien het echter onmogelijk is de volledige, oneindigdimensionale ruimte van potentiële golf-functies te overlopen, zullen we onze basis moeten beperken. Men heeft echter de garantie dat men het juiste resultaat zal bekomen, wanneer men maar genoeg lineair onafhankelijke basisfuncties toevoegt. Het samenstellen van een basis kan op verschillende manier aangepakt worden. Door een weloverwogen keuze te maken, is het soms mogelijk ook met een erg beperkt aantal basisfuncties een goede weergave van de oorspronkelijke golf-functie te bekomen.

**Lineaire combinaties van atoomorbitalen** Voor moleculaire berekeningen grijpt men vaak terug naar LCAO's (*Linear Combinations of Atomic Orbitals*) [2,5]. Hierbij stelt men de moleculaire orbitalen samen als lineaire combinaties van de gepaste atomaire orbitalen. Dit heeft als voordeel dat men de onderlinge repulsie tussen elektronen van een enkel atoom al op voorhand kan meenemen. Algemeen schrijft men dus:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^P \sum_{k=1}^{N_\alpha} c_{\alpha k}^i \phi_{\alpha k}(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

waarbij  $\phi_{\alpha k}(\mathbf{r})$  de atoomorbitalen moeten voorstellen. Na substitutie van deze expansie in de Kohn-Shamvergelijking (2.15) bekomt men een eigenwaardevergelijking, die op verschillende manieren opgelost kan worden. In de praktijk gebruikt men als basisfuncties echter slechts benaderingen. In de eenvoudigste vorm zijn dit Slaterachtige orbitalen (*Slater type orbitals* of STO's). Deze functies vormen een goede benadering voor de werkelijke atoomorbitalen:

$$\chi_{nlm}^{STO}(\mathbf{r}) = R_n(r)Y_{lm}(\Omega) = (2\zeta)^{n+\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2n!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\Omega) \quad (2.33)$$

$Y_{lm}(\Omega)$  zijn daarin de sferische harmonieken en  $\zeta$  stelt de effectieve lading voor. Deze basisfuncties komen overeen met chemische inzichten en leveren goede resultaten voor kleine basissen. Atomaire orbitalen gecentreerd rond verschillende posities zijn echter niet-orthogonaal. Bovendien is de uitrekening van viervoudige integralen over golf functies met vier verschillende centra computationeel erg zwaar.

Daarom wordt bij voorkeur overgegaan op een basis van Gaussische orbitalen (*Gaussian type orbitals* of GTO's). Het functievoorschrift van een algemene GTO luidt:

$$\chi_{nL} = A e^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n \quad (2.34)$$

met  $L = l + m + n$  de contractielengte.  $l$ ,  $m$  en  $n$  zijn daarbij allesbehalve kwantumgetallen, maar voor de naam van de GTO's doet men wel alsof  $L$  een draaimoment voorstelt. Zo worden Gaussische orbitalen met  $L = 0$  *s*-type orbitalen genoemd,  $L = 1$  staat voor *p*-type orbitalen, enzovoort. Het voordeel van deze basisfuncties is dat de evaluatie van viervoudige integralen eenvoudiger wordt. Het product van twee Gaussische functies heeft immers opnieuw een Gaussisch verloop. Men is echter niet in staat voor alle atoomorbitalen het juiste gedrag weer te geven met een enkele GTO. Daarom kiest men voor lineaire combinaties van deze 'Gaussische primitieven'. *Contracted Gaussian Functions* of CGF's slagen er wel in een fysisch aanvaardbare set basisfuncties te leveren. Algemeen kan men schrijven:

$$\chi_\mu^{CGF}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^L d_{k\mu} \chi_k^{GTO}(\alpha_{k\mu}, \mathbf{r}) \quad (2.35)$$

Het subscript  $\mu$  wijst erop dat voor verschillende atoomorbitalen of voor verschillende kernen een andere combinatie genomen moet worden. De contractiecoëfficiënten  $d_{k\mu}$  en contractie-exponenten  $\alpha_{k\mu}$  worden zo voor alle mogelijkheden op voorhand gefit — dat wil zeggen, vóór de lineaire combinatie (2.32) tot een molecuulorbitaal.

Op deze basistechniek bestaan nog verschillende uitbreidingen voor betere resultaten. Zo is het mogelijk voor elke atoomorbitaal niet één, maar twee of drie soorten STO's te beschouwen, waarbij de effectieve lading verschilt. De optimale waarden voor  $\zeta$  worden dan bekomen met behulp van een fit aan experimentele resultaten voor kleine systemen. Over het algemeen gebruikt men kleine waarden voor diffuse bindingen, terwijl gelokaliseerde elektronenwolken beter beschreven worden met een grote  $\zeta$ . Deze uitbreiding zorgt echter niet voor een evolutie naar een complete basis. Dit heeft tot gevolg dat de bekomen energieën wel steeds beter worden, maar dat sommige afgeleide systeemeigenschappen in hogere orde benaderingen toch slechter kunnen worden. Daarnaast kan de basis ook verrijkt worden met polarisatiefuncties (beter geschikt om gepolariseerde bindingen weer te geven) en diffuse functies (voor de beschrijving van anionen en zwakke bindingen).

**Vlakke golven in pseudopotentialen** Een andere aanpak bestaat erin vlakke golven als basis voor moleculaire orbitalen te gebruiken [3, 5–8]. Deze tactiek is onbevooroordeeld, aangezien niet van de vooronderstelling van atoomachtige orbitalen uitgegaan wordt. Bovendien zijn verschillende vlakke golven orthogonaal, zodat het Kohn-Shameigenwaardeprobleem (2.15) een diagonale gedaante krijgt. De ontbinding in vlakke golven is vooral voor vaste stoffen erg populair. We weten immers uit de stelling van Bloch dat de elektronische eigenfuncties van de periodieke hamiltoniaan gegeven worden door:

$$\psi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.36)$$

Hierin volgt de Blochfunctie  $u_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r})$  de periodiciteit van het reciproke rooster, zodat geldt:

$$u_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}}^{n,\mathbf{k}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.37)$$

met  $\mathbf{K}$  reciproke roostervectoren. Samengevat kan elke golf functie in een periodieke potentiaal dus als volgt voorgesteld worden:

$$\psi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}}^{n,\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.38)$$

Zo blijken de vlakke golven  $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}}$  een basis voor de golf functie bij  $\mathbf{k}$  te vormen. Aangezien er oneindig veel reciproke vectoren  $\mathbf{K}$  bestaan, zijn er dus ook oneindig veel mogelijke basisfuncties. In de praktijk voert men een begrenzing  $K_{max}$  in, zodat enkel reciproke roostervectoren binnen een sfeer met die straal rond de (reciproke) oorsprong beschouwd worden. In plaats van  $K_{max}$  wordt meestal de cut-off energie opgegeven:

$$E_{max} = \frac{\hbar^2 K_{max}^2}{2m_e} \quad (2.39)$$

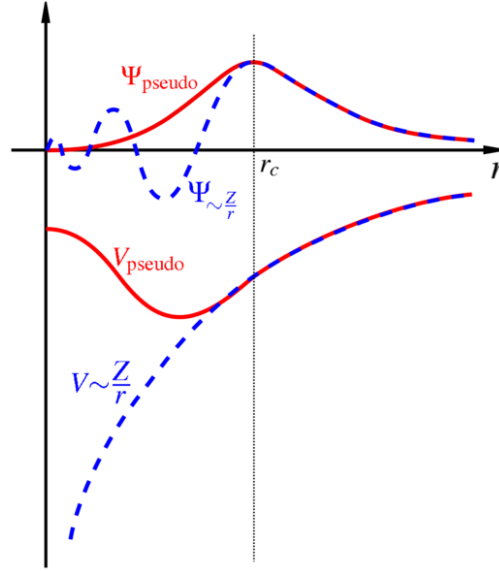
Op deze manier kan men in elk  $\mathbf{k}$ -punt de overeenkomstige basisfuncties bepalen en het corresponderende eigenwaardeprobleem oplossen. Die vergelijking leidt dan tot  $N$  verschillende, genormaliseerde Kohn-Shamorbitalen en hun (band)energieën. Die komen beter met de werkelijkheid overeen naarmate  $K_{max}$  groter genomen wordt. Door een voldoende fijn rooster van  $\mathbf{k}$ -punten te beschouwen, krijgt men bovendien een beeld van de bandenstructuur van het bestudeerde kristal doorheen de eerste Brillouinzone.

De hierboven voorgestelde basis is echter allesbehalve efficiënt. Aangezien elektrongolffuncties een sterk oscillerend gedrag vertonen in de nabijheid van de kern, zouden enorm grote waarden voor  $K_{max}$  vereist zijn om alles goed weer te geven. Gelukkig is dit hoogfrequente karakter van weinig belang voor de chemische bindingen tussen de verschillende atomen in het rooster. Daarvoor is het vooral nodig de staarten van de golffuncties van de valentie-elektronen goed weer te geven. Door de Coulombpotentiaal door een pseudopotentiaal te vervangen, is het mogelijk dit erg schommelende functieverloop te vervangen door een gladdere curve. Bovendien gaat de potentiaal voor grotere afstanden weer over in het werkelijke verloop. Dit is grafisch voorgesteld in figuur 2.1.

Op deze manier kan men de grootte van de basis drastisch beperken en nog altijd redelijk goede resultaten bekomen. De kwaliteit van een pseudopotentiaal wordt aangeduid in termen van zachtheid en overdraagbaarheid. Zo worden (ultra)zachte pseudopotentialen gekenmerkt door de nood aan slechts een erg beperkte basis van vlakke golven. Een overdraagbare pseudopotentiaal is daarentegen in erg verschillende omgevingen te gebruiken (vaste stoffen, gasmoleculen, ...). In de praktijk maakt men immers gebruik van op maat gemaakte potentialen voor specifieke omstandigheden, waardoor de overdraagbaarheid allesbehalve evident is. Een voorbeeld van populaire, ultrazachte potentialen zijn die van David Vanderbilt [10].

**Verrijkte vlakke golven** Een basis van vlakke golven in een pseudopotentiaal laat niet toe uitspraken te doen over het gedrag van de elektrongolffuncties in de buurt van de kernen. Soms is het echter nodig informatie over dit gebied te verkrijgen, bijvoorbeeld voor de berekening van hyperfijnvelden. In dat geval kan niet veel aangevangen worden met onze onnatuurlijk gladde golffuncties. Gelukkig bestaat er voor die situatie ook een basis die geen nood heeft aan een pseudopotentiaal. De basisfuncties worden verrijkte vlakke golven genoemd, of *Augmented Plane Waves* (APW) [3, 5]. Ook hier wordt een onderscheid gemaakt tussen het gebied ver van de kern, waar de golffuncties zich als vlakke golven gedragen, en de





**Figuur 2.1:** Invoering van een pseudopotential en de corresponderende elektrongolf functie [9]

zone dicht bij de kernen, gedomineerd door een uitgesproken atomair karakter. Rond iedere kern  $\alpha$  wordt daarom een bol  $S_\alpha$  met straal  $R_\alpha$  geconstrueerd. Deze staan bekend als *muffin tin spheres* door hun gelijkenis met de regelmatige vormpjes in een bakplaat voor (ronde) gebakjes. Tussen de bollen  $S_\alpha$  vindt men het interstitieel gebied  $I$  terug. De APW-basisfuncties in een eenheidscel met volume  $V$  worden dan als volgt opgebouwd:

$$\phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_m^l(\Omega') & \mathbf{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.40)$$

Er wordt nu uitdrukkelijk gebruik gemaakt van het atomair karakter van de elektrongolf functies rond de kernen. Hierbij zijn  $u_l^\alpha$  de radiale golf functies, horend bij een vrij, waterstofachtig atoom, en  $Y_m^l$  sferische harmonieken. Bovendien wordt de APW voor iedere  $S_\alpha$  gerefereerd aan de relatieve coördinaat  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha$ , waar  $\mathbf{r}_\alpha$  de middelpunten van de *muffin tin spheres* voorstellen. In tegenstelling tot het waterstofachtige atoom geldt nu niet de randvoorwaarde  $u_l^\alpha \xrightarrow{r' \rightarrow \infty} 0$ , waaruit een discreet aantal atomaire energieën volgde. Daarom kan bij elke energie  $E$  een radiale golf functie gevonden worden. Om ten slotte min of meer fysische eigenfuncties te bekomen, is het nodig beide delen van (2.40) op elkaar af te stemmen. Door continuïteit te eisen, kunnen de coëfficiënten  $A_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}}$  bepaald worden. In de praktijk doet men dit door de interstitiële vlakke golf in sferische harmonieken te ontbinden en de corresponderende termen aan de rand van  $S_\alpha$  te identificeren:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(\kappa r') Y_m^{l*}(\Omega_\kappa) Y_m^l(\Omega') \quad (2.41)$$

met  $\mathbf{\kappa} = \mathbf{k} + \mathbf{K}$  en  $J_l$  een Besselfunctie van de eerste soort. Aangezien er een oneindig aantal waarden voor  $l$  mogelijk zijn, wordt ook hier een  $l_{max}$  ingevoerd. Deze is echter niet onafhankelijk van  $K_{max}$ . Aangezien  $Y_m^l$  in functie van  $\theta$  maximaal  $2l$  nulpunten kan hebben, zijn er dus maximaal  $l/\pi R_\alpha$  nullen per lengte-eenheid. Bij een vlakke golf met golfgetal  $K$  zijn er daarentegen  $2/(2\pi/K)$  nulpunten per lengte-eenheid. Men kan daarom veronderstellen dat  $K_{max}$  en  $l_{max}$  met eenzelfde kwaliteit van golven overeenkomen indien ze voldoen aan:

$$l_{max} = R_\alpha K_{max} \quad (2.42)$$

Het is dan ook onmiddellijk duidelijk dat alle bollen  $S_\alpha$  ongeveer even groot moeten zijn. Indien dit niet het geval zou zijn, zou het onmogelijk blijken één waarde van  $l_{max}$  bij alle atomen te doen passen, gegeven  $K_{max}$  in het interstitieel gebied.

Ten slotte blijft nog één probleem over. In (2.40) is te zien dat de radiale golffuncties afhankelijk zijn van de energie van de totale golffunctie. Dit is echter een eigenschap die men net wil bekomen door de elektrongolffunctie te beschouwen. Men heeft daarom geen andere keus dan een gok te wagen wat die energie betreft, de hamiltoniaan uit te rekenen en na te gaan of de voorgestelde energie een oplossing is van het eigenwaardeprobleem. Indien dit niet het geval is, moet men itereren tot men over een consistente oplossing voor zowel  $u_l^\alpha$  als  $E$  beschikt.

Hoewel APW's inherent de mogelijkheid bevatten sneller te zijn dan vlakke golven in een pseudopotentiaal, blijkt dit dus in werkelijkheid allerminst het geval te zijn. Het voordeel van een veel kleinere basis wordt tenietgedaan door de nood aan een iteratieve berekening voor elke  $E_{\mathbf{k}}^n$ . Bovendien speelt ook de niet-orthogonaliteit van de nieuwe basisfuncties ons parten.

Doordat de energie niet a priori gekend is, stoten de veelbelovende APW's op een computationele barrière. Een mogelijke oplossing bestaat erin voor  $u_l^\alpha$  een Taylorexpanctie tot op de eerste orde te beschouwen:

$$u_l^\alpha(r', E_{\mathbf{k}}^n) \approx u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - E_{\mathbf{k}}^n) \left. \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \right|_{E=E_0} \quad (2.43)$$

We kunnen dan het atomaire gedeelte van de APW vervangen door:

$$\phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} \in S_\alpha) = \sum_{lm} \left( A_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha) \right) Y_m^l(\Omega') \quad (2.44)$$

waarbij de referentie-energie  $E_l^\alpha$  voor elke energieband en elk atoom anders is. Het is nu niet erg meer dat de energie niet op voorhand gekend is, aangezien die volgt uit de nog onbekende coëfficiënten  $B_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}}$ . Deze worden bepaald door de extra voorwaarde dat de zogenaamde *Linearized Augmented Plane Waves* (LAPW) niet alleen continu, maar ook continu afleidbaar moeten zijn. Dit gebeurt analoog aan de randvoorwaarde bij APW's.

De nauwkeurigheid wordt nu uitgedrukt in functie van  $R_\alpha^{min} K_{max}$  in plaats van  $K_{max}$ . Indien we de kleinste  $R_\alpha$  immers vergroten, komen de vlakke golven minder dicht bij de kernen. Bijgevolg kan een kleinere  $K$  gebruikt worden, aangezien net het meest hoogfrequente deel geëlimineerd werd. Op die manier kan de berekeningstijd sterk gereduceerd worden. Men kan hier echter niet al te ver in gaan, want het interstitiële gebied blijft slecht te beschrijven met atomaire orbitalen.

Soms is het mogelijk dat twee valentietoestanden met dezelfde waarde voor  $l$ , maar een andere  $n$ , uitgedrukt moeten worden met één basisfunctie. Dit is bijvoorbeeld het geval bij ijzer, waar het  $3s$ -niveau zich op  $-6,7$  Ry bevindt. In sommige situaties kan men dit hoog genoeg vinden om de  $3s$ -toestand bij de valentieniveaus te rekenen. In dat geval heeft men de beschikking over één  $s$ -LAPW voor zowel de  $3s$ - als de  $4s$ -toestand. Beide hebben echter een totaal verschillende linearisatie-energie. In dat geval gebruikt men de LAPW voor het minst gebonden niveau ( $E_{1,l}^\alpha = E_{4s}$ ) en breidt men de LAPW-basis uit met een zogenaamde lokale orbitaal (LO):

$$\phi_{\alpha, LO}^{lm}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \mathbf{r} \in I \\ \left( A_{lm}^{\alpha, LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, LO} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha, LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha) \right) Y_m^l(\Omega') & \mathbf{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.45)$$

$E_{2,l}^\alpha$  komt hierbij dus overeen met de toestand met de laagste energie ( $3s$ ). Aangezien deze orbitaal het best op die van een vrij atoom zal lijken, kan men stellen dat er een scherp afgetekende energie mee gepaard gaat. De onbekende coëfficiënten worden bepaald uit de eis tot normalisatie en continue afleidbaarheid. Men spreekt terecht van een 'lokale' orbitaal, want buiten de *muffin tin spheres* is de golffunctie identiek nul. Lokale orbitalen zijn dan ook niet gekoppeld aan de vlakke golven in het interstitieel gebied.

Met alle aanpassingen die hierboven beschreven worden, is een veel efficiënter schema mogelijk dan het geval was met gewone APW's. Op zich zouden LAPW's twee tot drie keer sneller moeten zijn dan vlakke golven, maar onder andere de niet-orthogonaliteit van de basis zorgt ervoor dat de twee methodes uiteindelijk ongeveer equivalent zijn. Naargelang de toepassing kan men dan kiezen uit beide technieken.

Ten slotte is het ook mogelijk de beste eigenschappen van APW- en LAPW-basissen te combineren. Hiertoe beschouwt men APW's zoals beschreven door (2.40), waarbij men  $E$  vervangt door de referentie-energie  $E_l^\alpha$ . Omdat die vaste energie voor een slechte representatie van de golffuncties zorgt, breidt men

de basis uit met een nieuw soort lokale orbitalen (aangeduid met lo, om het onderscheid te maken). Deze worden gegeven door:

$$\phi_{\alpha,lo}^{lm}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \mathbf{r} \in I \\ \left( A_{lm}^{\alpha,lo} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha) \right) Y_m^l(\Omega') & \mathbf{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.46)$$

Men eist naast normalisatie ook continuïteit, zodat de onbekende coëfficiënten opnieuw eenduidig bepaald zijn. Bovendien is het ook hier mogelijk om in gelijkaardige gevallen als bij LAPW's LO-orbitalen toe te voegen. In tegenstelling tot (2.45) wordt echter geen term in de afgeleide van  $u_l^\alpha$  in beschouwing genomen, zodat slechts twee sets coëfficiënten bepaald moeten worden. Opnieuw volgen die uit normalisatie en continuïteit. Voor erg moeilijke situaties is het zelfs mogelijk een gemengd schema van APW+lo en LAPW toe te passen.

## 2.2 Bulk Metallic Glasses

### 2.2.1 Algemene eigenschappen

In 1960 slaagde men voor het eerst in de vitrificatie van een metallisch systeem (Au-Si). Door koelsnelheden van de orde van  $10^6$  K/s toe te passen, bewam men een legering met een glasachtige structuur [11]. Deze amorfiteit zorgt voor een heel scala aan nieuwe eigenschappen. De eerste metallische glazen hadden echter slechts karakteristieke afmetingen van enkele micrometers, om in het volledige monster een efficiënte afkoeling te garanderen. Andere dimensies konden natuurlijk wel significant groter zijn. In de beginjaren kon men dus slechts met linten, folies en poeders werken. Het duurde nog een aantal jaren tot men materiaalsystemen ontdekte waarbij de eisen op de koelsnelheden genoeg versoepeld waren. Pas vanaf dat moment konden metallische glazen voor het eerst ook in bulk gerealiseerd worden (*Bulk Metallic Glasses* of BMG's). Hierbij hanteert men voor de karakteristieke dimensie meestal de arbitraire grens van 1 mm. Het blijft echter zoeken naar het ultieme amorphe metaal, dat toelaat grote stukken op industriële schaal te verwerken. Als maat voor de vorderingen maakt men gebruik van de *Glass Forming Ability* (GFA), die uitdrukt hoe gemakkelijk men een ongeordende structuur kan induceren. Meestal bedoelt men hiermee de maximale dimensies waarbij een gieting nog als amorf bestempeld kan worden. Het bekendste lid van de steeds groeiende familie van glasachtige metalen is Vitreloy, dat gecommercialiseerd werd onder de naam Liquidmetal<sup>®</sup> [12]. Zo heeft Vit1 als samenstelling  $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10,0}Be_{22,5}$ . Met deze BMG kan men karakteristieke afmetingen van typisch 2,5 cm tot maar liefst 10 cm bekomen.

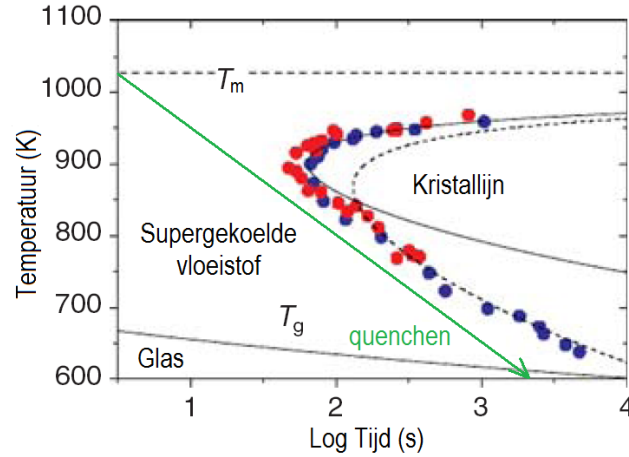
Men kan de glastransitie in metalen aan de hand van thermodynamische overwegingen beschrijven. Tijdens de afkoeling vanuit de vloeibare fase wedijveren twee tegengestelde mechanismen met elkaar [13]. Enerzijds wordt de drang naar kristallisatie des te groter naarmate men verder afkoelt, maar anderzijds wordt de atomaire mobiliteit steeds verder ingeperkt. Indien men het monster dus snel genoeg quencht, krijgt de smelt geen kans tot nucleatie en ontwikkeling van microkristallen. De competitie tussen deze twee processen wordt duidelijk weergegeven in een zogenaamd TTT-diagram (tijd-temperatuur-transformatiediagram) (zie figuur 2.2). Men merkt dat vanaf een bepaalde helling de afkoelcurve het kristallisatiegebied vermijdt.

Hierbij is het echter niet nodig zo snel te quenchen dat geen enkele nucleatie optreedt. Kristallisatie bestaat immers uit twee verschillende aspecten: naast het vorming van nuclei is ook de aangroei tot volwaardige kristallen van belang [14]. Beide zaken zijn temperatuurafhankelijk. Zo stelt men klassiek een Arrheniusverloop voor het nucleatietempo:

$$u_n = \Omega \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (2.47)$$

met  $\Delta G$  de verandering in vrije enthalpie bij het vormen van een sferische korrel. Deze grootte combineert de toenemende stabiliteit van het kristal ten opzichte van de smelt met de energieverhoging door het grotere scheidingsoppervlak, en is dus afhankelijk van de straal van de gevormde kern:

$$\Delta G = -\frac{4\pi}{3}r^3\Delta g + 4\pi r^2\gamma \quad (2.48)$$



**Figuur 2.2:** TTT-diagram voor Vitreloy 1 [13]

waar  $\Delta g$  de absolute waarde van het verschil in vrije enthalpie tussen het kristal en de vloeistof per volume-eenheid voorstelt, en  $\gamma$  de oppervlakte-energie uitdrukt. De voorfactor  $\Omega$  in (2.47) is afhankelijk van de kinetiek via de temperatuurafhankelijke viscositeit (door de vergelijking van Vogel-Fulcher-Tammann). Anderzijds is ook de aangroei van microkristallen essentieel. Hierbij wordt de balans tussen adhesie van atomen en oplossing in de smelt verbroken in het voordeel van de aanhechting. Dit kan op twee verschillende manieren gebeuren. In een eerste mechanisme groeit de kern over zijn hele oppervlak continu aan. In dat geval wordt het aangroeiempo gegeven door:

$$u_i = C \left( 1 - \exp \left( -\frac{\Delta G_v}{k_B T} \right) \right) \quad (2.49)$$

waarbij de voorfactor correspondeert met de mobiliteit aan de fasegrens en het aantal beschikbare posities voor aanhechting. De tweede factor drukt de waarschijnlijkheid uit dat een atoom aan het kristaloppervlak daar zal blijven, in plaats van terug de sprong naar de vloeibare fase te wagen ( $\Delta G_v$ ). Bij diffusiegecontroleerde groei bevat de nucleus meer opgeloste stof dan de omringende smelt. Daardoor is er eerst nood aan diffusie binnen de vloeistof vooraleer het kristal verder kan aangroeien. Bijgevolg wordt de groei van de straal door een ander tijdsverloop gekenmerkt:

$$r(t) = \lambda_s \sqrt{D_s(t - t_s)} \quad (2.50)$$

Het aangroeiempo (evenredig met  $dr/dt$ ) zal dus niet langer constant zijn, want naarmate de afmetingen van de kern toenemen, zullen de gediffundeerde atomen steeds grotere afstanden moeten afleggen.

We kunnen de nucleatie en groei van kristallen nu met elkaar vergelijken. Zodra de vloeibare fase onder de liquidustemperatuur  $T_m$  gebracht wordt (waar de eerste solidificatie optreedt), beginnen beide processen op gang te komen. Nucleatie volgens (2.47) treedt echter vooral bij lagere temperaturen op, omdat het enthalpieverschil tussen de kristallijne en de amorfe fase ( $\Delta G$ ) dan zwaarder doorweegt. De groei (2.49)-(2.50) is daarentegen optimaal bij hoge temperaturen, aangezien de mobiliteit binnen de vloeibare fase dan hoger is. Bijgevolg zal een legering met een goede GFA geen overlap hebben tussen de twee gebieden waar de respectievelijke processen domineren. Het is dan immers niet zo erg dat een nucleus ontstaat, aangezien die zo goed als geen kans krijgt zich te ontwikkelen.

Om de thermodynamica van amorfe metalen te beschrijven, zijn verschillende grootheden en hun verhoudingen tot elkaar relevant [11]. Zo zijn de liquidustemperatuur  $T_m$ , de kristallisatietemperatuur  $T_x$  en de glastransitie  $T_g$  erg typerend. Vooral de gereduceerde glastemperatuur  $T_{rg} = T_g/T_m$  en  $\Delta T_x = T_x - T_g$  worden frequent gebruikt bij het karakteriseren van de GFA. Zo zal een hoge  $T_{rg}$  erop wijzen dat geen

grote koelsnelheden nodig zijn. Een grote  $\Delta T_x$  suggereert dan weer een grote weerstand tegen kristallisatie en dus een stabilisatie van de supergekoelde vloeistof. Om deze reden kan ook vermoed worden dat samenstellingen in de buurt van een eutecticum meer kans maken op een goede GFA, aangezien de vloeistof daar stabiel is dan voor andere samenstellingen. Het scannen van een multidimensionaal fase-diagram is echter niet evident.

Aan de hand van deze criteria kon men enkele empirisch geïnspireerde richtlijnen voorstellen. Algemeen streeft men naar een negatieve mengingsenthalpie tussen de verschillende componenten, het gebruik van atomen met sterk verschillende groottes en het mengen van veel verschillende elementen [15]. Ternaire en quaternaire legeringen wekken vandaag de dag dan ook weinig indruk meer, vergeleken met veel van de onderzochte samenstellingen. Op deze drie experimentele regels wordt dieper ingegaan in 2.2.2.

### 2.2.2 Microscopische structuur

De belangrijkste eigenschap van glasachtige structuren is de wanorde in hun opbouw. Verschillende diffractie-experimenten wijzen echter uit dat er ook een sterke mate van orde op korte afstand bestaat (*Short Range Order* of SRO) en zelfs een zekere hoeveelheid op middellange afstand (*Medium Range Order* of MRO). Bovendien blijken goede glasvormers een klein volume te hebben, wat op een efficiënte stapeling van atomen duidt. In deze context kan ook weer teruggedacht worden aan één van de empirische regels bij het zoeken naar BMG's: atomen met sterk verschillende dimensies zijn aan te raden. Daarbij worden de beste glasvormers gevonden bij drie of meer componenten in oplossing.

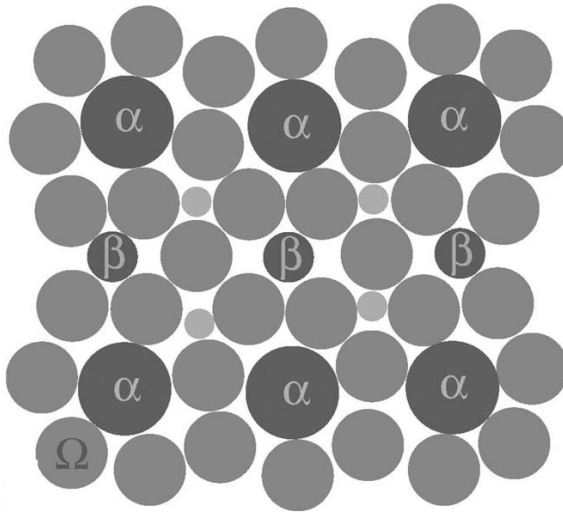
Daniel Miracle [16] bedacht daarom een model dat deze eigenschappen zo veel mogelijk moest verklaren. Zijn *efficient cluster packing* of ECP geldt nu als één van de meest gangbare theorieën. Het ECP-model veronderstelt dat de structurele eenheid van een amorf metaal een cluster van solventatomen is, die zich rond een enkel opgelost atoom gecentreerd hebben. Voor een specifieke verhouding tussen de twee stralen kan dan een efficiënte stapeling bekomen worden. Deze verhouding is afhankelijk van het aantal solventatomen in de eerste coördinatieschil van het opgeloste atoom. Uit experimentele data blijken bij metallische glazen vooral icosaeëdrale configuraties (met 12 dichtste burens) op te treden.

Voorbij de eerste coördinatieschil gaat het model uit van een efficiënte opvulling van de ruimte. Men kan de clusters op zich daartoe als harde sferen beschouwen, die met zo weinig mogelijk tussenruimte de beschikbare plaats innemen. Uit de kristallografie is geweten dat fcc (*face-centered cubic*) en hcp (*hexagonal close-packed*) dit het meest efficiënt doen. In de praktijk blijkt echter dat ook sc-roosters van clusters (*simple cubic*) een significante bijdrage leveren. Hierbij moet wel de opmerking gemaakt worden dat experimentele gegevens erop wijzen dat overlap optreedt tussen de verschillende clusters. Zo zullen de solventatomen van gemiddeld twee verschillende clusters deel uitmaken.

Op die manier vindt men voor zowel SRO als MRO een verklaring. De sterke mate van orde op korte afstand wordt geleverd door de streng georganiseerde clusters. De milde orde met middellang bereik is dan weer te wijten aan de structuur tussen de clusters onderling. Dat deze orde zich niet uitstrekt tot op nog grotere dimensies, is te wijten aan atomaire relaxatie en interne spanningen. Bovendien blijven al deze eigenschappen toch nog van een probabilistisch karakter, en kunnen besluiten enkel op statistische basis getrokken worden. Dat is voornamelijk te wijten aan het gebrek aan oriëntatie tussen de solventatomen. Dit zorgt ervoor dat men op macroscopisch niveau nog altijd een ongeordende structuur waarneemt.

Een gevolg van dit stapelingsschema is dat ook twee nieuwe sites in het rooster ontstaan (slechts één bij een sc-rooster van clusters). Het gaat hier om twee soorten interstitiële holten (tetraëdraal en octaëdraal), die mogelijk zelfs ruimte laten voor kleine onzuiverheden. Indien naast de grootte ook de chemische interacties met de rest van de atomen goed zitten, kan zo een efficiëntere opvulling bekomen worden. Bovendien vormen die onzuiverheidsatomen de centra van nieuwe clusters, die opnieuw efficiënt gestapeld zijn. Ook bij deze clusters treedt overlap op met de omringende groepen.

Op die manier suggereert het ECP-model vier topologisch verschillende componenten in het rooster: het solvent en drie verschillende, opgeloste stoffen. Verschillende elementen met maximaal 2% verschil in straal worden hierbij als equivalent beschouwd. Ze zullen dezelfde sites in de matrix innemen. Deze positionele verscheidenheid biedt bovendien een verklaring waarom empirisch gevonden werd dat legeringen met meerdere componenten van verschillende grootte een betere GFA gaven. Hoe dichter de stapeling immers, hoe kleiner de mobiliteit en dus des te groter de weerstand tegen kristallisatie. Een tweedimensionaal voorbeeld van de hierboven beschreven ordening is in figuur 2.3 weergegeven.



**Figuur 2.3:** Doorsnede van een fcc ECP-structuur in het  $\{1\ 1\ 0\}$ -vlak met solvent  $\Omega$  en opgeloste stoffen  $\alpha$ ,  $\beta$  en  $\gamma$  (niet aangeduid voor de duidelijkheid). Merk de twee verschillende soorten interstitiële holten op (opgevuld door  $\beta$  en  $\gamma$ ) en het overlappende karakter van de verschillende clusters [16]

Wang *et al.* [17] stelden een gemodificeerd model (mECP) voor om onder andere chemische wisselwerking tussen de verschillende speciës in rekening te brengen. Zij opperden niet het grootste atoom als centrum voor de clusters te kiezen. In plaats daarvan opteerden zij voor die opgeloste stof die de meest negatieve mengingsenthalpie met het solvent vertoont (stel  $\beta$ ), aangezien het systeem dit als een drijvende kracht voor de vorming van  $(\Omega, \beta)$ -paren zal aanvoelen. Om analoge redenen ontstaat een extra voorwaarde voor de equivalentie van twee verschillende elementen. Hoewel het originele ECP-model veronderstelt dat twee chemisch verschillende atomen topologisch evenwaardig zijn zodra het verschil in straal kleiner dan 2% is, stelt het mECP-model dat dit slechts opgaat zolang de mengingsenthalpie tussen die twee stoffen ongeveer nul is. Een laatste aanpassing betreft de opvulling van de interstitiële holten. Het gemodificeerde model houdt rekening met een concentratieafhankelijkheid van de stabiliteit van de structuur. Als te weinig tussenruimten opgevuld worden, is de stapeling niet efficiënt meer, wat ongunstig is. Doordat de interstitiële atomen echter ook niet perfect aangepast zijn aan de holten tussen de clusters, zullen vanaf een bepaald gehalte sterke spanningen optreden, die de integriteit van de amorfe structuur in gevaar brengen. De beste glasvormers vindt men dan ook in de buurt van die kritische concentratie.

Het belang van de mengingsenthalpie is echter nog niet altijd even onomstotelijk vastgelegd. Het is wel duidelijk dat een negatieve mengingsenthalpie de legering stabiliseert, maar dit vormt allesbehalve een voldoende voorwaarde voor efficiënte glasvorming. Toch blijkt dit voor de meeste metallische glazen als een goede regel te beschouwen. Shimono en Onodera [18] deden een aantal simulaties van supergekoelde smelten met *Molecular Dynamics* (MD) om de invloed van chemische eigenschappen, atomaire dimensies en structuur met elkaar te correleren. Zij kwamen tot dezelfde conclusies als het (m)ECP-model en bevestigden de gangbare empirische richtlijnen.

Daarbij is vooral de sterke mate van icoesaëdrale orde opmerkelijk. Het aantal clusters met twaalf buren neemt in de simulaties sterk toe bij de glastransitietemperatuur. Indien men de atomen echter gedurende lange tijd gloeit, vermindert hun concentratie opnieuw. Bovendien blijken de clusters inhomogeen verdeeld te zijn. De verschillende icoesaëdrale structureenheden klitten op middellange afstand samen.

Verder blijkt het aantal dertienatomige clusters sterk toe te nemen als de atoomstralen van de verschillende elementen slechter op elkaar afgestemd zijn. Deze waarneming ligt volledig in de lijn van het empirisch voorschrift voor de atomaire dimensies. De studie van Shimono en Onodera suggereert dus dat de stabilisatie van het amorfe monster ten opzichte van de kristallijne fase zou te wijten zijn aan een toenemend aantal icoesaëdrale clusters.

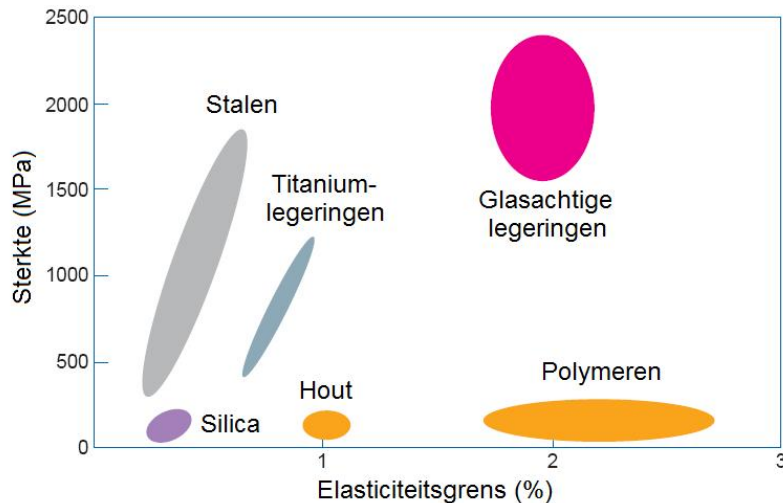
Ook de invloed van de mengingsenthalpie werd echter bestudeerd. Zo blijkt dat een negatieve mengingsenthalpie het aantal icsaëdrale clusters slechts doet toenemen indien de atomen in de legering van een verschillende grootte zijn. Voor verschillende atomaire afmetingen zal de energie van zo'n cluster immers afnemen. De negatieve mengingsenthalpie zorgt er dan weer voor dat net de vorming van die structurele eenheid bevorderd wordt. Er is dus een combinatie van de twee aspecten nodig om een groot aantal clusters te bekomen. Niet alleen moet de energie van deze structuren laag genoeg zijn, er moet voor de vorming ook een thermodynamische drijfveer bestaan.

### 2.2.3 Materiaalkarakteristieken en corresponderende toepassingen

De structuur van BMG's is totaal anders dan bij dagdagelijkse legeringen. Bijgevolg worden metallische glazen gekenmerkt door een unieke combinatie van materiaaleigenschappen [11, 19]. Door de specifieke voordelen en nadelen tegen elkaar af te wegen, komt men dan tot enkele gespecialiseerde domeinen waarvoor deze nieuwe materiaalklasse uitermate geschikt is [12].

Wat de mechanische eigenschappen van BMG's betreft, stuit men op een verrassende combinatie van typische kenmerken. Zo behoort de sterkte van metallische glazen tot de grootste van alle tot nu toe gekende stoffen. In kristallijne materialen wordt de sterkte beperkt door de (net niet) geordende structuur. Zo zijn de meeste reële metalen polykristallijn. Dit zorgt ervoor dat de optimale structuur verbroken wordt aan de korrelgrenzen. Deze sites zullen dan ook de zwakste schakels vormen, en breuken of corrosie zullen net daar een voet aan de grond kunnen krijgen. Bovendien zorgen een groot aantal defecten (puntdefecten en dislocaties) ervoor dat de theoretische sterkte van een metaal nooit gehaald kan worden. Onder invloed van spanningen en warmte zullen deze defecten migreren en permanente, plastische vervorming veroorzaken.

Dit is niet het geval voor metallische glazen. De amorfe structuur beperkt de mobiliteit van defecten, terwijl korrelgrenzen eenvoudigweg niet aanwezig zijn. Daardoor is niet alleen de hardheid uitzonderlijk, ook de vloeigrens  $\sigma_y$  en de corresponderende rek liggen verrassend hoog. Dit gaat gepaard met een relatief lage elasticiteitsmodulus van rond de 150 GPa voor ijzergebaseerde BMG's. Deze eigenschappen maken glasachtige metalen veelbelovend voor structurele toepassingen. In figuur 2.4 wordt een vergelijking met de meestgebruikte materialen gegeven.



**Figuur 2.4:** Vergelijking tussen de vloeigrens  $\sigma_y$  en de maximale rek  $\epsilon$  van zirkoniumgebaseerde BMG's en van veelgebruikte materialen voor structurele toepassingen [12]

Naast deze belangrijke criteria voor structurele materialen worden BMG's ook gekenmerkt door een grote veerkracht (gedefinieerd door  $\sigma_y^2/E$ ) en is de mechanische damping erg klein. Dit heeft tot gevolg dat metallische glazen in staat zijn een erg grote hoeveelheid elastische energie per massa- en volume-eenheid op te nemen en zonder energieverlies terug af te geven. Het hoeft dan ook geen verbazing te wekken dat de eerste commerciële toepassing van amorfe metalen de productie van veren en sportuitrusting was. Zo staat Liquidmetal<sup>®</sup> bekend voor zijn kopstukken voor golfclubs, zijn baseballbats en zijn tennisrackets. Zo beweert het bedrijf dat hun rackets tot 29% meer vermogen kunnen doorgeven (zie figuur 2.5). Voor hun golfclubs zou slechts 1% van de impactenergie verloren gaan bij transfer naar de bal, vergeleken met 30% bij legeringen op basis van titanium.

Natuurlijk heeft deze nieuwe familie materialen ook haar nadelen. Zo is de ductiliteit (plastische vervormbaarheid) in trek bijna nul. Dit is erg ongewenst bij toepassingen waar veiligheid van groot belang is. Het is dan immers niet mogelijk om het falen van het materiaal te voorspellen. Ook voor andere toepassingen vermijdt men dit gedrag liever, aangezien een voorwerp dat bij impact verbrijzelt (bv. bij het vallen op de grond) weinig praktisch nut heeft. Bovendien zorgen gloeibehandelingen er meestal voor dat de BMG veel brozer wordt. Naast de vereiste steeds onder de glastransitietemperatuur te blijven, beperkt dit metallische glazen nog verder tot applicaties bij lage temperaturen. Gelukkig blijkt wrijvingslassen wel te lukken zonder dat kristallisatie aan de lasnaad optreedt. Ten slotte treedt rekgeïnduceerde verzachting op (*strain-induced work-softening*), zodat BMG's erg gevoelig zijn voor cyclische vermoeiing. Deze nadelige eigenschappen volgen uit het ontstaan van erg gelokaliseerde afschuifbanden (zones van plaatselijke plasticiteit), waarlangs het falen start. Een mogelijke oplossing bestaat erin composieten te ontwerpen, waar de amorfe matrix doorspekt is met nanokristallen of keramische deeltjes. Deze samengestelde materialen worden gekenmerkt door een veel betere ductiliteit. Bij het ontstaan van afschuifbanden verhinderen de precipitaten immers de propagatie. Bovendien zorgen de inclusies voor een groter aantal afschuifbanden, wat de delokalisatie ten goede komt. Daarnaast verbetert onder andere ook de sterkte bij compressie opmerkelijk. Een druk onderzocht toepassingsdomein voor deze stoffen is militair geïnspireerd. Het blijkt immers mogelijk goede pantserdoorborende projectielen op basis van deze composieten te produceren. In tegenstelling tot conventionele wapens zou hier geen verarmd uranium voor nodig zijn. Bovendien worden glasachtige kogels niet geplet bij impact, maar blijven ze scherp.

Ook wat niet-mechanische eigenschappen betreft, hebben metallische glazen een streepje voor op enkele van hun concurrenten. Zo zorgt de structuur zonder korrels voor uiterst zachtmagnetische eigenschappen. BMG's lijken dan ook ideaal voor transformator- en magnetische afschermingsmaterialen, leeskoppen, ... Ze hebben bovendien een grote, temperatuurafhankelijke resistiviteit, zodat de verliezen door Foucaultstromen klein blijven. Metallische glazen hebben echter ook een relatief grote magnetostrictie (magnetisch geïnduceerde volumeverandering), zodat bij een oscillerend veld energieverliezen kunnen optreden.

Op chemisch vlak zijn amorfe metalen erg ongevoelig aan corrosie. Dit is te danken aan een goede chemische homogeniteit en het gebrek aan korrelgrenzen, waar dit verschijnsel normaal gezien het eerst optreedt. Bovendien bestaan ook biocompatibele metallische glazen. Mogelijke toepassingen zijn dan knieprothesen en bekistingen voor pacemakers.

De amorfe structuur van glasachtige metalen lijkt erg goed op die van vloeistoffen. Dit zorgt ervoor dat verwerking veel gemakkelijker is. Zo kan men thermoplastische behandelingen gebruiken door de hoge viscositeit en de beperkte invloed van de reksnelheid. Een tweede voordeel is dat het volume slechts weinig verandert bij vitrificatie. Dit laat toe componenten met hoge precisie te fabriceren. Dit is bijvoorbeeld handig voor de productie van MEMS (*Micro ElectroMechanical Systems*). Ook scherpe randen behoren tot de mogelijkheden, zodat werktuigen als scalpels in metallisch glas superieur zijn aan hun kristallijne alternatieven.



**Figuur 2.5:** HEAD Radical tennisracket (Liquidmetal<sup>®</sup> [20])



Ten slotte moet opgemerkt worden dat de vervaardiging van metallische glazen ondanks alles nog altijd een dure onderneming is. Men kan deze dan ook voornamelijk in luxeproducten terug vinden, van exclusieve gsm-covers tot chique polshorloges. Hun grote corrosie- en slijtvastheid samen met de intrinsieke glans (door het gladde oppervlak) bezorgen amorfe metalen een gespecialiseerde afzetmarkt.

## 2.3 Mengingsenthalpieën

Uit de voorafgaande bespreking van metallische glazen blijkt een belangrijke richtlijn gebaseerd te zijn op de mengingsenthalpie tussen de hoofdbestanddelen. Inzicht in deze grootheid leidt dan ook vaak tot vooruitgang op het gebied van BMG's. Om een goed overzicht te verkrijgen, is het handig alle thermodynamische grootheden die van toepassing zijn op een rij te zetten [21, 22].

Bij glasvormers is kennis van de overgang van een ongeordende naar een geordende structuur van groot belang. De warmteoverdracht die hiermee gepaard gaat, staat bekend onder de naam ordeningsenthalpie. Voor computationele doeleinden kan die berekend worden als het verschil van de vormingsenthalpie van het geordende materiaal en de mengingsenthalpie. De mengingsenthalpie wordt daarbij gedefinieerd als het energieverval tussen de elementen in een onregelmatig opgevuld rooster en hun referentietoestand in een zuiver, kristallijn bulkmateriaal. De mengingsenthalpie kan dan ook beschouwd worden als een ongeordende vormingsenthalpie.

Het is echter niet evident de mengingsenthalpie te berekenen. Om een ongeordende structuur te simuleren is het immers onmogelijk alle bestaande, arbitraire configuraties met elkaar uit te middelen. Verschillende methoden werden daarom ontwikkeld om kwantitatieve uitspraken omtrent deze grootheid te kunnen doen. Dit kan zowel via een ab-initiomethode gebeuren, als met behulp van een semi-empirische techniek [23]. Voor de eerste tactiek kunnen we gebruik maken van DFT en geconstrueerde (maar allesbehalve ongeordende) configuraties. De tweede aanpak wendt zich tot CALPHAD (*Calculation of Phase Diagrams*). Hierbij put men uit databases van bestaande, thermodynamische gegevens. Uit theoretische overwegingen kan men dan de juiste interpolaties maken en de gepaste grootheden berekenen. Het is echter niet mogelijk met behulp van CALPHAD totaal nieuwe data te genereren. Daardoor blijft CALPHAD beperkt tot gebieden waar al genoeg gegevens voorhanden zijn. Om te extrapoleren naar een andere materiaalklasse of een ongebruikelijk concentratiebereik kan DFT of een andere ab-initiomethode dan ook een belangrijke meerwaarde bieden.

In tegenstelling tot de CALPHAD-technieken bouwt DFT zijn resultaten werkelijk van nul op. Energieën van verschillende configuraties worden met theoretische hamiltonianen uitgerekend en van elkaar afgetrokken, om zo tot een accurate voorspelling bij het absolute nulpunt te komen. Resultaten bij fysische temperaturen kunnen echter slechts bekomen worden door onder andere vibrationele aspecten in te calculeren, wat buiten het toepassingsdomein van DFT valt.

Zoals hierboven al gesuggereerd werd, moet men de uit te rekenen structuren zelf opbouwen. Het is dan ook onmogelijk een oneindige, wanordelijke structuur te simuleren. In plaats daarvan heeft men enkele vernuftige trucs bedacht om dit probleem te omzeilen [21, 24].

Een eerste techniek is de CPA (*Coherent Potential Approximation*) die gebaseerd is op het verstrooiingsformalisme beschreven door Korringa, Kohn en Rostoker. Hierbij wordt de ongeordende structuur benaderd door een effectief medium met een gemiddelde bezettingsgraad voor de verschillende roosterposities. Dit vereenvoudigde materiaal wordt op een zelfconsistente manier bepaald door stationariteit op het vlak van verstrooiing te eisen. Hierbij wordt de afhankelijkheid van de lokale topologie echter verwaarloosd, wat onder andere voor ladingstransfer van belang is.

Connolly en Williams beschreven een tweede methode, gebaseerd op zogenaamde effectieve clusterinteracties (ECI's). Zij beschouwden de vormingsenthalpie van een beperkt aantal kleine, geordende cellen en slaagden erin uit de ECI's de vormingsenthalpie van elke mogelijk configuratie te bepalen, inclusief de ongeordende.

Een laatste, meer recente techniek volgt een gelijkaardige denkwijze als die van Connolly-Williams. Ook hier worden een beperkt aantal geordende structuren (met kleine eenheidscel) uitgerekend, de zogenaamde SQS'en (*Special Quasirandom Structures*). Hierbij is de achterliggende gedachte dat de uitgekozen ordeningen grotendeels dezelfde correlaties tussen de verschillende burens bevatten als de wanordelijke struc-

tuur. Op die manier kan men de energie van een ongeordende configuratie uitschrijven als een expansie in kleine, compacte clusters.

Het mag echter duidelijk zijn dat bovenstaande methoden erg moeilijk te implementeren zijn. Allemaal suggereren ze wel dat men de eigenschappen van een ongeordende structuur het eenvoudigst kan beschouwen door aan het werk te gaan met regelmatige roosters. Bovendien blijkt zowel uit DFT- als CALPHAD-resultaten dat de mengingsenthalpie over het volledige concentratiebereik in goede mate door een derdegraadspolynoom benaderd kan worden. Over het algemeen bepalen vier parameters het verloop van een derdegraadcurve, maar in het geval van de mengingsenthalpie liggen twee punten al vast. Het is immers onmiddellijk duidelijk dat zowel bij een onzuiverheidsconcentratie van 0 als 100% de mengingsenthalpie nul moet zijn. Dit volgt rechtstreeks uit de definitie. Door deze overweging blijven nog twee vrijheidsgraden over. Een mogelijke keuze is hiervoor de afgeleide van de mengingsenthalpie bij 0 en 100% te nemen. Dit zijn de oplossingsenthalpieën:

$$\Delta H_{sol}^{BCA} = \left. \frac{\partial \Delta H_{mix}}{\partial c} \right|_{c=0} \quad (2.51)$$

$$\Delta H_{sol}^{ACB} = - \left. \frac{\partial \Delta H_{mix}}{\partial c} \right|_{c=1} \quad (2.52)$$

Met behulp van deze grootheden en  $c$  de concentratie van  $B$  in  $A$ , kan men dan het verloop van de mengingsenthalpie benaderen als:

$$\Delta H_{mix} \approx \Delta H_{sol}^{ACB} c^2 (1 - c) + \Delta H_{sol}^{BCA} c (1 - c)^2 \quad (2.53)$$

waarbij men kan nagaan dat de door deze vergelijking bepaalde curve inderdaad aan de hierboven beschreven eisen voldoet. Bovendien kan men de oplossingsenthalpieën via geordende structuren bekomen [22]:

$$\Delta H_{sol}^{BCA} = \lim_{m \rightarrow 0} \Delta H_{emb}(A_n B_m) = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{H(A_n B_m) - n \cdot H(A) - m \cdot H(B)}{\min(m, n)} \quad (2.54)$$

$\Delta H_{emb}$  is hierbij de inbeddingsenthalpie en wordt dus gedefinieerd als de nodige energie om een aantal onzuiverheidsatomen uit hun referentietoestand te halen en in de solventmatrix in te brengen. In de limiet van oneindige verdunning komt dit energieverval overeen met de oplossingsenthalpie. Een meer praktische schrijfwijze is dan ook:

$$\Delta H_{sol}^{BCA} = \lim_{n \rightarrow \infty} \Delta H_{emb}(A_n B_m) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{H(A_n B_m) - n \cdot H(A) - m \cdot H(B)}{m} \quad (2.55)$$

Een goede aanpak om de oplossingsenthalpieën (en daaruit de mengingsenthalpieën) te berekenen, is dan ook de inbeddingsenthalpie van roosters met steeds grotere eenheidscellen te bekijken en op zoek te gaan naar een asymptotische waarde.

Er blijft dan enkel nog de vraag hoe men deze steeds sterker verdunde roosters moet construeren. In de praktijk gebruikt men hiervoor supercellen. Door een veelvoud van de oorspronkelijke eenheidscel te beschouwen (bv. een  $4 \times 4 \times 4$  supercel) en dan op een regelmatige manier roosterposities met onzuiverheden te bezetten, kan men systematisch de concentratie naar nul drijven. Specifieke voorbeelden van deze techniek worden gegeven in paragraaf 3.1.3.

## 2.4 Quasiharmonisch Debyemodel en toestandsvergelijking

De sleutelgrootheid in thermodynamische overwegingen bij constante druk en temperatuur is de vrije enthalpie of Gibbsenthalpie  $G$ . Deze wordt algemeen als volgt gedefinieerd [25, 26]:

$$G(\mathbf{x}, p, T) = E(\mathbf{x}) + pV(\mathbf{x}) + A(\mathbf{x}, T) \quad (2.56)$$

Hierbij staat  $\mathbf{x}$  voor de geometrische configuratie van het systeem. De term  $E(\mathbf{x})$  beschrijft dan weer de inwendige energie, die overeenkomt met de bijdrage van de grondtoestand bij 0 K. Temperatureffecten duiken in de laatste term op, die alle vibrationele en elektronische bijdragen combineert:

$$A(\mathbf{x}, T) = A_{vib}(\mathbf{x}, T) + A_{el}(\mathbf{x}, T) = E_{vib}(\mathbf{x}, T) - TS_{vib}(\mathbf{x}, T) + E_{el}(\mathbf{x}, T) - TS_{el}(\mathbf{x}, T) \quad (2.57)$$

De elektronische bijdragen tot de vrije enthalpie worden veroorzaakt door excitaties. Zo komt  $E_{el}$  overeen met het verschil in energie tussen de elektronenconfiguratie bij een eindige temperatuur en het geval bij het absolute nulpunt:

$$E_{el}(\mathbf{x}, T) = \int_{-\infty}^{+\infty} n(\epsilon, \mathbf{x}) f(\epsilon, \mathbf{x}, T) \epsilon \, d\epsilon - \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_F} n(\epsilon, \mathbf{x}) \epsilon \, d\epsilon \quad (2.58)$$

Daarbij doorloopt  $\epsilon$  de elektronische energieniveaus aan de hand van de toestandsdichtheid  $n(\epsilon, \mathbf{x})$  (*density of states*, DOS) en de bezettingsgraad, gegeven door de Fermi-Dirac-distributie:

$$f(\epsilon, \mathbf{x}, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu(\mathbf{x}, T)}{k_B T}\right) + 1} \quad (2.59)$$

In deze formule staat  $\mu(\mathbf{x}, T)$  voor de chemische potentiaal, die gedefinieerd wordt door de eis dat het totaal aantal deeltjes constant moet blijven (zie ook (2.11)). Bij 0 K is die gelijk aan de Fermi-energie  $\epsilon_F$ . Er kan ook eenvoudig ingezien worden dat de tweede term in (2.58) overeenkomt met de energie bij het absolute nulpunt, aangezien  $f(\epsilon, \mathbf{x}, 0)$  gelijk is aan 1 voor  $\epsilon < \epsilon_F = \mu(\mathbf{x}, 0)$  en aan 0 in het omgekeerde geval. Bovendien bevinden zich geen elektronische niveaus onder de grondtoestand  $\epsilon_0$ . Het geval van de elektronische entropie is niet veel moeilijker in te zien. We beschouwen de formule van Boltzmann:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (2.60)$$

met  $\Omega$  het aantal mogelijke configuraties. Door in te zien dat bij elke energie  $\epsilon$  welgeteld  $n(\epsilon, \mathbf{x})$  energie-niveaus horen, waarvan er  $f(\epsilon, \mathbf{x}, T)n(\epsilon, \mathbf{x})$  bezet zijn, is dit verder uit te werken als:

$$\Omega(\epsilon, \mathbf{x}, T) = C_n^{f \cdot n} = \frac{n(\epsilon, \mathbf{x})!}{[f(\epsilon, \mathbf{x}, T)n(\epsilon, \mathbf{x})!] [(1 - f(\epsilon, \mathbf{x}, T))n(\epsilon, \mathbf{x})!]} \quad (2.61)$$

$$\begin{aligned} \ln \Omega(\epsilon, \mathbf{x}, T) &\approx n(\epsilon, \mathbf{x}) \ln n(\epsilon, \mathbf{x}) - n(\epsilon, \mathbf{x}) - f(\epsilon, \mathbf{x}, T)n(\epsilon, \mathbf{x}) \ln [f(\epsilon, \mathbf{x}, T)n(\epsilon, \mathbf{x})] + f(\epsilon, \mathbf{x}, T)n(\epsilon, \mathbf{x}) \\ &\quad - [(1 - f(\epsilon, \mathbf{x}, T))n(\epsilon, \mathbf{x})] \ln [(1 - f(\epsilon, \mathbf{x}, T))n(\epsilon, \mathbf{x})] + (1 - f(\epsilon, \mathbf{x}, T))n(\epsilon, \mathbf{x}) \end{aligned} \quad (2.62)$$

Hierbij werd gebruik gemaakt van de Stirlingbenadering:

$$\ln n! = n \ln n - n + \mathcal{O}(\ln n) \quad (2.63)$$

Na vereenvoudiging bekomt men dan:

$$\ln \Omega(\epsilon, \mathbf{x}, T) \approx -f(\epsilon, \mathbf{x}, T)n(\epsilon, \mathbf{x}) \ln f(\epsilon, \mathbf{x}, T) - (1 - f(\epsilon, \mathbf{x}, T))n(\epsilon, \mathbf{x}) \ln(1 - f(\epsilon, \mathbf{x}, T)) \quad (2.64)$$

zodat

$$S_{el}(\mathbf{x}, T) = -k_B \int_{-\infty}^{+\infty} n(\epsilon, \mathbf{x}) [f(\epsilon, \mathbf{x}, T) \ln f(\epsilon, \mathbf{x}, T) + (1 - f(\epsilon, \mathbf{x}, T)) \ln(1 - f(\epsilon, \mathbf{x}, T))] \, d\epsilon \quad (2.65)$$

De berekening van de vibrationele grootheden ligt minder voor de hand. Hier is het nodig enkele aannames te doen, die toelaten de uitdrukkingen in een beter hanteerbare vorm te gieten. Zo moet de rekentijd heel wat gunstiger uitvallen, zonder al te veel nauwkeurigheid te verliezen.

Het is meestal mogelijk om de trillingen in kristallen te benaderen via harmonische trillingen van de atomen. Deze harmonische trillingen worden fononen genoemd. In de meest eenvoudige formulering (enkel geldig bij lage temperatuur) worden de fononen enkel bij het evenwichtsvolume bepaald, en vanaf dan als volumeonafhankelijk beschouwd. De zogenaamde quasiharmonische benadering gaat een stap verder, en berekent het fononspectrum voor een reeks relevante volumes, alsof dit evenwichtsvolumes bij

0 K zouden zijn. Het fononspectrum  $g(\omega, \mathbf{x})$  hangt nu dus zelf van de geometrie af ( $\mathbf{x}$ ), zodat we voor de volumeafhankelijke, vibratoire vrije energie kunnen schrijven:

$$A_{vib}(\mathbf{x}, T) = k_B T \int_0^\infty \ln \left[ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right] g(\omega, \mathbf{x}) d\omega \quad (2.66)$$

$$= \int_0^\infty \left[ \frac{1}{2} \hbar\omega + k_B T \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \right) \right] g(\omega, \mathbf{x}) d\omega \quad (2.67)$$

In bovenstaande integralen is  $g(\omega, \mathbf{x})$  de fonondichtheid of vibratoire toestandsdichtheid. Dat deze benadering quasiharmonisch genoemd wordt, ligt dus aan het feit dat  $g(\omega)$  met de kristalstructuur kan variëren. De uitwerking van  $A_{vib}$  volgt uit het gebruik van de vibratoire partitiefunctie:

$$Z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left( -\frac{\hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)}{k_B T} \right) = \frac{\exp \left( -\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)}{1 - \exp \left( -\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)} \quad (2.68)$$

en door rekening te houden met de volgende thermodynamische relatie voor de vrije energie:

$$A = -k_B T \ln Z \quad (2.69)$$

Hoewel we op die manier een erg nauwkeurig model voor de vibratoire effecten bekomen, maakt de volumeafhankelijkheid van  $g(\omega, \mathbf{x})$  het nu wel erg moeilijk om  $A_{vib}$  uit te rekenen. We kunnen deze problematiek vermijden door — nog steeds binnen de quasiharmonische benadering — de fonontoe-standsdichtheid te schrijven via het Debyemodel. In dit model wordt de fononen-DOS vastgelegd via een enkele empirische parameter, de Debyetemperatuur  $\Theta_D$ :

$$A_{vib}(\mathbf{x}, T) = nk_B T \left[ \frac{9}{8} \frac{\Theta_D(\mathbf{x})}{T} + 3 \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{\Theta_D(\mathbf{x})}{T} \right) \right) - D \left( \frac{\Theta_D(\mathbf{x})}{T} \right) \right] \quad (2.70)$$

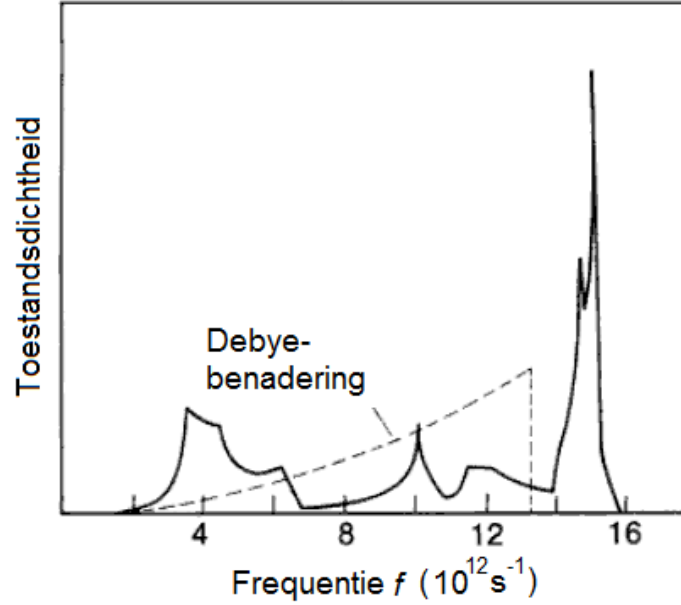
met  $n$  het aantal atomen per eenheidscel en  $D(x)$  de Debyefunctie:

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{t^3}{e^t - 1} dt \quad (2.71)$$

Voor de berekening van de Debyetemperatuur bestaan verschillende aanpakken, waaronder het Grüneisen-Debyemodel en het Debye-Wangmodel [26]. Figuur 2.6 toont hoe het Debyemodel het fononspectrum tracht weer te geven, indien men een constante Debyetemperatuur veronderstelt (harmonisch Debyemodel). In deze benadering gaat men ervan uit dat men in beide gevallen hetzelfde aantal fononen moet uitkomen, wat evenredig is met de integraal over de DOS. Hoewel de figuur suggereert dat het Debyemodel een grove benadering is, blijken voorspellingen met dit model vaak goed met de werkelijkheid overeen te komen.

In de praktijk gaat men zelden op zoek naar random configuraties met willekeurige druk en temperatuur. Meestal probeert men daarentegen bij een gegeven temperatuur en druk de grondtoestand te bekomen. De resulterende elektronenverdeling en roosteropbouw komt dan met de laagste energie  $G$  overeen. Ook in het geval van supercellen worden enkel de configuraties met minimale energie beschouwd (zie sectie 3.1.3). In het geval van DFT of andere ab-initio technieken is dit echter alleen mogelijk voor een temperatuur van 0 K, overeenkomstig met de inwendige energie  $E(\mathbf{x})$ . Een volledige minimalisatie van de vrije enthalpie bij eindige temperaturen blijkt momenteel onuitvoerbaar. Daarom is het handiger van de optimale configuratie bij 0 K te vertrekken en door toepassing van het quasiharmonisch Debyemodel thermische effecten toe te voegen. Op die manier kan men optimaal gebruik maken van de computationeel reeds inspannende geometrieoptimalisaties bij het absolute nulpunt.

Men kan dit op een eenvoudigere manier doen door (2.56) uit te schrijven in functie van het volume  $V$ , in plaats van  $\mathbf{x}$ . Er geldt immers bij 0 K dat met elk celvolume een optimale structuur overeenkomt. Het



**Figuur 2.6:** Fononspectrum van silicium en benadering volgens het harmonische Debyemodel (met een constante Debyetemperatuur van 640 K) [27]

eenduidige verband tussen  $\mathbf{x}$  en  $V$  veronderstelt wel dat indien men dan temperatureffecten aanschakelt, deze enkel op het volledige volume effect hebben. In situaties waar vibrationele effecten anisotroop op het kristal inwerken, is deze aanname dus niet geldig. De geometrie zal dan immers afwijken van het optimum bij dat volume.

De variatie van de ab initio berekende energie  $E(V)$  in functie van het volume, via de optimale celconfiguratie, wordt de toestandsvergelijking of EOS (*equation of state*) genoemd. Voor dit empirische verband bestaan verschillende analytische benaderingen [26]. Hierbij kan men een onderscheid maken tussen lineaire en niet-lineaire toestandsvergelijkingen. De eerste laten toe door middel van (pseudo-)inversie in een matrixvergelijking de fitparameters te bepalen. Tot deze klasse behoort de Birch-Murnaghan-EOS. Algemeen is die van de vorm:

$$E(V) = a + bV^{-n/3} + cV^{-2n/3} + dV^{-n} + eV^{-4n/3} \quad (2.72)$$

Door  $n = 2$  te stellen bekomt men de klassieke Birch-Murnaghan-toestandsvergelijking (BM), terwijl  $n = 1$  een gemodificeerde formule oplevert (mBM). Een voorbeeld van een niet-lineaire toestandsvergelijking is daarentegen de Vinet-EOS. Met behulp van vier parameters kan men die schrijven als:

$$E(V) = a - \frac{4B_0V_0}{(B'_0 - 1)^2} \left\{ 1 - \frac{3}{2}(B'_0 - 1) \left[ 1 - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \right\} \exp \left\{ \frac{3}{2}(B'_0 - 1) \left[ 1 - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \right\} \quad (2.73)$$

waarbij  $a = E_0 + \frac{4B_0V_0}{(B'_0 - 1)^2}$ .  $B_0$  is hierin de isotherme compressiemodulus in evenwicht of *bulk modulus*:

$$B_0 = V \left. \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right|_{V=V_0} \quad (2.74)$$

en  $B'_0$  de afgeleide naar de druk.

Bij het fitten van  $E(V)$ -data aan theoretische toestandsvergelijkingen moet men echter wel nog op enkele aspecten letten. Zo is het nodig minstens vijf verschillende volumepunten uit te rekenen, maar het is aan te raden nog meer punten te gebruiken. Deze punten zijn best gespreid in het interval tussen

$V_0 \pm 10\%$  (met  $V_0$  het volume dat met een minimale energie overeenkomt). Bovendien moet men opletten dat de volumeveranderingen geen faseovergang induceren. Een verandering van de kristalsymmetrie is eenvoudig te detecteren, maar bij magnetische materialen moet men ook opletten dat het magnetisch moment in functie van het volume continu verloopt. Indien dat niet het geval is, verandert het materiaal van magnetische fase.

Met behulp van het quasiharmonisch Debyemodel en een goed gekozen EOS is het nu mogelijk de vrije enthalpie volledig in functie van volume, druk en temperatuur te schrijven. (2.56) wordt op die manier:

$$G(V, p, T) = E(V) + pV + A(V, \Theta_D(V), T) \quad (2.75)$$

Bij een vaste waarde voor  $p$  en  $T$  kan dan het evenwichtsvolume gevonden worden door (2.75) af te leiden naar  $V$  en gelijk aan nul te stellen. De overeenkomstige energie is dan  $G(V_{opt}, p, T)$ .

## 3 Gebruikte methoden

### 3.1 Density Functional Theory

Het theoretische raamwerk waarrond DFT opgebouwd is, werd kort in sectie 2.1 behandeld. In de praktijk moet een keuze gemaakt worden tussen verschillende mogelijke aanpakken. Men moet beslissen of men al dan niet pseudopotentialen wil gebruiken, en welke basis men op het oog heeft. In het kader van deze thesis werd gebruik gemaakt van twee totaal verschillende methoden. Dit biedt niet alleen het voordeel een evaluatie van deze technieken te kunnen uitvoeren, maar ook een nauwkeurigere uitspraak met betrekking tot de resultaten te kunnen doen. In beide gevallen werd wel gebruik gemaakt van een GGA-functionaal, aangezien LDA-methoden niet in staat zijn de grondtoestand van ijzer correct te voorspellen [28, 29]. In werkelijkheid is dit een magnetische bcc-structuur, hoewel LDA voorspelt dat ijzer zich in een niet-magnetische toestand van dichtste stapeling bevindt.

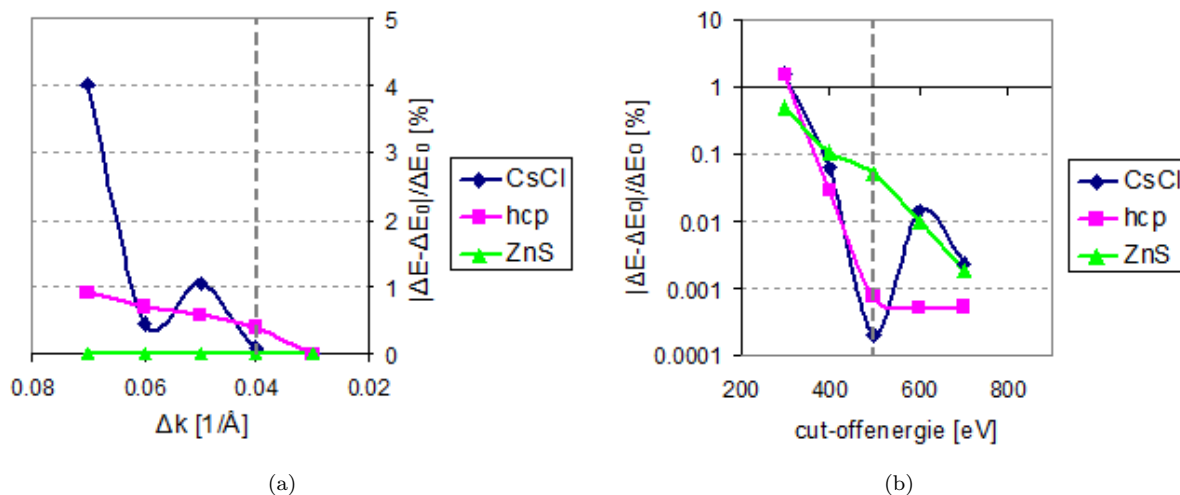
#### 3.1.1 CASTEP

De CASTEP-code [30] (*Cambridge Serial Total Energy Package*) werd in de jaren '80 ontwikkeld met het oog op een betrouwbaar DFT-algoritme voor de behandeling van een wijde waaier aan atomaire omgevingen. Bovendien moest een inherente capaciteit voor parallele berekeningen het mogelijk maken erg grote en complexe berekeningen aan te pakken. In 1999 werd het programma volledig heropgebouwd in Fortran 90 om modulaire uitbreidingen mogelijk te maken. De code is algemeen verbreid over de computationele onderzoeksgemeenschap.

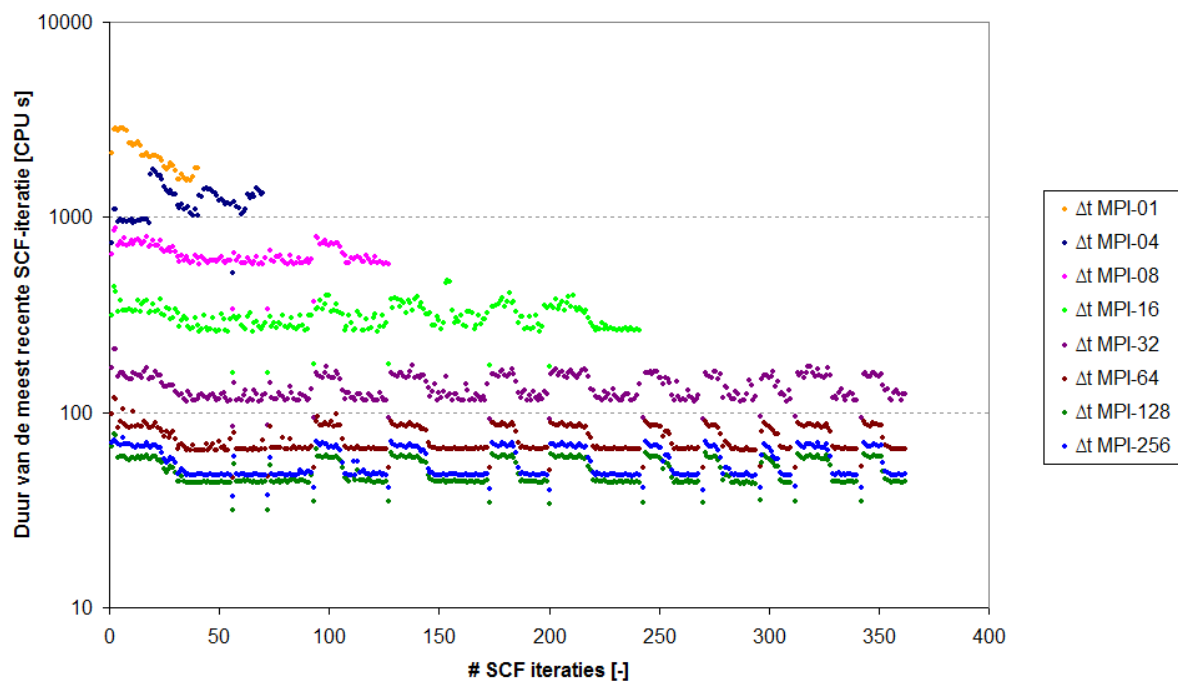
CASTEP lost de Kohn-Shamvergelijkingen op met behulp van een vlakkegolfbasis in ultrazachte pseudopotentialen (zie paragraaf 2.1.4). Verschillende minimalisatietechnieken (zoals bv. het *conjugate gradient* algoritme) maken het mogelijk de elektronendichtheid op een robuuste manier te bepalen. Als primaire grootte berekent het programma hieruit de corresponderende energie. Daarnaast kan men met behulp van storingsrekening ook fysische grootheden, zoals fononen en elastische constanten, uit de geperturbeerde energieën bekomen. Door het berekenen van krachten en spanningen uit de afgeleiden van de totale energie is het bovendien ook mogelijk een optimalisatie van de geometrie door te voeren. Hierbij kan men voorwaarden opleggen en met de symmetrie rekening houden, zodat de rekentijd tot een minimum beperkt wordt.

In het kader van deze thesis werd gebruik gemaakt van versie 4.3 van CASTEP. Berekeningen werden daarbij uitgevoerd met behulp van een PBE-functionaal (zie sectie 2.1.3). De tolerantie op het energieniveau stelden we in op  $10^{-8}$  eV. De gepaste cut-offenergie en het aantal reciproke punten werden bepaald aan de hand van een Fe<sub>50</sub>C<sub>50</sub>-rooster volgens verschillende symmetrieën. Een overzicht van deze convergentietests is weergegeven in figuren 3.1 (a) en (b). Om het effect van een grotere basis te elimineren (wat sowieso voor lagere energieën zorgt), gingen we de convergentie van een energieverval na. In dit geval was dat het verschil tussen de energie van de optimale geometrie en de energie van een structuur met vooraf bepaalde roosterparameter. Bij het bepalen van geschikte systeempparameters moest dan een afweging gemaakt worden tussen de nauwkeurigheid en de computationele kost. Daarom viel de standaardkeuze voor de cut-offenergie op 500 eV. In de reciproke ruimte leek een sample-interval van  $0,04 \text{ \AA}^{-1}$  dan weer voldoende nauwkeurigheid op te leveren. De bemonstering van de eerste Brillouinzone gebeurde door middel van een Monkhorst-Packrooster [31], dat ervoor zorgt dat alle  $k$ -punten homogeen verspreid zijn over het volledige gebied.

Zoals de bedoeling van de makers van CASTEP was, is het ook mogelijk het programma te paralleliseren over een aantal verschillende processoren. Aangezien het, naarmate de thesis vorderde, nodig bleek erg grote cellen uit te rekenen (tot 216 atomen in de primitieve eenheidscel), kon een overstap naar Gengar, de supercomputer van de UGent, niet uitblijven. Een studie van het gedrag bij parallelisatie werd uitgevoerd met behulp van een Fe<sub>53</sub>Mo-rooster. Telkens gedurende één dag werden respectievelijk 1, 4, 8, 16, 32, 64, 128 en 256 processoren ingezet om de berekening tot een goed einde te brengen. De benodigde tijd voor een enkele iteratie werd uitgezet gedurende het verloop van het programma (figuur 3.2). Bovendien werd ook het schalingsgedrag van de totale rekentijd onderzocht (figuur 3.3).

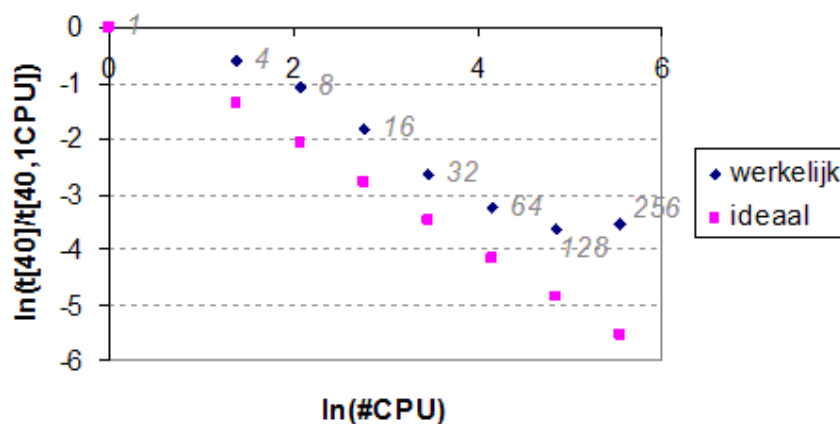


**Figuur 3.1:** Convergentie van het energievverschil bij  $\text{Fe}_{50}\text{C}_{50}$  tussen een optimale geometrie en een vooraf gedefinieerde structuur (roosterparameters 2,90 Å voor de CsCl-structuur, 2,18 Å voor de hcp-structuur en 1,759 Å voor de ZnS-structuur). De ordinaat geeft de relatieve afwijking van deze waarde ten opzichte van de laatste (beste) in de reeks weer. Het laatste meetpunt van (b) ligt op (800 eV, 0 %) en kan daarom niet weergegeven worden op de logaritmische schaal. De grijze stippellijn duidt de gekozen graad van nauwkeurigheid aan



**Figuur 3.2:** Tijdsduur per iteratie voor een toenemend aantal processoren (MPI, *Message Passing Interface*) in het geval van  $\text{Fe}_{53}\text{Mo}$





**Figuur 3.3:** Benodigde rekentijd voor 40 iteraties van de berekening van  $\text{Fe}_{53}\text{Mo}$  (genormaliseerd ten opzichte van de rekentijd van één enkele processor), in functie van een toenemend aantal processoren. In grijs is voor elk punt het aantal processoren weergegeven

Figuur 3.2 toont mooi het periodieke gedrag van de tijdsduur van een SCF-iteratie (*Self-Consistent Field*). Zo blijkt de rekentijd af te nemen naarmate convergentie bereikt wordt. Het starten van een nieuwe geometrie zorgt voor een discontinuïteit, omdat het CASTEP opnieuw veel tijd kost om zich aan de nieuwe configuratie aan te passen. Zo blijkt uit de figuur dat voor een volledige geometrieoptimalisatie tien verschillende structuren op een zelfconsistente manier bepaald worden. De twee korte pieken tussen de 50ste en de 100ste iteratie komen overeen met het langzaam opschroeven van de cut-offenergie, en gaan dus niet gepaard met een nieuwe configuratie. Op die manier kan men dus inzien dat men er met een enkele processor niet in slaagt ook maar één geometrie in een hele dag uit te rekenen. Dit bevestigt de nood aan parallelisatie, aangezien in de grootste gebruikte cellen vier keer zoveel atomen aanwezig zijn.

Figuur 3.3 maakt een vergelijking tussen de schaling met het aantal processoren van de parallelisatie van CASTEP en een ideaal gedrag. Idealiter hoopt men dat een verdubbeling van het aantal CPU's tot een halvering van de benodigde rekentijd leidt. Dat dit niet het geval is, is te wijten aan de meest uiteenlopende zaken, gaande van intrinsieke beperkingen aan de paralleliseerbaarheid tot de eindige duur van communicatie tussen de verschillende processoren. In het geval van CASTEP lijkt de schaling in drie verschillende fasen te verlopen. Tot aan vier CPU's gedraagt de curve zich slechter dan de ideale referentie. Een  $k$ -interval van  $0,04 \text{ \AA}^{-1}$  in de reciproke ruimte komt voor  $\text{Fe}_{53}\text{Mo}$  immers overeen met vier  $k$ -punten in de irreducibele Brillouinzone (IBZ, een gereduceerde vorm van de eerste Brillouinzone, rekening houdend met de symmetrieën van het kristal). Daarom komt het eerste deel van de grafiek overeen met de verdeling van de berekening per  $k$ -punt over de verschillende processoren. Als nog meer CPU's ingezet worden, wordt de parallelisatie uitgebreid naar het diagonaliseren van matrices. Dit deel van de curve lijkt een zo goed als perfecte schaling te volgen. Uiteindelijk zorgt de communicatie tussen de processoren onderling voor te veel vertraging, en gaat de totale tijdsduur opnieuw de hoogte in (laatste meetpunt, 256 CPU's). Deze redenering biedt een verklaring voor de twee knikpunten in het schalingsgedrag. In dit geval lijkt het optimale aantal CPU's 128 te zijn.

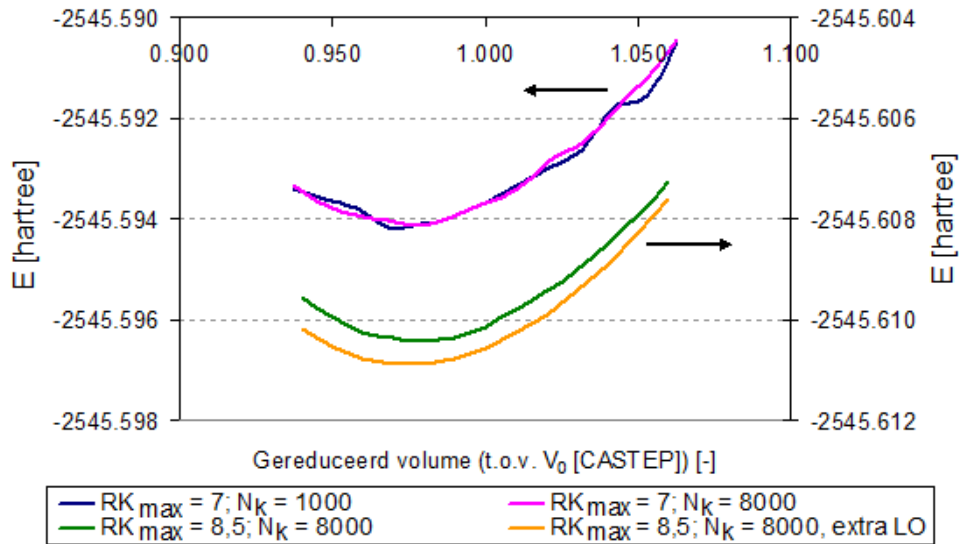
### 3.1.2 WIEN2k

In 1990 begon WIEN2k aan zijn opmars als een belangrijke speler op de markt van DFT-programma's [32,33]. Net zoals CASTEP is de code geschreven in Fortran 90. Over de jaren heen werd deze programmering voortdurend aangepast en kon men verschillende verbeterde versies uitbrengen. In een snel tempo leverde de Technische Universiteit van Wenen de opvolgers van WIEN: WIEN95, WIEN97 en uiteindelijk WIEN2k. Met dit laatste programma werden weer verschillende nieuwe functies geïmplementeerd,

maar men heeft ook aan de snelheid, universaliteit en gebruiksvriendelijkheid gedacht. Zo is het pakket vergezeld van routines die het mogelijk maken structuurbestanden van de ene stijl naar de andere om te zetten of structuren van supercellen zonder veel moeilijkheden te bepalen (zie 3.1.3). Ook het fitten van thermodynamische toestandsvergelijkingen is een optie (zie sectie 3.2.2). Sindsdien is WIEN2k niet meer weg te denken uit de wereld van de computationele materiaalkunde.

In tegenstelling tot CASTEP wendt WIEN2k zich niet tot pseudopotentialen. In plaats daarvan maken de programmeurs gebruik van aangepaste basisfuncties in *muffin tin spheres* (zie paragraaf 2.1.4). Voor zijn berekeningen baseert WIEN2k zich op een combinatie van LAPW en APW+lo. Dit laat toe een grote nauwkeurigheid met een aanvaardbare snelheid te combineren. Bovendien zijn dergelijke methoden uitermate geschikt voor onderzoekers die een zo onbevooroordeeld mogelijk ab-initioresultaat willen bekomen. Dat is slechts in mindere mate mogelijk met pseudopotentialen. Zo hebben bij die laatste techniek absolute energieën geen betekenis, omdat de binnenste elektronen niet meegenomen worden in de berekening. Bij programma's zoals WIEN2k is dat wel het geval. Bovendien worden de resultaten niet beïnvloed door de keuze van een specifieke pseudopotential. Een ander sterk punt van WIEN2k is dat de code op een erg efficiënte manier van symmetrieën gebruik maakt.

Bij deze thesis gebruikten we versie 9.2 van WIEN2k. Opnieuw werden berekeningen uitgevoerd met een PBE-functionaal (zie sectie 2.1.3). Daarbij hanteerden we een tolerantie van  $5 \cdot 10^{-5} e$  voor de ladingsconvergentie en 0,5 mRy/bohr voor de krachten. Bij een eerste reeks berekeningen stelden we de waarde van  $R_{MT}K_{max}$  in op 7,0 en namen we voor het aantal  $k$ -punten standaard dezelfde hoeveelheid als bij CASTEP. Op die manier hoopten we een gelijkaardige graad van nauwkeurigheid te bekomen. Naarmate de thesis vorderde, bleken deze parameters echter niet te volstaan. Een eerste getuige hiervan is figuur 3.4. Voor thermodynamische berekeningen is de  $E(V)$ -relatie immers erg belangrijk (zie sectie 3.2). Hoewel CASTEP in het geval van bcc-Fe een  $10 \times 10 \times 10$   $k$ -rooster verkoos, werd voor deze en andere volumeafhankelijke berekeningen besloten het aantal reciproke punten te verachtvoudigen (dubbel zoveel voor elke dimensie) en  $R_{MT}K_{max}$  te verhogen tot 8,5. De extra LO-functie werd achterwege gelaten, omdat de resultaten ook zonder deze extra basiscomponent meevielen. Bovendien eist het toevoegen van een LO-functie nogal wat manueel werk, omdat met een hogere graad van nauwkeurigheid ook een handmatige instelling van de linearisatie-energieën gepaard gaat. Merk in figuur 3.4 op dat een ruimere basis de energie inderdaad doet dalen.



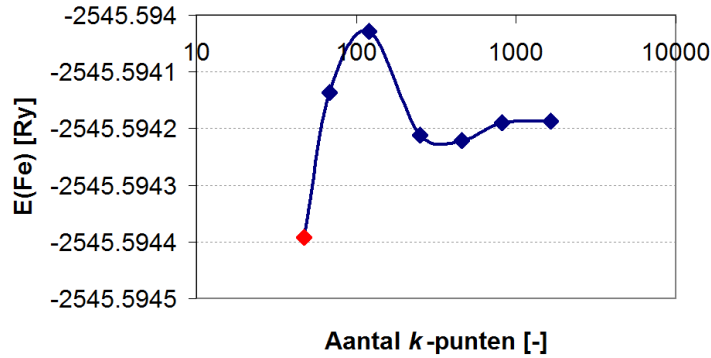
**Figuur 3.4:** Convergentie van de  $E(V)$ -relatie voor bcc-Fe door in WIEN2k de waarde van  $R_{MT}K_{max}$  (basisvergroting) of het aantal  $k$ -punten aan te passen (fijnere bemonstering van de eerste Brillouinzone) of door een extra LO-basisfunctie toe te voegen (basisvergroting)

Daarnaast bleken in de loop van de thesis ook de convergentie-eisen voor de gewone cellen, die met behulp van CASTEP opgesteld waren, niet strikt genoeg (zie paragraaf 4.2.1). Vooral voor grotere supercellen was dat het geval. Zo kunnen we eenvoudig inzien wat men als een aanvaardbare afwijking op de energie van de referentiematerialen kan beschouwen. Het liefst zouden we de inbeddingsenthalpieën tot op een tiental meV kennen. Indien we nu echter van het ergste uitgaan, en een foutenmarge van 0,1 eV bij een  $A_nB$ -cel veronderstellen, betekent dit:

$$\Delta H_{emb}(A_nB) = H(A_nB) - n \cdot H(A) - H(B) \quad (3.1)$$

$$\delta H_{emb}(A_nB) \approx -n \cdot \delta H(A) \sim 0,1 \text{ eV} \sim 0,007 \text{ Ry} \quad (3.2)$$

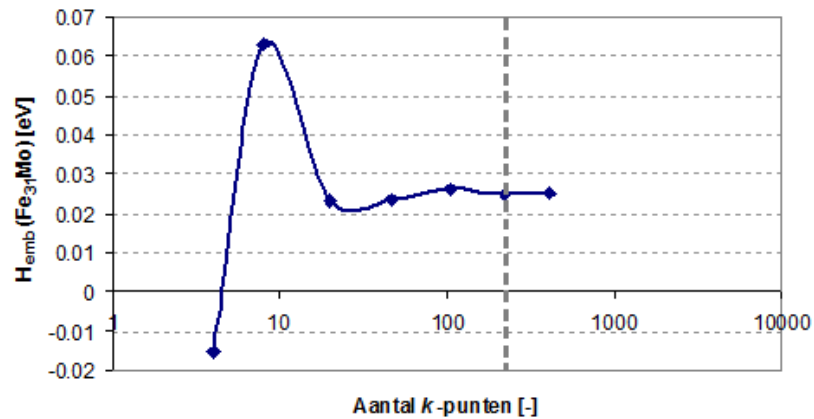
Een supercel met pakweg 100 atomen zal dus van het solvent een nauwkeurigheid van  $7 \cdot 10^{-5}$  Ry per atoom vergen. Ter illustratie is in figuur 3.5 de convergentie van de WIEN2k-energie van bcc-Fe in functie van het aantal  $k$ -punten weergegeven. Met het rode punt wordt het niveau van precisie aangeduid dat we met CASTEP hanteerden (47  $k$ -punten in de IBZ), corresponderend met een  $10 \times 10 \times 10$  bemonstering van de eerste Brillouinzone. Onmiddellijk blijkt dat we voor 100-atomige supercellen met een groot probleem zitten, als we van deze standaard gebruik maken. Het verschil van 0,2 mRy kan dan immers oplopen tot een fout van 0,3 eV bij de inbeddingsenthalpie. Ook bij kleinere cellen zal de afwijking niet te verwaarlozen zijn.



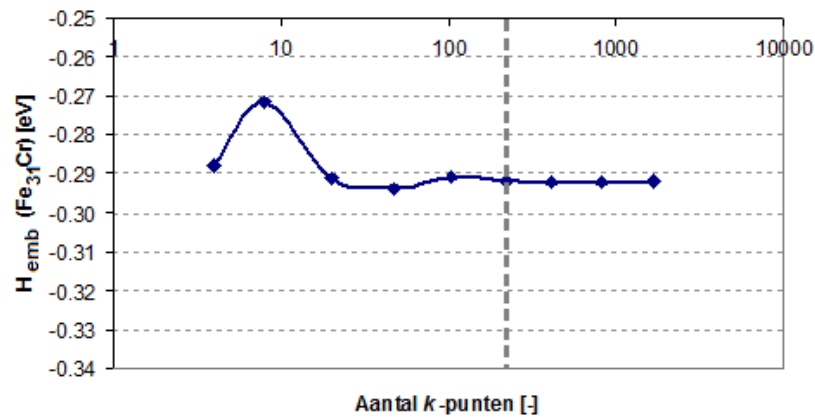
**Figuur 3.5:** Convergentie van de WIEN2k-energie bij een primitieve eenheidscel van bcc-ijzer. Daarbij pasten we een  $R_{MT}$  van 2,2 bohr en een  $R_{MT}K_{max}$  van 7,0 toe, terwijl voor de geometrie de door WIEN2k geoptimaliseerde dimensies gekozen werden (zie figuur 3.4). Het rode punt duidt op de gebruikelijke nauwkeurigheid bij de CASTEP-berekeningen

Het is natuurlijk mogelijk dat die fout opgeheven wordt door de aangepaste energie van de supercel. Men heeft echter geen garantie dat dit het gewenste effect oplevert. Het is evengoed mogelijk dat de superpositie van de twee afwijkingen versterkend werkt en een nog groter verschil in inbeddingsenthalpie veroorzaakt. Om beter in staat te zijn dit verschijnsel in te schatten, is in figuur 3.6 de convergentie van de inbeddingsenthalpie van  $\text{Fe}_{31}\text{Mo}$  en  $\text{Fe}_{31}\text{Cr}$  weergegeven in functie van het aantal  $k$ -punten.

Aan de hand van deze resultaten werd besloten alle gewone WIEN2k-berekeningen aan de hand van een *muffin tin sphere* met een straal van 2,2 bohr en een  $R_{MT}K_{max}$  van 8,5 uit te voeren. Het aantal  $k$ -punten verhoogden we voor 32-atomige cellen tot 220 in de IBZ. Cellen met andere dimensies schaalden dan omgekeerd evenredig, aangezien de coördinaatruimte en de reciproke ruimte zich volgens een inverse relatie gedragen. Voor een 64-atomige supercel rekenden we dus met de helft van het aantal  $k$ -punten. Dit criterium laat toe de inbeddingsenthalpie van een 32-atomige cel tot op ongeveer 1 meV te bepalen. Hoewel hetzelfde gebrek aan nauwkeurigheid bij CASTEP te verwachten is, beperkten we ons voor een tweede serie berekeningen tot WIEN2k. Dat is voornamelijk te wijten aan de onhaalbare rekentijden die de grotere precisie bij CASTEP noodzakelijk zouden maken. Bij de bespreking van WIEN2k-resultaten zal steeds expliciet vermeld worden wanneer de data tot de eerste (minder nauwkeurige) serie behoren.



(a)



(b)

**Figuur 3.6:** Inbeddingsenthalpie van (a)  $\text{Fe}_{31}\text{Mo}$  en (b)  $\text{Fe}_{31}\text{Cr}$  [34], waarbij de  $R_{MT}$  ingesteld is op 2,2 bohr en  $R_{MT}K_{max}$  gelijk is aan 8,5. Voor  $\text{Fe}_{31}\text{Cr}$  is uitgegaan van de CASTEP-geometrie, terwijl bij  $\text{Fe}_{31}\text{Mo}$  een door WIEN2k geoptimaliseerde configuratie gebruikt werd. De grijze verticale demonstreert de gekozen graad van nauwkeurigheid (220  $k$ -punten)

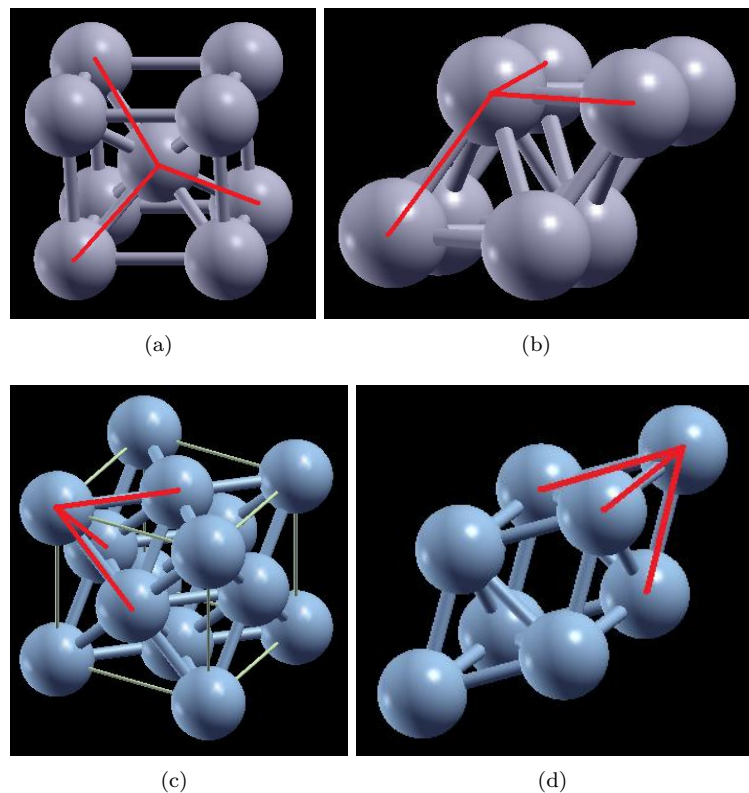
### 3.1.3 Gevolgde procedure

Uit vergelijking (2.55) blijkt dat we op zoek zijn naar structuren waar de atomen van de matrix in steeds grotere aantallen overheersen, zodat de onzuiverheden in de limiet in oneindige verdunning aanwezig zijn. De gemakkelijkste aanpak is die waarin supercellen van het gastrooster gevormd worden. Deze techniek laat toe de onzuiverheidsconcentratie systematisch te doen dalen.

De periodiciteit van een rooster kan gekarakteriseerd worden aan de hand van een eenheidscel. Door deze structurele eenheid periodiek te herhalen, bekomt men een oneindig en ideaal rooster. Men kan ontelbaar veel eenheidscellen beschouwen, maar twee ervan nemen een speciale positie in. Materialen worden meestal gekarakteriseerd aan de hand van een conventionele cel. Deze is voor de in hoofdstuk 4 beschreven systemen kubisch. Het voordeel van een conventionele cel is de eenvoudige geometrie, zowel wat de roosterparameters als de typerende hoeken betreft. Een meer ingewikkeld bouwblok is de primitieve eenheidscel. Hoewel er gevallen zijn waar de conventionele en de primitieve eenheidscel aan elkaar gelijk zijn, is de primitieve eenheidscel meestal minder intuïtief. Primitieve eenheidscellen bestaan

in verschillende vormen, maar worden alle gekenmerkt door een minimaal volume. Het is dus mogelijk met behulp van deze basiseenheid het volledige rooster te reconstrueren, en dit door zo weinig mogelijk atomen in het motief te beschouwen. Voor ab-initio berekeningen ligt de voorkeur daarom altijd op deze laatste eenheidscellen, aangezien de computationele last significant lichter wordt.

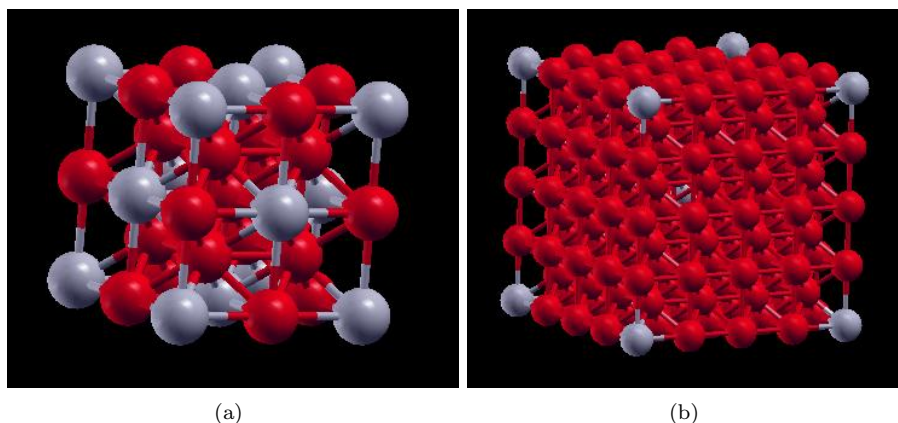
Ter illustratie zijn in figuren 3.7 (a) en (b) de conventionele en de primitieve eenheidscel van een bcc-structuur weergegeven (*body-centered cubic*). Veel transitie-metalen hebben in hun grondtoestand deze structuur, waaronder ijzer en molybdeen. Merk op dat de conventionele cel hoeken van  $90^\circ$  heeft, terwijl die bij de primitieve cel  $109,471221^\circ$  zijn. Bovendien bevat elke conventionele cel twee volledige atomen (één in het midden en acht keer een achtste op de hoekpunten), terwijl de primitieve cel slechts één enkel atoom bevat. De fcc-structuur daarentegen (*face-centered cubic*, figuren 3.7 (c) en (d)) wordt gekenmerkt door een kubisch rooster met extra atomen in het midden van de zijvlakken. Daardoor zorgt de primitieve eenheidscel voor een reductie van vier atomen naar één. De hoeken tussen de basisvectoren zijn er  $60^\circ$ . Onder andere nikkel heeft in zijn grondtoestand een fcc-rooster.



**Figuur 3.7:** (a) Conventionele en (b) primitieve eenheidscel van een bcc-rooster, en analoog (c) en (d) voor een fcc-rooster, waarbij de basisvectoren van de primitieve eenheidscel in rood weergegeven zijn [35]

Een supercel is noch een conventionele noch een primitieve eenheidscel. In plaats daarvan wordt dit bouwblok als een veelvoud van een basiscel geconstrueerd. Een supercel bevat dus veel meer atomen dan de kleinst mogelijke eenheidscel. Op zich zal de energie van zo'n supercel dan ook een veelvoud van de energie van een enkele eenheidscel zijn. Als we onder sterke verdunning onzuiverheden willen aanbrengen, kunnen we dit nu echter op een systematische manier doen. Het is immers mogelijk een subrooster van onzuiverheden boven op het gastrooster te superponeren. Zo kan men een conventionele bcc-eenheidscel (roosterafstand  $a$ ) in zowel  $x$ -,  $y$ - als  $z$ -richting vier maal herhalen. Door dan voor de dotering een bcc-rooster in te voeren met een (conventionele) roosterparameter van  $4a$ , bekomt men een nieuwe conventionele eenheidscel, waarin de onzuiverheid met een concentratie van  $2/128$  aanwezig is, of  $1,56\%$ . Dit is weergegeven in figuur 3.8 (b). Daarnaast is een supercel getoond waarin de dotering met

een concentratie van 25% aanwezig is (figuur 3.8 (a)). Deze situatie komt overeen met een  $2 \times 2 \times 2$  supercel, waarin de onzuiverheden volgens een fcc-structuur geordend zijn. Merk op dat net als bij de gewone eenheidscellen ook bij supercellen een primitieve cel teruggevonden kan worden. Dit vereenvoudigt de berekeningen sterk. Zo zal de  $2 \times 2 \times 2$  supercel met een fcc-subrooster overeenkomen met een primitieve cel waar 1 onzuiverheid en 3 solventatomen aanwezig zijn. Aangezien de oorspronkelijke supercel 16 atomen bevat, is deze omzetting niet te versmaden. Merk op dat deze procedure niet alleen voor bcc-gastroosters bruikbaar is, maar dat elke denkbare, monokristallijne toestand aan de hand van deze werkwijze gemodificeerd kan worden.



**Figuur 3.8:** Conventionele supercellen voor een onzuiverheidsgehalte van (a) 25% (fcc-subrooster) en (b) 1,56% (bcc-subrooster) op basis van een bcc-gastrooster [35]

Het is echter niet altijd even evident om in een DFT-programma de primitieve eenheidscel van een supercel in te geven. WIEN2k heeft hier een streepje voor op CASTEP, aangezien de routine ‘supercell’ toelaat een willekeurige supercel te construeren en een rooster van onzuiverheden te superponeren. De output is dan een .struct-bestand waarin alle roosterposities van de primitieve eenheidscel voorkomen. WIEN2k geeft de coördinaten van deze atomen ten opzichte van de basis van de conventionele supercel. Het is dan mogelijk manueel perturbaties aan te brengen, door bijvoorbeeld het element van de onzuiverheidsatomen aan te passen of de interne posities te verstoren.

CASTEP vereist een volledig manuele input. De roosterparameters van de primitieve supercel moet men zelf ingeven, net zoals de posities en aard van de overeenkomstige atomen. Hier wordt alles gerefereerd ten opzichte van de basis van de primitieve eenheidscel. Omdat het zo goed als onmogelijk is deze atomaire posities op geometrische gronden te bepalen zodra de supercel wat grotere afmetingen krijgt, werden in MATLAB [36] twee kleine programma’s geschreven (zie appendices A en B). Deze laten toe voor een gegeven solventrooster (bcc of fcc) en afmetingen van de supercel de interne coördinaten overeenkomstig met een vooraf bepaald subrooster van onzuiverheden te verkrijgen.

Niet alleen de interne posities, maar dus ook de roosterafstanden en interne hoeken moeten handmatig in CASTEP ingegeven worden. Gelukkig volgen deze getallen uit logische regels. Tabel 3.1 biedt een overzicht tot en met de  $6 \times 6 \times 6$  supercel. Sc staat hierbij voor *simple cubic* en doelt op een gewoon kubisch rooster.

De hierboven beschreven methode om kleine onzuiverheidsconcentraties met behulp van supercellen te bekomen, werd in gelijkaardig onderzoek al eerder toegepast. Zo gebruikten Wolverton en Ozoliņš [23] 32- en 64-atomige, kubische supercellen op basis van aluminium om een oneindige verdunning te simuleren. Erhart *et al.* [22] maakten daarentegen voor het Fe-Cr-systeem gebruik van supercellen waar de onzuiverheden ook niet-kubische subroosters konden aannemen. Ongeacht de methode en het subrooster moet men in de limiet van oneindige verdunning echter dezelfde resultaten bekomen. Dat is ook de reden waarom men in vergelijking (2.53) de karakteristieken van een geordende structuur kan gebruiken om een eigenschap van ongeordende structuren te berekenen.

Bcc-supercel				
dimensie supercel	gesuperponeerd rooster	concentratie	roosterafstand	interne hoek
$1 \times 1 \times 1$	sc	50 %	$a$	$90^\circ$
$2 \times 2 \times 2$	fcc	25 %	$\sqrt{2}a$	$60^\circ$
$2 \times 2 \times 2$	bcc	12,5 %	$\sqrt{3}a$	$109,471221^\circ$
$2 \times 2 \times 2$	sc	6,25 %	$2a$	$90^\circ$
$3 \times 3 \times 3$	bcc	3,70 %	$\frac{3\sqrt{3}}{2}a$	$109,471221^\circ$
$3 \times 3 \times 3$	sc	1,85 %	$3a$	$90^\circ$
$4 \times 4 \times 4$	fcc	3,13 %	$2\sqrt{2}a$	$60^\circ$
$4 \times 4 \times 4$	bcc	1,56 %	$2\sqrt{3}a$	$109,471221^\circ$
$4 \times 4 \times 4$	sc	0,78 %	$4a$	$90^\circ$
$5 \times 5 \times 5$	bcc	0,80 %	$\frac{5\sqrt{3}}{2}a$	$109,471221^\circ$
$5 \times 5 \times 5$	sc	0,40 %	$5a$	$90^\circ$
$6 \times 6 \times 6$	fcc	0,93 %	$3\sqrt{2}a$	$60^\circ$
$6 \times 6 \times 6$	bcc	0,46 %	$3\sqrt{3}a$	$109,471221^\circ$
$6 \times 6 \times 6$	sc	0,23 %	$6a$	$90^\circ$
Fcc-supercel				
dimensie supercel	gesuperponeerd rooster	concentratie	roosterafstand	interne hoek
$1 \times 1 \times 1$	sc	25 %	$a$	$90^\circ$
$2 \times 2 \times 2$	fcc	12,5 %	$\sqrt{2}a$	$60^\circ$
$2 \times 2 \times 2$	bcc	6,25 %	$\sqrt{3}a$	$109,471221^\circ$
$2 \times 2 \times 2$	sc	3,13 %	$2a$	$90^\circ$
$3 \times 3 \times 3$	fcc	3,70 %	$\frac{3\sqrt{2}}{2}a$	$60^\circ$
$3 \times 3 \times 3$	sc	0,93 %	$3a$	$90^\circ$
$4 \times 4 \times 4$	fcc	1,56 %	$2\sqrt{2}a$	$60^\circ$
$4 \times 4 \times 4$	bcc	0,78 %	$2\sqrt{3}a$	$109,471221^\circ$
$4 \times 4 \times 4$	sc	0,39 %	$4a$	$90^\circ$
$5 \times 5 \times 5$	fcc	0,80 %	$\frac{5\sqrt{2}}{2}a$	$60^\circ$
$5 \times 5 \times 5$	sc	0,20 %	$5a$	$90^\circ$
$6 \times 6 \times 6$	fcc	0,46 %	$3\sqrt{2}a$	$60^\circ$
$6 \times 6 \times 6$	bcc	0,23 %	$3\sqrt{3}a$	$109,471221^\circ$
$6 \times 6 \times 6$	sc	0,12 %	$6a$	$90^\circ$

**Tabel 3.1:** Overzicht van de roosterparameters van primitieve supercellen tot en met een  $6 \times 6 \times 6$  conventionele supercel, waarbij  $a$  de roosterafstand van een conventionele bcc- of fcc-eenheidscel voorstelt

## 3.2 Quasiharmonisch Debyemodel

### 3.2.1 Implementatie door gibbs

Aan de Universiteit van Oviedo werd met behulp van Fortran 77 een routine geschreven, die het quasiharmonisch Debyemodel (sectie 2.4) zonder veel moeite bruikbaar moest maken voor de DFT-gemeenschap. Aan de hand van een eigen fitprocedure en een waaier van beschikbare modellen moet `gibbs` [25] onderzoekers over de hele wereld een werktuig bieden om op een efficiënte manier voorspellingen te doen met betrekking tot de temperatuurafhankelijkheid van fysische parameters. Bij hun interpretatie van het quasiharmonisch Debyemodel maakten de ontwerpers gebruik van een isotroop vloeistofmodel [37]. Door een eenduidig verband tussen de constanten van Lamé en de Poissoncoëfficiënt  $\nu$  te hanteren (voor een isotrope vaste stof), is het dan mogelijk de gemiddelde geluidssnelheid in die vaste stof,  $\langle c \rangle$ , enkel in functie van  $\nu$  en de statische compressiemodulus  $B_s$  te schrijven. Zo wordt voor de Debyetemperatuur gesteld:



$$\Theta_D = \frac{\hbar \langle c \rangle}{k_B} \left( \frac{3n}{4\pi V} \right)^{1/3} \approx \frac{\hbar}{k_B} \left( 6\pi^2 n \sqrt{V} \right)^{1/3} f(\nu) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (3.3)$$

met

$$f(\nu) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \frac{1+\nu}{1-2\nu} \right)^{3/2} + \left( \frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (3.4)$$

In deze formules is  $n$  het aantal atomen per cel en  $V$  het volume van deze cel.  $M$  is de massa per formule-eenheid. Deze grootheden dienen dan ook allemaal als input opgegeven te worden. Ook de Poissoncoëfficiënt  $\nu$  moet men manueel ingeven. Voor de berekeningen in het kader van deze thesis werd hiervoor zo veel mogelijk de experimentele waarde genomen.

Naast een eigen model voor de Debyetemperatuur, hebben de ontwikkelaars van `gibbs` ook een specifiek algoritme bedacht om analytische functies aan de data te fitten. Dat is nodig om betrouwbare waarden voor de afgeleiden te bekomen, aangezien discrete punten daar niet echt geschikt voor zijn. Dit gebeurt zowel voor  $E(V)$  als voor  $A_{vib}(V, T)$ . Hierbij moet wel opgemerkt worden dat in het door `gibbs` gebruikte model de elektronische bijdragen tot  $A$  ((2.58) en (2.65)) niet inbegrepen zijn.

Omdat de afgeleiden van de fit erg afhankelijk zijn van de orde van de gebruikte polynoom, maakt `gibbs` een fit aan een wijd bereik van veeltermen tegelijk. Deze worden dan uitgemiddeld door ze met een zeker gewicht bij elkaar op te tellen. Die gewichtsfactor is afhankelijk van het aantal  $E(V)$ -punten, de orde van de veelterm en de spreiding op de gefitte functie. Op die manier hoopt men in staat te zijn een stabiele waarde voor het minimum en de afgeleiden van de reeks gegevens te bekomen.

Het is niet alleen mogelijk de data met behulp van polynomen te benaderen. Zoals in paragraaf 2.4 kort besproken werd, kan men het verloop van  $E$  in functie van  $V$  ook aan de hand van een empirisch verband typeren. Deze toestandsvergelijkingen geven gemakkelijk toegang tot enkele fysisch relevante parameters. Naast de energie en het volume bij evenwicht ( $E_0$  en  $V_0$ ) zijn ook de isotherme compressiemodulus bij 0 K ( $B_0$ ) en zijn drukafgeleiden van belang ( $B'_0$ ,  $B''_0$ , ...). `gibbs` biedt de keuze tussen drie verschillende toestandsvergelijkingen. Behalve de spinodale toestandsvergelijking zijn dat de Birch-Murnaghan-EOS met vier parameters (BM4, met  $e = 0$  en  $n = 2$  in (2.72)) en de Vinet-EOS (geformuleerd in (2.73)), die reeds aangehaald werden.

Ook enkele eigenschappen die onafhankelijk zijn van de gebruikte toestandsvergelijking, kunnen in functie van de temperatuur bepaald worden. Het betreft thermodynamische grootheden zoals de vibrationele entropie, de warmtecapaciteit en de thermische expansiecoëfficiënt. Bij het evalueren van de werking van `gibbs` bleken deze zaken erg handig te zijn (sectie 3.2.2). Bovendien kan de entropie gebruikt worden om de enthalpie te bekomen, aangezien alle bewerkingen van het programma zich richten op de vrije enthalpie. In de praktijk zijn we echter wel op zoek naar mengingsenthalpieën, zodat een correctie van  $T \cdot S(V, T)$  nodig is.

### 3.2.2 Evaluatie van gibbs

Het gebruik van `gibbs` verliep uiterst moeizaam. Het was vaak niet gemakkelijk een juiste vorm voor de in te geven data te bepalen, die het programma er niet toe aanzette foutmeldingen terug te geven. Ook als `gibbs` er wel in slaagde een fit voor de Birch-Murnaghan-EOS te vinden, waren de resultaten niet altijd even accuraat. De door de makers beoogde robuustheid bleek in de praktijk dus niet haalbaar. Daarom is het fitgedrag van het programma uitgebreid geanalyseerd, in de hoop enkele vuistregels te kunnen opstellen met betrekking tot de gewenste vorm van input.

In eerste instantie richtten we ons tot de convergentie van de resultaten. Zo blijkt na een aantal pogingen met verschillende verzamelingen gegevens dat een interval dat symmetrisch rond het evenwichtsvolume  $V_0$  ligt, meer kans heeft een geslaagde fit op te leveren. Indien `gibbs` nog altijd niet in staat is een BM4-toestandsvergelijking te bepalen, is het uitbreiden van dat interval echter geen garantie op een betere uitkomst. Daarnaast blijkt `gibbs` minder goed te functioneren als de data te dicht of te ver vaneen liggen. Ook minder intuïtieve zaken hebben een invloed op de haalbaarheid van een fit. Zo lijken de convergentie of de resultaten soms te veranderen indien alle data over een constant energie-interval verschoven worden.



Dit alles maakt het in de meeste gevallen onmogelijk een kwantitatieve richtlijn met betrekking tot de convergentie te bepalen. Meestal kan men `gibbs` na enkele pogingen echter wel doen convergeren door hier en daar een datapunt te wissen of toe te voegen (desnoods door interpolatie). Om de kwaliteit van de fit te beoordelen, willen we echter wel in staat zijn wat meer gegronde uitspraken te doen. Ab-initiogegevens zijn daar allesbehalve voor geschikt. Numerieke afwijkingen en andere versturende factoren zorgen ervoor dat het  $E(V)$ -verband niet altijd een even glad verloop kent. Een betere referentie is theoretische Birch-Murnaghanverlopen te beschouwen. Bovendien zouden die, wanneer men genoeg bemonsterde punten gebruikt, een exacte fit moeten geven. Ten slotte is het ook interessant dat WIEN2k een eigen fitroutine heeft, eosfit, waarmee bij 0 K de best passende BM4-toestandsvergelijking bepaald kan worden. Dit laat toe de twee programma's met elkaar te vergelijken.

In een eerste test vertrokken we van de door WIEN2k voorspelde  $E(V)$ -relatie voor bcc-molybdeen. Hiervoor werd met behulp van eosfit een Birch-Murnaghan-EOS bepaald. Onze invoergegevens zijn dan op te stellen met behulp van de karakteristieke parameters  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B_0$  en  $B'_0$  en het theoretisch functievoorschrift

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

De data werden in drie verschillende vormen ingegeven in zowel `gibbs` als eosfit. De resultaten werden daarna met elkaar en de basisgegevens vergeleken. In tabel 3.2 is een overzicht weergegeven. Ook bij de kleinere afstand tussen de volumes ( $0,01 V_0$ ) was het de bedoeling 41 punten te gebruiken. Dat dit niet het geval is, is te wijten aan de moeilijke convergentie bij `gibbs`. Merk op dat de basisgegevens, die met behulp van WIEN2k bepaald werden, bij een lage nauwkeurigheid uitgerekend werden. De bekomen parameters komen dus niet overeen met resultaten elders in deze thesis. Om `gibbs` te evalueren maakte de exacte vorm van het Birch-Murnaghanverloop echter niet uit, enkel de reproduceerbaarheid was van belang.

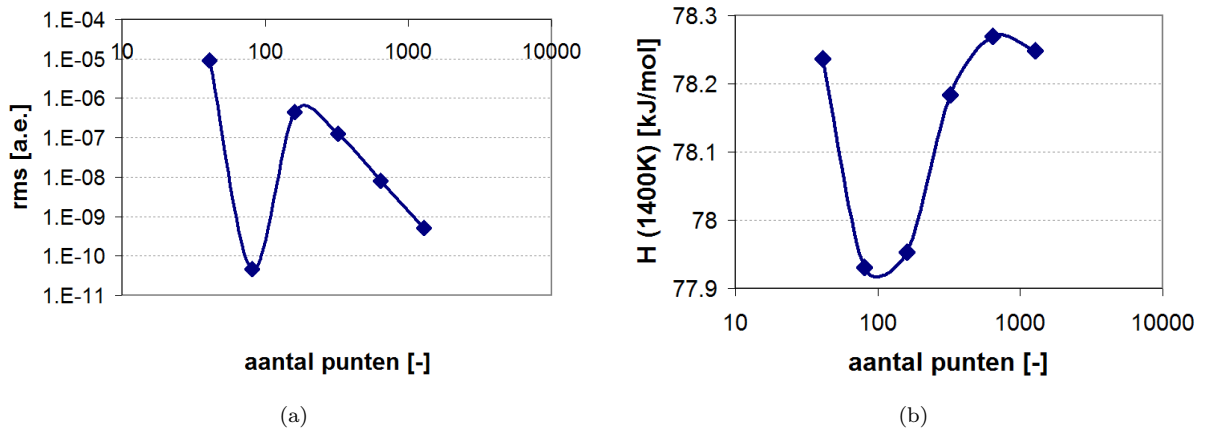
aantal punten	interval	fitprocedure	$V_0$ [b <sup>3</sup> ]	$B_0$ [GPa]	$B'_0$ [-]
41	0,02 $V_0$	<code>gibbs</code>	106,51	261,31	1,9604
9	0,02 $V_0$	<code>gibbs</code>	106,50	262,33	2,2738
25	0,01 $V_0$	<code>gibbs</code>	106,50	251,06	8,2307
41	0,02 $V_0$	eosfit	106,51	255,93	5,2767
9	0,02 $V_0$	eosfit	106,51	255,92	5,2781
25	0,01 $V_0$	eosfit	106,51	255,93	5,2766
vertrekpunt			106,5055	256,0524	5,2767

**Tabel 3.2:** Parameters van gefitte BM4-verlopen in functie van de fitroutine en de vorm van de ingegeven data. De basisgegevens zijn afkomstig van een exacte Birch-Murnaghan-EOS, geïnspireerd op  $E(V)$ -data van WIEN2k voor bcc-Mo

Het is onmiddellijk duidelijk dat de ingewikkelde fitprocedure bij `gibbs` ervoor zorgt dat het programma niet meer in staat is een pure BM4-curve te herkennen. De bepaling van het minimum is geen probleem, maar op de compressiemodulus en zijn afgeleide is de afwijking toch groter dan we zouden verwachten. Eosfit gedraagt zich beter en is op een kleine fout op  $B_0$  na in staat de exacte parameters van het oorspronkelijk BM4-verloop te reproduceren. We kunnen dus bij het bepalen van thermodynamische gegevens bij eindige temperaturen niet op `gibbs` vertrouwen. Ongeacht of het quasiharmonisch Debyemodel correct geïmplementeerd is (zie verder), is de code niet in staat de ingevoerde gegevens te herkennen.

Het minder nauwkeurige fitgedrag sluit echter het gebruik van het programma niet uit. De beschikbaarheid van eosfit zorgt er immers voor dat we het fitten niet noodzakelijk met `gibbs` moeten uitvoeren. Het programma is echter zo opgebouwd dat eerst de best passende EOS bij de data bepaald wordt en daarvan vertrokken wordt om temperatuurextrapolaties te berekenen. We kunnen ons dan de vraag stellen of het mogelijk is `gibbs` tot convergentie te dwingen door erg veel punten met kleine tussenafstanden te gebruiken. Hoewel dit niet mogelijk is met DFT of andere ab-initiomethoden, zijn we wel in staat

een beperkte verzameling gegevens aan de hand van eosfit aan een BM4-EOS te fitten. Het theoretische functievoorschrift van vergelijking (3.5) laat dan toe een willekeurig aantal punten uit te rekenen. De convergentie kan nu als volgt nagegaan worden. We vertrekken opnieuw van een exact Birch-Murnaghanverloop, ditmaal gebaseerd op de CASTEP-resultaten voor de bcc-supercel FeMo. We beginnen met 40 punten, die we symmetrisch rond  $V_0$  schikken met een tussenafstand van  $0,01 V_0$ , en halveren dit interval dan telkens weer, zonder de eindpunten te veranderen. In functie van het aantal ingevoerde data kunnen we dan verschillende grootheden uitzetten en hun convergentie bestuderen. Hier werd ervoor gekozen de rms-waarde van de fit (figuur 3.9 (a)) en de enthalpie bij 1400 K (figuur 3.9 (b)) uit te zetten. De rms-waarde wordt door `gibbs` weergegeven in de output en berekent men aan de hand van een  $\chi^2$ -verdeling. Deze parameter toont hoe goed de fit gelukt is vanuit het oogpunt van het programma zelf. Daarnaast kozen we er ook voor de enthalpie bij 1400 K uit te zetten. Daar zijn verschillende redenen voor. Enerzijds zijn we op zoek naar mengingsenthalpieën, en we willen dan ook een stabiele waarde voor deze grootheid bekomen. Anderzijds blijkt dit ook een van de eerste zaken die bij een andere vorm van input zal veranderen. Ten slotte is die gevoeligheid des te groter bij hoge temperaturen, zodat de enthalpie bij 1400 K een uitvergroot beeld van de werkelijke convergentie moet bieden.



**Figuur 3.9:** De door `gibbs` geleverde rms-waarde en enthalpie bij 1400 K in functie van het aantal ingevoerde BM4-punten voor bcc-FeMo (gebaseerd op CASTEP-data)

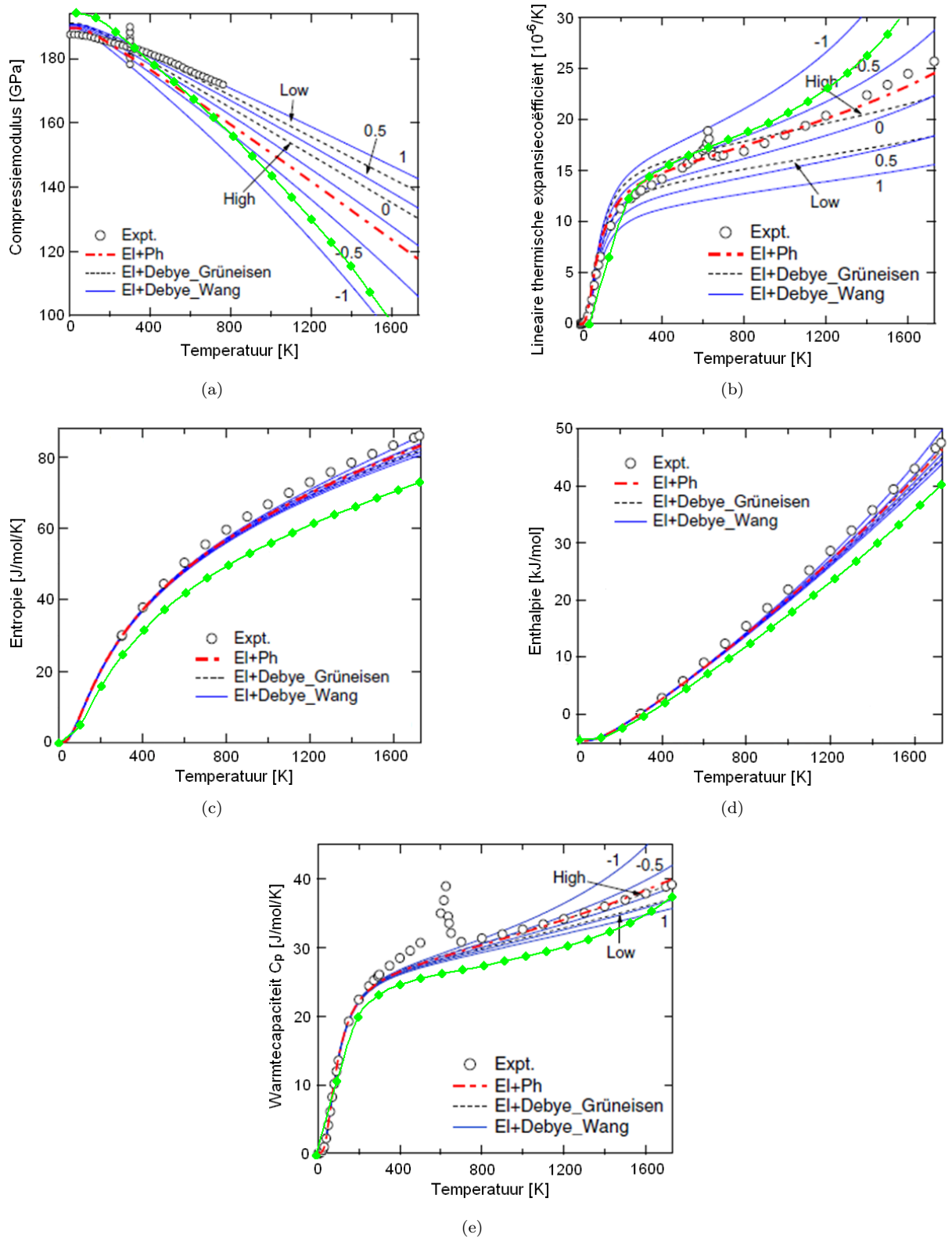
Figuur 3.9 (a) toont dat `gibbs` een gestage convergentie met het toenemend aantal gegevens voorspelt. Dit gaat echter niet noodzakelijk gepaard met een convergentie van de enthalpie bij 1400 K. Zo is de rms-waarde bij het tweede punt van de grafiek (81 samples) gelijkaardig aan die van het laatste punt (1281 samples). De enthalpie is in beide gevallen echter relatief verschillend. Toch krijgen we min of meer de indruk dat de waarde van de enthalpie bij de laatste berekeningen toch begint te stabiliseren. Daarom zullen we voortaan een specifieke procedure toepassen:

1. Bepaal enkele  $E(V)$ -data met behulp van een ab-initioprogramma.
2. Gebruik eosfit om de parameters van de best passende BM4-EOS te bepalen.
3. Bemonster dit verloop met 1281 punten, die symmetrisch rond het evenwichtsvolume liggen en een tussenafstand van  $0,000625 V_0$  van elkaar verwijderd zijn.
4. Geef de bekomen data in `gibbs` in.
5. Is de rms-waarde kleiner dan  $1 \cdot 10^{-7}$ ?
6. (i) *Ja*. De procedure is succesvol afgelopen.  
(ii) *Nee*. Is het programma geconvergeerd?

7. (i) *Ja.* Herhaal vanaf stap 4 met het dubbel aantal punten en de halve tussenafstand.  
(ii) *Nee.* Zijn 1281 of meer samples gebruikt?
8. (i) *Ja.* Verlaag de vereiste nauwkeurigheid in stap 5 en probeer opnieuw vanaf stap 4.  
(ii) *Nee.* Herhaal vanaf stap 4 met de helft van het aantal punten en de dubbele tussenafstand.

Aan de hand van bovenstaande redeneringen en routines zijn we in staat met `gibbs` een zinvol resultaat te bekomen. Om echter zeker te zijn van onze interpretatie van het quasiharmonisch Debyemodel, wensen we de resultaten te valideren. In dat opzicht biedt het artikel van Shang *et al.* [26] een geschikt referentiepunt. De auteurs passen daarin een quasiharmonisch Debyemodel toe op Ni (fcc) en Ni<sub>3</sub>Al (L1<sub>2</sub>). Ze maken er echter geen gebruik van `gibbs`, maar rekenen de corresponderende formules eigenhandig uit. Daarbij vergelijken ze verschillende implementaties van de Debyetemperatuur en leggen de resultaten naast fononberekeningen en experimentele data. Omdat ze ook verschillende toestandsvergelijkingen aan de  $E(V)$ -punten fitten, kunnen we hun resultaten voor een BM4-verloop overnemen. Met behulp van de karakteristieke parameters reconstrueren we dan het theoretische verloop en voeren we volgens de hierboven beschreven procedure de gesamplede waarden in `gibbs` in. De output kan dan rechtstreeks met die van Shang *et al.* en de experimentele resultaten vergeleken worden. Figuur 3.10 biedt een overzicht voor verschillende thermodynamische grootheden.

We merken dat `gibbs` in staat is voorspellingen te doen die in dezelfde lijn liggen als evenwaardige benaderingen, hoewel de overeenkomst niet perfect is. We kunnen dan ook veronderstellen dat de resultaten die we met de hierboven uitgelegde methode bekomen, de resultaten van het quasiharmonisch Debyemodel zijn. We zullen in sectie 4.3.3 aantonen dat het resterende verschil tussen de output van `gibbs` en de gegevens van Shang *et al.* aan elektronische bijdragen te wijten is. Deze worden immers verwaarloosd in het model van `gibbs`.

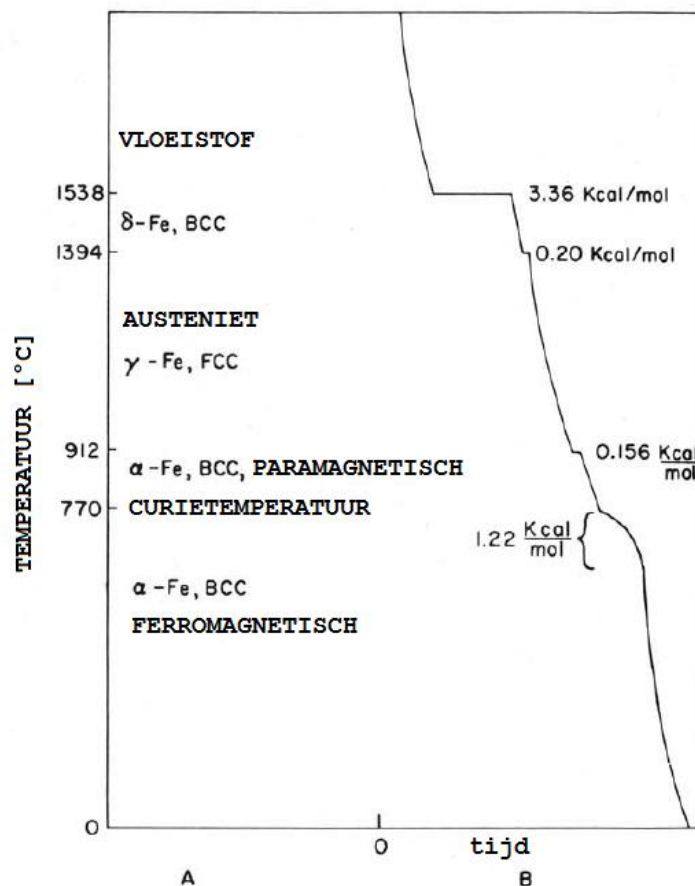


**Figuur 3.10:** Vergelijking tussen de resultaten van Shang *et al.* [26] en die van `gibbs` (groene ruiten). Voor de berekeningen met `gibbs` werd uitgegaan van een exacte BM4-EOS, gebaseerd op de fitparameters van Shang *et al.* De figuren werden in aangepaste vorm overgenomen van Shang *et al.*

## 4 Toepassing op het Fe-Mo- en Fe-Ni-systeem: resultaten en bespreking

### 4.1 Gebruikte materiaalsystemen

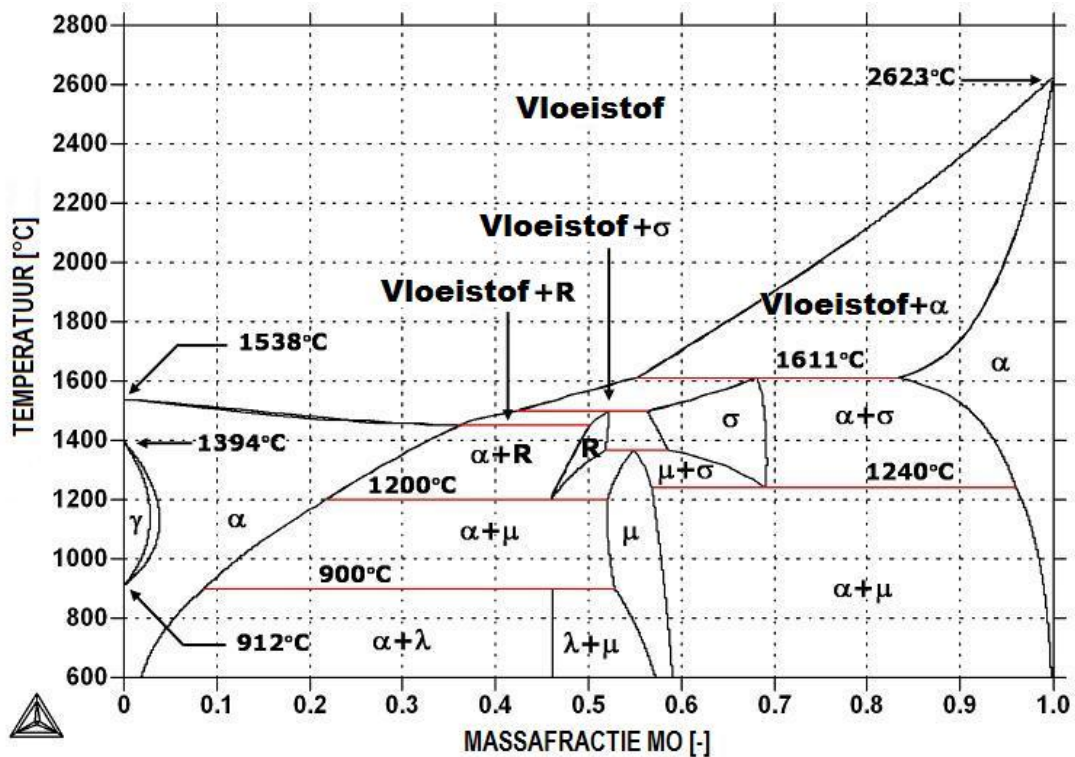
Op ijzer gebaseerde BMG's vormen een nog relatief recent verschijnsel. Toch verloopt de zoektocht naar deze materialen erg intensief. Hiervoor kunnen veel verschillende redenen aangehaald worden. De belangrijkste zijn echter de excellente zachtmagnetische eigenschappen en de superieure thermische stabiliteit tegen kristallisatie [38]. Bovendien zijn de thermodynamische eigenschappen van ijzer goed gekend [39]. Bij lage temperaturen vormt het een ferromagnetisch bcc-rooster. Deze fase wordt vaak aangeduid als ferriet of  $\alpha$ -Fe. Bij hogere temperaturen vindt een magnetische faseovergang plaats en wordt het materiaal paramagnetisch. Wanneer men dan nog meer warmte toevoegt, zal het ijzer een fcc-structuur vormen ( $\gamma$ -Fe of austeniet), vervolgens opnieuw een bcc-structuur ( $\delta$ -Fe) en uiteindelijk smelten. Figuur 4.1 geeft een overzicht van de verschillende structuren van het metaal in functie van de temperatuur.



**Figuur 4.1:** (A) Overzicht van de verschillende structuren van ijzer in functie van de temperatuur en (B) overeenkomstige koelcurve [39]

In de geest van de empirische regels voor een goede glasvormer (zie sectie 2.2.1) worden ook hier veel verschillende onzuiverheden geïntroduceerd. In een specifieke klasse van ijzerhoudende, metallische glazen blijkt vooral het Mo-gehalte een belangrijke rol te spelen [40]. Net zoals ijzer neemt het zilverkleurige molybdeen een bcc-structuur aan. Dit niet-magnetische transitie metaal met atoomnummer 42 wordt al een eind gebruikt als dotering in verscheidene staalsoorten. Zo bestond het beroemde, Duitse kanon 'Dikke Bertha' uit met molybdeen verrijkt staal [41]. Ook bij amorfe metalen blijkt het nu tot interessante

eigenschappen te leiden. Om die reden werd het Fe-Mo-systeem uitgekozen als kandidaat bij uitstek om de mengingsenthalpie te reproduceren. Bovendien neemt de belangstelling voor Fe-Mo-kristallen ook buiten het toepassingsdomein van de BMG's toe [42,43]. Ten slotte is het ook interessant dat zowel op theoretische als experimentele gronden data voor de oplosingsenthalpie beschikbaar zijn [44–47]. Het fasediagram van dit systeem is weergegeven in figuur 4.2.

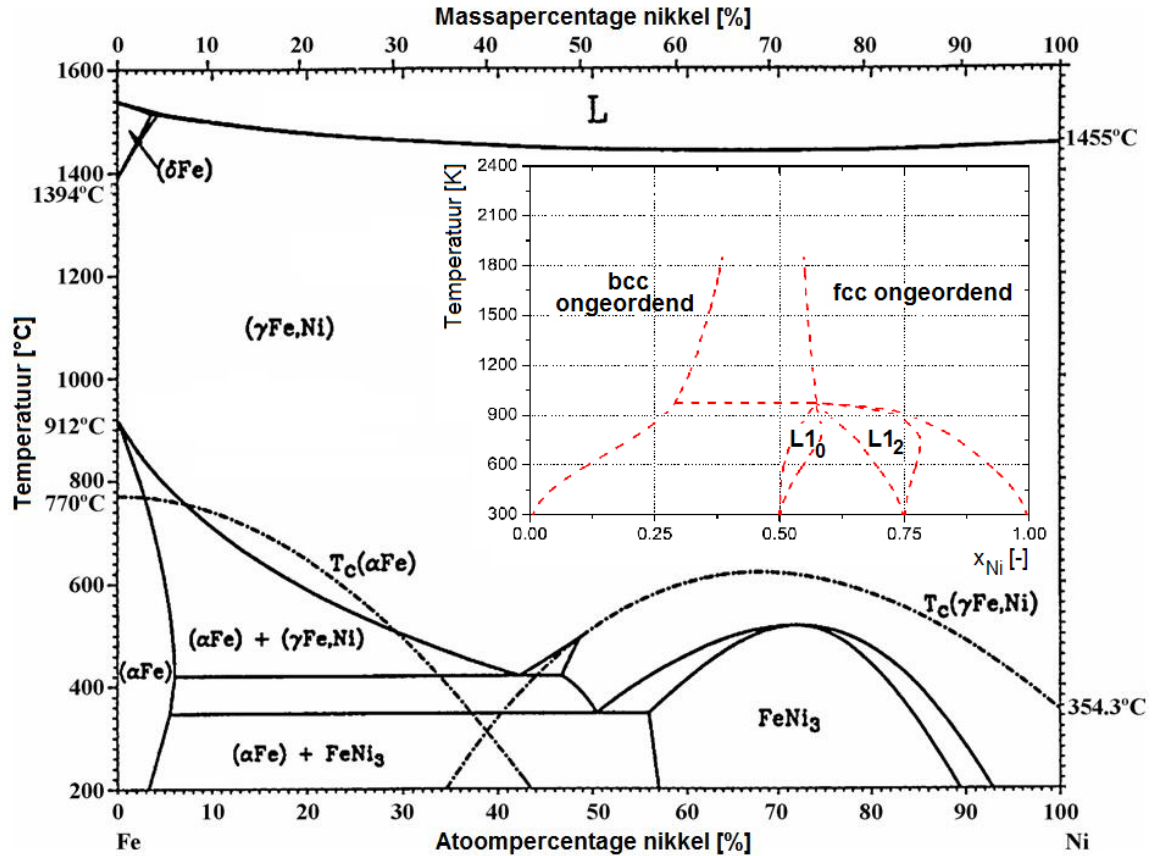


Figuur 4.2: Fasediagram van het Fe-Mo-systeem [48]

In de praktijk is het echter niet altijd even gemakkelijk molybdeen in een ijzermatrix op te lossen. Daarom gingen we ook over tot de studie van een tweede materiaalsysteem, Fe-Ni. Binaire legeringen van deze samenstelling staan er immers om bekend uitzonderlijk goed te mengen [49]. Nikkel is net zoals ijzer ferromagnetisch. In tegenstelling tot Fe en Mo bevindt zijn grondtoestand zich echter in een fcc-structuur. Dit heeft tot gevolg dat in het Fe-Ni-fasediagram een overgang tussen een bcc- en een fcc-rooster zal optreden. Ook bij onze berekeningen van de inbeddingsenthalpie zullen we met deze twee gevallen rekening moeten houden. Figuur 4.3 biedt een beeld van het al bij al relatief eenvoudige fasediagram.

Merk op dat er slechts twee intermetallische fasen optreden, met name FeNi ( $L1_0$ -structuur) en FeNi<sub>3</sub> ( $L1_2$ ). Een  $L1_0$ -rooster is gebaseerd op een conventionele fcc-eenheidscel, waarbij men vier van de zes atomen op de zijvlakken door een alternatief element vervangt. Al deze onzuiverheden bevinden zich in één vlak. De  $L1_2$ -structuur gaat daarentegen uit van een sc-subrooster gesuperponeerd op dezelfde fcc-cel. Beide kristalstructuren worden sowieso uitgerekend volgens onze procedure aan de hand van supercellen. In grafieken in functie van de concentratie Ni (fcc) worden ze dus stevast weergegeven bij 50 en 75%. Merk op dat FeNi niet in het experimentele fasediagram weergegeven is. Het wordt echter wel waargenomen in meteorieten (tetrataeniet), en kan op basis van theoretische overwegingen als metastabiele fase voorspeld worden [50].

Ook voor het Fe-Ni-systeem kunnen experimentele data onze resultaten ondersteunen [49].



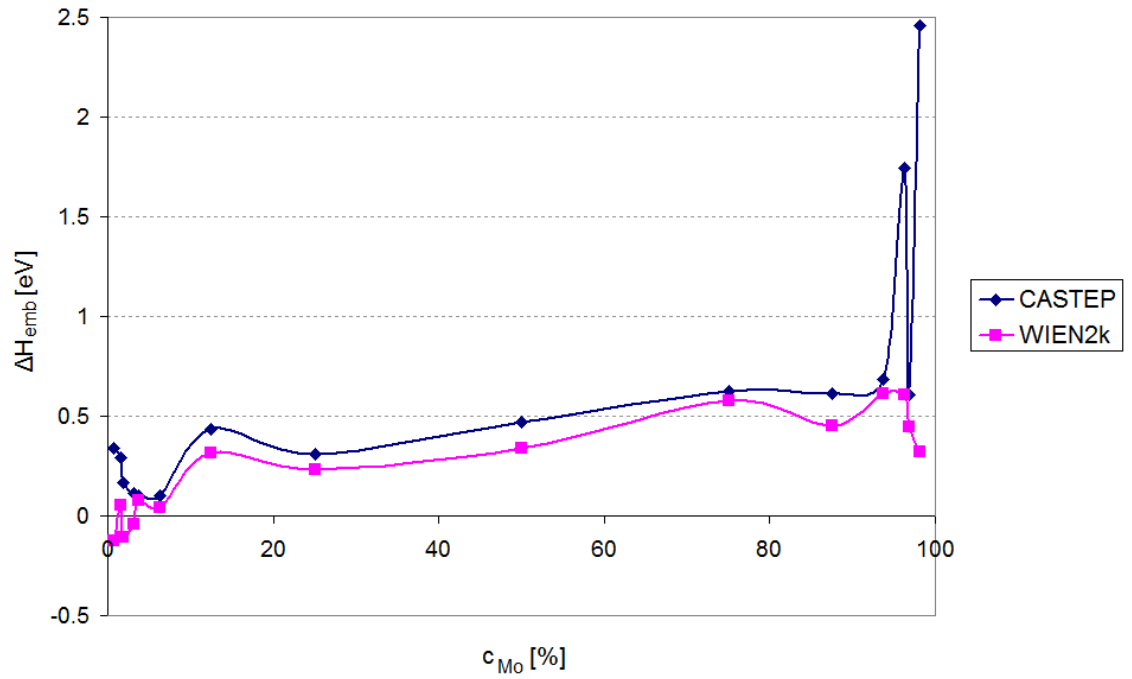
Figuur 4.3: Fasediagram van het Fe-Ni-systeem [51] (inzet: theoretisch voorspelde verloop van het Fe-Ni-fasediagram [50])

## 4.2 Inbeddingsenthalpieën bij het absolute nulpunt

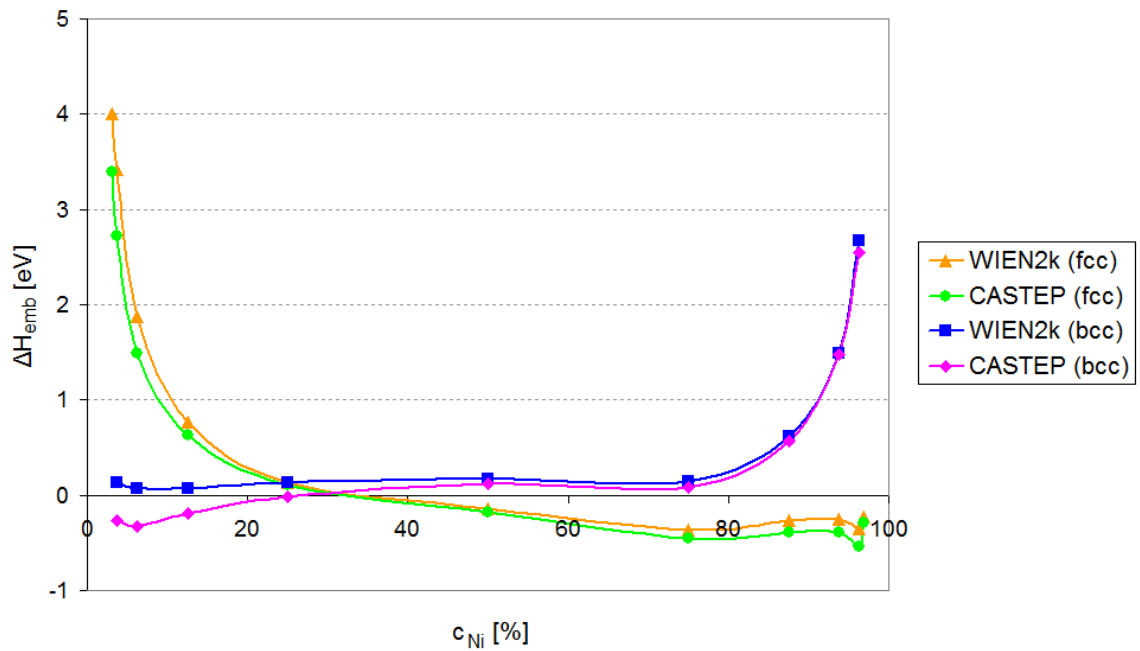
### 4.2.1 CASTEP en WIEN2k bij lage nauwkeurigheid

In een eerste serie berekeningen gingen we met een relatief lage nauwkeurigheid te werk. Wat CASTEP betref, maakten we gebruik van een sample-interval van  $0,04 \text{ \AA}^{-1}$  in de reciproke ruimte en een cut-offenergie van 500 eV (zie paragraaf 3.1.1). Voor WIEN2k pasten we een equivalent  $k$ -rooster toe en hanteerden we een  $R_{MT}K_{max}$  van 7,0. De supercellen werden geconstrueerd zoals vermeld in sectie 3.1.3, waarbij de roosterparameter uit een optimalisatie met CASTEP volgde. Voor de overeenkomstige resultaten verwijzen we naar figuur 4.4.

De grafieken van de inbeddingsenthalpieën bij lage nauwkeurigheid laten toe de gevolgen van dit gebrek aan precisie te evalueren. Het is onmiddellijk duidelijk dat de gegevens voor het Fe-Mo-systeem niet toelaten een stabiele waarde voor de oplossingsenthalpie te bekomen. Zelfs bij sterke verdunning worden de verschillende punten nog gekarakteriseerd door een grote spreiding van de orde van 0,1 tot 0,2 eV aan de ijzerrijke kant. Vooral voor de WIEN2k-resultaten treden hevige fluctuaties op. Daar treedt namelijk nog een scherpe discontinuïteit op ter hoogte van  $\text{Fe}_{63}\text{Mo}$  (bij een concentratie van 1,56 %). De CASTEP-data lijken zich daarentegen gladder te gedragen. Aan de molybdeenrijke kant vindt het omgekeerde verschijnsel plaats. Voor WIEN2k blijkt de curve redelijk continu te verlopen, hoewel opnieuw geen spoor van een asymptotische waarde waar te nemen is. In de CASTEP-resultaten treden daarentegen enorme sprongen op van meer dan 1 eV.



(a)



(b)

**Figuur 4.4:** Inbeddingsenthalpieën van (a) het Fe-Mo-systeem en (b) het Fe-Ni-systeem voor CASTEP en WIEN2k bij een lage nauwkeurigheid (een reciproke roosterparameter van  $0,04 \text{ \AA}^{-1}$ , een cut-offenergie van 500 eV in CASTEP en  $R_{MTK_{max}} = 7,0$  bij WIEN2k)



Ook bij de vergelijking tussen WIEN2k en CASTEP loopt het mis. Het verschil tussen de twee methoden is veel groter dan men redelijkerwijs kan aannemen. Hoewel CASTEP van pseudopotentialen gebruik maakt en zijn model dus in beperkte mate op empirische parameters stoelt, is de techniek toch erg nauwkeurig en moeten de corresponderende energieën dicht bij andere ab-initioresultaten aanleunen. Eventuele foutenmarges zijn veel kleiner dan het waargenomen verschil van 0,1 tot 0,4 eV.

Wanneer we ons tot het Fe-Ni-systeem richten, zien we dat de schommelingen in functie van de concentratie minder uitgesproken zijn. Ook hier vinden we verschillen van de orde van 0,2 eV (bijvoorbeeld tussen fcc-FeNi<sub>26</sub> en fcc-FeNi<sub>31</sub>), maar voor de sprongen aan de molybdeenrijke kant van de CASTEP-resultaten vinden we geen analogon. Bovendien zijn voor dit materiaalsysteem niet zo'n grote cellen uitgerekend als bij Fe-Mo, zodat een stabilisatie van de inbeddingsenthalpie voor meer verdunde legeringen tot de mogelijkheden blijft behoren. We merken echter wel dat het verschil tussen WIEN2k en CASTEP opnieuw tot 0,4 eV kan oplopen.

Men kan daarom enkel besluiten dat voor de berekening van inbeddingsenthalpieën een hoge mate van precisie vereist is. Aan de hand van resultaten zoals in figuur 4.4 is het onmogelijk een eenduidige waarde voor de oplossingsenthalpie te bepalen. Bovendien treedt aan de ijzerrijke kant bij CASTEP een verschil in teken op ten opzichte van WIEN2k. Zelfs wanneer men met behulp van WIEN2k de 64-atomige supercel met zijn 128-atomige tegenhanger vergelijkt, is dat het geval. Aangezien men echter van de oplossingsenthalpie gebruik maakt om de afgeleide van de mengingsenthalpie vast te leggen (zie vergelijking (2.53)), kan een verschil in oplossingsenthalpie van die grootteorde enorme gevolgen hebben.

Niet alleen de inbeddingsenthalpieën blijken niet nauwkeurig genoeg bepaald bij deze instellingen. Ook de  $E(V)$ -relatie heeft te lijden onder de lage precisie. Tabel 4.1 is hiervan getuige. Met behulp van eosfit werd naar een Birch-Murnaghanverloop gezocht dat er het best in slaagde de toestandsvergelijking van bcc-Fe volgens WIEN2k en CASTEP weer te geven. De bijhorende parameters vergeleken we daarna met experimentele data. Voor de compressiemodulus  $B_0$  en zijn drukafgeleide  $B'_0$  werden waarden bij kamertemperatuur genomen [52]. Voor het evenwichtsvolume maakten we gebruik van experimentele metingen van de thermische expansie van ijzer [53] en het volume bij 293 K [54].

gegevens	$V_0$ [b <sup>3</sup> ]	$B_0$ [GPa]	$B'_0$ [-]
WIEN2k (13 punten)	76,69	197,46	4,88
CASTEP (31 punten)	78,94	167,47	-2,81
experimenteel	78,91 (0 K)	164 (293 K)	4 (293 K)

**Tabel 4.1:** Vergelijking tussen experimentele resultaten [52–54] en de toestandsvergelijkingen bij 0 K volgens WIEN2k en CASTEP bij lage nauwkeurigheid

Opnieuw is er sprake van een opmerkelijk verschil tussen het model van WIEN2k en dat van CASTEP. Op het eerste zicht lijkt CASTEP de experimentele resultaten beter te benaderen. Dit kan echter het gevolg zijn van het gebruik van pseudopotentialen. De corresponderende parameters worden immers empirisch bepaald.

Daarnaast valt bij CASTEP ook de negatieve drukafgeleide van de compressiemodulus op. Intuïtief voelen we aan dat dit niet fysisch is. Wanneer  $B'_0$  kleiner is dan nul, houdt dit immers in dat de compressiemodulus daalt met toenemende druk. Aangezien de compressibiliteit  $\chi$  gedefinieerd is als de inverse van de compressiemodulus, komt dit ook neer op een stijging van  $\chi$ . Met andere woorden ondervindt het materiaal steeds minder weerstand tegen het samendrukken, naarmate men er meer druk op uitoefent. Hoewel zo'n materialen bestaan, zijn ze zeldzaam, en deze uitzonderlijke eigenschap kan dan ook niet aan ijzer toegeschreven worden. Zo stelt Nobelprijswinnaar Percy Bridgman voor bcc-Fe [55]:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = -10^{-7}(5,87 - 2,1 \cdot 10^{-5}p)p \quad (4.1)$$

bij een omgevingstemperatuur van 30°C en  $p$  uitgedrukt in kg/cm<sup>2</sup>. De compressibiliteit wordt dan:

$$\chi = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = \frac{V_0}{V} \cdot 10^{-7}(5,87 - 4,2 \cdot 10^{-5}p) \quad (4.2)$$

We zien dus dat de experimentele compressibiliteit van ijzer daalt met toenemende druk. Voor een meer fysisch model verwijzen we naar Singh *et al.* [56]. Aan de hand van een ionaire potentiaal bepalen de onderzoekers een uitdrukking voor de afgeleide van  $\chi$  bij alkalihalogeniden.

Ook het gebruik van een Birch-Murnaghan-EOS veronderstelt dat de drukafgeleide van de compressiemodulus zich in een afgelijnd interval bevindt. In appendix C wordt aangetoond dat deze empirische toestandsvergelijking  $E(V)$  naast zijn minimum bijkomende extrema heeft, tenzij  $B'_0 \in [4, \frac{16}{3}]$ . We voeren er ook een meer algemene analyse uit, waarbij we de invloed van  $B'_0$  aan de hand van een derdegraads-polynoom inschatten. Een fysische toestandsvergelijking ( $B'_0 > -1$ ) blijkt men te kunnen herkennen aan een dalende kromming voor toenemende volumes.

#### 4.2.2 WIEN2k bij hoge nauwkeurigheid

De resultaten in de vorige paragraaf wijzen erop dat de oorspronkelijke graad van nauwkeurigheid niet volstaat. In sectie 3.1.2 werd een tweede set instellingen besproken, die wel aan onze eisen voldoet. Daarbij maken we dus enkel nog gebruik van WIEN2k. Erg belangrijk is vooral vergelijking (3.2), waaruit het belang van een accuraat bepaalde referentietoestand spreekt. Om die reden werd de referentietoestand anders gedefinieerd. In plaats van een enkele eenheidscel van de zuivere metalen te beschouwen, kozen we er vanaf nu voor ook puur Fe, Ni en Mo in dezelfde supercellen als hun legeringen uit te rekenen. Op die manier wordt de numerieke fout minder kritisch. In het eerste geval hebben we immers te maken met een toegelaten afwijking van  $(1/n) \cdot 0,007 \text{ Ry}$  op de energie van een enkele  $A$ -cel, wanneer we de inbeddingsenthalpie van  $A_nB$  tot op  $0,1 \text{ eV}$  willen kennen. Bij deze nieuwe techniek berekenen we echter onmiddellijk de energie van een  $(n+1)$ -atomige referentiecel, zodat de toegelaten spreiding op de energie nu ongeveer  $(n+1)/n \cdot 0,007 \text{ Ry}$  is. Natuurlijk proberen we de nauwkeurigheid wel beter dan  $0,1 \text{ eV}$  te krijgen. Daarbij biedt deze methode een bijkomend voordeel. Door de referentiematerialen in de verschillende supercellen uit te rekenen, kunnen we numerieke onnauwkeurigheden elimineren die enkel van de structuur afhankelijk zijn. Op die manier bekomen we voor de referentiecellen een nauwkeurigheid van de orde van  $5 \mu\text{Ry}$  per atoom.

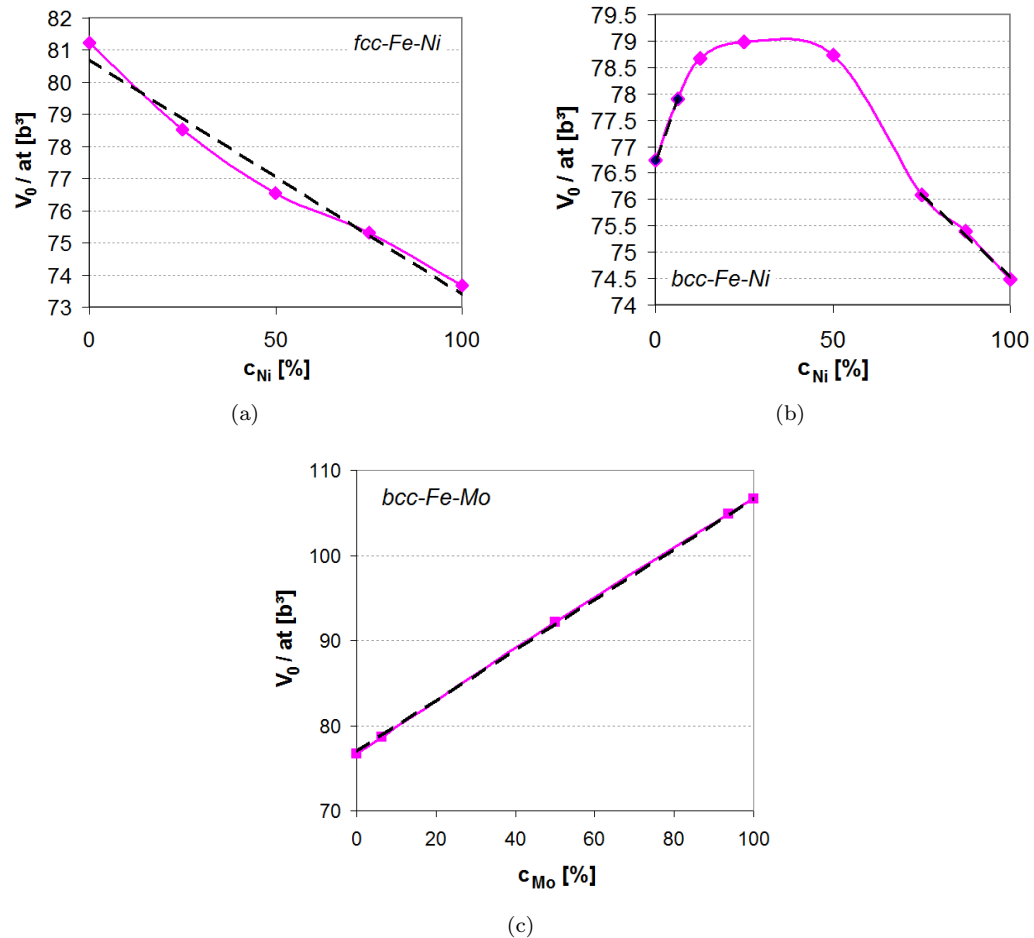
Om van uiterst nauwkeurige waarden voor de energieën van de zuivere materialen gebruik te kunnen maken, is het nodig ook de precieze toestandsvergelijking te kennen. Vooral het evenwichtsvolume is daarbij van belang. Daarom werd voor elk van de gebruikte metalen een nieuwe analyse van het  $E(V)$ -verloop uitgevoerd. Dit laat toe een vergelijking te maken tussen de waarden uit tabel 4.1 en de accuratere resultaten (tabel 4.2). Ook voor molybdeen en nikkel zijn experimentele data beschikbaar, zodat deze eveneens in het overzicht opgenomen zijn [26, 57–59]. Om een glad verloop van de EOS te bekomen, was het bij bcc-Fe zelfs nodig een extra LO aan de basis toe te voegen (zie paragraaf 2.1.4), waarbij de linearisatie-energieën bij elk uitgerekend volume manueel aangepast moesten worden.

materiaal	gegevens	$V_0$ [ $\text{b}^3$ ]	$B_0$ [GPa]	$B'_0$ [-]
Fe (bcc)	WIEN2k (laag)	76,69	197,46	4,88
Fe (bcc)	WIEN2k (hoog)	76,74	199,99	6,02
Fe (bcc)	experimenteel [52–54]	78,91 (0 K)	164 (293 K)	4 (293 K)
Mo (bcc)	WIEN2k (laag)	106,51	256,05	5,28
Mo (bcc)	WIEN2k (hoog)	106,65	260,58	4,22
Mo (bcc)	experimenteel [57, 58]	104,84 (0 K)	266 (300 K)	4,1 (300 K)
Ni (fcc)	WIEN2k (hoog)	73,67	204,10	5,57
Ni (fcc)	experimenteel [26, 59]	74,21 (0 K)	188 (0 K)	5,2 (300 K)

**Tabel 4.2:** Vergelijking tussen de experimentele resultaten en toestandsvergelijkingen bij 0 K volgens WIEN2k met toenemende nauwkeurigheid (aangeduid als laag en hoog)

Ook wat het volume en de interne coördinaten van de gemengde supercellen betrof, maakten we onze eisen strenger. Bij onze eerste reeks resultaten (paragraaf 4.2.1) lieten we CASTEP een geometrieoptimalisatie uitvoeren, en gaven we deze parameters daarna in WIEN2k in. Omwille van de onnauwkeurigheid van CASTEP moest nu ook deze stap door WIEN2k overgenomen worden. Omdat een volumeoptimalisatie voor grote supercellen computationeel zwaar is, werd dit enkel gedaan voor een aantal kleine tot

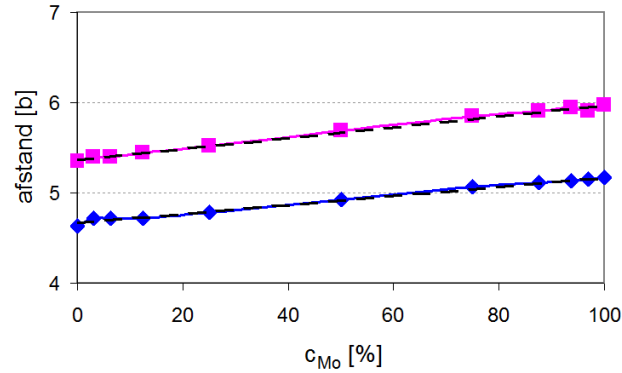
middelgrote kristallen, waarbij we onze nieuwe, hogere precisie hanteerden. Met behulp van een lineaire regressie van het volume per atoom in functie van de concentratie was het dan mogelijk een accurate voorspelling te doen wat betreft het volume van erg grote supercellen. Dit eerstegraadsverband wordt ook wel de wet van Vegard genoemd. Met behulp van deze relatie drukte de gelijknamige onderzoeker uit dat de roosterparameters van een binair kristal vaak aan een lineaire wetmatigheid voldeden [60]. Figuur 4.5 geeft de  $V_0(c)$ -relatie voor onze materiaalsystemen weer. Merk op dat het bcc-Fe-Ni-systeem niet aan de regel van Vegard voldoet. Onze beste benadering bestond daar uit een lineaire interpolatie tussen de twee of drie laatste meetpunten.



**Figuur 4.5:** Evenwichtsvolume per atoom in functie van de concentratie voor (a) fcc-Fe-Ni, (b) bcc-Fe-Ni en (c) Fe-Mo en de gebruikte lineaire interpolatie (stippellijn)

Voor de interne posities van de verschillende atomen riepen we opnieuw de hulp van WIEN2k in. Door middel van de `min_lapw`-routine waren we in staat op zoek te gaan naar de optimale locaties van onze elementen. Om zo veel mogelijk rekentijd te sparen in de 128- en 216-atomige supercellen, vertrokken we voor onze initiële configuratie opnieuw van een geïnterpoleerd geval. Door de afstand van het onzuiverheidsatoom tot zijn eerste en tweede buur in functie van de concentratie uit te zetten, was het reeds mogelijk een gefundeerde gok te doen voor de meest verstoorde posities. Figuur 4.6 biedt een overzicht van de gebruikte relaties voor de Fe-Mo-legeringen.

Het resultaat van deze verbeterde nauwkeurigheid is een drietal nieuwe curves met inbeddingsenthalpieën (figuur 4.7). Opnieuw worden fcc- en bcc-Fe-Ni in dezelfde grafiek weergegeven. De spreiding op de gegevens is voor beide materiaalsystemen merkbaar afgenomen, tot maximaal 0,1 eV. Toch merken we dat



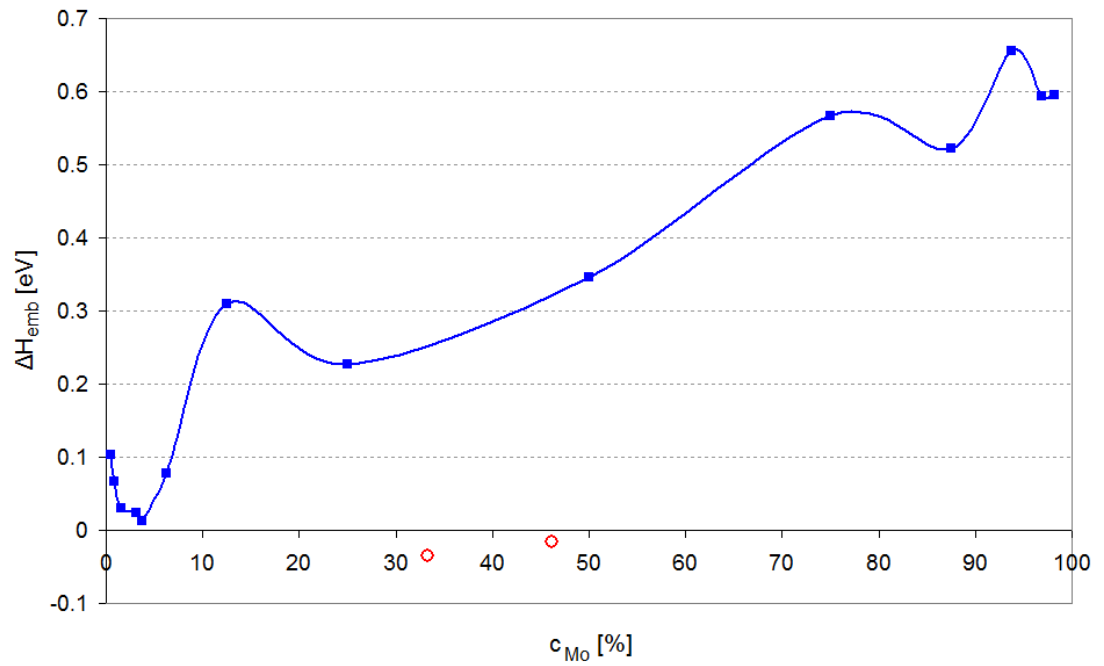
**Figuur 4.6:** Afstand van het onzuiverheidsatoom tot de eerste (ruiten) en tweede burens (vierkanten) in het Fe-Mo-systeem, samen met de bijhorende lineaire regressie (stippellijn)

zelfs bij een 216-atomige supercel ( $\text{Fe}_{215}\text{Mo}$  bij een concentratie van 0,46 % Mo) nog geen asymptotische waarde bereikt lijkt. In paragraaf 4.2.3 wordt dieper ingegaan op enkele mogelijke verklaringen. Door de verbeterde nauwkeurigheid kunnen we nu echter wel degelijk stellen dat dit de inbeddingsenthalpieën bij 0 K zijn, wanneer men homogene oplossing in een bcc-gastrooster beschouwt. Voor andere symmetrieën van het subrooster dan de kubische, verwachten we een spreiding van maximaal 0,025 eV (zie paragraaf 4.2.3) en ook het clusteren van de onzuiverheidsatomen kan niet meer dan 0,1 eV uitmaken [61]. Dat de inbeddingsenthalpie positief is bij concentraties boven de 10 % is dus alvast zeker. Dit is consistent met het gebrek aan kubische mengfasen bij lage temperaturen in het Fe-Mo-fasediagram (figuur 4.2). Het minimum in de inbeddingsenthalpie suggereert dan weer dat er op lange afstanden een energieverlagende Mo-Mo-interactie aan het werk is. Het oplossen van enkele procenten molybdeen blijkt de resulterende legering te stabiliseren.

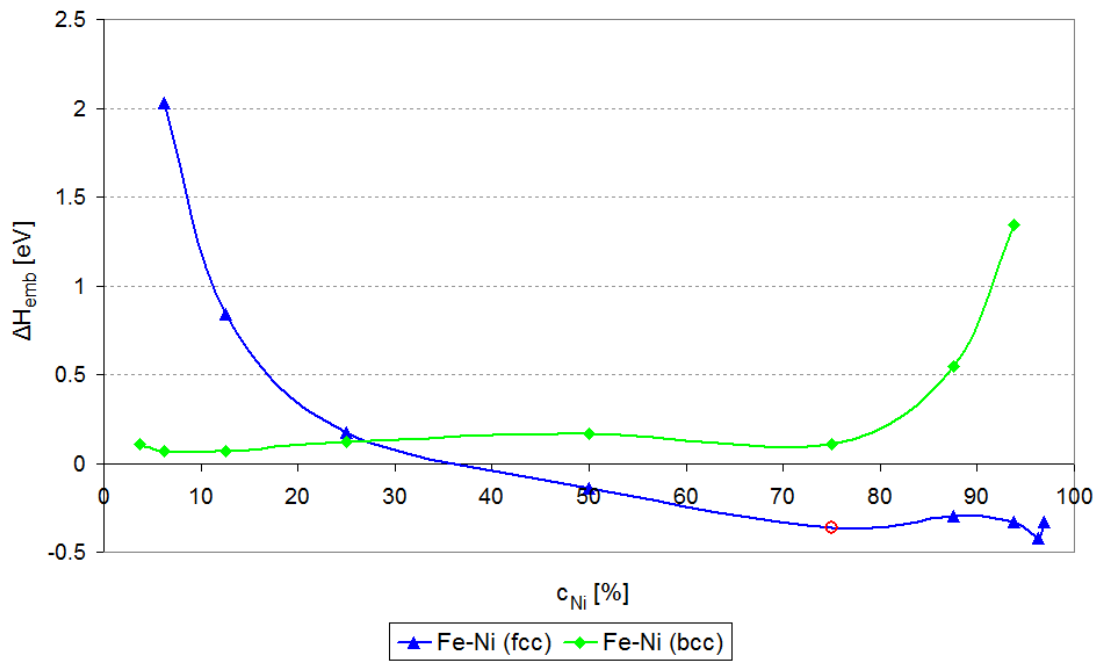
We merken ook verder een goede overeenkomst met de experimentele fasediagrammen (figuren 4.2 en 4.3). We zijn immers inderdaad in staat de stabiliteit van de intermetallische fasen te voorspellen ( $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ,  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$  en  $\text{FeNi}_3$ , aangeduid door rode cirkels in figuren 4.7 (a) en (b)). De inbeddingsenthalpie van nikkel in ferriet is zoals verwacht positief. Het fasediagram toont immers dat bij lage temperaturen een opsplitsing in  $\text{FeNi}_3$  en zuiver ijzer optreedt. Wanneer we de temperatuur laten toenemen, zal dit overgaan in een mengsel van  $\text{FeNi}_3$  en een verdunde  $\alpha$ -Fe-Ni-oplossing. Dit suggereert dat de ijzerrijke inbeddingsenthalpieën dan onder nul zakken. Daarnaast zien we dat het moeilijker is om Fe in Mo op te lossen dan omgekeerd. Ook dat nemen we experimenteel waar.

Ten slotte moet vermeld worden dat de berekening van supercellen tot 216 atomen niet evident is. Af en toe verhinderen computationele obstakels een vlotte werking, aangezien DFT-programma's gewoonlijk niet voorzien zijn op systemen van die grootte. Zo is het vanaf de 64-atomige supercel mogelijk op een SECLR4-fout te stoten. Dit is het geval zodra het aantal  $k$ -punten te hoog oploopt. Een fijn bemonsterde reciproke ruimte is echter noodzakelijk voor de gewenste graad van nauwkeurigheid. In dat geval is het nodig de code van WIEN2k aan te passen. Bij zulke volumineuze supercellen verloopt een controle van de link tussen LO's en vlakke golven immers niet meer optimaal. Wanneer het programma dan nagaat of de basisfuncties niet lineair afhankelijk zijn, blijken de gebruikelijke criteria niet streng genoeg. Dit moet dan ook manueel in de code aangepast worden.

Een tweede probleem dat in de grotere cellen kan optreden, betreft 'spookkrachten'. Af en toe vinden we voor een enkel atoomtype een grote kracht terug, terwijl de configuratie verder volledig geconvergeerd lijkt. Hier moet men de oorzaak bij  $G_{max}$  zoeken. Deze parameter duidt de maximale vector aan tot waar een Fourierexpansie van de elektronendichtheid uitgevoerd wordt. In sommige gevallen, bijvoorbeeld wanneer  $R_{MT}K_{max}$  te groot wordt, is de standaardwaarde niet goed genoeg en moet men voor een meer uitgebreide ontwikkeling kiezen. Wanneer men dit doet bij de cellen waar spookkrachten optreden, lost dit het probleem meestal op. Bovendien blijken de energieën niet noemenswaardig beïnvloed te zijn. Enkel een lichte daling kan waargenomen worden door de grotere nauwkeurigheid.



(a)



(b)

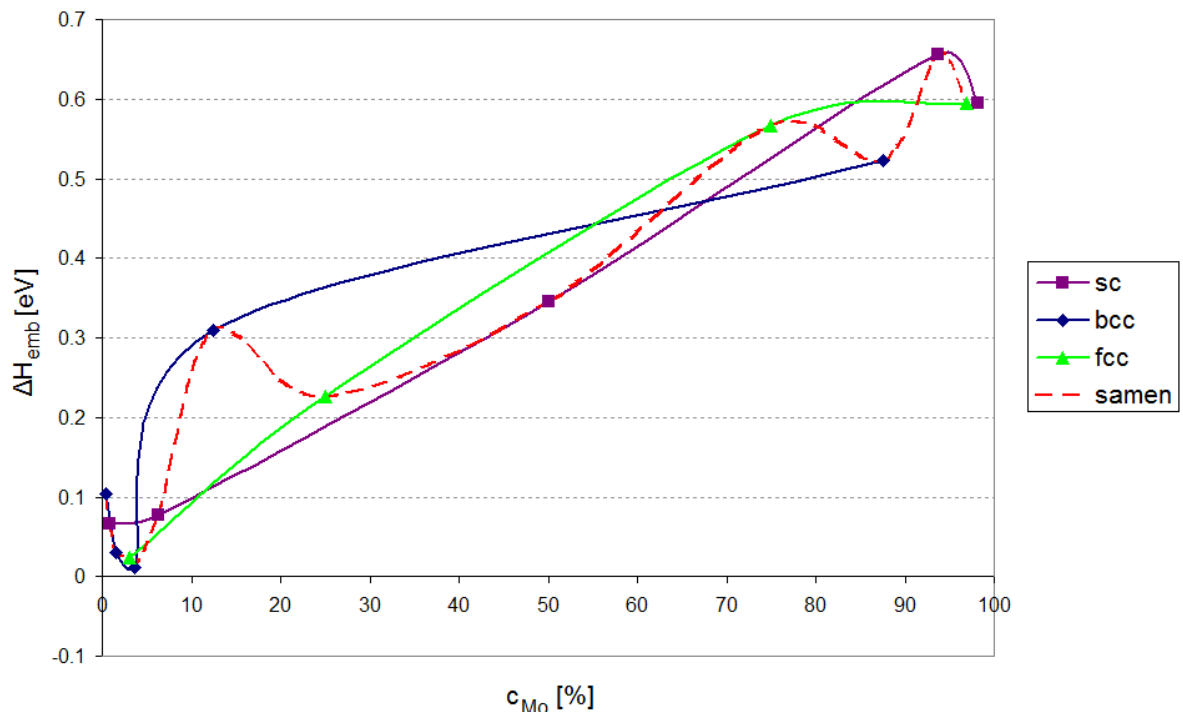
**Figuur 4.7:** Inbeddingsenthalpieën van (a) het Fe-Mo-systeem en (b) het Fe-Ni-systeem voor WIEN2k bij een zo hoog mogelijke nauwkeurigheid (zie de tekst voor specifieke details). De rode cirkels geven de intermetallische fasen  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  ( $\lambda$  of C14),  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$  ( $\mu$ ) en  $\text{FeNi}_3$  weer

Vreemd genoeg treden deze spookkrachten ook op in sommige cellen met enkel ijzer. Dit zou echter niet mogen, aangezien een supercel met zuiver Fe gebaseerd is op een reeds geoptimaliseerde eenheidscel. Bovendien leidt een verhoging van  $G_{max}$  niet tot noemenswaardige beterschap. Dit verschijnsel dient nog opgehelderd te worden. Normaal gezien zou het echter niet veel verschil mogen maken bij de betrokken energieën. Zelfs met een raadselachtige kracht op een enkel atoomtype is de energie per atoom volledig consistent met de andere referentiecellen.

### 4.2.3 Bijkomende beschouwingen bij de resulterende grafieken

Hoewel de numerieke nauwkeurigheid van de berekeningen die tot figuur 4.7 leidden een heel stuk beter is dan bij figuur 4.4, lijkt het op het eerste zicht nog steeds niet mogelijk om hier een unieke waarde voor de oplossingsenthalpie uit te distilleren. Verdere inspectie zal tonen dat dit niet het geval is. We merken dit sterk schommelende gedrag vooral bij het Fe-Mo-systeem op, terwijl de inbeddingsenthalpie voor Fe-Ni-legeringen veel gladder lijkt te verlopen. Men kan zich dan logischerwijs de vraag stellen waarom Fe-Mo hevige oscillaties blijft ondergaan, zelfs bij nagenoeg oneindige verdunning (1 Mo-atoom per 215 Fe-atomen).

We kunnen een eerste tip van de sluier oplichten door dezelfde grafiek op te splitsen in drie equivalente curven. Bij deze opdeling houden we rekening met het subrooster van de dotering. Het is immers intuïtief in te zien dat de interactie tussen de Mo-onzuiverheden anders zal zijn bij een fcc-motief dan wanneer de atomen volgens een sc-structuur geordend zijn. Ook bij Erhart *et al.* [22] merken we iets soortgelijks op. Daar zorgt een alternatief subrooster bij 108-atomige cellen voor verschillen tot 25 meV in de inbeddingsenthalpie van chroom in ijzer. Het resultaat van de opsplitsing bij Fe-Mo wordt weergegeven in figuur 4.8.

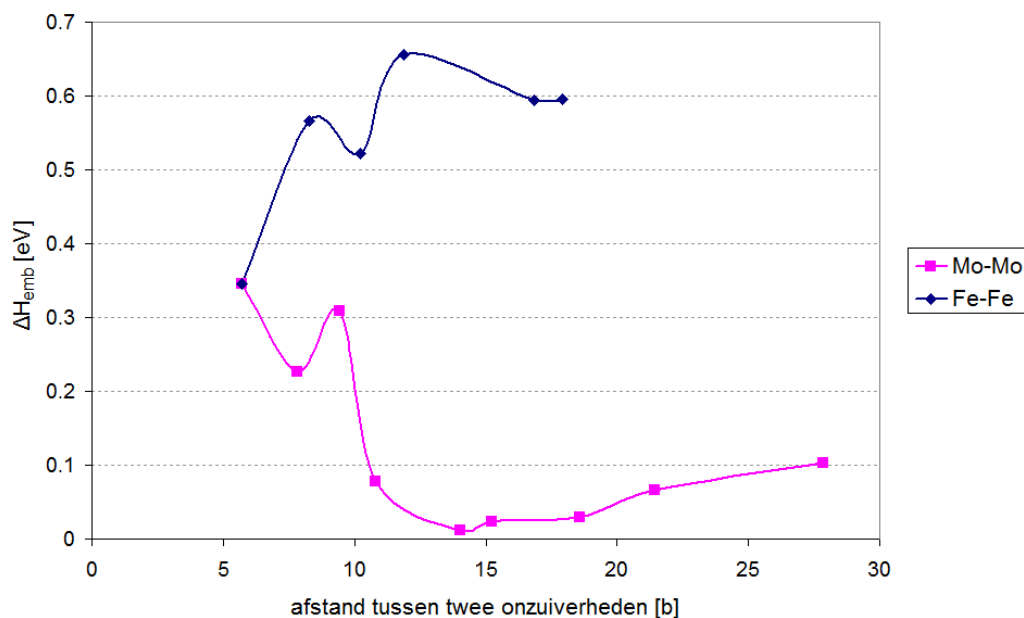


**Figuur 4.8:** Inbeddingsenthalpieën voor het Fe-Mo-systeem (WIEN2k met hoge nauwkeurigheid), waarbij de data opgesplitst zijn naargelang de symmetrie bij het subrooster van de onzuiverheden

We zien dat elk van de drie curven een veel gladder verloop kent dan de totale curve. Hierbij moeten we natuurlijk wel opmerken dat het aantal punten per grafiek beperkt is. Bovendien treedt bij de bcc-

structuren toch nog een sterke fluctuatie op aan de ijzerrijke kant. Om meer duidelijkheid te krijgen, is het in principe nodig meer tussenliggende punten uit te rekenen. Toch kunnen we aan de hand van deze grafische voorstelling al een betere suggestie voor de oplossingsenthalpie formuleren.

Bij het bestuderen van de schommelingen bij erg kleine (of erg grote) concentraties, moeten we er rekening mee houden dat de curve een vertekend beeld geeft. Nemen we bijvoorbeeld een eenvoudige supercel, waar de onzuiverheden zich op een sc-subrooster bevinden. Het is dan nodig een cel met het achtvoudige volume (of een acht keer kleinere concentratie) te beschouwen om een verdubbeling in de afstand tussen twee opgeloste atomen waar te nemen. Door een zeventwintigste van het oorspronkelijke onzuiverheidsgehalte te beschouwen, liggen de gedoteerde atomen dan weer drie keer zo ver van elkaar. Dit wijst erop dat een logaritmische schaal het asymptotische gedrag beter weergeeft. We kiezen er echter voor de inbeddingsenthalpie in functie van de afstand tussen naburige onzuiverheidsatomen uit te zetten, aangezien beide methoden equivalent zijn. Het resultaat van deze procedure vindt men voor het Fe-Mo-systeem in figuur 4.9 terug. Het is nu veel gemakkelijker een convergente trend waar te nemen. Voor de molybdeenrijke kristallen moet men echter nog grotere supercellen in beschouwing nemen. Bovendien zien we dat ‘perfecte’ convergentie bijna onhaalbaar is. Een volgende significant punt in de grafiek zou zich immers bij een cel met minstens 300 atomen voordoen. Dat is zelfs met behulp van een uitgebreide parallellisatie onrealistisch. Gelukkig zijn de gegevens aan de ijzerrijke kant al voldoende om met een betrekkelijke precisie uitspraken te doen over het asymptotisch gedrag.

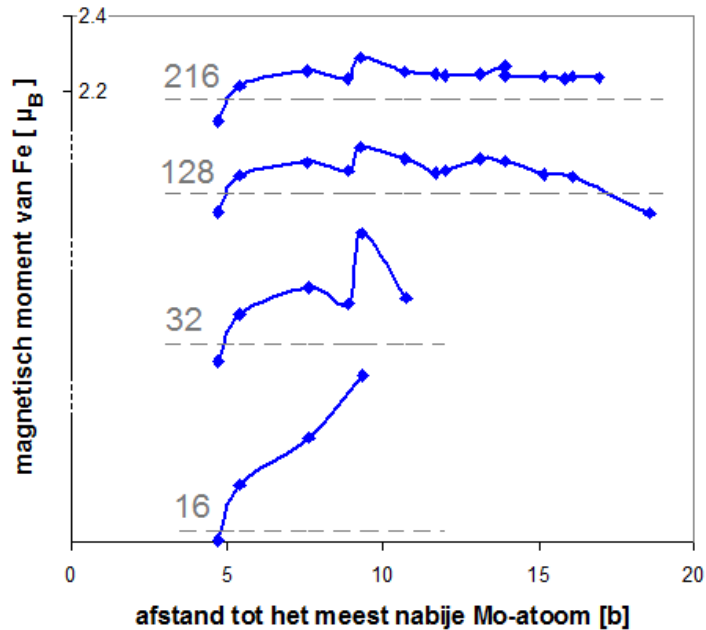


**Figuur 4.9:** Inbeddingsenthalpieën voor het Fe-Mo-systeem (WIEN2k met hoge nauwkeurigheid), waarbij de data geordend zijn naargelang de afstand tussen twee opeenvolgende onzuiverheden (Fe-Fe aan de molybdeenrijke kant en Mo-Mo voor ijzerrijke legeringen)

We zijn er nu wel van overtuigd dat we aan de ijzerrijke kant een heel eind op de goede weg zijn om een geconvergeerde waarde voor de oplossingsenthalpie te bepalen. Daarmee is het mysterie van de fluctuaties in de inbeddingsenthalpie daarentegen nog niet opgelost. Dit verschijnsel is echter niet uniek. Ook Wolverton en Ozoliņš ontdekten al dat het oplossen van transitie-metalen zoals titanium en vanadium in aluminium voor significante verschillen tussen de inbeddingsenthalpieën van de 32- en de 64-atomige supercel kon zorgen [23]. Zij weten dit verschil aan Friedeloscillaties. Deze schommelingen hebben een groot bereik, tot meer dan twee roosterafstanden ver, en kunnen zware gevolgen hebben op energetische eigenschappen. Ze worden veroorzaakt door verstoringen in een fermionengas [62]. Dit fenomeen kan dus ook elektronen in een metallische omgeving beïnvloeden, bijvoorbeeld wanneer een

onzuiverheid geïntroduceerd wordt. Aangezien de elektronen bij hun verstrooiing aan de perturbatie het best beschreven worden door golf functies en bovendien aan het uitsluitingsprincipe van Pauli moeten voldoen, groeperen ze zich op specifieke locaties in de metallische matrix. Op die manier ontstaat een rimpeleffect, dat sferisch uitdeint vanuit de verstoring van het ideale rooster. Deze lokalisatie van de elektronen doet denken aan een interferentie-effect. Hierbij moet wel opgemerkt worden dat het gebruik van een niet-interagerend systeem in DFT (de Kohn-Shamorbitalen) ervoor zorgt dat de met behulp van LDA voorspelde Friedeloscillaties een slechte benadering voor de werkelijkheid zijn. Om de Kohn-Shamgolffuncties aan fysische Friedeloscillaties te linken, heeft men nood aan een sterk niet-lokale functionaal. De functionaal die wij gebruiken, GGA, slaagt hier iets beter in.

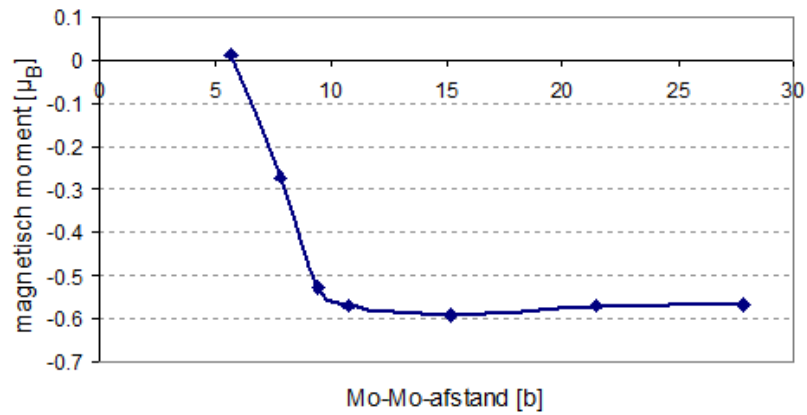
Het is mogelijk dat dit golfverschijnsel in het elektronengas ook bij het Fe-Mo-systeem een rol speelt. Om deze hypothese te staven, onderzoeken we de magnetische eigenschappen van ijzer en molybdeen in functie van de afstand tot de perturbatie van het systeem. We beperken ons hierbij tot de ijzerrijke supercellen. Figuur 4.10 biedt een overzicht van de magnetische momenten van de ijzeratomen in functie van de afstand tot het dichtstbijzijnde molybdeen.



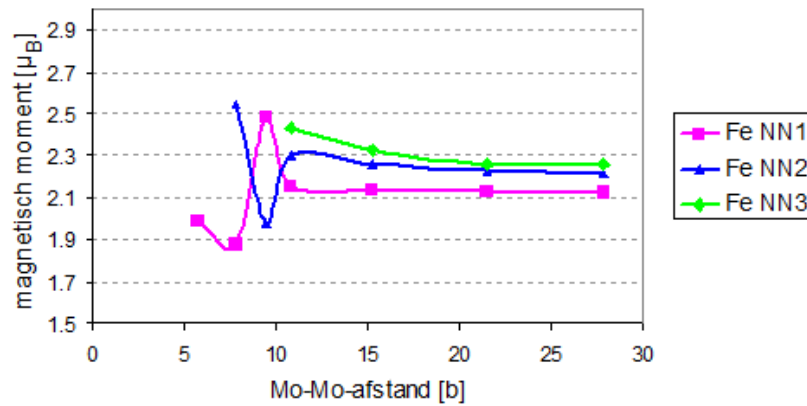
**Figuur 4.10:** Magnetisch moment van de ijzeratomen in functie van de afstand tot het dichtstbijzijnde molybdeen, vergeleken met de referentiewaarde in zuiver ijzer ( $2,177 \mu_B$ , stippellijn) voor vier supercellen: (van boven naar beneden)  $Fe_{215}Mo$ ,  $Fe_{127}Mo$ ,  $Fe_{31}Mo$  en  $Fe_{15}Mo$

Ook hier treden dus inderdaad Friedeloscillaties op. Bovendien merken we dat die kleiner worden naarmate de clusters met molybdeen in hun centrum zich van elkaar verwijderen. Het hierboven vermelde interferentie-effect is dus niet helemaal uit de lucht gegrepen. Doordat de molybdeenatomen relatief dicht opeen zitten in de kleinere supercellen, kunnen de fluctuaties constructief of destructief met elkaar reageren. Dit heeft tot gevolg dat erg grote afwijkingen in de elektronendichtheid en magnetische momenten kunnen optreden. Wanneer we de limiet van oneindige verdunning bestuderen, moet deze interactie echter volledig uitgestorven zijn. Aan de hand van de resultaten uit figuur 4.10 krijgen we de indruk dat schommelingen in de magnetische momenten van ijzer voor de 128- en 216-atomige cellen goed op elkaar lijken. Hier lijkt de interactie tussen de verschillende clusters van weinig belang meer te zijn. Een duidelijker beeld wordt geschetst in figuren 4.11 en 4.12. In de eerste figuur worden de magnetische momenten van molybdeen en de dichtstbijgelegen ijzeratomen uitgezet in functie van de afstand tussen twee onzuiverheidsatomen (Mo). Figuur 4.12 biedt dan weer zicht op de convergentie van de hyperfijnvelden van molybdeen in ijzer. Merk op dat de overeenkomst met de literatuur [47] erg goed is, vooral gegeven



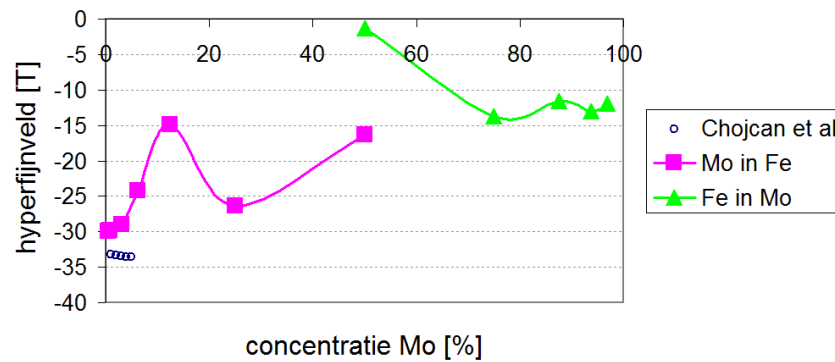


(a)



(b)

**Figuur 4.11:** Magnetisch moment van (a) Mo en (b) de drie dichtstbijgelegen Fe-atomen (NN1 is de dichtste buur) in functie van de afstand tussen twee naburige onzuiverheden



**Figuur 4.12:** Hyperfijnveld van molybdeen in ijzer en ijzer in molybdeen in functie van de concentratie en vergelijking met de literatuur [47]. Merk op dat Chojcan *et al.* niet in staat waren het teken van het hyperfijnveld te meten

het feit dat WIEN2k enkel de contactbijdrage aan het hyperfijnveld berekende, terwijl in werkelijkheid ook een orbitaal en dipoolveld aanwezig zijn. Bovendien kan de contactterm volgens GGA-functionalen altijd wat afwijken van de reële waarde.

Deze figuren bevestigen ons vermoeden. Pas vanaf een 64-atomige supercel (met een tussenafstand van 18,6 b en een concentratie van 1,56 of 98,44 %) kan er sprake zijn van convergentie. Hoewel iets kleinere cellen dus wel in staat moeten zijn een uitspraak over de oplossingsenthalpie te doen, is al extreem sterke verdunning vereist om tot een kwantitatief besluit te komen. Dit bewijst dat de data over de Mo-rijke legeringen nog (net) tekortschieten.

Figuur 4.7 toont een veel minder grillig gedrag voor het Fe-Ni-systeem. Nochtans is ook nikkel een transitie metaal. Het is echter mogelijk dat de Friedeloscillaties hier slechts in een verzwakte vorm optreden. Nikkel leunt immers veel dichter bij ijzer aan, zodat de verstoring van het ideale rooster veel kleiner is. Het is immers net zoals het solvent ferromagnetisch (weliswaar met een kleiner magnetisch moment) en heeft ongeveer hetzelfde volume. Voor een definitief besluit is het echter nodig ook voor dit materiaalsysteem een analyse in de stijl van figuren 4.10 tot 4.12 uit te voeren.

Rekening houdend met de spreiding op onze data is het ten slotte toch al mogelijk enkele van die resultaten met theoretische modellen te vergelijken. Zo bekomen Bangwei en Yifang op basis van een EAM-model (*Embedded Atom Method*) een oplossingsenthalpie van 0,03 eV voor Mo in Fe en 0,12 eV voor Fe in Mo bij 0 K [44]. Meer recente berekeningen van Dursun *et al.* hielden het na enkele modificaties van het model op 0,31 eV bij Mo in Fe en 0,35 eV voor Fe in Mo [45]. Miedema paste daarentegen een semi-empirische aanpak toe, waarbij hij zich baseerde op grote aantallen calorimetrische data voor de vormingsenthalpieën van binaire legeringen. Op die manier bewam hij -0,09 eV voor in ijzer opgelost molybdeen [46].

Zelf bekomen we voor de oplossingsenthalpie aan de ijzerrijke kant van het Fe-Mo-systeem iets meer dan 0,1 eV. Hoewel deze waarde afwijkt van de voorspellingen uit andere modellen, is de grootteorde volledig consistent met de spreiding op hun onderlinge resultaten. Omdat onze voorspelling gebaseerd is op DFT, en niet op semi-empirische of geparаметriseerde modellen, maken we ons sterk dat onze waarde van 0,1 eV veel betrouwbaarder is dan de vroegere voorspellingen in de literatuur. In het molybdeenrijke gebied vinden we dan weer ongeveer 0,6 eV. Hier beginnen de enthalpieën te convergeren, maar een sterkere verdunning kan die waarde nog altijd wijzigen. Hoe dan ook merken we hier meer verschil met de literatuur.

Wat het Fe-Ni-systeem betreft, is het mogelijk een vergelijking van onze resultaten met andere DFT-data uit te voeren. Mishin *et al.* berekenden de vormingsenthalpieën voor een aantal eenvoudige fasen, die deze samenstelling hadden [63]. Ook deze onderzoekers maakten gebruik van een LAPW-methode, maar niet van WIEN2k, en als functionaal kozen zij voor PW91 (zie sectie 2.1.3). Hun  $R_{MT}K_{max}$  lag significant hoger, maar in deze thesis werden berekeningen met meer  $k$ -punten in de IBZ uitgevoerd. Tabel 4.3 vergelijkt hun gegevens met de resultaten uit deze thesis. De vormingsenthalpie kan berekend worden door de inbeddingsenthalpie uit figuur 4.7 (b) door het aantal atomen te delen. We merken een zeer goede overeenkomst, zoals ook het geval zou moeten zijn.

supercel	Fe <sub>7</sub> Ni	Fe <sub>3</sub> Ni	FeNi	FeNi <sub>3</sub>	FeNi <sub>7</sub>
$\Delta H_f$ [eV] (eigen resultaten)	0,105	0,044	-0,071	-0,091	-0,037
$\Delta H_f$ [eV] (Mishin <i>et al.</i> )	0,109	0,048	-0,067	-0,089	-0,038

**Tabel 4.3:** Vergelijking tussen de vormingsenthalpieën (per atoom) van enkele eenvoudige Fe-Ni-cellen bij Mishin *et al.* [63] en deze thesis

### 4.3 Thermische extrapolatie van ab-initio-inbeddingsenthalpieën

Wanneer experimentele onderzoekers met ab-initiogegevens in contact komen, worden zij onmiddellijk geconfronteerd met gebrek aan toepasbaarheid van de data op hun eigen metingen. Ondanks het feit dat DFT een uitstekend model biedt voor de situatie bij 0 K, kunnen de resultaten niet altijd doorgetrokken worden naar eindige temperaturen. Zo kan men met relatieve zekerheid het evenwichtsvolume bij het absolute nulpunt voorspellen, maar bij kamertemperatuur zal het materiaal door thermische expansie

uitgezet zijn. Energie kan aan de omgeving onttrokken worden om vibrationele modi in het rooster aan te slaan en elektronen naar hoger gelegen niveaus te exciteren. DFT biedt geen antwoord op deze aspecten. Gelukkig bestaan er modellen die — binnen een vooraf gedefinieerd temperatuurinterval — aan de hand van theoretische redeneringen een extrapolatie naar eindige temperaturen toelaten. Het quasiharmonisch Debyemodel is daar een van (zie sectie 2.4). Met behulp van `gibbs` (sectie 3.2) is het mogelijk de energieën van zowel de supercel als de referentiematerialen bij hoge temperaturen in te schatten. Door deze waarden met elkaar te combineren, kunnen we dan een vergelijking maken tussen ons model en experimentele waarnemingen voor de oplossingsenthalpie (paragraaf 4.3.4). Daarbij moet wel nog een onderscheid gemaakt worden tussen zuiver vibrationele effecten (paragrafen 4.3.1 en 4.3.2) en elektronische correcties (paragraaf 4.3.3), die niet door `gibbs` in rekening gebracht worden.

#### 4.3.1 Toepassing van het quasiharmonisch Debyemodel

Met behulp van `gibbs` is het mogelijk een reeks waarden voor de vrije enthalpie en entropie bij eindige temperaturen te bekomen. Hieruit kunnen we dan de enthalpie berekenen als  $H = G + TS$ . Hoewel de Gibbsenthalpie de relevante grootte is wanneer we de stabiliteit van systemen beschouwen, zijn we immers geïnteresseerd in enthalpieën, aangezien die experimenteel in adiabatische processen gemeten wordt. Bij `gibbs` is de belangrijkste input de  $E(V)$ -relatie, die in gesampled vorm ingegeven wordt. In sectie 3.2.2 kwamen we tot een specifieke procedure, die toeliet met het programma de voorspellingen van het quasiharmonisch Debyemodel weer te geven zonder last te hebben van het problematische fitgedrag. We beschouwen hiervoor twee testcases: FeMo en Fe<sub>26</sub>Mo. Vooral deze laatste supercel moet toelaten het effect van hogere temperaturen op sterk verdunde legeringen te evalueren.

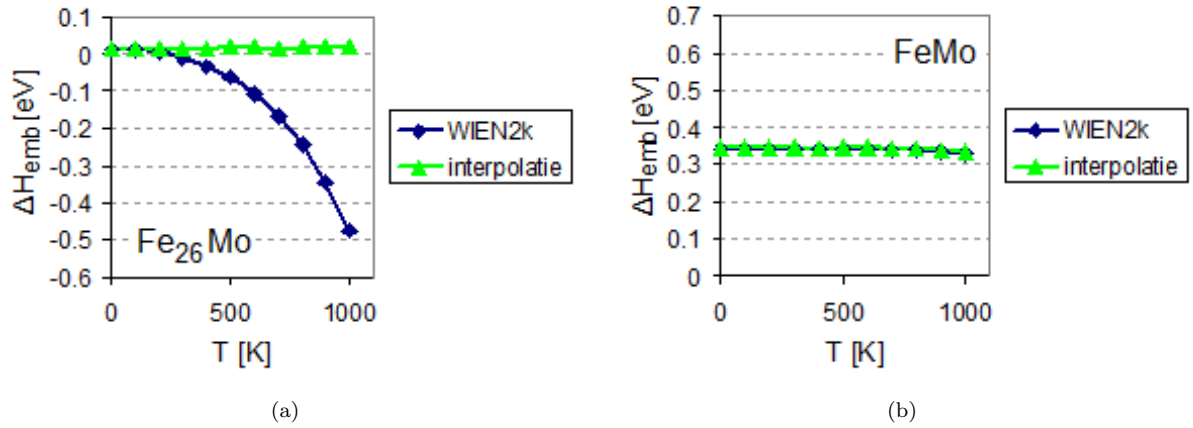
In eerste instantie moesten we dus de toestandsvergelijkingen voor FeMo en Fe<sub>26</sub>Mo bepalen. Voor de zuivere materialen beschikken we immers al over de nodige data (zie tabel 4.2). Ook hier werd gebruik gemaakt van een hoge nauwkeurigheid in WIEN2k om de gewenste parameters te bekomen. Daarnaast werd ook een interpolatie van de referentiematerialen uitgevoerd, aangezien het verschil tussen de werkelijke en de geïnterpoleerde inbeddingsenthalpie een beeld schetst van de mate van interactie tussen Fe en Mo in de legering. De overeenkomstige gegevens worden samengevat in tabel 4.4.

materiaal	gegevens	$V_0$ [b <sup>3</sup> ]	$B_0$ [GPa]	$B'_0$ [-]
FeMo	WIEN2k	184,33	219,08	4,61
FeMo	WIEN2k (interpolatie)	183,40	230,29	5,12
Fe <sub>26</sub> Mo	WIEN2k	2117,69	198,36	4,26
Fe <sub>26</sub> Mo	WIEN2k (interpolatie)	2102,02	202,23	5,96

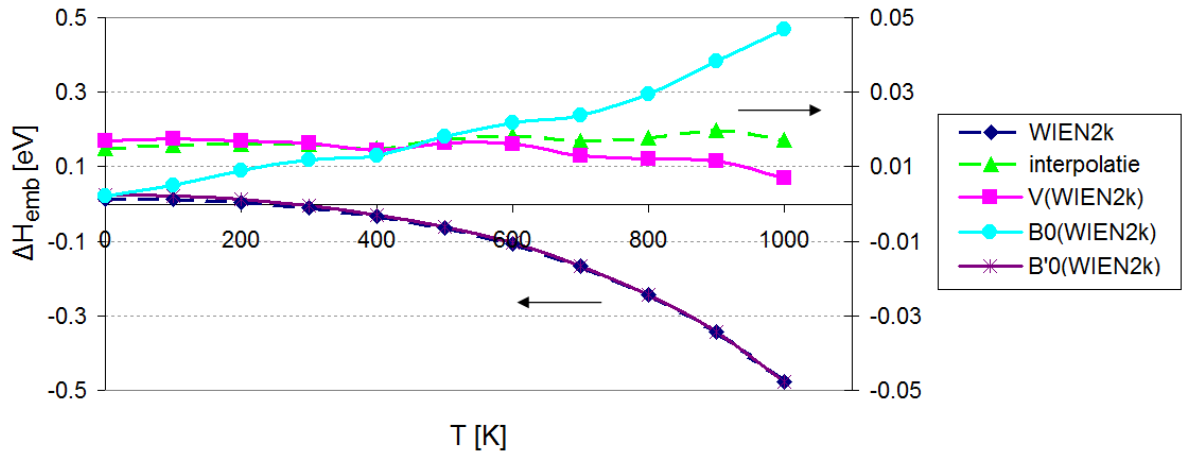
**Tabel 4.4:** Vergelijking tussen de toestandsvergelijkingen bij 0 K volgens WIEN2k (met hoge nauwkeurigheid) en de geïnterpoleerde waarden van de zuivere materialen

Aan de hand van deze parameters was het nu mogelijk het exacte verloop van de bijhorende Birch-Murnaghan-EOS te reconstrueren en in `gibbs` in te geven. Bij enkele reeksen gegevens konden we niet de volle 1281 gesampled punten gebruiken, aangezien de grootste volumes dan met een convexe kromming overeenkwamen (en dus met een complexe Debyetemperatuur, zoals men kan inzien uit vergelijkingen (3.3) en (2.74)). Eenmaal de gegevens in hun optimale vorm gegoten waren, konden we dan voor elk materiaal de enthalpieën uitrekenen. Door dan de juiste grootte van elkaar af te trekken, bekwamen we figuur 4.13. We merken dat in beide gevallen kwalitatief hetzelfde gedrag optreedt — de inbeddingsenthalpie neemt af voor toenemende temperaturen — maar deze daling is veel sterker in het geval van Fe<sub>26</sub>Mo. Bovendien slaagt de interpolatie van zuiver ijzer en molybdeen er niet in deze trend te reproduceren. Dit wijst erop dat de interactie tussen de twee materialen ernstige gevolgen heeft voor het gedrag van sterk verdunde supercellen bij hoge temperaturen.

Men kan zich de vraag stellen welke Birch-Murnaghanparameter deze sterke daling met de temperatuur veroorzaakt. Voor de relatief weinig verschillende, geïnterpoleerde EOS treedt dit verschijnsel immers niet op. We kunnen dit analyseren door telkens één van de relevante karakteristieken van het geïnterpoleerde model te vervangen door de werkelijke waarde. Figuur 4.14 toont de corresponderende grafieken.



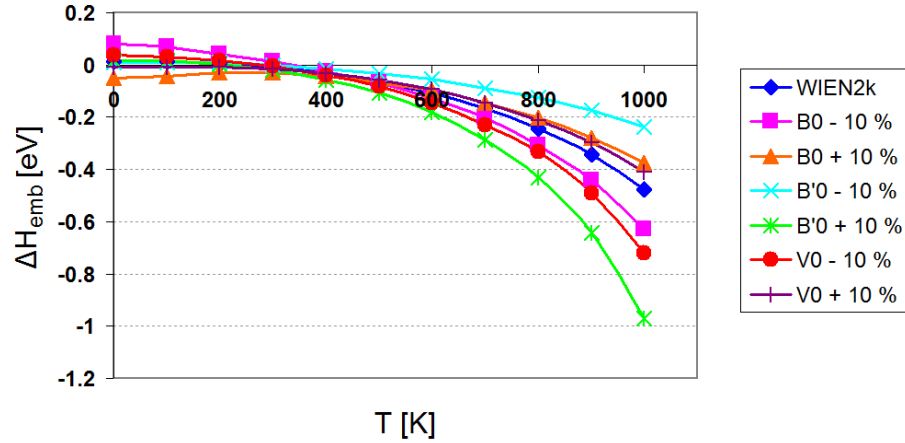
**Figuur 4.13:** Temperatuurextrapolatie van de inbeddingsenthalpie voor (a)  $\text{Fe}_{26}\text{Mo}$  en (b)  $\text{FeMo}$  met behulp van een (zuiver vibrationeel) quasiharmonisch Debyemodel (`gibbs`)



**Figuur 4.14:** Temperatuurextrapolatie van de inbeddingsenthalpie voor  $\text{Fe}_{26}\text{Mo}$  aan de hand van een pure WIEN2k-berekening, een geïnterpoleerde EOS en drie tussenvormen: een geïnterpoleerde EOS met het correcte evenwichtsvolume ( $V(\text{WIEN2k})$ ), compressiemodulus ( $B_0(\text{WIEN2k})$ ) en zijn drukafgeleide ( $B'_0(\text{WIEN2k})$ )

Om bijna exact het juiste verloop te bekomen, hoeven we dus enkel  $B'_0$  vast te leggen op zijn juiste waarde. Dit suggereert dat deze parameter het meest invloed heeft op de variatie van de inbeddingsenthalpie. We kunnen daar echter niet helemaal zeker van zijn, aangezien net deze eigenschap het sterkst veranderd is. Het is daarom nodig systematischer te werk te gaan. In figuur 4.15 is de oorspronkelijke WIEN2k-curve uitgezet naast zes licht gevarieerde situaties. In elk van die gevallen is een van de drie karakteristieke parameters met 10% gewijzigd. Om de gevoeligheid zo veel mogelijk op te drijven, werden deze aanpassingen niet op  $\text{Fe}_{26}\text{Mo}$  toegepast, maar op zuiver ijzer. Aangezien dit element 26 keer in de supercel aanwezig is, zal elke verstoring van zijn toestandsvergelijking 26 keer zo veel invloed hebben op de temperatuurevolutie van de inbeddingsenthalpie.

Wanneer we de toestandsvergelijking van ijzer variëren, blijkt zowel de maximale als de minimale inbeddingsenthalpie bij hoge temperaturen door de gewijzigde  $B'_0$  bepaald te worden. Dit toont dat ons model inderdaad het gevoeligst is aan de drukafgeleide van de compressiemodulus. In de praktijk blijkt echter net deze waarde het meest van de fysische situatie af te wijken. Wanneer men een



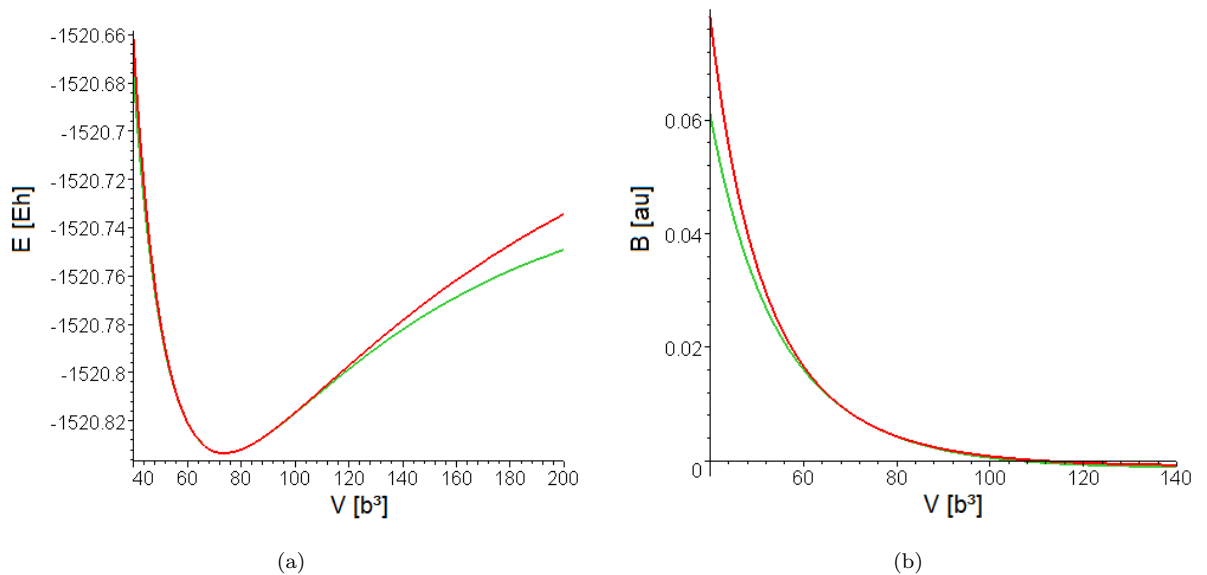
**Figuur 4.15:** Temperatuurextrapolatie van de inbeddingsenthalpie voor  $\text{Fe}_{26}\text{Mo}$  aan de hand van een pure WIEN2k-berekening en zes variaties, waarbij de parameters van de EOS van ijzer telkens met 10% verhoogd of verlaagd worden

ab-initiotoestandsvergelijking met experimentele data vergelijkt, is het een goede vuistregel te veronderstellen dat het verschil in evenwichtsvolume van de orde van een procent is, in compressiemodulus zo'n tien procent en in zijn drukafgeleide nog een orde groter. We hoeven ons dus niet al te druk te maken om eventuele afwijkingen in  $V_0$  of  $B_0$ . Anderzijds moeten we ons door de onzekerheid op  $B'_0$  wel beperken tot lage temperaturen, om een al te grote spreiding op de inbeddingsenthalpie te vermijden. Het is echter wel mogelijk een validatie aan de hand van experimentele resultaten uit te voeren, of in ieder geval te onderzoeken of de uitkomsten van experimenten binnen de grenzen van de fout op ons model vallen. Vooraleer we daartoe overgaan, moeten we eerst nog een idee krijgen van de elektronische effecten. Dit aspect wordt verder uitgewerkt in paragraaf 4.3.3. Eerst wordt nog een gedetailleerde analyse gemaakt van de beperkingen van het gibbs-model.

#### 4.3.2 Fysische grenzen aan het quasiharmonisch Debyemodel

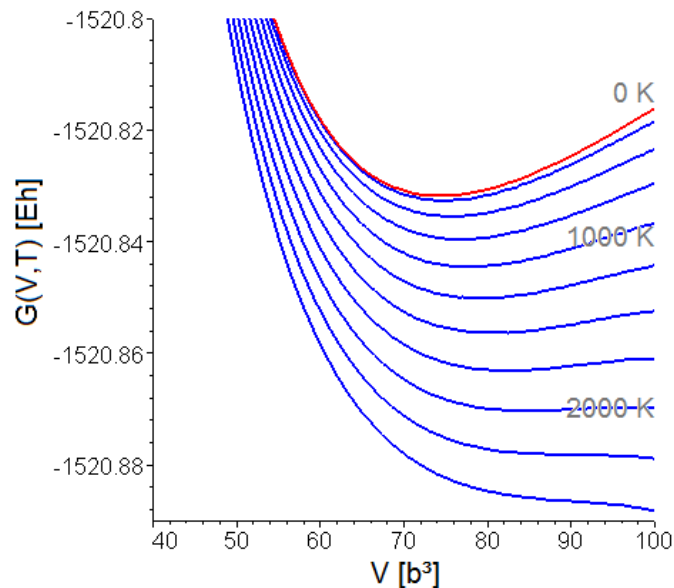
Hoewel de formules van het quasiharmonisch Debyemodel tamelijk rechtuit zijn, kan men bij een eventuele foutmelding snel de achterliggende berekeningen uit het oog verliezen. Zo merkt men dat zelfs een zuivere Birch-Murnaghan-EOS met behulp van het thermodynamische pakket niet tot zinvolle resultaten leidt zodra de temperatuur te hoog opgelopen is. De berekeningen van het quasiharmonisch Debyemodel werden daarom met behulp van een symbolisch softwarepakket uitgewerkt en gevisualiseerd [64]. We testen het model uit aan de hand van de door Shang *et al.* bepaalde BM4-parameters:  $V_0 = 73,81 \text{ b}^3$ ,  $B_0 = 193,1 \text{ GPa}$  en  $B'_0 = 4,94$  [26]. Figuur 3.10 toonde immers al dat het model van gibbs in dat geval redelijke resultaten levert. De referentie-energie wordt ingesteld op de waarde die we in WIEN2k uitkwamen ( $E_0 = -3041,666892 \text{ Ry}$ ). De overeenkomstige Birch-Murnaghantoeestandsvergelijking is weergegeven in figuur 4.16 (a). Daarnaast staat de bijhorende compressiemodulus.

We merken onmiddellijk een eerste probleem op. Aangezien de  $E(V)$ -curve afvlakt voor toenemende volumes, keert op een bepaald punt ( $112 \text{ b}^3$ ) het teken van de kromming om. We krijgen dan volgens (3.3) met complexe Debyetemperaturen te maken, aangezien  $B(V)$  een negatieve waarde aanneemt. Deze negatieve compressiemoduli zijn wel degelijk een fysisch verschijnsel, aangezien we verwachten dat bij een oneindige verwijdering de totale energie gelijk is aan de som van de substituenten. De  $E(V)$ -relatie moet dus in de limiet constant worden. Bijgevolg moet de kromming tussen het minimum en de asymptoot van teken veranderen. Ook een Vinettoestandsvergelijking (vergelijking (2.73)) vertoont zo'n convex gedrag bij grote volumes (zie figuur 4.16). Dit houdt een inherente beperking van het quasiharmonisch Debyemodel in. De meeste toestandsvergelijkingen zijn in het gebied met een negatieve kromming echter al lang niet meer geldig. Men kan dus stellen dat de meeste thermodynamische modellen bij die volumes hun bruikbaarheid verliezen.



**Figuur 4.16:** (a) Birch-Murnaghan- (rood) en Vinet-EOS (groen) voor fcc-Ni [26] en (b) de bijhorende compressiemodulus  $B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$

Aan de hand van formules (2.70), (2.71), (2.75), (3.3) en (3.4) is het nu mogelijk de vrije enthalpie in functie van volume en temperatuur uit te zetten. Dit is gedaan in figuur 4.17 voor een tiental temperaturen, waarbij een vergelijking met het geval bij 0 K mogelijk is. Merk op dat de minimale energie bij het absolute nulpunt verschoven is. Dat is te wijten aan nulpuntseffecten. Men kan de grootte van deze verschuiving bepalen aan de hand van de constante term in (2.70). Daarnaast treedt ook een nieuw fenomeen op: rond 2000 K verdwijnt het minimum.



**Figuur 4.17:**  $G(V, T)$  bij nuldruk voor fcc-Ni, gebaseerd op een Birch-Murnaghan-EOS [26]

Dit is echter geen alleenstaand geval. Hoewel dit verschijnsel bij fcc-Ni pas boven het smeltpunt optreedt (1728 K), kan men in sommige (vaak slecht geconditioneerde) gevallen zelfs bij temperaturen lager dan 1000 K geen minimum meer terugvinden. Wanneer we op zoek gaan naar enthalpieën voorbij dat punt, kan het quasiharmonisch Debyemodel geen antwoorden meer leveren. Doordat het niet mogelijk is een minimum te bepalen, kan men immers ook geen minimale vrije enthalpie, thermische expansiecoëfficiënt of andere thermodynamische parameters uitrekenen. Dat het minimum volgens het door `gibbs` gehanteerde model sowieso moet verdwijnen, kan eenvoudig ingezien worden. Als we ons opnieuw de formule (2.70) voor  $A_{vib}$  voor de geest halen,

$$A_{vib}(V, T) = nk_B T \left[ \frac{9}{8} \frac{\Theta_D(V)}{T} + 3 \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{\Theta_D(V)}{T} \right) \right) - D \left( \frac{\Theta_D(V)}{T} \right) \right] \quad (4.3)$$

zien we dat de logaritmische functie ervoor zorgt dat de vibrationele, vrije energie steeds sterker negatief wordt voor toenemende temperaturen. Doordat de Debyetemperatuur (figuur 4.18) bovendien daalt wanneer het volume toeneemt, zal  $A_{vib}$  ook afnemen bij steeds grotere volumes. Deze eigenschappen blijken duidelijk uit figuur 4.19. Dit is bovendien het geval voor alle fysische toestandsvergelijkingen, aangezien zowel het Debye-Wang-model [26]

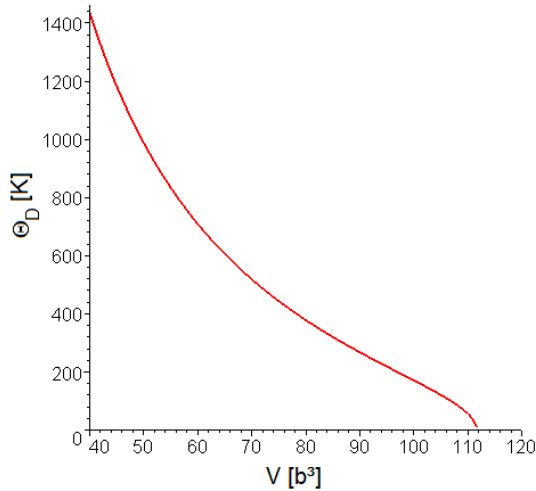
$$\Theta_D(V) = s \frac{\hbar}{k_B} \left( 6\pi^2 n \sqrt{V} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{1}{M} \left( B(V) - \frac{2(\lambda+1)}{3} p \right)} \quad (4.4)$$

als dat van `gibbs` voor de Debyetemperatuur een evenredigheid met de wortel van de compressiemodulus voorspellen. Fysische materialen worden immers gekenmerkt door een positieve  $B'_0$ , zodat de kromming (en dus de compressiemodulus) voor grote volumes kleiner moet worden (zie appendix C). Er is in beide gevallen wel nog sprake van een factor  $V^{1/6}$ , maar deze is niet in staat de dalende trend van de Debyetemperatuur teniet te doen.

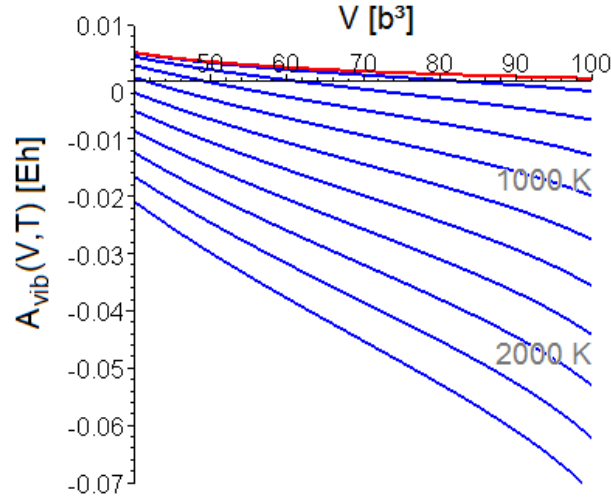
Wanneer de afgeleide van de compressiemodulus groot genoeg is ( $B'_0 > 1$ , wat normaal gezien het geval is), stelt het Grüneisen-Debye model een evenredigheid met  $V^{-\gamma}$  voorop [26]

$$\Theta_D(V) = s \frac{\hbar}{k_B} \left( 6\pi^2 n \sqrt{V_0} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{B_0}{M} \left( \frac{V_0}{V} \right)^\gamma} \quad (4.5)$$

waar de Grüneisenconstante  $\gamma$  positief is. Ook in dat geval zal de Debyetemperatuur dus dalen met het volume.



**Figuur 4.18:**  $\Theta_D(V)$  bij nuldruk voor fcc-Ni, gebaseerd op een Birch-Murnaghan-EOS [26]



**Figuur 4.19:**  $A_{vib}(V, T)$  bij nuldruk voor fcc-Ni, gebaseerd op een Birch-Murnaghan-EOS [26]

Dat  $A_{vib}$  steeds sterker daalt voor toenemende volumes, zorgt ervoor dat de vrije enthalpie bij nuldruk,  $G(V, p = 0, T_0) = E(V) + A_{vib}(V, T_0)$ , asymmetrisch naar beneden getrokken wordt. Dit effect wordt nog versterkt door de steeds kleiner wordende kromming. Het gevolg is dat het minimum van de Gibbsenthalpie steeds vlakker wordt en uiteindelijk verdwijnt. Dit is wat weergegeven werd in figuur 4.17.

Het uiteindelijke verdwijnen van het minimum van  $G(V, T)$  is een fysisch verschijnsel. De thermische expansiecoëfficiënt wordt immers afgeleid uit de positie van het evenwichtsvolume in functie van de temperatuur. We kunnen het opschuiven van  $V_0$  naar grotere volumes interpreteren als het thermisch uitzetten van ons materiaal. Wanneer het minimum uiteindelijk wegvalt, is het mogelijk dit te relateren aan de smelttemperatuur. Aangezien bij deze faseovergang echter verschillende effecten optreden die niet door dit eenvoudige model beschreven worden, mogen we er niet vanuit gaan dat deze overgangstemperatuur ook werkelijk een realistische schatting voor de positie van de liquidus zal geven.

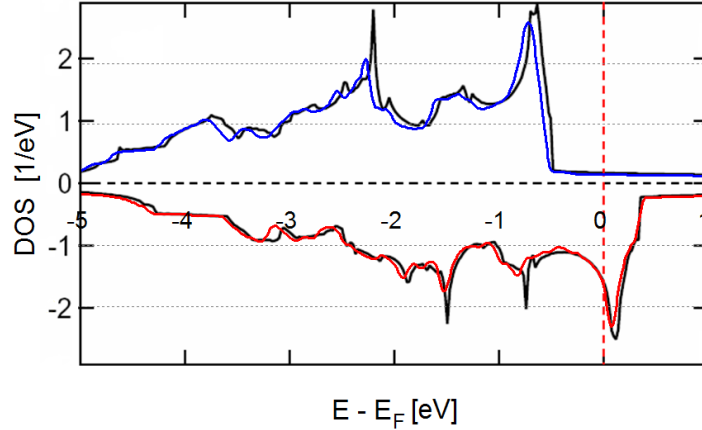
### 4.3.3 Elektronische bijdragen

In de tot nu toe besproken versie van het quasiharmonisch Debyemodel (volgens de methodiek van `gibbs`) werd telkens één belangrijk aspect verwaarloosd. Zo merkten we dat, hoewel onze berekeningen goed de vergelijking met de resultaten van Shang *et al.* konden doorstaan, de onderzoekers toch consistent betere resultaten bekwamen (zie figuur 3.10) [26]. Een groot verschil tussen de daar toegepaste procedure en de aanpak van `gibbs` ligt echter in de bijdrage van de elektronische, vrije energie (zie paragraaf 2.4). Deze wordt door `gibbs` verwaarloosd, maar verschillende bronnen rapporteren een significante bijdrage bij hoge temperaturen. Zo meldden Lu *et al.* voor kubische transitietalen dat elektronische excitaties in veel gevallen vergelijkbaar werden met de vibrationele bijdragen [65]. Dit was vooral merkbaar bij Rh en Ir. Onderzoek van Wang *et al.* toonde dan weer hoe belangrijk elektronische effecten waren voor de eigenschappen van nikkel [66]. Zo bleek de elektronische warmtecapaciteit bij 1000 K tot 28% van de klassieke waarde voor  $C_V$  uit te maken. De auteurs bekwamen een waarde van 7,02 J/mol/K, terwijl de wet van Dulong en Petit slechts  $3R = 24,94$  J/mol/K voorspelt voor de totale warmtecapaciteit bij hoge temperaturen. Bovendien bekwamen de onderzoekers dat elektronische effecten tot 10% van de thermische expansiecoëfficiënt bij 1800 K en tot 15% van de enthalpie bij 1600 K konden verklaren. Golumbfskie *et al.* bewezen dan weer het belang van  $A_{el}$  voor yttrium [67].

Ook in ons geval kunnen deze effecten dus erg veel invloed hebben. We zullen daarom met een eigen code de gewenste eigenschappen narekenen. Als benchmark beschouwen we opnieuw fcc-Ni (zie ook paragrafen 3.2.2 en 4.3.2), waarbij de resultaten van Shang *et al.* en Wang *et al.* als vergelijkingspunt kunnen dienen.



De elektronische bijdragen tot de vrije energie worden gegeven door formules (2.58) en (2.65). Daarbij maken we gebruik van de Fermi-Dirac-distributie, zoals gegeven door (2.59). Ook de toestandsdichtheid (DOS) van de elektronen speelt in deze vergelijkingen een belangrijke rol. Figuur 4.20 toont de goede overeenkomst tussen de door WIEN2k berekende DOS en die volgens Shang *et al.* [26].

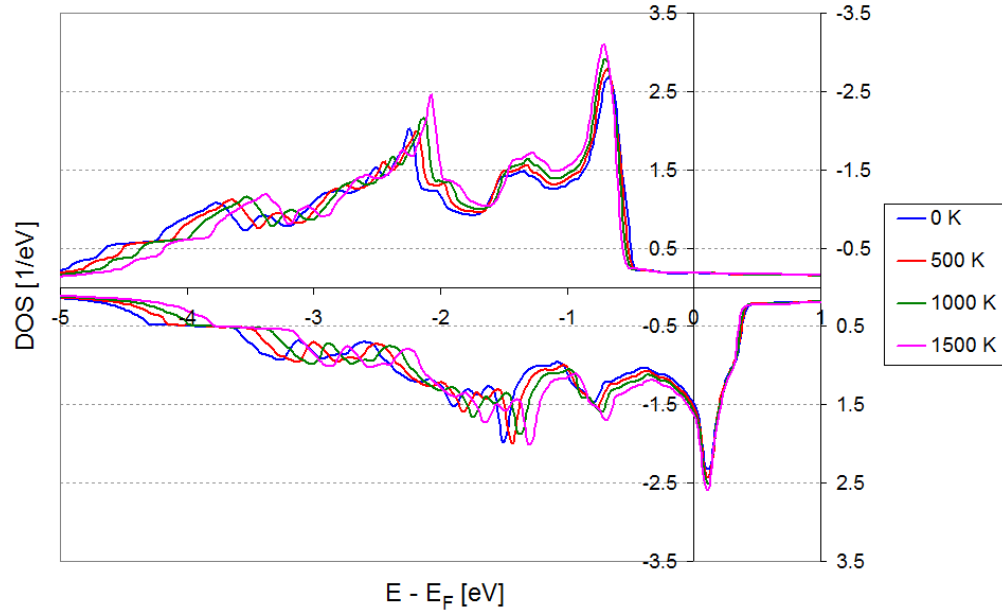


**Figuur 4.20:** Vergelijking tussen de elektronen-DOS van fcc-Ni bij Shang *et al.* [26] en WIEN2k (blauw (up) en rood (down))

Het is niet mogelijk de vermelde formules rechtstreeks uit te rekenen. Twee grootheden spelen ons daarbij parten. Een eerste is de chemische potentiaal. In sectie 2.4 stelden we al dat deze parameter bepaald werd door het constant blijven van het aantal deeltjes. Doordat de Fermi-Dirac-verdeling vervormt in functie van de temperatuur en de DOS niet zomaar een constant niveau aanneemt, moet men  $\mu$  daarom telkens opnieuw bepalen. Enkel bij het absolute nulpunt mogen we de waarde uit ab-initio-programma's ( $\epsilon_F$ ) onveranderd overnemen. We bepalen  $\mu$  voor eindige temperaturen tot op 0,02 eV nauwkeurig, door van de Fermi-energie te vertrekken en het interval  $[\epsilon_F - 1 \text{ eV}, \epsilon_F + 1 \text{ eV}]$  in stappen van 0,02 eV af te scannen. De situatie waarbij het totaal aantal elektronen in de cel het dichtst tegen de oorspronkelijke waarde aanleunt, levert dan de nieuwe chemische potentiaal.

Een tweede aspect dat onze aandacht verdient, is de volumeafhankelijkheid van de toestandsdichtheid. Bij hogere temperaturen zal niet alleen de chemische potentiaal veranderen, maar ook het evenwichtsvolume zal door thermische expansie van zijn originele waarde afwijken. Met deze nieuwe configuratie gaat een gewijzigde DOS gepaard (zie ook figuur 4.21). Een bijkomend probleem bestaat erin dat nieuwe evenwichtsvolume te bepalen. Tot nu toe kunnen wij dit enkel met behulp van `gibbs`, maar het programma houdt geen rekening met de elektronische bijdragen, die ook op  $V_0$  een invloed zullen hebben. Hier maken we echter de benadering dat deze verschuiving van het evenwichtsvolume (of toch in ieder geval de overeenkomstige verandering in DOS) klein zal zijn ten opzichte van de vibrationele bijdrage. Op die manier kunnen we bij het uitrekenen van de nieuwe toestandsdichtheid gebruik maken van de door `gibbs` voorspelde afmetingen. Deze procedure werd voor fcc-Ni gevolgd bij temperaturen van 500, 1000 en 1500 K. Het resultaat is weergegeven in figuur 4.21. We merken dat de vorm van de DOS verandert met het toenemende volume. De pieken worden steeds scherper, en zullen in de limiet naar oneindige volumes uiteindelijk deltadistributies worden. Deze situatie komt immers met vrije atomen overeen, waar de banden overgaan in discrete energieniveaus. Bij de berekening van de elektronische energie maken we dan het verschil tussen het resultaat bij een temperatuur  $T$  en het absolute nulpunt (zie vergelijking 2.58). Let ten slotte nog op de belangrijke rol van de downelektronen. Doordat deze fermionen erg talrijk zijn ter hoogte van het Fermi-niveau, waar alle excitaties plaatsvinden, zal het effect op de elektronische energie vooral door deze deeltjes bepaald worden.

Wanneer we bovenstaande beschouwingen in rekening te brengen, is het mogelijk ons model op punt te stellen. Door in MATLAB [36] een routine voor deze procedure te schrijven, kunnen we het proces zo veel mogelijk automatiseren. Eerst is het echter nodig met behulp van WIEN2k de DOS voor de



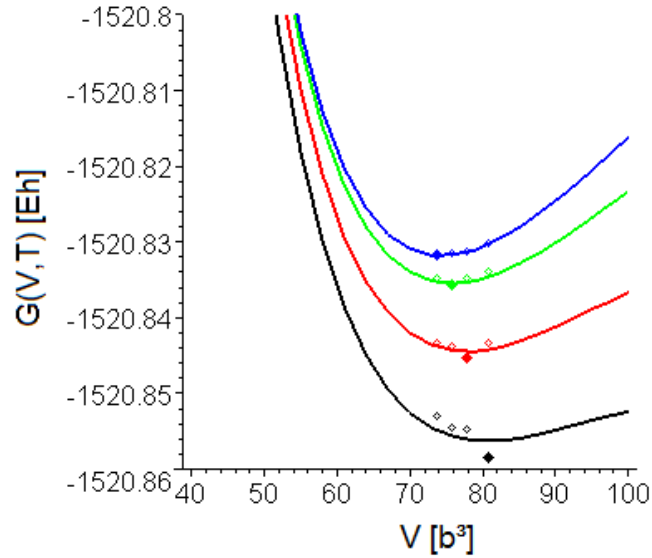
**Figuur 4.21:** Evolutie van de elektronen-DOS van fcc-Ni in functie van de temperatuur (en het daaruit volgende evenwichtsvolume)

up- en downelektronen te bepalen. Wanneer men deze tabellen in MATLAB importeert en als .mat-bestand opslaat, is het dan mogelijk de code voor de berekening van de elektronische energie en entropie in te zetten. De codering is integraal opgenomen in appendix D. Om de elektronische energie in zijn zuiverste vorm te krijgen, moet het programma wel tweemaal aanroepen worden: bij  $T_0$  en bij 0 K. De elektronische bijdrage wordt dan gegeven door het verschil tussen de twee waarden.

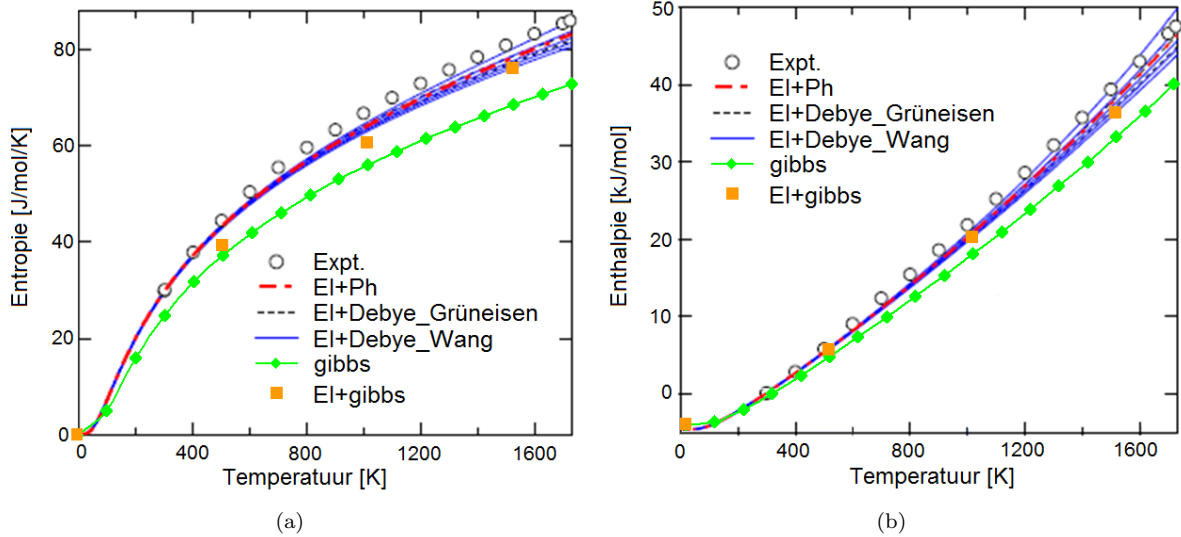
Door deze routine in te zetten, konden we de elektronische vrije energie  $A_{el}$  voor fcc-Ni bepalen. We deden dit bij 0, 500, 1000 en 1500 K en maakten daarbij gebruik van de vier bijhorende evenwichtsvolumes. Op die manier waren we in staat de curves voor de vrije enthalpie bij die temperaturen in vier punten aan te passen (figuur 4.22). Natuurlijk heeft enkel de energieverhuizing bij  $V_0(T)$  in ons model betekenis (aangeduid door volle ruiten), maar door deze grootheid bij vier verschillende volumes uit te zetten, zijn we in staat de invloed op de positie van het minimum in te schatten. We merken vooral dat de elektronische energie in functie van volume en temperatuur erg grillig verloopt. Wanneer men de DOS voor ogen houdt (figuur 4.20), is dat echter allesbehalve verwonderlijk.

Ten slotte is het opnieuw mogelijk de resultaten van Shang *et al.* erbij te halen, om de geldigheid van ons model te controleren. Zowel bij de elektronische entropie als enthalpie (wat bij nuldruk gelijk is aan de energie) voerden we deze nieuwe aanpassingen ten opzichte van figuur 3.10 door. Dit resulteerde in figuur 4.23. We merken een uitzonderlijk goede overeenkomst, vooral voor de enthalpie. Deze data bevestigen dat er geen fouten in de gebruikte methodiek geslopen zijn. Bovendien zien we inderdaad dat het verschil tussen de data van `gibbs` en die van Shang *et al.* door elektronische effecten verklaard wordt. Dit is volledig in de lijn van de voorspellingen van Wang *et al.* [66]. Wel moeten we aanhalen dat bij lage temperaturen de gecorrigeerde entropie niet volledig aan de voorspellingen van Shang *et al.* voldoet. Dit kan bijvoorbeeld te wijten zijn aan verschillen in de specifieke toepassing van het quasiharmonisch Debyemodel en aan kleine fouten op de elektronische bijdrage. Zo hebben we immers de evenwichtsvolumes letterlijk van `gibbs` overgenomen.

We zijn nu klaar om de overstap te maken naar het Fe-Mo-systeem. Met behulp van `gibbs` werden de evenwichtsvolumes bij 0, 500, 1000 en 1500 K van Fe, Mo en  $\text{Fe}_{26}\text{Mo}$  geschat. Voor elk van die configuraties berekenden we daarna de toestandsdichtheid voor up- en downelektronen. Door deze met behulp van de zelf geschreven routine te verwerken (appendix D), bekwamen we dan de elektronische



**Figuur 4.22:**  $G(V, T)$  bij nuldruk voor fcc-Ni (zie figuur 4.17) waarbij de elektronische correcties aangebracht zijn bij 500 K (groen), 1000 K (rood) en 1500 K (zwart) en vergeleken wordt met de toestandsvergelijking bij 0 K (blauw). De vrije enthalpie bij het evenwichtsvolume  $V_0(T)$  is aangeduid door een volle ruit



**Figuur 4.23:** Vergelijking tussen de resultaten van Shang *et al.* [26], die van gibbs (groene ruiten) en de elektronische correcties (oranje vierkanten). Voor de berekeningen met gibbs werd uitgegaan van een exacte BM4-EOS, gebaseerd op de fitparameters van Shang *et al.* De figuren werden in aangepaste vorm overgenomen van Shang *et al.*

energieën en entropieën. Aangezien we geïnteresseerd zijn in het effect op de inbeddingsenthalpie, hebben we enkel nood aan de eerste grootheden. Door dan telkens de energieën (enthalpieën) horend bij dezelfde temperatuur van elkaar af te trekken, bekomen we een maat voor de thermische invloed van de elektronen op de inbeddingsenthalpie. Tabel 4.5 biedt een overzicht. We zien dat de elektronische energie zowel positief als negatief kan zijn, maar dat het netto effect op de inbeddingsenthalpie telkens negatief is.

Daarbij zorgt het gebruik van een DOS er opnieuw voor dat geen sprake kan zijn van een monotoon gedrag. We merken wel dat de bijdrage van elektronische effecten tussen 500 en 1000 K zeker niet te verwaarlozen is.

temperatuur [K]	0	500	1000	1500
$H_{el}(\text{Fe})$ [eV]	0	0,0065	0,0140	0,0353
$H_{el}(\text{Mo})$ [eV]	0	0,0044	0,0058	0,0172
$H_{el}(\text{Fe}_{26}\text{Mo})$ [eV]	0	-0,0068	0,0052	0,0319
$\Delta H_{emb,el}$ [eV]	0	-0,1925	-0,2285	-0,0728

**Tabel 4.5:** Elektronische energieën van Fe, Mo en  $\text{Fe}_{26}\text{Mo}$  (per atoom) bij 0, 500, 1000 en 1500 K en de overeenkomstige correctie op de inbeddingsenthalpie  $\Delta H_{emb,el} = 27H_{el}(\text{Fe}_{26}\text{Mo}) - 26H_{el}(\text{Fe}) - H_{el}(\text{Mo})$

#### 4.3.4 Vergelijking met experimentele resultaten

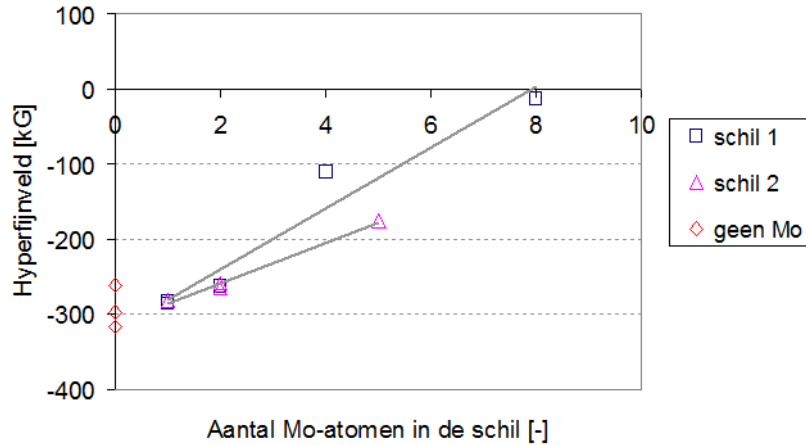
Voor de ijzerrijke kant van het Fe-Mo-systeem kunnen we onze uitkomsten vergelijken met een recent artikel, dat de oplossingsenthalpie via Mössbauerspectroscopie bepaalde [47]. Aan de hand van de interactie tussen twee Mo-Mo-paren in een sterk verdunde legering waren Chojcan *et al.* in staat deze thermodynamische grootte af te schatten. Zij bekwamen -0,645 eV. Deze waarde ligt stukken lager dan ons resultaat van ongeveer 0,1 eV. Bovendien voorspelt hun experiment dus dat bij voldoende verdunning molybdeen in ijzer oplost, terwijl onze ab-initio berekeningen het tegendeel beweren. We moeten echter rekening houden met thermische effecten. Chojcan *et al.* deden hun metingen bij kamertemperatuur, maar bekwamen hun gietingen door de (bijna) zuivere metalen gedurende vier uur met elkaar te mengen in een vlamboogoven (*arc furnace*) bij 1270 K. Daarna werd de smelt langzaam afgekoeld tot omgevingstemperatuur. Wanneer men dit doet, stopt de diffusie bij 700 K. We gaan er dus vanuit dat de waargenomen interactie-energieën die van bij 700 K zijn. We moeten in ons model dan rekening houden met thermische correcties die met die temperatuur overeenkomen.

Een eerste aspect zijn de vibratoire bijdragen. We nemen hiervoor aan dat we de resultaten van figuur 4.15 voor  $\text{Fe}_{26}\text{Mo}$  mogen doortrekken naar de veel grotere supercellen. Wanneer we dan een goede nauwkeurigheid voor de drukafgeleide van de compressiemodulus van ijzer veronderstellen ( $\pm 10\%$ ), bekomen we bij 700 K een oplossingsenthalpie tussen de -0,1 en de -0,3 eV. Grotere afwijkingen op  $B'_0$  en verschillen ten opzichte van de werkelijke  $B_0$  kunnen dit bereik nog uitbreiden.

Daarnaast moeten ook de elektronische effecten in rekening gebracht worden. Wanneer we opnieuw  $\text{Fe}_{26}\text{Mo}$  als ijk beschouwen, zien we dat net rond 700 K de grootste afwijkingen op de inbeddingsenthalpie plaatsvinden. We schatten die daling van de energie op -0,2 tot -0,25 eV. Op die manier kunnen we een inbeddingsenthalpie tot -0,55 eV terugvinden, wat reeds heel wat dichterbij het experimentele resultaat ligt. Verdere afwijkingen kunnen nog aan een hele reeks zaken liggen, waarvan we er hier een paar aanhalen.

Bij de interpretatie van hun resultaten maakten Chojcan *et al.* enkele fundamentele veronderstellingen. Een daarvan was de geldigheid van een verband tussen de bindingsenergie van een paar onzuiverheidsatomen en de interactie tussen dat onzuiverheidsatoom met een atoom van het gastrooster. Deze relatie werd vooropgesteld door Królas [68]. Het is echter niet duidelijk of men deze formule altijd even goed kan toepassen. Zo ging Chojcan van hetzelfde model uit bij enkele transitie-metalen in een ijzeromgeving, maar bekwam hij voor Ni en Co verschillende waarden uit Mössbauerspectroscopie dan met het Królasmodel [69]. Bovendien is de oplossingsenthalpie gebaseerd op de bindingsenergie bij oneindige verdunning. Daarvoor extrapoleerden de onderzoekers enkele sterk verdunde cellen naar deze limiet. Hiertoe gebruikten ze slechts de twee uiterste punten. Men kan dus wel wat spreiding op hun resultaat vermoeden. Een tweede aanname bleek alvast wel te kloppen. Bij hun interpretatie van het Mössbauerspectrum stelden Chojcan *et al.* dat de onzuiverheden het hyperfijnveld en de isomeerverschuiving van een  $^{57}\text{Fe}$ -atoom additief beïnvloedden. Er zou dus een lineair verband moeten bestaan tussen het aantal molybdeenatomen in de directe omgeving van het ijzeratoom en zijn hyperfijneigenschappen. Aangezien WIEN2k

een LAPW-methode is en dus toelaat zich uit te spreken over karakteristieken ter hoogte van de kern, konden we deze aanname deels controleren. Voor verschillende kleine supercellen gingen we na wat het hyperfijnveld ter hoogte van de ijzerkernen was, en zetten we dit uit in functie van het aantal Mo-atomen in de eerste en tweede schil. Het resultaat, dat we in figuur 4.24 weergeven, toont aan dat Chojcan *et al.* niet ver van de waarheid zaten. Hun veronderstelling van additiviteit zou dus niet veel invloed mogen hebben op het finale resultaat voor de oplossingsenthalpie.



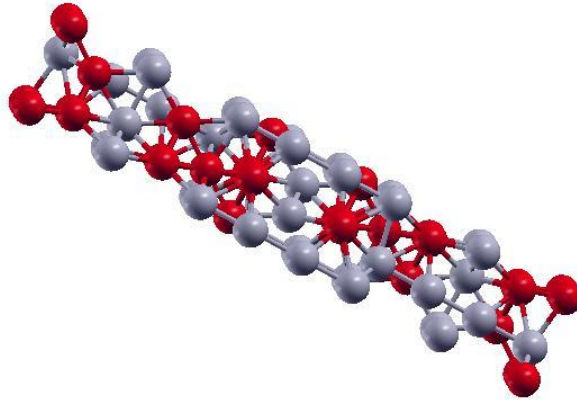
**Figuur 4.24:** Hyperfijnveld op de ijzeratomen van verschillende Fe-Mo-supercellen in functie van het aantal Mo-atomen in hun onmiddellijke nabijheid. Daarbij kwam molybdeen nooit tegelijk in zowel de eerste als de tweede schil voor. Experimenteel wordt voor het hyperfijnveld van zuiver bcc-Fe een waarde van -320 kG teruggevonden (-32 T) [70]

Ten slotte is het ook mogelijk enkele nucleaire grootheden met WIEN2k te berekenen en te vergelijken met de parameters uit het artikel van Chojcan *et al.* en andere, gelijkaardige studies. Dit werd al gedeeltelijk gedaan in het kader van Friedeloscillaties (paragraaf 4.2.3). Zo bleken de hyperfijnvelden goed met de experimentele waarden overeen te komen (figuur 4.12). Bovendien is het mogelijk de hypothese uit figuur 4.24 nog wat verder te testen, door ook de mate van lineariteit te evalueren. Indien we het hyperfijnveld schrijven als  $B = B_0 + n_1 \Delta B_1 + n_2 \Delta B_2$ , met  $n_1$  en  $n_2$  het aantal Mo-atomen in de eerste en tweede schil, levert de grafiek een  $\Delta B_1$  van 40,7 kG en vinden we voor  $\Delta B_2$  27,1 kG. Chojcan *et al.* bekwamen dan weer respectievelijk 36,8 en 30,7 kG, terwijl Vincze en Campbell 38,7 en 31,6 kG maten [71]. De overeenkomst is dus erg goed, ondanks het feit dat we opnieuw enkel de contactbijdrage tot het hyperfijnveld konden berekenen. Bovendien zijn onze cijfers gebaseerd op een interpolatie bij kleine supercellen, terwijl de experimentele data bij sterke verdunning opgetekend werden (1% Mo).

Ook aan ons eigen model zijn nog heel wat verbeteringen mogelijk. We zijn nog niet in staat een erg nauwkeurige waarde voor de oplossingsenthalpie te bepalen, omdat convergentie pas bij de grootste supercellen waar te nemen valt. Bovendien beschouwden we enkel supercellen met een kubische symmetrie. Hoewel andere subroosters in de limiet voor oneindige verdunning dezelfde uitkomst moeten leveren, kan het toch interessant zijn de invloed op het gebied van de eindige concentraties te bestuderen. Ook het quasiharmonisch Debyemodel en de elektronische correcties hebben nog een foutenmarge. Vooral variaties met betrekking tot de compressiemodulus en zijn drukafgeleide kunnen drastische gevolgen hebben, zoals figuur 4.15 aantoonde. Ook werd bij de berekening van de elektronische energie uitgegaan van het door gibbs voorspelde evenwichtsvolume. De invloed van deze aanname kan slechts met meer tests uitgediept worden.

Naast een uitdieping van het resultaat voor de oplossingsenthalpie, zijn ook de intermetallische fasen uit het Fe-Mo-fasediagram een nader onderzoek waard, hoewel dit minder relevant is voor BMG's. We denken hiervoor aan de  $\lambda$ -fase (ook wel C14) [43] of de  $\mu$ -fase [42], aangezien deze ook bij 0 K stabiel zijn (zie ook

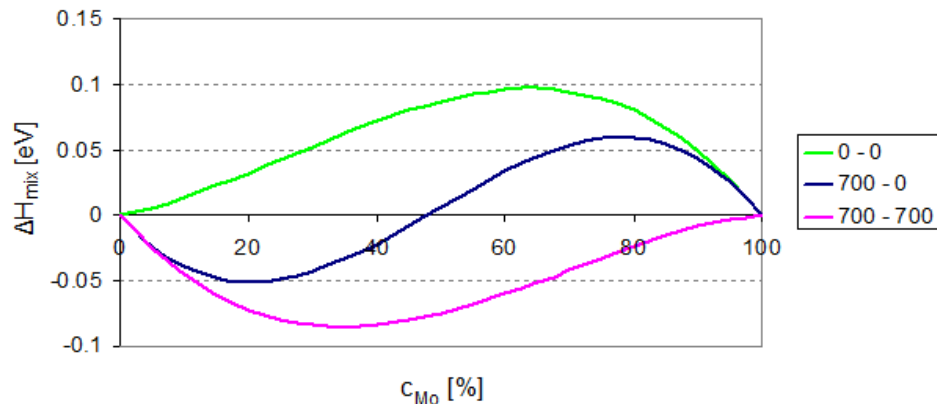
het fasediagram 4.2). Zo vinden we voor deze laatste fase, met stoichiometrische formule  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$ , een vormingsenthalpie van  $-7,7$  meV per atoom terug. Voor  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  ( $\lambda$ ) wordt dit  $-11,6$  meV per atoom (figuur 4.7). Door dergelijke structuren te beschouwen, kunnen we meer dan enkel de de asymptotische limiet bespreken. Inbedding in dergelijke systemen kan immers fysische materialen opleveren, met een negatieve vormingsenthalpie. Dit biedt een analogon voor het intermetallische  $\text{FeNi}_3$  in het Fe-Ni-systeem. Het fasediagram suggereert dat het oplossen van Fe of Mo in de  $\mu$ -fase gemakkelijker zou moeten lukken dan in de  $\lambda$ -fase, aangezien die laatste structuur door een scherpe lijn voorgesteld wordt. Figuur 4.25 geeft ter illustratie de kolomvormige structuur van een eenheidscel van de  $\mu$ -fase weer.



**Figuur 4.25:** Eenheidscel van  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$  met rode ijzer- en zilverkleurige molybdeenatomen

#### 4.4 Mengingsenthalpie bij 0 en 700 K

Ten slotte kunnen we ook kort de invloed van de oplossingsenthalpie op de mengingsenthalpie demonstreren. Figuur 4.26 toont drie mogelijke verlopen van  $\Delta H_{\text{mix}}$ .



**Figuur 4.26:** Mengingsenthalpie in het ijzer-molybdeensysteem volgens vergelijking (2.53), waarbij we de oplossingsenthalpieën van Mo in Fe en Fe in Mo respectievelijk gelijkstelden aan  $(0,1 \text{ eV}; 0,6 \text{ eV})$  (0 - 0),  $(-0,55 \text{ eV}; 0,6 \text{ eV})$  (700 - 0) en  $(-0,55 \text{ eV}; -0,05 \text{ eV})$  (700 - 700)

In een eerste geval werd voor de oplossingsenthalpie aan beide zijden de waarde berekend bij 0 K genomen:  $0,1$  eV per atoom aan de Fe-rijke kant en  $0,6$  eV per atoom aan de Mo-rijke kant. Zoals de groene lijn in figuur 4.26 toont, leidt dit tot een mengingsenthalpie die positief is over het hele concentratiegebied. Fe en Mo zullen bij 0 K dus niet mengen tot een ongeordende, vaste oplossing.

De twee andere curven tonen dan de invloed van thermische effecten. In beide situaties gaven we voor de oplossingsenthalpie van Mo in ijzer  $-0,55$  eV in (700 K), wat de waarde is die we in sectie 4.3 voor een temperatuur van 700 K berekend hebben. Voor de Mo-rijke kant hebben we dergelijke berekeningen nog niet uitgevoerd. Om toch een indruk van het effect te kunnen krijgen, nemen we daar twee uiterste gevallen: eerst veronderstellen we dat de oplossingsenthalpie van Fe in Mo niet van de temperatuur afhangt (blauwe curve). Daarna veronderstellen we dat de oplossingsenthalpie van Fe in Mo even sterk daalt met de temperatuur als deze van Mo in Fe, wat  $\Delta H_{sol} = -0,05$  eV geeft (magenta curve).

We zien dat de invloed van het gebied bij hoge concentraties op de ijzerrijke kant beperkt is. Binnen de hierboven besproken nauwkeurigheid zijn we dus al redelijk goed in staat met behulp van ons model de mengingsenthalpie bij een klein molybdeengehalte te bepalen. Bovendien kunnen we — met het Fe-Mo-fasediagram in het achterhoofd — vermoeden dat de werkelijke mengingsenthalpie iets tussen de twee grafieken in zal zijn. We zien er immers dat rond 50% geen stabiele bcc-mengsels mogelijk zijn. Bijgevolg zal de mengingsenthalpie voor deze samenstellingen waarschijnlijk niet sterk negatief zijn, zodat de  $\lambda$ - en  $\mu$ -fase stabiel blijven. De curve moet dus rond dit concentratiebereik door nul gaan, wat een positieve oplossingsenthalpie van Fe in Mo vereist. Dit suggereert dat thermische effecten aan de molybdeenrijke kant minder belangrijk zijn dan aan de andere zijde.

## 5 Besluit

In de loop van deze thesis volgden we twee parallelle paden. Enerzijds rekenden we voor zowel het Fe-Mo als het Fe-Ni-systeem steeds grotere supercellen uit. Met behulp van de corresponderende inbeddingsenthalpieën waren we in staat een extrapolatie naar de limiet van oneindige verdunning door te voeren. Deze grootte, de oplossingsenthalpie, maakte het mogelijk een schatting te maken van de mengingsenthalpie in een binaire legering via een eenvoudig derdegraadsverband. We merkten echter dat vooral in het Fe-Mo-systeem convergentie slechts heel traag optreedt. Dit was te wijten aan Friedeloscillaties, die veroorzaakt worden door een verstoring van het elektronengas. Evaluatie van verschillende magnetische eigenschappen wees erop dat bij kristallen van deze samenstelling pas sprake kon zijn van een convergent gedrag vanaf cellen met 64 tot 128 atomen. Voor Fe-Ni bleek dat veel minder het geval te zijn. We vonden een oplossingsenthalpie van ongeveer 0,1 eV terug voor de inbedding van Mo in Fe, -0,35 eV voor Fe in fcc-Ni en 0,07 eV voor Ni in bcc-Fe. Op elk van de getalwaarden moet men op een foutenmarge van 0,05 tot 0,1 eV rekenen. De oplossingsenthalpie van Mo in Fe verschilde van resultaten uit andere theoretische beschouwingen, maar de bijhorende spreiding is consistent met onderlinge verschillen in de literatuur. Ook het oplossen van ijzer in molybdeenrijke cellen begint zicht te geven op een asymptotische waarde, die we momenteel op 0,6 eV schatten.

Naast berekeningen met supercellen, trachtten we ook onze data naar fysisch relevante temperaturen te extrapoleren. Twee referentiegevallen lieten ons daarbij toe zowel ons model als de interpretatie ervan te testen. Shang *et al.* pasten een gelijkaardige procedure toe voor fcc-Ni [26]. Goede overeenkomst met onze resultaten was dan ook vereist. We vonden een voortreffelijke gelijkensis terug, gegeven de verschillen in de specifieke toepassing van het quasiharmonisch Debyemodel. Een tweede benchmark was het artikel van Chojcan *et al.*, waar met behulp van Mössbauerspectroscopie de oplossingsenthalpie van molybdeen in ijzer gemeten werd [47]. Deze waarde week sterk af van alle theoretische voorspellingen, en we suggereerden dan ook dat dit aan thermische effecten kon liggen. Door toepassingen van ons model op Fe<sub>26</sub>Mo konden we het grote verschil tussen de theorie bij 0 K en het experiment verklaren. De temperatuurcorrectie bleek wel sterk af te hangen van de waarde van de drukafgeleide van de compressiemodulus  $B'_0$ . Deze parameter kan maar met beperkte nauwkeurigheid ab initio voorspeld worden. Dit legt beperkingen op aan de nauwkeurigheid van onze thermische uitbreiding. We zien echter dat de door Chojcan *et al.* bekomen waarde binnen het door ons voorspelde interval ligt. Bovendien komen andere grootheden die Chojcan *et al.* met Mössbauerspectroscopie maten overeen met onze ab-initieberekeningen.

Deze resultaten laten toe het voorgestelde model te evalueren. Wat het gebruik van supercellen betreft, kan een dubbele conclusie getrokken worden. Enerzijds laat de techniek wel toe een stabiele waarde voor de oplossingsenthalpie bij 0 K te bekomen. In tegenstelling tot SQS en andere benaderende methoden wordt rechtstreeks de oplossingsenthalpie zelf berekend (weliswaar via extrapolatie). De nauwkeurigheid van het resultaat wordt in het beste geval bepaald door de limieten van DFT. Anderzijds blijkt niet elk materiaalsysteem zich even goed tot deze aanpak te lenen. Voor Fe-Ni-legeringen waren 32-atomige cellen al voldoende om een goede schatting van de asymptotische inbeddingsenthalpie te kunnen doen. Bij het Fe-Mo-systeem waren daarentegen minstens 64 atomen nodig, en zelfs tussen de 128- en 216-atomige, ijzerrijke supercellen trad nog een verschil op van enkele tientallen meV. Hoewel de toepassing van supercellen bij de bepaling van mengingsenthalpieën dus zeker en vast zijn nut heeft, is deze techniek bij sommige materialen gemakkelijker toepasbaar dan bij andere. Wolverson en Ozoliņš kwamen tot een gelijkaardige conclusie bij hun studie van aluminiumlegeringen [23].

Ook voor de thermische extrapolatie bekwamen we zowel positieve als negatieve resultaten. Zo toonden we onomstotelijk aan dat elektronische effecten onontbeerlijk zijn bij de behandeling van hoge temperaturen. Programma's zoals `gibbs` zijn dus slechts in beperkte mate bruikbaar. Hun grootste successen kunnen dan ook bij isolatoren behaald worden. Voor metallische systemen is men al gauw genoodzaakt het effect van de excitaties van elektronen manueel in te calculeren. Bovendien zijn onze berekeningen er als eerste in geslaagd de schijnbaar onoverbrugbare kloof tussen experiment en theorie te overbruggen. Daar staat tegenover dat de intrinsieke nauwkeurigheid van DFT het voor de oplossingsenthalpie van Mo in Fe iets moeilijker maakt onze data een voorspellend karakter mee te geven. Vooral de invloed van  $B'_0$  is daarbij een spelbreker. Anderzijds beschikken we met de inspectie van Friedeloscillaties wel over een criterium om de convergentie van de oplossingsenthalpie na te gaan.



Deze thesis laat nog veel ruimte voor toekomstig onderzoek. Enkele onmiddellijke aandachtspunten betreffen de hierboven aangehaalde obstakels. Het is in eerste plaats interessant ook voor het Fe-Ni-systeem een volledige analyse uit te voeren. Daarbij kunnen enkele grote supercellen uitgerekend worden, om de huidige inbeddingsenthalpieën aan te toetsen. Een verder onderzoek naar Friedeloscillaties bij nikkel kan eveneens veel inzicht leveren. Naast de reeds behandelde materiaalsystemen is ook vanadium een goede kandidaat bij de studie van deze verschijnselen. Net zoals molybdeen is het een bcc-transitiemetaal. In tegenstelling tot Mo is het ongeveer van dezelfde grootte als ijzer, zodat de verstoring van het kristal tot een minimum beperkt zou moeten blijven. Ook voor de inbedding van vanadium zijn in de literatuur waarden te vinden (bijvoorbeeld bij [45]). Een bijkomende uitbreiding, die veel verheldering zou kunnen brengen, is de behandeling van ternaire systemen. Momenteel is immers nog niet altijd even duidelijk hoe de toevoeging van een derde component de mengingsenthalpie van de primaire bestanddelen beïnvloedt. Zo zou het interessant zijn om te onderzoeken of het mogelijk is de aanwezigheid van molybdeen in een ijzermatrix te stabiliseren door middel van een extra element, aangezien het experimenteel mogelijk blijkt BMG's op basis van ijzer en molybdeen te produceren (zie bijvoorbeeld [40]).

Ook andere uitbreidingen van ons model zijn denkbaar. Zo hebben wij tot nu toe telkens gebruik gemaakt van het quasiharmonisch Debyemodel. Daarin worden vibrationele invloeden beschreven met behulp van de (semi-)empirische Debyetemperatuur. Het kan interessant zijn ook een berekening met fononen uit te voeren, die op zich veel nauwkeuriger zou moeten zijn. Wanneer er daarentegen voor gekozen wordt verder te gaan met het quasiharmonisch Debyemodel, is het misschien de moeite te overwegen een stuk van gibbs te herschrijven. De grillige fitprocedure zorgt immers voor erg onvoorspelbare resultaten. Interessanter zou zijn om (bij wijze van voorbeeld) van een Birch-Murnaghan-EOS te vertrekken door de corresponderende parameters in te geven, en het programma daar verder mee te laten rekenen. Op die manier kunnen we de invloed van numerieke onnauwkeurigheden op de uitkomst grotendeels elimineren. Dat dit haalbaar is, blijkt uit onze handmatige uitwerking voor fcc-Ni. Bovendien kunnen we misschien ook ons voordeel halen uit een combinatie van experimentele en theoretische data. De invloed van  $B'_0$  had tot nu toe immers een nadelig effect op de precisie van onze thermische uitbreidingen. Indien we echter voor alle betrokken materialen over een goede schatting voor deze grootte nabij 0 K zouden beschikken, is het mogelijk dat de fout klein genoeg wordt om verifieerbare voorspellingen te doen.

Ten slotte moet de aandacht ook gevestigd worden op enkele alternatieve kristalstructuren. Bij de behandeling van supercellen gingen we tot nu toe uit van een kubische symmetrie. In werkelijkheid blijken intermetallische fasen echter vaak in totaal andere vormen voor te komen. Terwijl  $\text{FeNi}_3$  toont dat sommige van onze kubische constructies wel degelijk in de natuur kunnen bestaan, bewijst onder andere  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$  dat soms de voorkeur gegeven wordt aan complexere structuren. Belangwekkend is bovendien dat de C14-fase in het Fe-Mo-systeem gepaard gaat met een (vervormde) icosaeëdrische omringing [43]. Bij onze bespreking van de microscopische structuur van BMG's haalden we reeds aan dat clusters met deze opbouw gerelateerd leken aan het glasvormend karakter van een legering. Zo is het bijvoorbeeld mogelijk dat de inbedding van molybdeen in een icosaeëdrische ijzeromgeving de structuur stabiliseert. Onze curve met inbeddingsenthalpieën moet immers slechts een tiende van een elektronvolt naar beneden verschoven worden, om in negatieve waarden te resulteren.

Met behulp van de ervaring die we bij het Fe-Mo- en Fe-Ni-systeem opdeden, is het nu mogelijk een protocol op te stellen, dat bij een nieuw materiaalsysteem  $A - B$  moet toelaten de mengingsenthalpie te berekenen:

1. Test met behulp van een 64-atomige supercel (zowel  $A_{63}B$  als  $AB_{63}$ ) welke  $R_{MT}K_{max}$  optimaal is en hoe fijn we ons  $k$ -rooster moeten kiezen om volledig geconvergeerde inbeddingsenthalpieën te bekomen. Kies  $R_{MT}$  zo dat ook bij  $V = V_0 - 10\%$  geen overlap van de *muffin tin spheres* optreedt.
2. Bepaal van zowel de 64-atomige supercellen als de zuivere materialen een accurate  $E(V)$ -relatie. Hieruit kan men besluiten wat de roosterparameters en inwendige posities zijn. Bovendien is het belangrijk over een zo nauwkeurig mogelijke waarde voor  $B'_0$  te beschikken.
3. Interpoleer de roosterparameters en de afstanden tot de naaste burens van zowel de zuivere materialen als de 64-atomige cellen, om deze eigenschappen voor de 128- en 216-atomige supercellen te verkrijgen.

4. Optimaliseer de interne posities van  $A_{127}B$  en  $AB_{127}$  en bepaal de corresponderende inbeddingsenthalpieën. Controleer of de Friedeloscillaties klein zijn en of men het verschil in inbeddingsenthalpie met de 64-atomige supercellen kan verwaarlozen. Indien dit het geval is, hebben we een betrouwbare schatting voor de oplossingsenthalpie bij 0 K verkregen. Als het verschil te groot is of de Friedeloscillaties nog te zwaar doorwegen, moet de procedure voor de 216-atomige supercellen herhaald worden.
5. Maak gebruik van `gibbs` volgens het in sectie 3.2.2 beschreven algoritme. Doe dit zowel voor de zuivere materialen als de 64-atomige supercellen. Dit biedt zicht op de vibrationele temperatuureffecten.
6. Maak gebruik van de met `gibbs` bekomen  $V_0(T)$ -relatie om bij een reeks gewenste temperaturen de geëxpandeerde volumes te schatten. Bepaal bij elk van deze volumes de elektronische DOS en bereken daaruit de bijdragen tot de energie (enthalpie).
7. Stel met behulp van de thermische oplossingsenthalpieën een derdegraadsverband voor de mengingsenthalpie op. Dit is mogelijk voor alle temperaturen die met `gibbs` en het elektronische model behandeld werden. Deze curven vormen het gewenste eindresultaat.

Deze procedure kan in de materiaalkundige wereld van nut zijn. Om de mengingsenthalpie experimenteel te bepalen, zijn een groot aantal metingen nodig [47]. Bovendien heeft men, met toenemende verdunning, steeds minder controle over de concentratie van de onzuiverheden. Ook de temperatuur waarbij de waarden geldig zijn (700 K bij Chojcan *et al.*) kan men niet kiezen. De hierboven beschreven methode is echter uit te voeren door een enkele onderzoeker gedurende één à twee maanden. De verkregen informatie geldt voor het hele concentratiegebied, en voor alle relevante temperaturen. Een beperkte investering levert dus méér informatie in een kortere tijd, wat niet te versmaden is. Dit toont aan dat DFT in staat is om het onderzoek naar nieuwe materialen te versnellen, en meer specifiek de zoektocht naar nieuwe BMG's.

## A Bcc.m

```

function [contentprim, contentconv] = bcc(A,m)

% bcc calculates the positions of all atoms contained in the primitive cell
% of the impurity sublattice with an atom at (0,0,0)
%
% input: A is the matrix containing the basis vectors of the primitive cell
%         of the impurities
%         m is the dimension of the bcc supercell (e.g. 4 for a 4x4x4
%         supercell)

% output: all lattice points contained in the primitive cell are given in a
%         3xn matrix : relative to the primitive cell (contentprim) and the
%         conventional cell (contentconv)

natoms = (2*m+1)^3 + (2*m)^3;
oldcoord = zeros(3,natoms);

count = 1;
for i = 1:2*m+1
    for j = 1:2*m+1
        for k = 1:2*m+1
            oldcoord(:,count) = [(i-m-1)/m; (j-m-1)/m; (k-m-1)/m];
            count = count + 1;
        end
    end
end

for i = 1:2:4*m-1
    for j = 1:2:4*m-1
        for k = 1:2:4*m-1
            oldcoord(:,count) = [(i-2*m)/2/m; (j-2*m)/2/m; (k-2*m)/2/m];
            count = count + 1;
        end
    end
end

B = inv(A);
newcoord = B*oldcoord;

contentprim = [];
for i = 1:natoms
    if newcoord(1,i) < 1 && newcoord(2,i) < 1 && newcoord(3,i) < 1 && ...
        newcoord(1,i) >= 0 && newcoord(2,i) >= 0 && newcoord(3,i) >= 0
        contentprim = [contentprim newcoord(:,i)];
    end
end

contentconv = A*contentprim;

return

```

## B Fcc.m

```

function contentprim = fcc(A,m)

% fcc calculates the positions of all atoms contained in the primitive cell
% of the impurity sublattice with an atom at (0,0,0)
%
% input: A is the matrix containing the basis vectors of the primitive cell
%         of the impurities
%         m is the dimension of the fcc supercell (e.g. 4 for a 4x4x4
%         supercell)

% output: all lattice points contained in the primitive cell are given in a
%         3xn matrix, relative to the primitive cell

natoms = (2*m+1)^3 + 3*(2*m)^2*(2*m+1);
oldcoord = zeros(3,natoms);

count = 1;
for i = 1:2*m+1
    for j = 1:2*m+1
        for k = 1:2*m+1
            oldcoord(:,count) = [(i-m-1)/m; (j-m-1)/m; (k-m-1)/m];
            count = count + 1;
        end
    end
end

for i = 1:2:4*m-1
    for j = 1:2:4*m-1
        for k = 1:2*m+1
            oldcoord(:,count) = [(i-2*m)/2/m; (j-2*m)/2/m; (k-m-1)/m];
            oldcoord(:,count+1) = [(i-2*m)/2/m; (k-m-1)/m; (j-2*m)/2/m];
            oldcoord(:,count+2) = [(k-m-1)/m; (i-2*m)/2/m; (j-2*m)/2/m];
            count = count + 3;
        end
    end
end

B = inv(A);
newcoord = B*oldcoord;

contentprim = [];
for i = 1:natoms
    if newcoord(1,i) < 1 && newcoord(2,i) < 1 && newcoord(3,i) < 1 && ...
        newcoord(1,i) >= -0.000001 && newcoord(2,i) >= -0.000001 && ...
        newcoord(3,i) >= -0.000001
        contentprim = [contentprim newcoord(:,i)];
    end
end

return

```

## C Invloed van de afgeleide van de compressiemodulus op de toestandsvergelijking

De compressiemodulus in evenwicht,  $B_0$ , is een eigenschap van het materiaal en wordt gedefinieerd als (zie ook (2.74)):

$$B_0 = V \left. \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right|_{V_0} \quad (\text{C.1})$$

Voor de drukafgeleide bekomen we dan:

$$B'_0 = \left. \frac{\partial B}{\partial p} \right|_{V_0} \quad (\text{C.2})$$

Bovendien is de druk tegengesteld aan de afgeleide van de energie naar het volume:

$$p = - \frac{\partial E}{\partial V} \quad (\text{C.3})$$

zodat  $B'_0$  met behulp van deze vergelijkingen volledig in termen van de EOS  $E(V)$  geschreven kan worden:

$$\begin{aligned} B'_0 &= \left. \frac{\partial V}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial V} \right|_{V_0} = \left. \frac{\partial V}{\partial p} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} + V \frac{\partial^3 E}{\partial V^3} \right) \right|_{V_0} = - \frac{1}{\left. \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right|_{V_0}} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} + V \frac{\partial^3 E}{\partial V^3} \right) \Big|_{V_0} \\ &= -1 - V \left. \frac{\partial^3 E}{\partial V^3} / \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right|_{V_0} \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Uit deze laatste vergelijking blijkt onmiddellijk dat  $B'_0 = -1$  voor een zuiver parabolisch verloop. Aangezien een doorsnee EOS echter asymmetrisch vervormd is, kunnen enkele belangrijke gevolgtrekkingen reeds met een derdegraadsveelterm ingezien worden. We vertrekken daarvoor van een puur kwadratisch verband, en stellen dan dat de kromming lineair varieert ten opzichte van het evenwichtspunt. We stellen dus:

$$E(V) = (a(V - V_0) + b)(V - V_0)^2 \quad (\text{C.5})$$

De tweede en derde afgeleide leveren dan:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = 6a(V - V_0) + 2b \quad \text{en} \quad \frac{\partial^3 E}{\partial V^3} = 6a = \kappa \quad (\text{C.6})$$

Hierbij staat  $\kappa$  voor de verandering van de kromming met het volume. Voor de compressiemodulus en zijn drukafgeleide vinden we dan:

$$B_0 = 2bV_0 \quad (\text{C.7})$$

$$B'_0 = -1 - \kappa \frac{V_0^2}{B_0} \quad (\text{C.8})$$

Ons derdegraadsverloop is dus equivalent met:

$$E(V) = \frac{B_0}{2V_0} \left( 1 - \frac{1}{3V_0} (B'_0 + 1) (V - V_0) \right) (V - V_0)^2 \quad (\text{C.9})$$

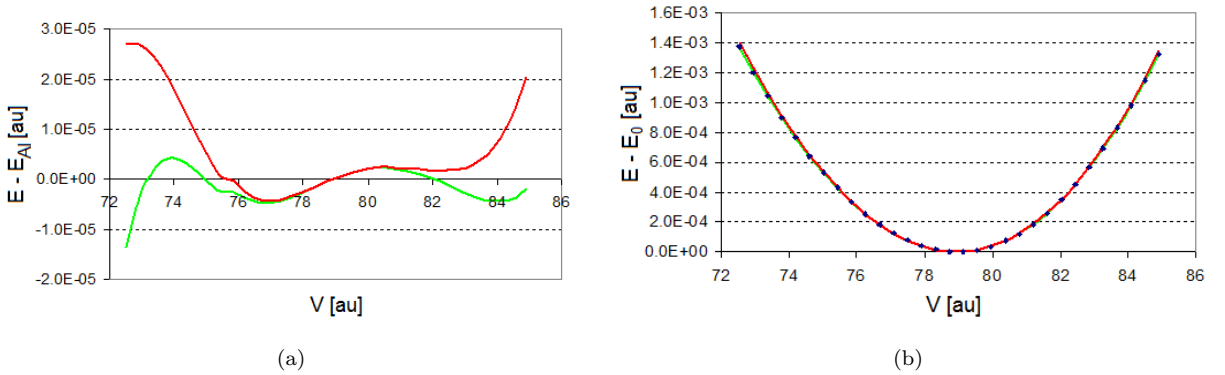
Opnieuw is duidelijk dat een parabool het grensgeval vormt tussen twee verschillende situaties. Een toenemende kromming ( $\kappa > 0$ ) komt dan overeen met  $B'_0 < -1$ , terwijl  $B'_0 > -1$  ervoor zorgt dat de kromming kleiner wordt bij grotere volumes. Op basis van fysische overwegingen willen we een positieve  $B'_0$  bekomen (zie ook sectie 4.2.1). (C.8) toont dan dat een fysische toestandsvergelijking gekenmerkt wordt door een dalende kromming. Bovendien moet de kromming sterk genoeg afnemen:

$$\kappa < - \frac{B_0}{V_0^2} \quad (\text{C.10})$$

Experimenteel vindt men dat toestandsvergelijkingen geen derdegraadsverloop volgen. De empirische Birch-Murnaghtoestandsvergelijking met vier parameters (BM4) is een populair model dat wel in veel situaties goed blijkt op te gaan (zie ook secties 2.4 en 3.2.2). Men kan deze functie in termen van de mechanische eigenschappen  $V_0$ ,  $B_0$  en  $B'_0$  schrijven, zodat men bekomt dat:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (\text{C.11})$$

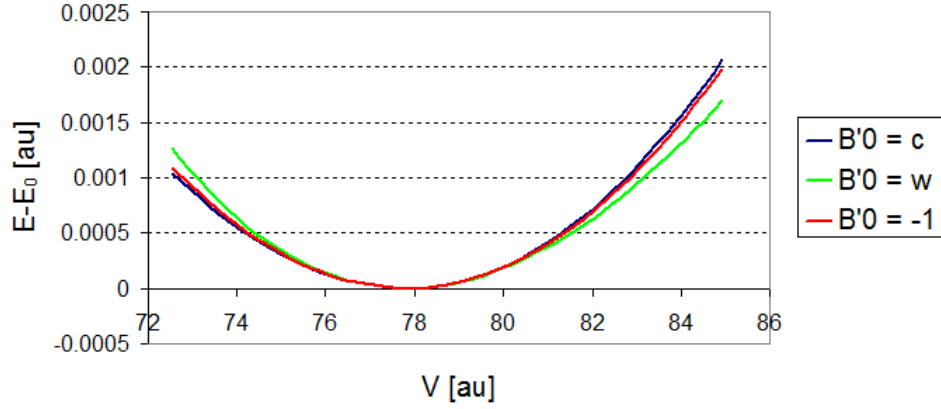
Bovenstaande berekeningen blijven daarbij echter bruikbaar, aangezien een Birch-Murnaghan-EOS rond zijn minimum erg goed op een derdegraadspolynoom met dezelfde parameters lijkt. Dit wordt aangetoond in figuur C.1 voor magnetisch bcc-ijzer (ferriet). Het fitten van de BM4 aan de DFT-data gebeurde met behulp van eosfit, een routine van WIEN2k. De ab-initiogegevens zelf werden uitgerekend met behulp van CASTEP (zie ook tabel 4.1).



**Figuur C.1:** Vergelijking tussen een Birch-Murnaghtoestandsvergelijking (groen) voor bcc-Fe en de derdegraadsfunctie (C.9), waarbij dezelfde karakteristieke parameters gebruikt werden (rood). In (a) wordt de referentietoestand gegeven door de ab-initiogegevens waaraan de Birch-Murnaghan-EOS gefit werd (blauw)

De gelijkenis tussen een derdegraadsveelterm en een Birch-Murnaghan-EOS impliceert dat ook conclusie (C.10) in goede benadering blijft opgaan. Ter demonstratie geeft figuur C.2 een vergelijking tussen drie BM4-grafieken. Ook hier wordt ferriet beschouwd. Alle curven hebben dezelfde waarde voor  $V_0$  ( $77,81 \text{ b}^3$ ) en  $B_0$  ( $182,47 \text{ GPa}$ ). Deze werden bekomen door een BM4-verloop aan de  $E(V)$ -relatie van CASTEP en WIEN2k te fitten (zie tabel 4.1) en de bijhorende parameters uit te middelen. Naargelang de drukafgeleide van de compressiemodulus overeenkwam met de waarde bij de CASTEP-data ( $-2,81$ ) of de WIEN2k-resultaten ( $4,88$ ), werd een andere grafiek uitgezet. Ter vergelijking is ook de situatie met  $B'_0 = -1$  weergegeven, omdat uit (C.9) bleek dat dit geval bij een derdegraadsveelterm overeenkwam met een constante kromming (parabolisch verloop). Merk op dat de kromming bij het CASTEP-geval inderdaad toeneemt ( $B'_0 < -1$  of  $\kappa > 0$ ), terwijl de curve gebaseerd op de WIEN2k-data vlakker wordt. Voor meer informatie over deze specifieke verzameling gegevens en de implicaties van de negatieve  $B'_0$  bij CASTEP, verwijzen we naar sectie 4.2.1.

De gevolgen van een veranderende  $B'_0$  zijn niet alleen beperkt tot de kromming van de toestandsvergelijking. Als de drukafgeleide van de compressiemodulus zich niet in een scherp gedefinieerd interval bevindt, zal de Birch-Murnaghan-EOS niet-fysische extrema vertonen. Een extra maximum zal bijvoorbeeld betekenen dat bij erg kleine of erg grote volumes het materiaal stabiel wordt dan in  $V_0$ . In werkelijkheid is dat echter natuurlijk niet mogelijk. Dit zou immers betekenen dat het rooster spontaan uitzet of implodeert. We kunnen dan ook berekenen welke  $B'_0$  nog fysisch zijn (volgens het Birch-Murnaghanmodel),



**Figuur C.2:** Vergelijking tussen drie gelijkaardige Birch-Murnaghtoestandsvergelijkingen, maar met een verschillende waarde voor  $B'_0$ : -2,8 (gebaseerd op CASTEP-resultaten (c) voor ferriet), 4,9 (WIEN2k (w)) of het randgeval  $B'_0 = -1$

en welke op voorhand uit te sluiten zijn. Vertrekkende van (C.11) stellen we:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial V} = 0 = \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ 3 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left( -\frac{2}{3} \right) \frac{V_0^{2/3}}{V^{5/3}} B'_0 \right. \\ \left. + 2 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \left( -\frac{2}{3} \right) \frac{V_0^{2/3}}{V^{5/3}} \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right. \\ \left. + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 (-4) \left( -\frac{2}{3} \right) \frac{V_0^{2/3}}{V^{5/3}} \right\} \quad (\text{C.12}) \end{aligned}$$

Dit kan vereenvoudigd worden tot:

$$\left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] (3B'_0 - 4) + 2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} = 0 \quad (\text{C.13})$$

We verwachten de oplossing  $V = V_0$  al op voorhand ( $V = -V_0$  is niet fysisch). Daarnaast blijkt echter nog een andere factor aanwezig te zijn, die in bepaalde gevallen voor nieuwe extrema kan zorgen:

$$(3B'_0 - 12) \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} = 3B'_0 - 16 \quad (\text{C.14})$$

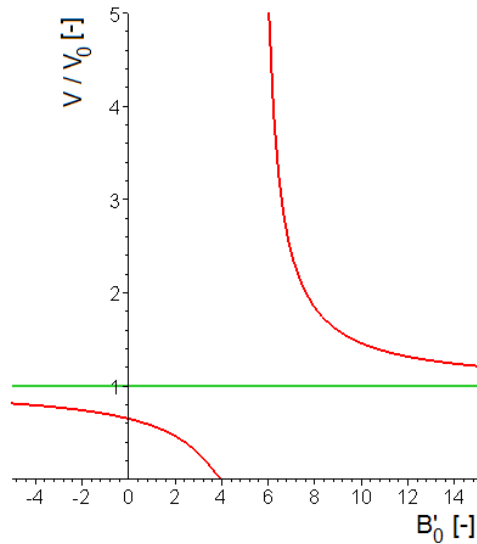
$$V = \pm \left( \frac{3B'_0 - 12}{3B'_0 - 16} \right)^{3/2} V_0 \quad (\text{C.15})$$

We beschouwen enkel positieve volumes, zodat we het minteken in de laatste uitdrukking laten vallen. We zien nu dat er geen nieuwe extrema zullen optreden als de breuk tussen haakjes negatief is. Dit zou anders complexe volumes opleveren. Aangezien  $3B'_0 - 16 < 3B'_0 - 12$  is dat alleen mogelijk als:

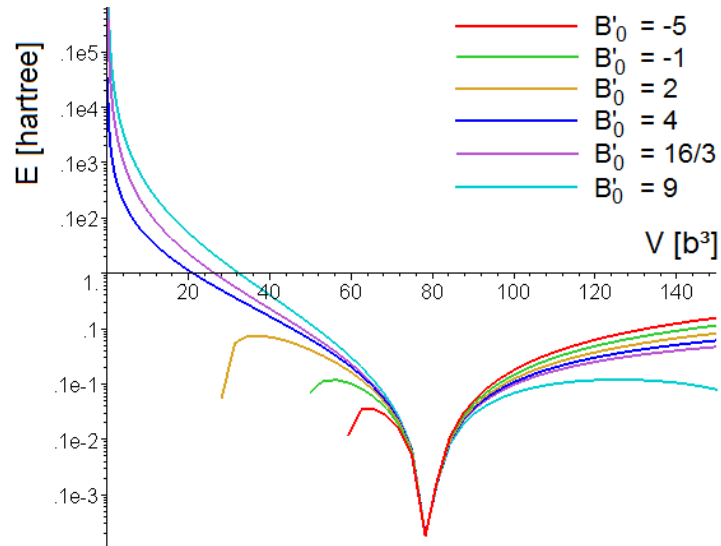
$$3B'_0 - 16 < 0 \quad \text{en} \quad 3B'_0 - 12 > 0 \quad (\text{C.16})$$

De drukafgeleide van de compressiemodulus moet zich dus in het interval  $\left[4, \frac{16}{3}\right]$  bevinden. Hierbij moet men echter wel opmerken dat de Birch-Murnaghan-EOS slechts een beperkt toepassingsdomein heeft [72]. Gewoonlijk stelt men dat een BM4-relatie geldt voor volumes tot 10% uit evenwicht. Dit

empirisch verband is immers gebaseerd op een Taylorexpansie tot op de tweede orde. Bij erg hoge drukken bijvoorbeeld is het nodig afgeleiden van hogere orde ( $B_0''$ ,  $B_0'''$ , ...) te incorporeren. Als (C.15) een extremum voorspelt bij een erg klein of erg groot volume, hoeft dit dus nog niet te wijten zijn aan een niet-fysische situatie. Indien een fit echter een bijkomend maximum of minimum in de nabijheid van  $V_0$  voorspelt, kan men met relatieve zekerheid veronderstellen dat de ab-initioresultaten geen realistisch geval weergeven. Uit (C.15) blijkt dat deze situatie overeenkomt met  $B_0' \rightarrow \pm\infty$ . Figuur C.3 biedt een grafische voorstelling. Een overzicht van hoe BM4-curves eruitzien in functie van  $B_0'$  is te zien in figuur C.4.



**Figuur C.3:** Grafische voorstelling van vergelijking (C.15)



**Figuur C.4:** Verloop van een Birch-Murnaghan-EOS in functie van  $B_0'$ . De gebruikte waarden voor  $V_0$  ( $78,94 \text{ b}^3$ ) en  $B_0$  ( $167,47 \text{ GPa}$ ) volgen uit een fit aan CASTEP-data voor ferriet (zie tabel 4.1)



## D Electronic.m

```

function [Ae1] = electronic(matrix,fermi0,temp)
% in: mat-file with (n x i) matrices 'up' and 'dn' [eV;1/eV;1/eV;...]
%       containing the energies w.r.t. a fermi level at 0 eV (1st column)
%       and the corresponding total DOS (2nd column)
%       absolute fermi level [eV]
%       temperature [K]
% out: matrix consisting of [Etot [eV] Stot [eV/K]]

load(matrix);

kB = 8.617343e-5;

energy1 = up(:,1);
DOS1 = up(:,2);
energy2 = dn(:,1);
DOS2 = dn(:,2);
number = length(DOS2);
occup01 = energy1 < 0;
occup02 = energy2 < 0;
Nel = trapz(energy1,occup01.*DOS1)+trapz(energy2,occup02.*DOS2);

energyabs1 = energy1 + fermi0;
energyabs2 = energy2 + fermi0;
Etrial = fermi0 - 1 + (1:1000)/500;
if temp == 0
    occup1 = occup01;
    occup2 = occup02;
else occuptrial1 = fermidis(repmat(energyabs1,[1 1000]), ...
    repmat(Etrial,[number 1]),temp);
    occuptrial2 = fermidis(repmat(energyabs2,[1 1000]), ...
    repmat(Etrial,[number 1]),temp);
    Neltrial=trapz(energy1,occuptrial1.*repmat(DOS1,[1 1000])) ...
    +trapz(energy2,occuptrial2.*repmat(DOS2,[1 1000]));
    Nelmin = min(abs(Neltrial-Nel));
    [~,c] = find(abs(Neltrial-Nel)-Nelmin<=0);
    occup1 = occuptrial1(:,c);
    occup2 = occuptrial2(:,c);
end

Ediff1 = occup1.*DOS1.*energyabs1;
Ediff2 = occup2.*DOS2.*energyabs2;

Etot = trapz(energyabs1,Ediff1)+trapz(energyabs2,Ediff2);

if temp ==0
    Sdiff1 = zeros(number,1);
    Sdiff2 = zeros(number,1);
else
    Sdiff1 = -kB*DOS1.*(occup1.*log(occup1)+(1-occup1).*log(1-occup1));
    Sdiff2 = -kB*DOS2.*(occup2.*log(occup2)+(1-occup2).*log(1-occup2));
end

```

```
for i = (1:number)
    if isequal(occup1(i),1) || isequal(occup1(i),0)
        Sdiff1(i) = 0;
    end
    if isequal(occup2(i),1) || isequal(occup2(i),0)
        Sdiff2(i) = 0;
    end
end

Stot = trapz(energyabs1,Sdiff1)+trapz(energyabs2,Sdiff2);

Ael = [Etot Stot];

return
```

en het hulpprogramma ter berekening van de Fermi-Dirac distributie:

```
function occup = fermidis(energy,fermi0,temp)
% in: energy [eV], Fermi level [eV], temperature
% out: occupation according to Fermi-Dirac statistics

kB = 8.617343e-5;
occup = (exp((energy-fermi0)/(kB*temp))+1).^(-1);

return
```

## Referenties

- [1] OCAS, “OCAS,” <http://www.ocas.be>.
- [2] V. Van Speybroeck en D. Lesthaeghe, “Simulations and modeling for the nanoscale,” cursus gedgeoerd tijdens het academiejaar 2009-2010.
- [3] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U. Leuven, 2002, ISBN 90-807215-1-4 (te vinden op [http://www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks/](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/)).
- [4] R.M. Martin, *Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, 2004.
- [5] J. Hafner, “Atomic-scale computational materials science,” *Acta Mater.*, vol. 48, pp. 71–92, 2000.
- [6] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark en M.C. Payne, “First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 14, pp. 2717–2744, 2002.
- [7] J. Hafner, C. Wolverton en G. Ceder, “Toward Computational Materials Design: The Impact of Density Functional Theory on Materials Research,” *MRS Bulletin*, vol. 31, pp. 659–665, 2006.
- [8] J. Hafner, “Ab-Initio Simulations of Materials Using VASP: Density-Functional Theory and Beyond,” *J. Comput. Chem.*, vol. 29, pp. 2044–2078, 2008.
- [9] Wikipedia, “Pseudopotential,” <http://en.wikipedia.org/wiki/Pseudopotential>.
- [10] D. Vanderbilt, “Vanderbilt Ultra-Soft Pseudopotential Site,” <http://www.physics.rutgers.edu/~dhv/uspp/>.
- [11] J. Basu en S. Ranganathan, “Bulk metallic glasses: A new class of engineering materials,” *Sadhana*, vol. 28, pp. 783–798, 2003.
- [12] M. Telford, “The case for bulk metallic glass,” *Materials Today*, pp. 36–43, maart 2004.
- [13] R. Busch, J. Schroers en W.H. Wang, “Thermodynamics and Kinetics of Bulk Metallic Glass,” *MRS Bulletin*, vol. 32, pp. 620–623, 2007.
- [14] N. Van Steenberge, *Study of structural changes in Zr-based bulk metallic glasses upon annealing and deformation treatments*, doctoraatsthesis, Universitat Autònoma de Barcelona, juni 2008.
- [15] A. Takeuchi en A. Inoue, “Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element,” *Mater. Trans.*, vol. 46, no. 12, pp. 2817–2829, 2005.
- [16] D.B. Miracle, “The efficient cluster packing model – An atomic structural model for metallic glasses,” *Acta Mater.*, vol. 54, pp. 4317–4336, 2006.
- [17] A.P. Wang, J.Q. Wang en E. Ma, “Modified efficient cluster packing model for calculating alloy compositions with high glass forming ability,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, 2007, 121912.
- [18] M. Shimono en H. Onodera, “Short-range and medium-range order in supercooled liquids of alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 449-451, pp. 717–721, 2007.
- [19] M.F. Ashby en A.L. Greer, “Metallic glasses as structural materials,” *Scripta Mater.*, vol. 54, pp. 321–326, 2006.
- [20] Liquidmetal Technologies, “Liquidmetal Technologies Applications,” <http://www.liquidmetal.com/applications/>.

- [21] M.H.F. Sluiter en Y. Kawazoe, "Prediction of the mixing enthalpy of alloys," *Europhys. Lett.*, vol. 57, no. 4, pp. 526–532, 2002.
- [22] P. Erhart, B. Sadigh en A. Caro, "Are there stable long-range ordered  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$  compounds?," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, 2008, 141904.
- [23] C. Wolverton en V. Ozoliņš, "First-principles aluminum database: Energetics of binary Al alloys and compounds," *Phys. Rev. B*, vol. 73, 2006, 144104.
- [24] C. Jiang, C. Wolverton, J. Sofo, L.-Q. Chen en Z.-K. Liu, "First-principles study of binary bcc alloys using special quasirandom structures," *Phys. Rev. B*, vol. 69, 2004, 214202.
- [25] M.A. Blanco, E. Francisco en V. Luaña, "GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model," *Comput. Phys. Comm.*, vol. 158, pp. 57–72, 2004.
- [26] S.-L. Shang, Y. Wang, D. Kim en Z.-K. Liu, "First-principles thermodynamics from phonon and Debye model: Application to Ni and  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 47, pp. 1040–1048, 2010.
- [27] H. Ibach en H. Lüth, *Solid-State Physics. An Introduction to the Principles of Materials Science*, chapter 5, p. 116, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 4de editie, 2009, [http://books.google.com/books?id=qjxv68JFe3gC&dq=%22Solid+state+physics%22&hl=nl&source=gbs\\_navlinks\\_s](http://books.google.com/books?id=qjxv68JFe3gC&dq=%22Solid+state+physics%22&hl=nl&source=gbs_navlinks_s).
- [28] C.S. Wang, B.M. Klein en H. Krakauer, "Theory of Magnetic and Structural Ordering in Iron," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54, no. 16, pp. 1852–1855, 1985.
- [29] D.J. Singh, W.E. Pickett en H. Krakauer, "Gradient-corrected density functionals: Full-potential calculations for iron," *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 14, pp. 11628–11634, 1991.
- [30] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson en M.C. Payne, "First principles methods using CASTEP," *Z. Kristallogr.*, vol. 220, no. 5-6, pp. 567–570, 2005.
- [31] H.J. Monkhorst en J.D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 12, pp. 5188–5192, 1976.
- [32] K. Schwarz en P. Blaha, "Solid state calculations using WIEN2k," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 2, pp. 259–273, 2003.
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka en J. Luitz, "WIEN2k. An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties," User's guide 6 oktober 2009, [www.wien2k.at](http://www.wien2k.at).
- [34] K. Rijpstra, "Ab initio berekening van de vormingsenthalpie in het FeCr-systeem," masterthesis, Universiteit Gent, mei 2010.
- [35] A. Kokalj, "XCrySDen — a new program for displaying crystalline structures and electron densities," *J. Mol. Graphics Modelling*, vol. 17, pp. 176–179, 1999.
- [36] The MathWorks, Inc., "MATLAB and Simulink for Technical Computing," <http://www.mathworks.com/>.
- [37] M.A. Blanco, *Métodos cuánticos locales para la simulación de materiales iónicos. Fundamentos, algoritmos y aplicaciones*, doctoraatsthesis, Universidad de Oviedo, mei 1997.
- [38] S. Bhattacharya, E.A. Lass, S.J. Poon en G.J. Shiflet, "High thermal stability of soft magnetic (Fe,Co)-Mo-B-C-P-Si metallic glasses," *J. Alloys Compd.*, vol. 488, no. 1, pp. 79–83, 2010.
- [39] G.J. Long en H.P. Leighly, Jr., "The Iron – Iron Carbide Phase Diagram. A Practical Guide to Some Descriptive Solid State Chemistry," *J. Chem. Educ.*, vol. 59, no. 11, pp. 948–953, 1982.

- [40] F. Liu, Q. Yang, S. Pang en T. Zhang, “Effect of Mo element on the properties of Fe-Mo-P-C-B bulk metallic glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 355, no. 28-30, pp. 1444–1447, 2009.
- [41] WebElements, “Periodic Table of the Elements,” <http://www.webelements.com/>.
- [42] A. Hirata, A. Iwai en Y. Koyama, “Characteristic features of the Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>-type structure in a transition-metal alloy examined using transmission electron microscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 5, 2006, 054204.
- [43] A. Hirata en Y. Koyama, “Disordered atomic column state in Fe-Mo alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, no. 13, 2004, 134203.
- [44] Z. Bangwei en O. Yifang, “Theoretical calculation of thermodynamic data for bcc binary alloys with the embedded-atom method,” *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 5, pp. 3022–3029, 1993.
- [45] I.H. Dursun, Z.B. Güvenç en E. Kasap, “A simple analytical EAM model for some bcc metals,” *Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simulat.*, vol. 15, no. 5, pp. 1259–1266, 2010.
- [46] A.R. Miedema, “Energy effects and charge transfer in metal physics; modelling in real space,” *Physica B: Condens. Matter*, vol. 182, no. 1, pp. 1–17, 1993.
- [47] J. Chojcan, R. Konieczny, A. Ostrasz en R. Idczak, “A dilute-limit heat of solution of molybdenum in iron studied with <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy,” *Hyperfine Interact.*, vol. 196, no. 1-3, pp. 377–383, 2010.
- [48] Computational Thermodynamics, “Iron-Molybdenum (Fe-Mo) Phase Diagram,” <http://www.calphad.com/iron-molybdenum.html>.
- [49] B. Predel, “Fe-Ni,” in *Landolt-Börnstein, Group IV Physical Chemistry — Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys*, O. Madelung, Ed. 1991-1998, vol. 5, Springer-Verlag.
- [50] G. Bonny, R.C. Pasianot en L. Malerba, “Fe-Ni many-body potential for metallurgical applications,” *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 17, no. 2, 2009, 025010.
- [51] W. Gąsior, Z. Moser en A. Dębski, “Heat of formation of FeNi<sub>70</sub>, FeNi<sub>73.5</sub> and FeNi<sub>80</sub> ordered alloys from the homogenous region of the FeNi<sub>3</sub> phase,” *J. Alloys Compd.*, vol. 487, no. 1-2, pp. 132–137, 2009.
- [52] D.R. Wilburn en W.A. Bassett, “Hydrostatic compression of iron and related compounds: an overview,” *Am. Min.*, vol. 63, no. 5-6, pp. 591–596, 1978.
- [53] F.C. Nix en D. MacNair, “The Thermal Expansion of Pure Metals: Copper, Gold, Aluminum, Nickel, and Iron,” *Phys. Rev.*, vol. 60, no. 8, pp. 597–605, 1941.
- [54] A. Kochanovska, “Investigation of thermal dilatation of cubic metals,” *Physica*, vol. 15, no. 1-2, pp. 191–196, 1949.
- [55] P.W. Bridgman, “The Compressibility of Thirty Metals as a Function of Pressure and Temperature,” *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, vol. 58, no. 5, pp. 165–242, 1923.
- [56] R. Singh, R.M. Misra, D.C. Gupta, D.D. Shukla en M.N. Sharma, “Pressure Dependence of the Compressibility of Alkali Halides,” *Z. Phys. B*, vol. 58, no. 2, pp. 83–89, 1985.
- [57] Y. Zhao, A.C. Lawson, J. Zhang, B.I. Bennett en R.B. Von Dreele, “Thermoelastic equation of state of molybdenum,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 13, pp. 8766–8776, 2000.
- [58] F.C. Nix en D. MacNair, “The Thermal Expansion of Pure Metals. II: Molybdenum, Palladium, Silver, Tantalum, Tungsten, Platinum, and Lead,” *Phys. Rev.*, vol. 61, no. 1-2, pp. 74–78, 1942.

- [59] S. Rekhi, S.K. Saxena, R. Ahuja, B. Johansson en J. Hu, “Experimental and theoretical investigations on the compressibility of nanocrystalline nickel,” *J. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 19, pp. 4719–4721, 2001.
- [60] L. Vegard, “Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome,” *Z. Physik A*, vol. 5, no. 1, pp. 17–26, 1921.
- [61] T.P.C. Klaver, R. Drautz en M.W. Finnis, “Magnetism and thermodynamics of defect-free Fe-Cr alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 9, 2006, 094435.
- [62] D. Vieira, H.J.P. Freire, V.L. Campo, Jr. en K. Capelle, “Friedel oscillations in one-dimensional metals: from Luttinger’s theorem to the Luttinger liquid,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 14, pp. e418–e420, 2008.
- [63] Y. Mishin, M.J. Mehl en D.A. Papaconstantopoulos, “Phase stability in the Fe-Ni system: Investigation by first-principles calculations and atomistic simulations,” *Acta Mater.*, vol. 53, no. 15, pp. 4029–4041, 2005.
- [64] Maplesoft, “Math Software for Engineers, Educators & Students,” <http://www.maplesoft.com/>.
- [65] X.-G. Lu, M. Selleby en B. Sundman, “Theoretical modeling of molar volume and thermal expansion,” *Acta Mater.*, vol. 53, pp. 2259–2272, 2005.
- [66] Y. Wang, Z.-K. Liu en L.-Q. Chen, “Thermodynamic properties of Al, Ni, NiAl and Ni<sub>3</sub>Al from first-principles calculations,” *Acta Mater.*, vol. 52, pp. 2665–2671, 2004.
- [67] W.J. Golumbskie, R. Arroyave, D. Shin en Z.-K. Liu, “Finite-temperature thermodynamic and vibrational properties of Al-Ni-Y compounds via first-principles calculations,” *Acta Mater.*, vol. 54, pp. 2291–2304, 2006.
- [68] K. Królas, “Correlation between impurity binding energies and heat of formation of alloys,” *Phys. Lett. A*, vol. 85, no. 2, pp. 107–110, 1981.
- [69] J. Chojcan, “Interactions between impurity atoms of 3d transition metals dissolved in iron,” *J. Alloys Compd.*, vol. 264, no. 1-2, pp. 50–53, 1998.
- [70] C.E. Johnson, M.S. Ridout, T.E. Cranshaw en P.E. Madsen, “Hyperfine field and atomic moment of iron in ferromagnetic alloys,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 6, no. 9, pp. 450–451, 1961.
- [71] I. Vincze en I.A. Campbell, “Mössbauer measurements in iron based alloys with transition metals,” *J. Phys. F: Metal Phys.*, vol. 3, no. 3, pp. 647–663, 1973.
- [72] J. Hama en K. Suito, “The search for a universal equation of state correct up to very high pressures,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 8, no. 1, pp. 67–81, 1996.