

Badania własności strukturalnych, elektronowych i magnetycznych złożonych faz Fe-X

X=V, Cr, Mo, Re

Jakub Cieślak

Plan

- Fazy Franka Kaspera
- Faza sigma w układach Fe-X
- Pomiary:
 - dyfrakcyjne
 - mossbauerowskie
 - magnetyzacji
- Obliczenia struktury elektronowej i interpretacja wyników pomiarowych
- Podsumowanie

Fazy Franka – Kaspera

Complex Alloy Structures Regarded as Sphere Packings

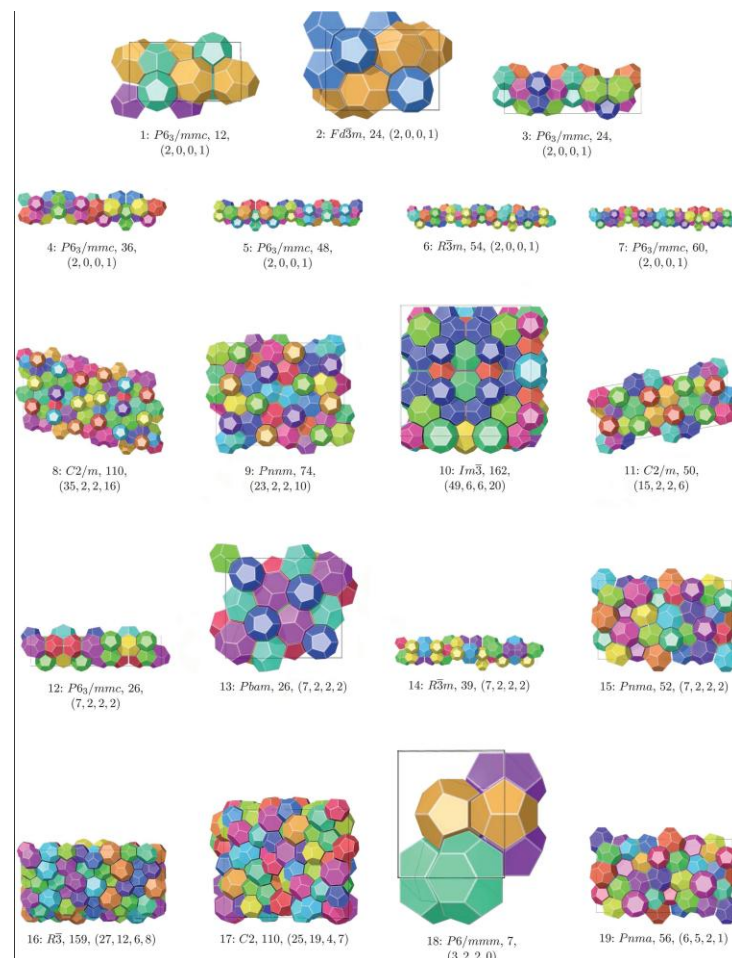
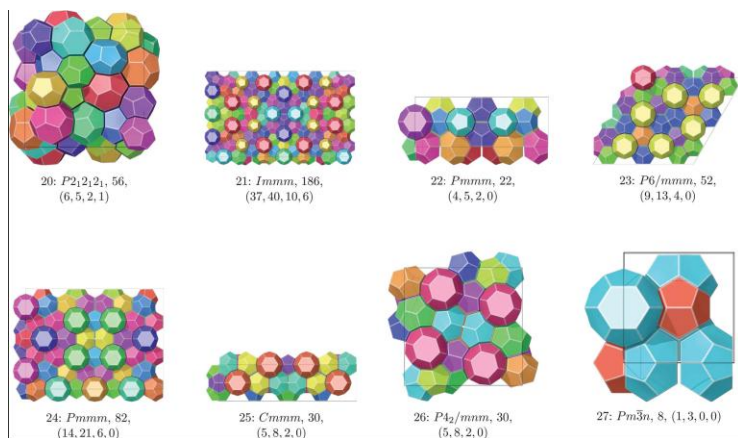
BY F. C. FRANK

H. H. Wills Physical Laboratory, University of Bristol,

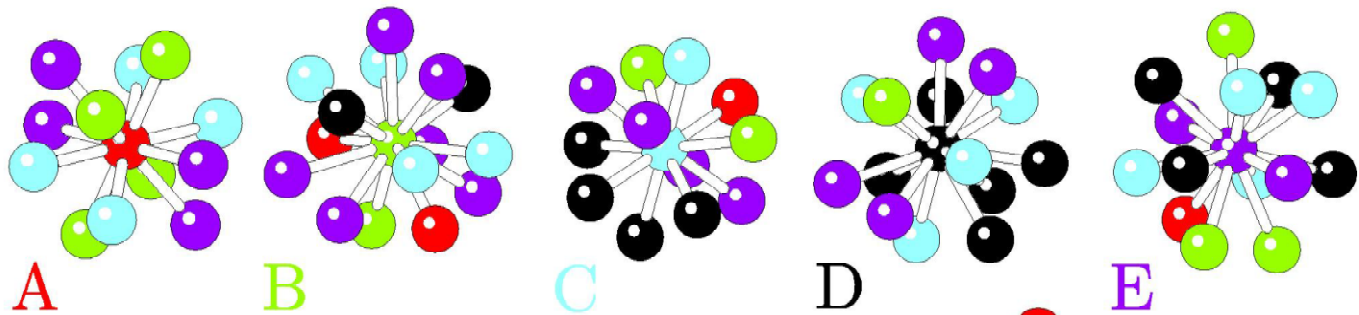
AND J. S. KASPER

Research Laboratory, General Electric Company, Schenectady, New York, U.S.A.

... we have considered in a general sense complex alloy structures that are characterized by triangulated coordination shells. Topological and geometrical properties of such shells were discussed and justification was given for the prominence of four of them (with $Z = 12, 14, 15$ and 16) in actual structures.



M.D Sikiric', O. Delgado-Friedrichsb and M Dezac, **Space fullerenes: a computer search for new Frank–Kasper structures**, Acta Cryst. A, 2010

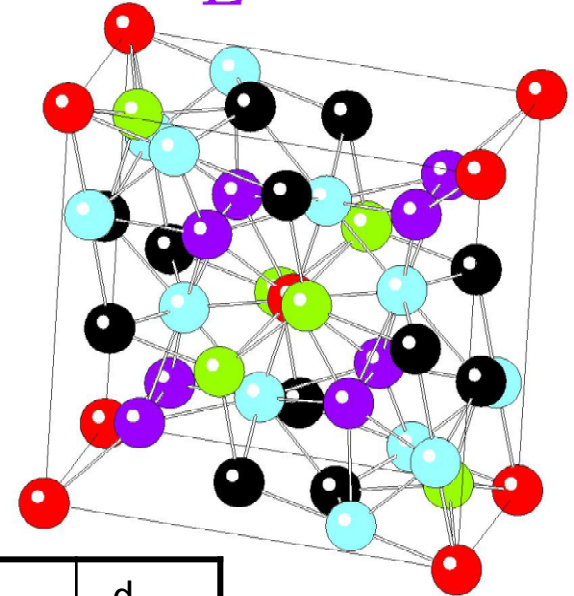


Grupa przestrzenna:

$P4_2/mnm$, #136

- 30 atomów w komórce elementarnej

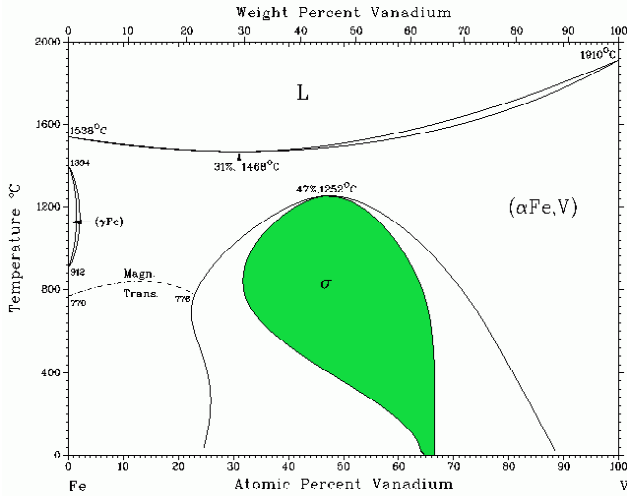
- pięć nierównoważnych podsieci



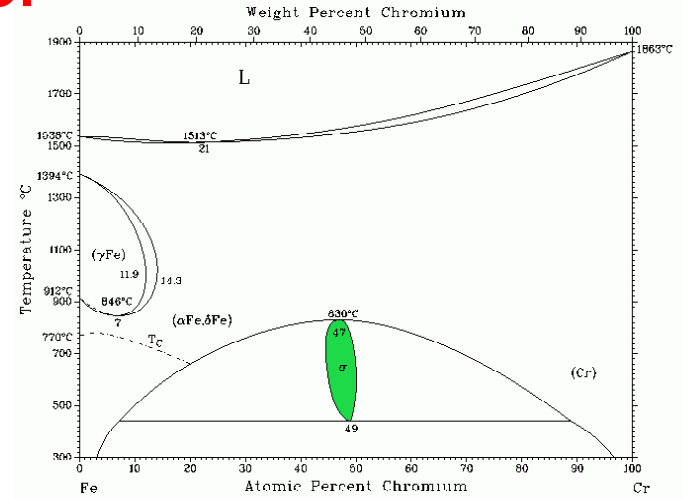
	Pozycje krystalograficzne	NN						d _{śred} [Å]
		A	B	C	D	E	Razem	
A	2i (0, 0, 0)	-	4	-	4	4	12	2.506
B	4f (0.4, 0.4, 0)	2	1	2	4	6	15	2.702
C	8i (0.74, 0.66, 0)	-	1	5	4	4	14	2.655
D	8i (0.464, 0.131, 0)	1	2	4	1	4	12	2.572
E	8j (0.183, 0.183, 0.252)	1	3	4	4	2	14	2.640

Faza sigma w układach FeX

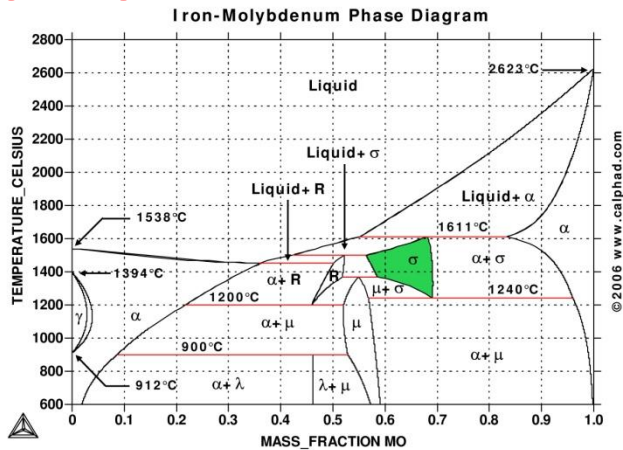
Fe-V



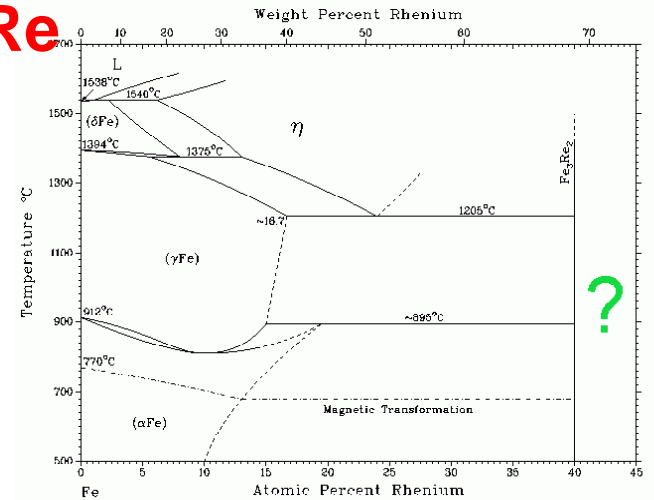
Fe-Cr



Fe-Mo



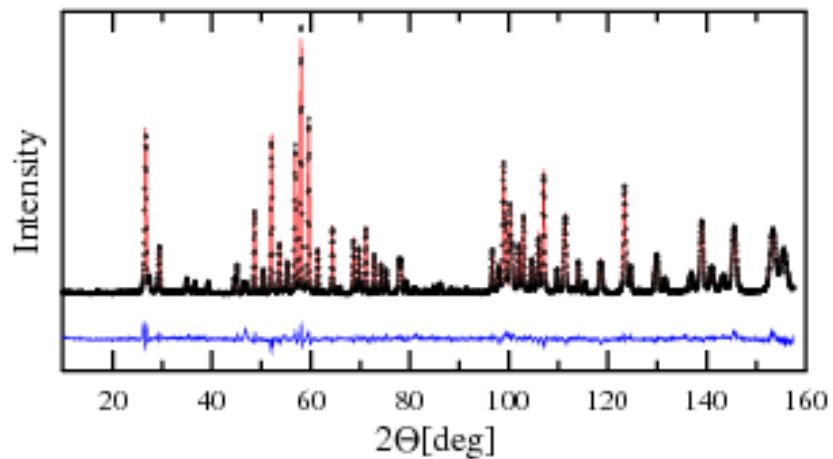
Fe-Re



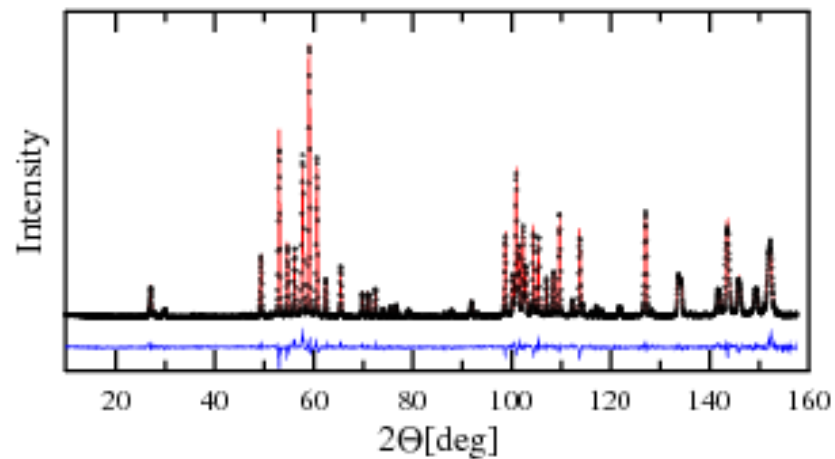
Jak się otrzymuje fazę sigma ?

Badania dyfrakcyjne

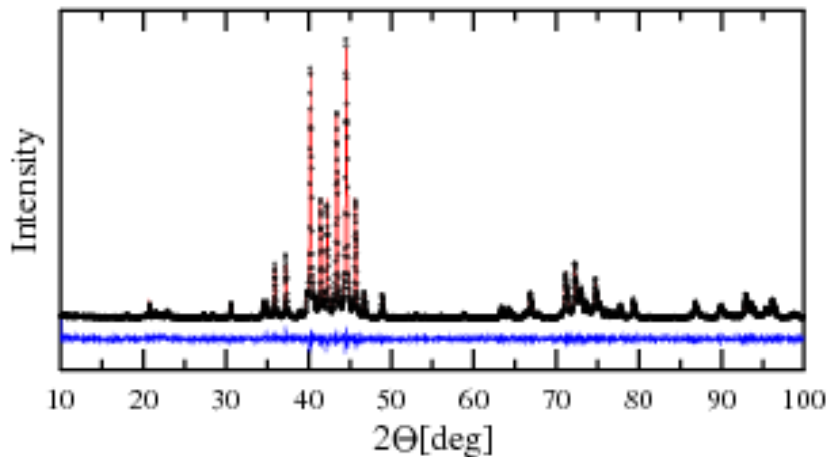
Fe-V



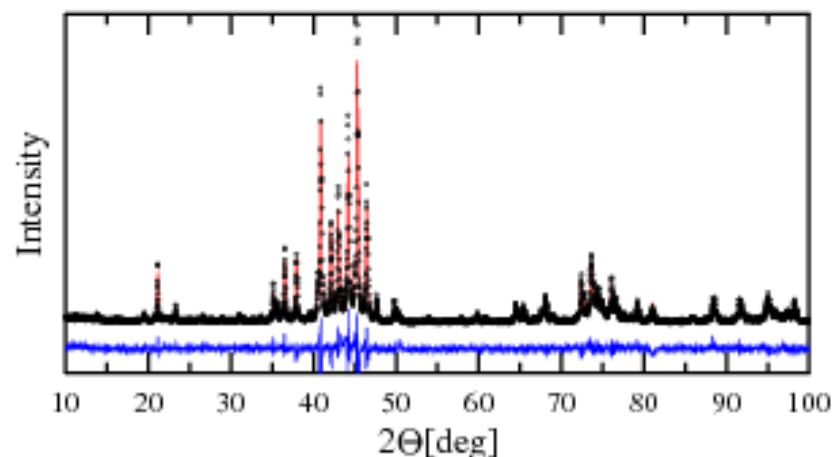
Fe-Cr



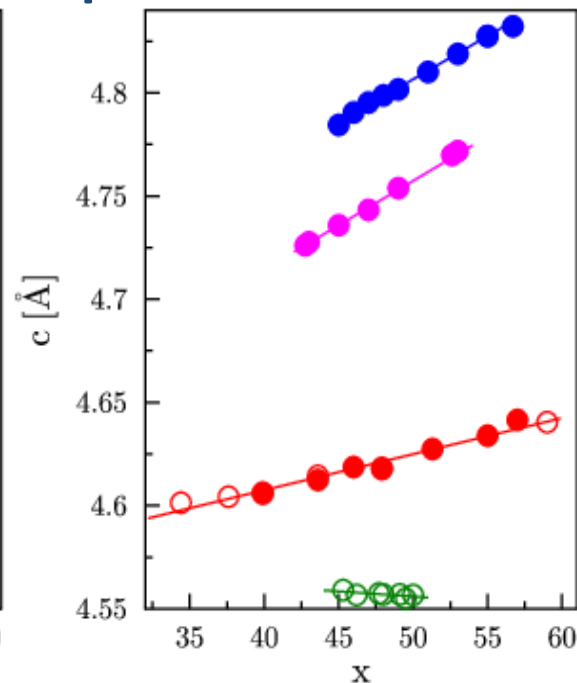
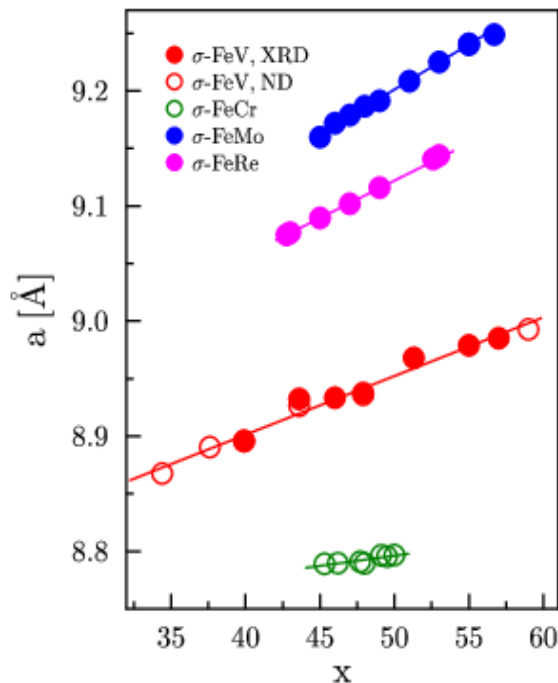
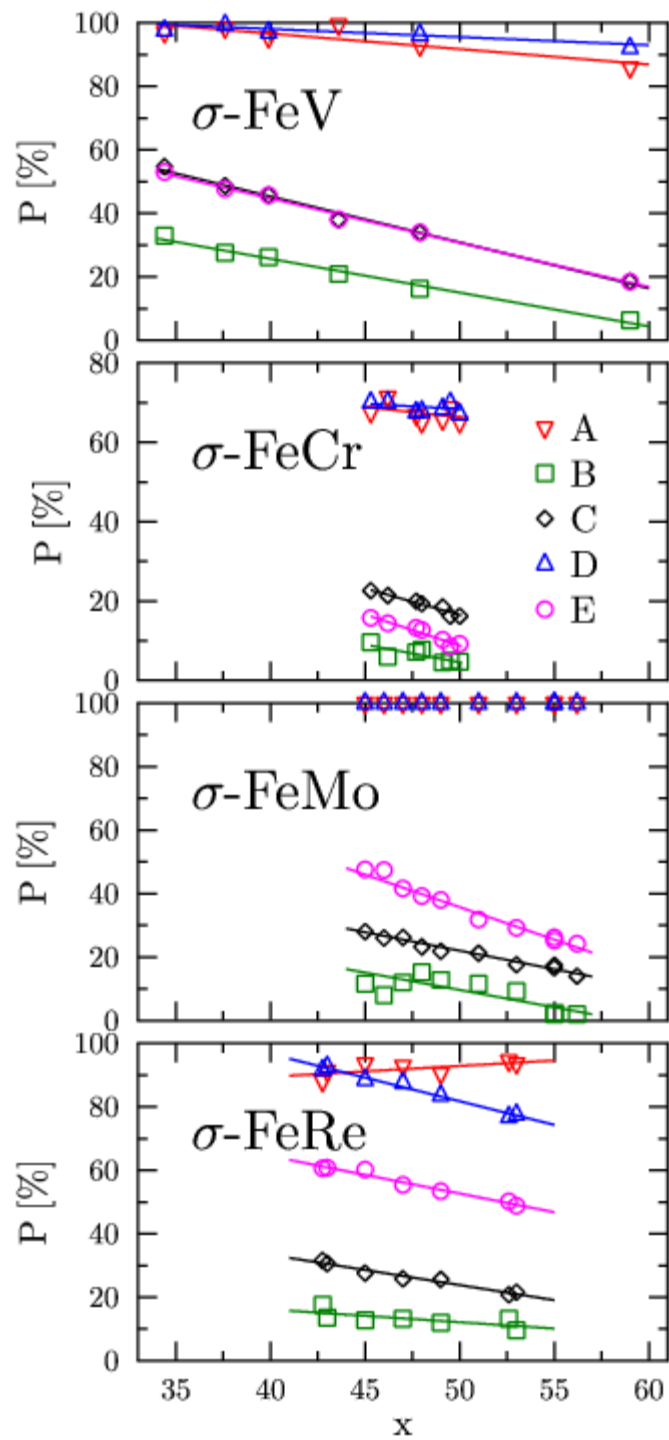
Fe-Mo



Fe-Re



Stałe sieci, obsadzenia podsieci



Journal of Alloys and Compounds 460 (2008) 20–25

Journal of
ALLOYS
AND COMPOUNDS

www.elsevier.com/locate/jallcom

Influence of composition and annealing conditions on the site-occupation
in the σ -phase of Fe–Cr and Fe–V systems

Jakub Cieślak^a, Michael Reissner^b, Stanisław M. Dubiel^{a,*},
Johann Wernisch^b, Walter Steiner^b

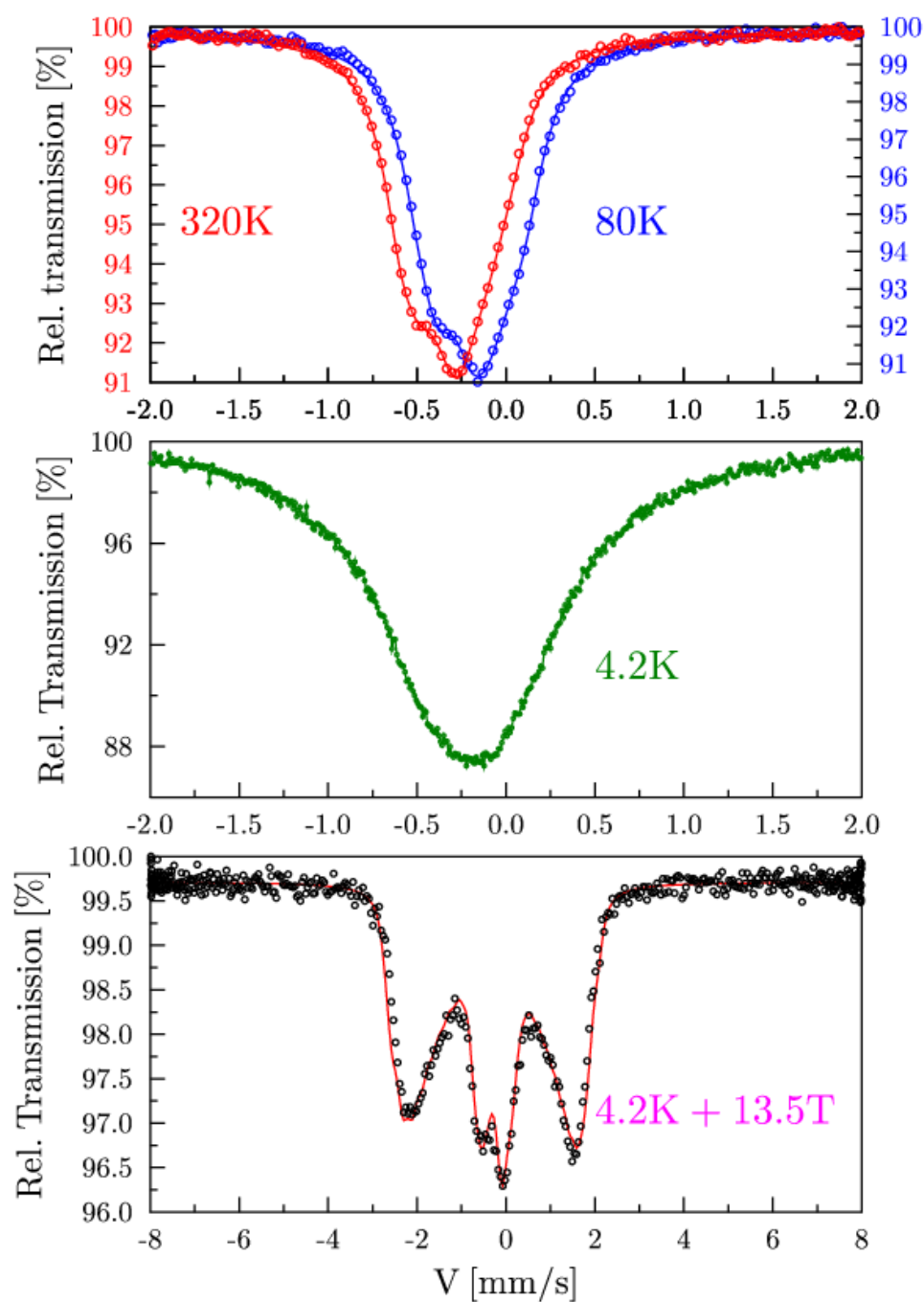
^a Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, PL-30-059 Kraków, Poland

^b Institute of Solid State Physics, Vienna University of Technology, A-1040 Wien, Austria

Received 26 January 2007; received in revised form 22 May 2007; accepted 23 May 2007

Available online 2 June 2007

Pomiary mossbauerowskie



- Widma mössbauerowskie fazy $\sigma\text{-Fe}_{53.8}\text{Cr}_{46.2}$ składają się z 5–ciu podwidm o podobnych, choć różnych parametrach spektralnych.
- Zmierzone w temperaturze pokojowej oraz 80K wykazują jedynie różnicę w przesunięciu Dopplera II-go rzędu.
- Widmo zmierzone poniżej temperatury Curie ($T_C \approx 30\text{K}$) wykazuje niewielkie rozszczepienie magnetyczne. Nadal nie ujawnia się żadna struktura.
- Podobnie widmo zmierzone w zewnętrznym polu magnetycznym.
- 21 parametrów swobodnych ...
- 13 parametrów swobodnych ...

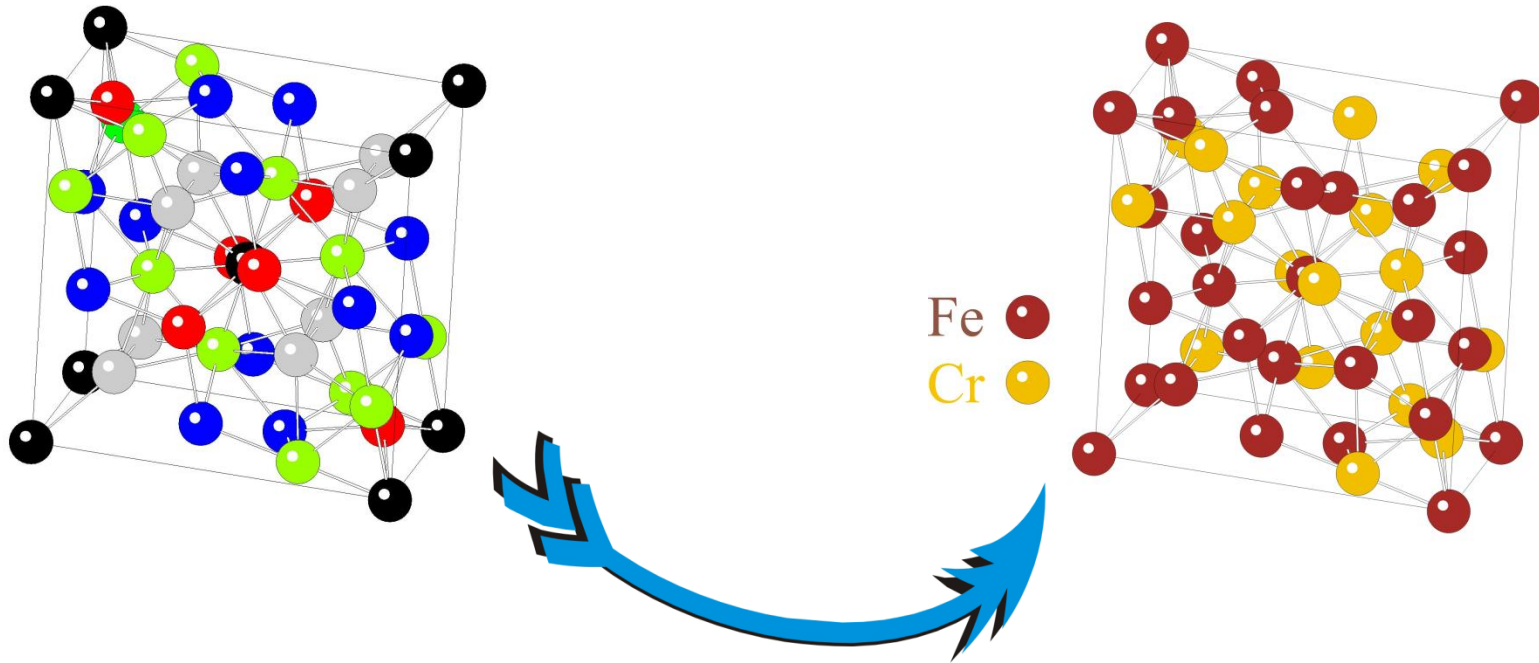
Jak wyliczyć gęstości ładunkowe na jądrach Fe?

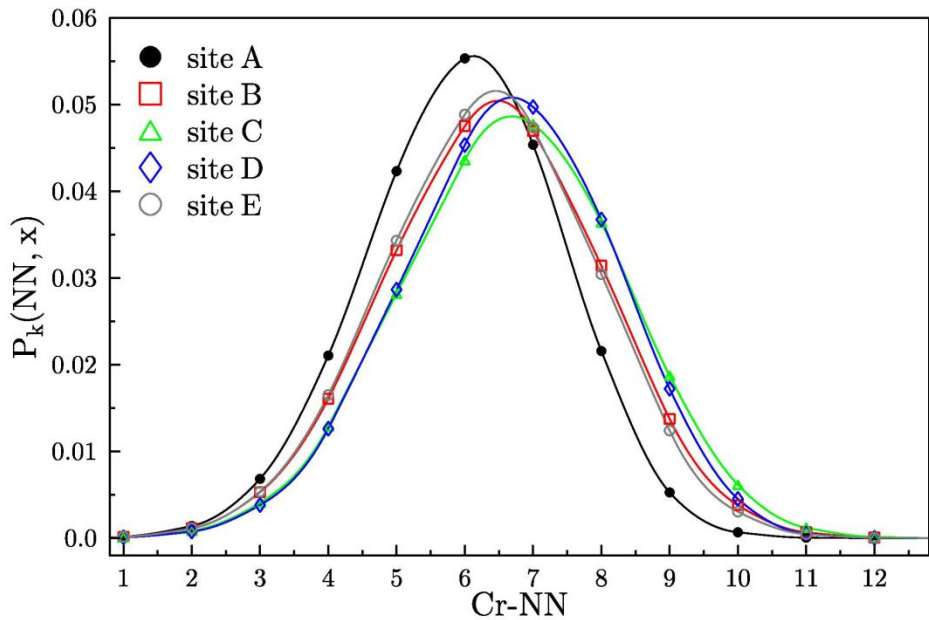
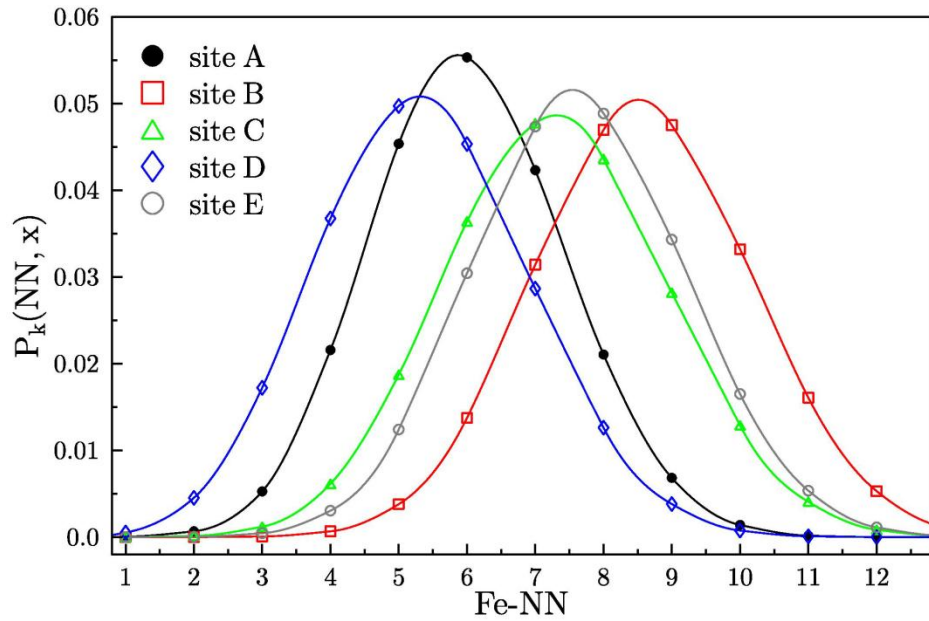
Obliczenia struktury elektronowej w takich przypadkach prowadzone są metodą KKR-CPA (umożliwiająca obliczenia w układach z nieporządkiem chemicznym), jednakże:

- metoda uśrednia wyniki obliczeń parametrów nadsubtelnych
- spodziewany czas obliczeń z nieporządkiem na pięciu podsieciach jest bardzo długi

Pomysł:

- Parametry nadsubtelne atomu powinny zależeć przede wszystkim od ilości najbliższych sąsiadów danego typu, np. NN_{Fe} .
- Rozkłady prawdopodobieństw znalezienia poszczególnych ilości można wyznaczyć dla każdej podsieci
- Obliczenia wystarczy przeprowadzić dla skończonej ilości konfiguracji a wyniki uśrednić zgodnie z otrzymanymi rozkładami prawdopodobieństw





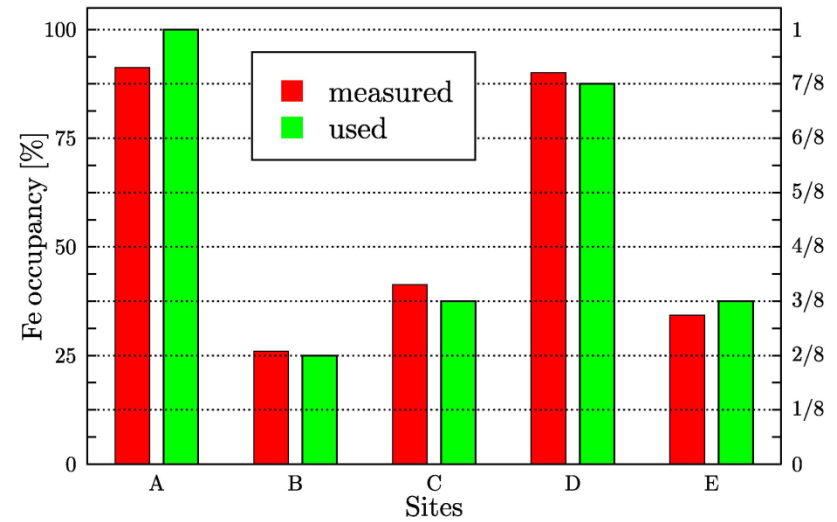
Jednorodny stop A_xB_{1-x} może być opisany poprzez rozkład binomialny:

$$P_B(NN, x) = \binom{N_{tot}}{NN} x^{NN} (1-x)^{N_{tot}-NN}$$

W przypadku pięciu podsieci należy posłużyć się wyrażeniem

$$P_k(NN, x) = \sum \prod_{i=1}^5 P_B(NN_i, x_i)$$

$$NN = \sum_{i=1}^5 NN_i$$



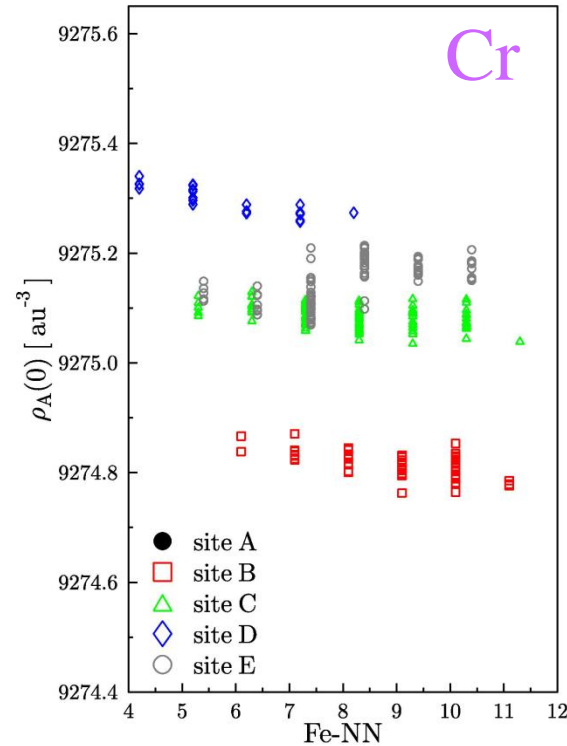
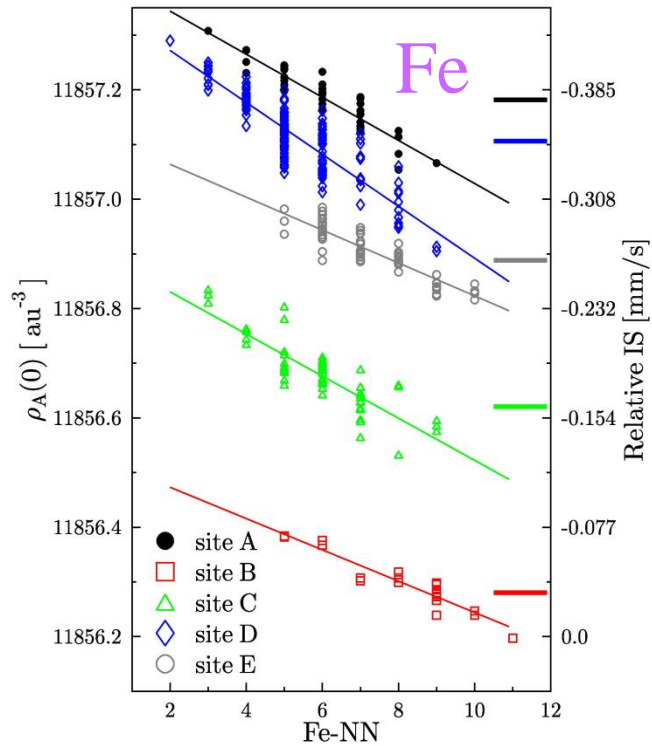
σ -Fe_{53.8}Cr_{46.2} – zmierzone

σ -Fe_{53.3}Cr_{46.7} – użyte do obliczeń

Wykonano obliczenia dla 26 wybranych konfiguracji

Przesunięcie izomeryczne – wynik oddziaływania jądra i powłoki elektronowej atomu (monopolowe oddziaływanie elektryczne)

$$IS = \frac{2\pi}{5} ZS(Z)e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \left[\rho_A(0) - \rho_S(0) \right]$$



$$IS = a \left[\rho_A(0) - b \right]$$

$a = 0.385$ [au³ mm/s] [1]; $b = 0$; Konieczność dopasowania IS_0 zależnego od źródła.

[1] F. Neese, Inorganica Chimica Acta 337, 181 (2002)

Rozszczepienie kwadрупolowe - wynik oddziaływania momentu kwadрупolowego jądra atomowego i gradientu pola elektrycznego

Gradient pola elektrycznego ma swoje źródło w

- Elektronach niezapełnionych powłok, tutaj głównie elektrony w stanach d , tzw. wkład elektronowy, q_{val}
- Jonach tworzących sieć krystaliczną, tzw. wkład sieciowy, q_{lat} ($\neq q_{\text{lat}}(\text{T})$)

EFG zależy zarówno od q_{lat} jak i q_{val}

$$\Delta E = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[m^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \quad V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \quad \eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$$

Obliczanie q_{lat} : Rozszerzony model punktowy uwzględniający nie tylko jony w węzłach sieci, ale także rozkład ładunku wokół każdego jonu wyliczony uprzednio.

$$V_{ij} = \sum e_i (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) r^{-5}$$

Obliczanie q_{val} : W przypadku założonego potencjału MT rozkład ładunku jest sferycznie symetryczny, wkład elektronowy wynosi zawsze 0.

Założenie: udział q_{val} jest mały albo proporcjonalny do q_{lat}

$QS = k\Delta E$, k – parametr podlegający dopasowaniu (wspólny dla wszystkich podwidm)

Przykład wyznaczania QS:

Macierz EFG
(osie krystalograficzne)

-0.204 0.575 0.000
0.575 -0.204 0.000
0.000 0.000 0.409

0.070 0.003 0.000
0.003 0.070 0.000
0.000 0.000 -0.140

-0.264 0.085 0.000
0.085 -0.057 0.000
0.000 0.000 0.322

0.012 0.213 0.000
0.213 -0.226 0.000
0.000 0.000 0.214

0.253 -0.267 -0.123
-0.267 0.253 -0.123
-0.123 -0.123 -0.507

Macierz EFG
(osie główne)

-0.779 0.000 0.000
0.000 0.371 0.000
0.000 0.000 0.409



$$V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -0.779$$

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz} = (0.409 - 0.371) / 0.779 = 0.049$$



$$QS = k\Delta E = k \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[m^2 - I(I+1) \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \right]$$

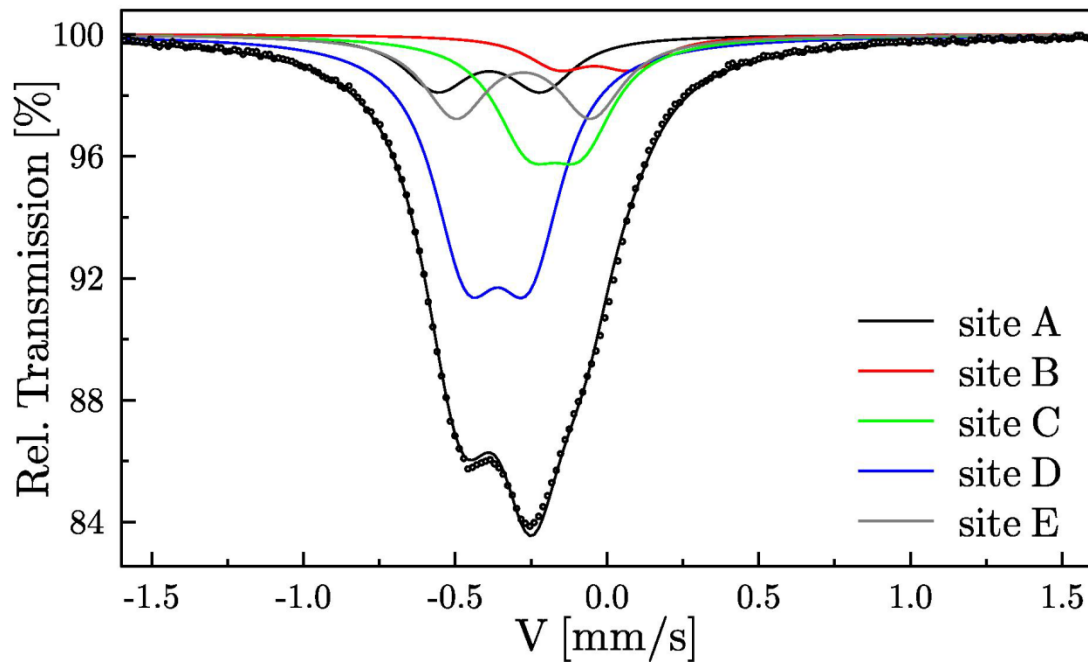


• Pięć niezależnych współrzędnych tensora daje tylko jeden parametr QS.

• Utrata informacji o kierunkach



	QS [mm/s]
A	0.34
B	0.24
C	0.18
D	0.21
E	0.45



Widmo zostało poprawnie dopasowane za pomocą jedynie pięciu parametrów:

- Tło pomiarowe
- Amplituda
- Szerokość linii
- Przesunięcie izomeryczne jednego z podwidm IS_0
- Współczynnik proporcjonalności $\Delta E - QS$

Tak naprawdę, tylko jeden parametr !

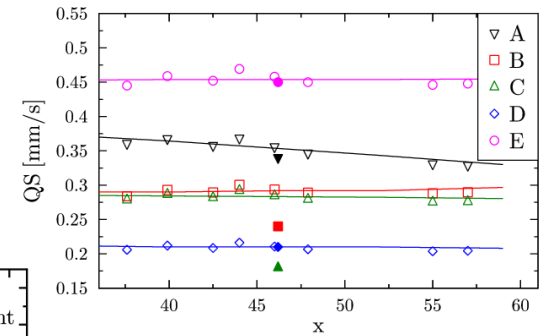
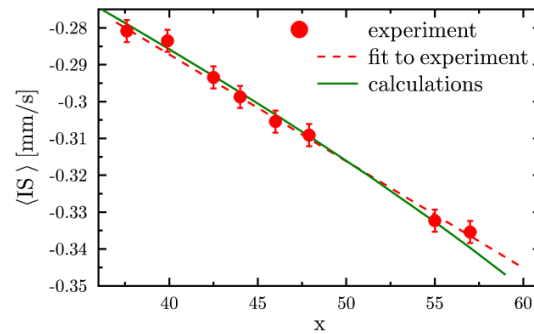
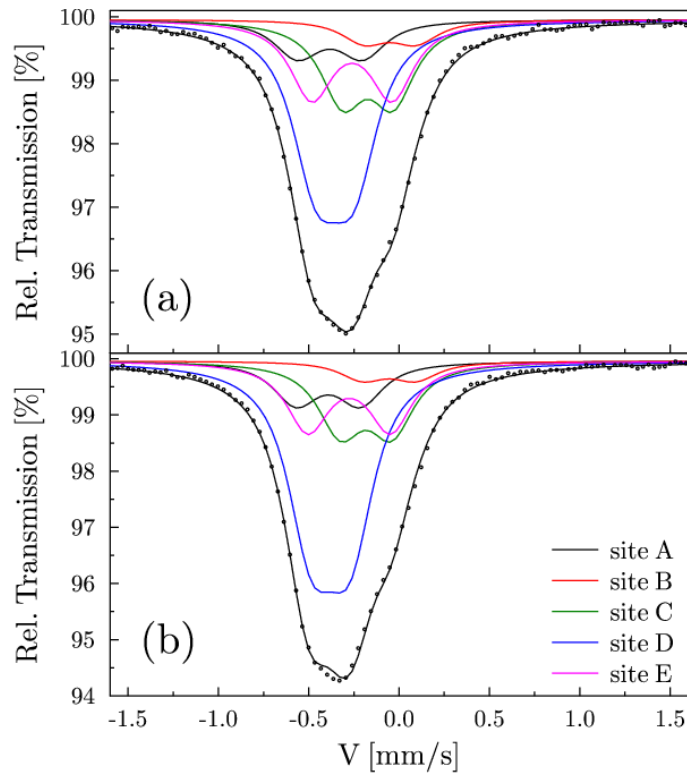
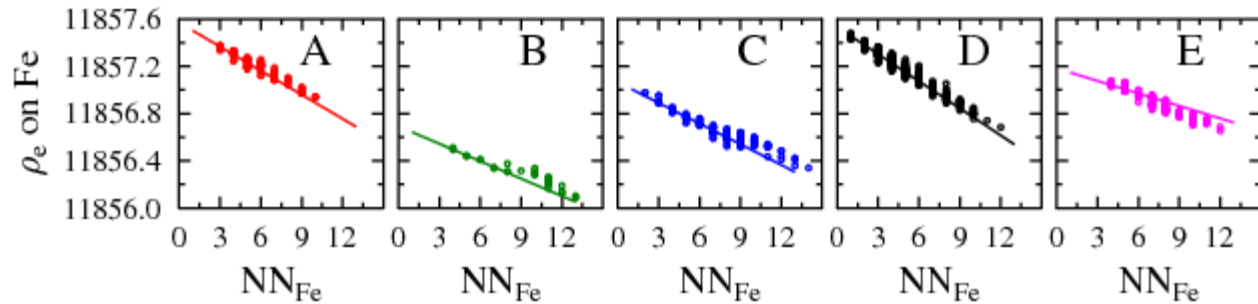
Electronic structure of a σ -FeCr compound

J Cieslak^{1,3}, J Tobola¹, S M Dubiel¹, S Kaprzyk¹, W Steiner² and M Reissner²

¹ Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, al. Mickiewicza 30, 30-059 Krakow, Poland

² Institute of Solid State Physics, Vienna University of Technology, A-1040 Wien, Austria

Wyniki dla układu FeV



PHYSICAL REVIEW B **81**, 174203 (2010)

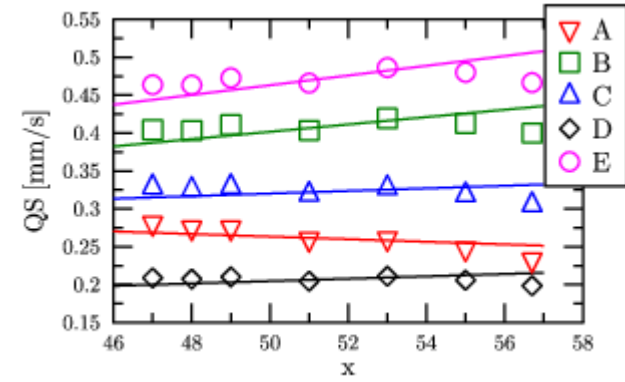
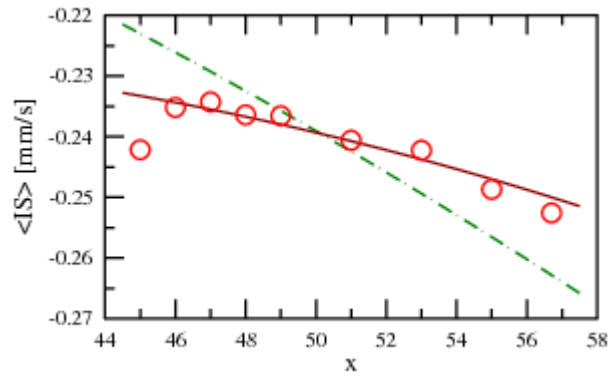
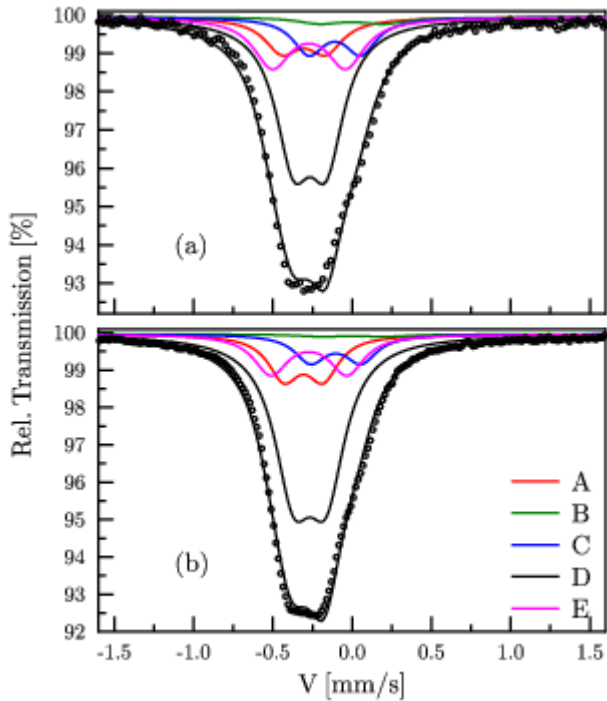
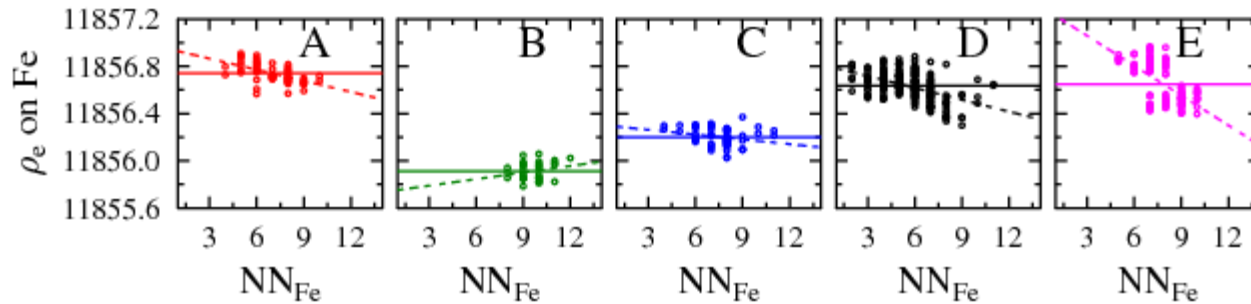
Electronic structure of the σ phase of paramagnetic Fe-V alloys

J. Cieslak,* J. Tobola, and S. M. Dubiel

Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, al. Mickiewicza 30,
30-059 Krakow, Poland

(Received 18 September 2009; revised manuscript received 27 January 2010; published 12 May 2010)

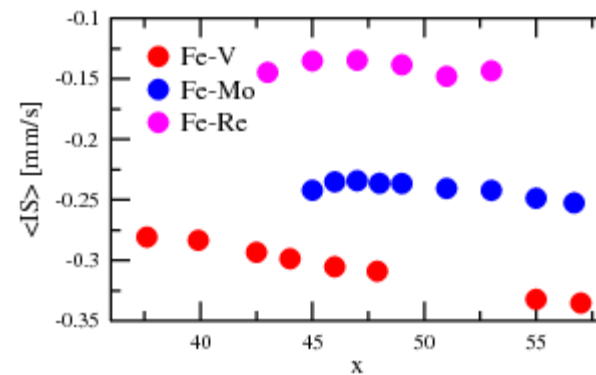
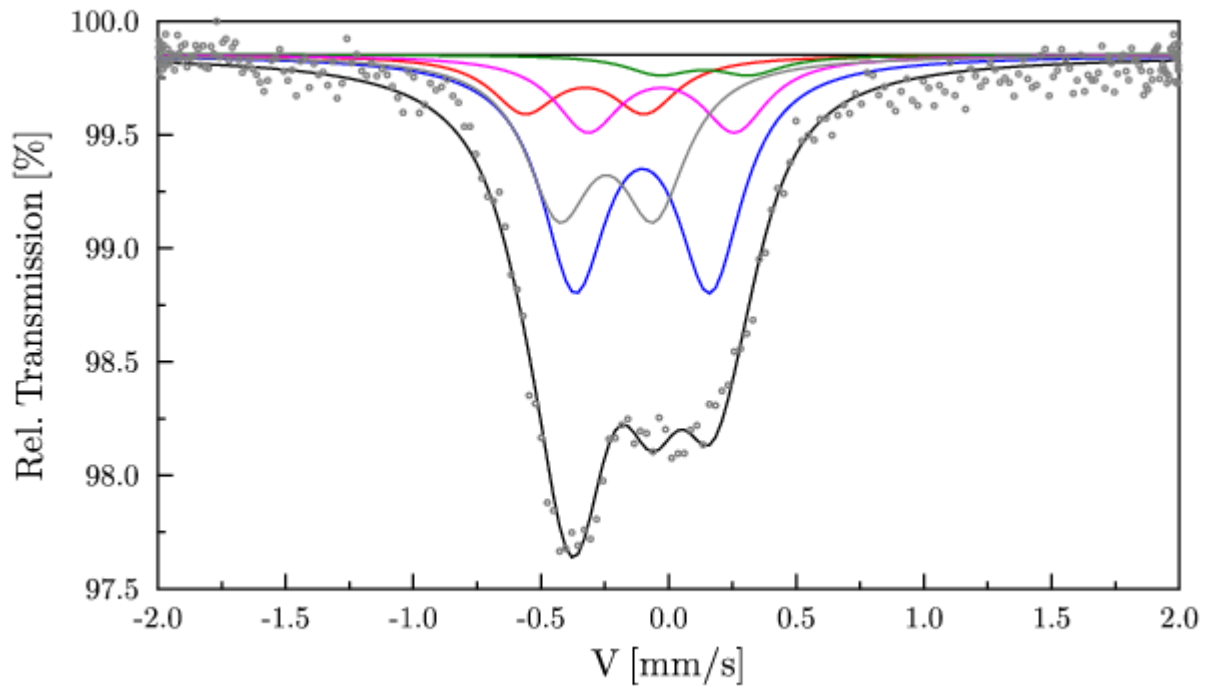
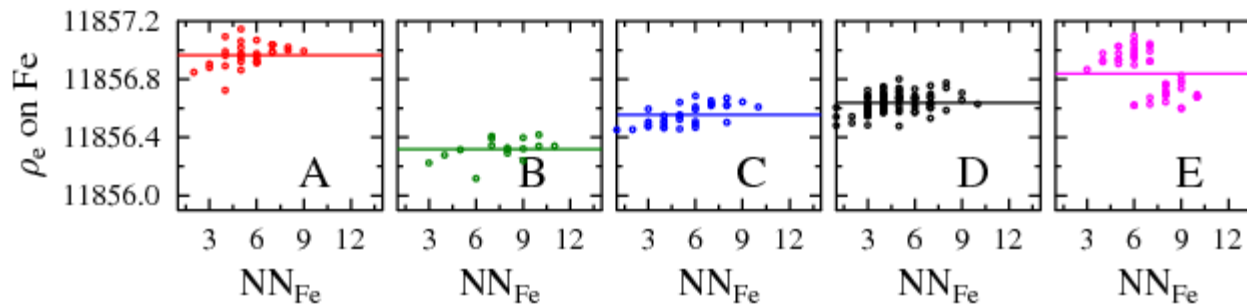
Wyniki dla układu FeMo



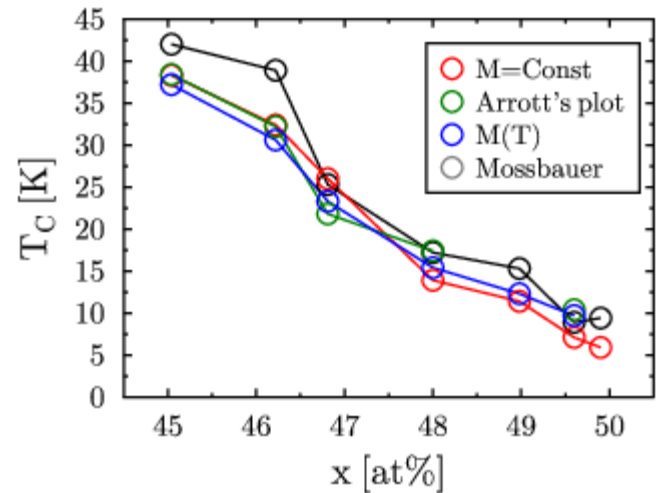
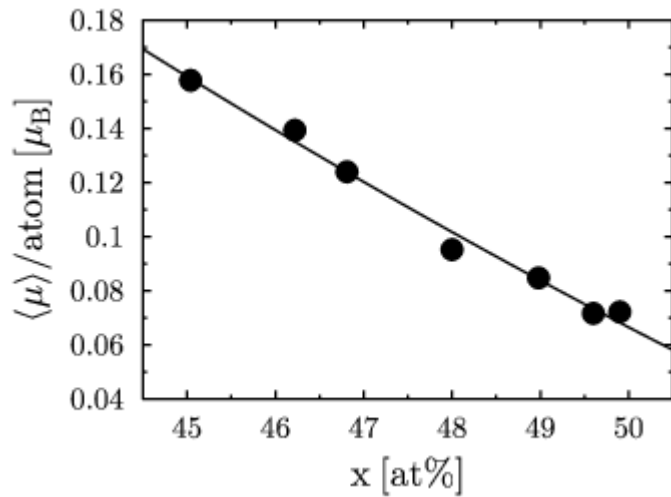
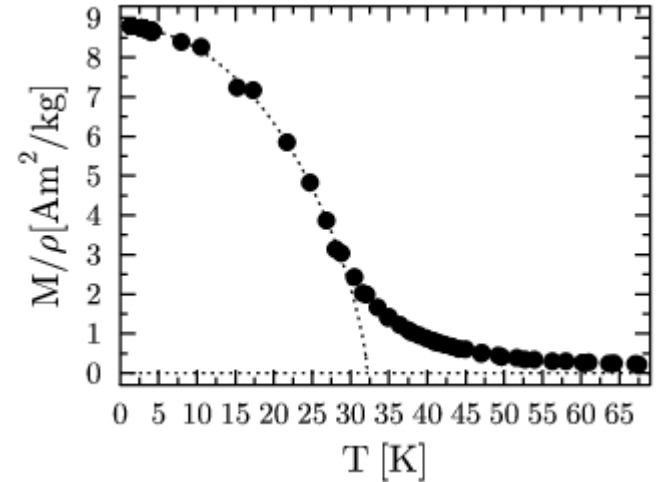
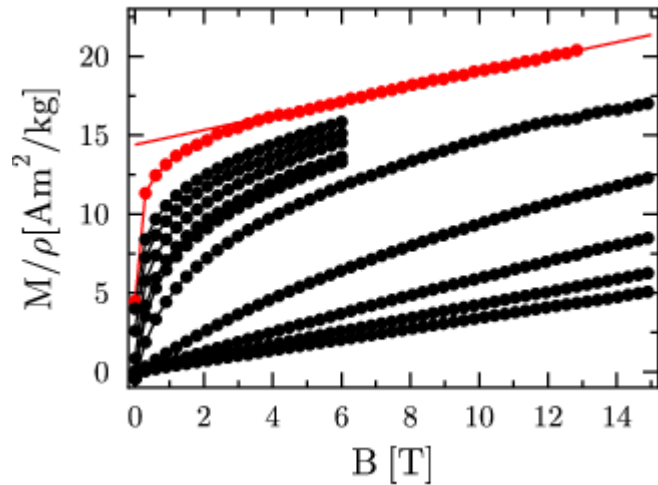
Structural and hyperfine characterization of σ -phase Fe-Mo alloys

J. Cieslak,* S. M. Dubiel, J. Przewoznik, and J. Tobola
 AGH University of Science and Technology, Faculty of Physics and
 Applied Computer Science, al. Mickiewicza 30, 30-059 Krakow, Poland
 (Dated: March 1, 2012)

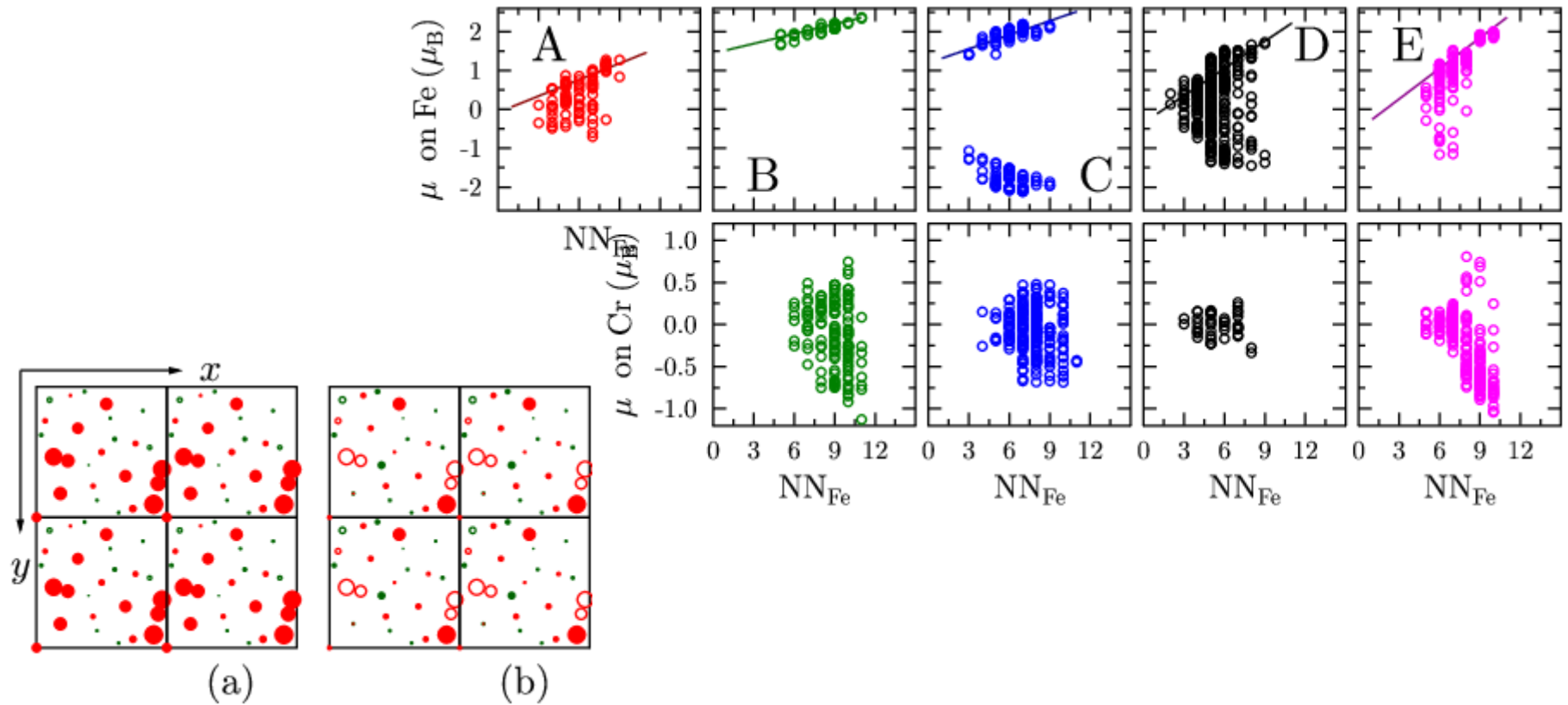
Wyniki dla układu FeRe



Własności magnetyczne w układzie FeCr



Własności magnetyczne w układzie FeCr



PHYSICAL REVIEW B 82, 224407 (2010)

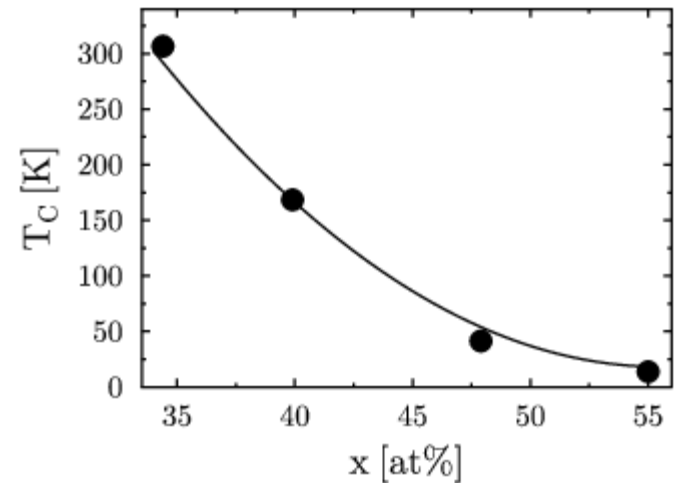
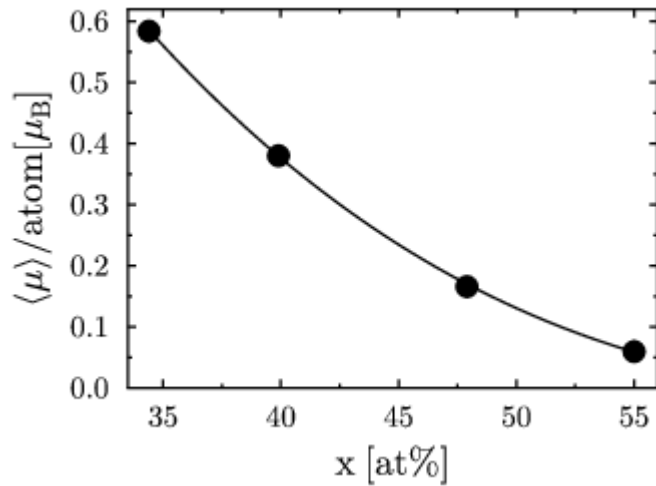
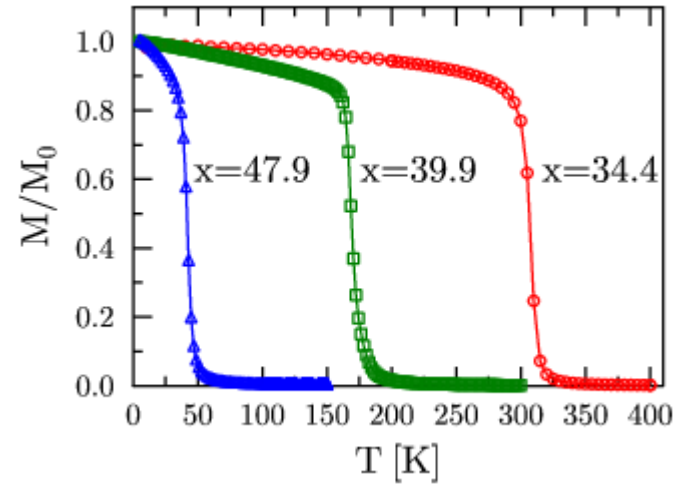
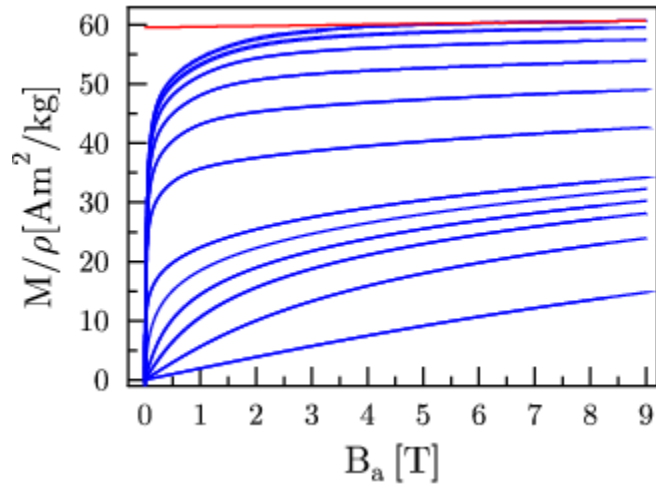
Magnetic properties of σ -FeCr alloys as calculated with the charge- and spin-self-consistent KKR(CPA) method

J. Cieslak,* J. Tobola, S. M. Dubiel, and W. Sikora

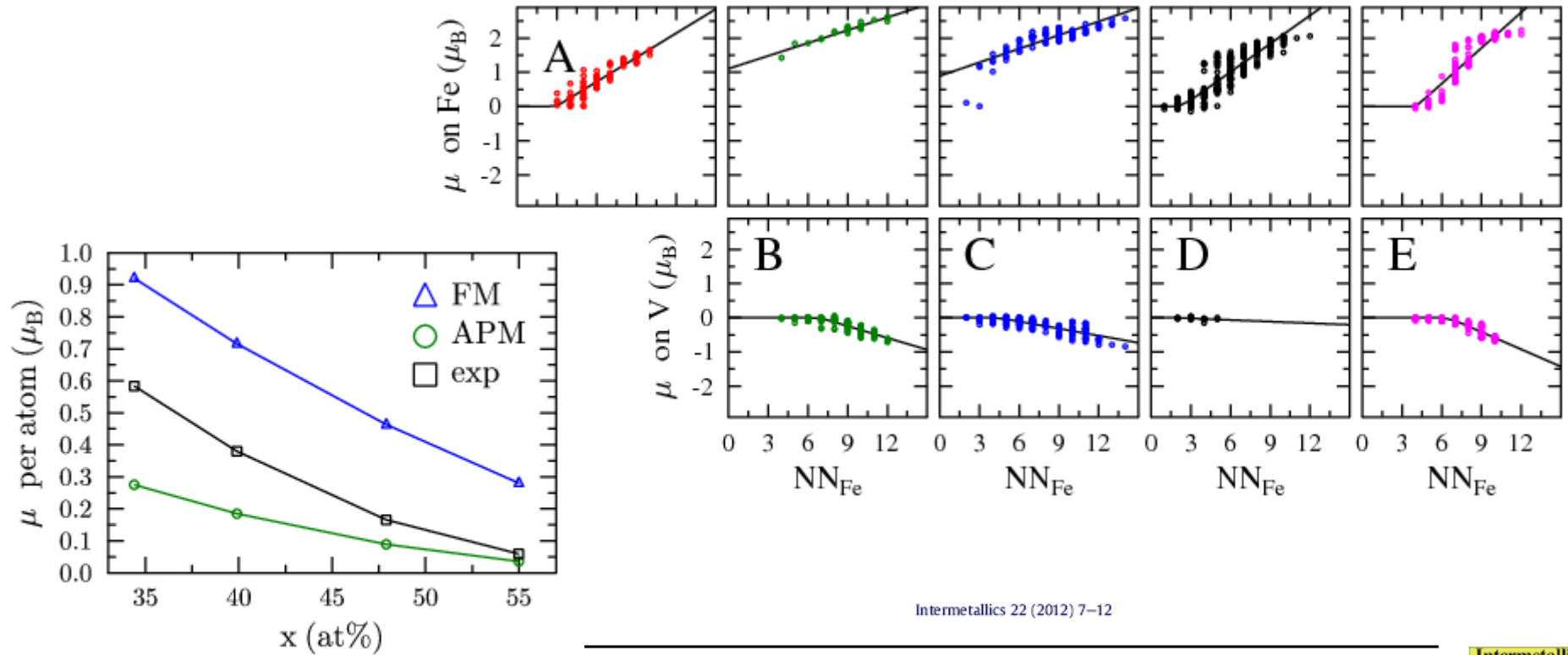
*Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, al. Mickiewicza 30,
30-059 Krakow, Poland*

(Received 11 June 2010; revised manuscript received 12 October 2010; published 6 December 2010)

Własności magnetyczne w układzie FeV



Własności magnetyczne w układzie FeV



Intermetallics 22 (2012) 7–12



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Intermetallics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/intermet

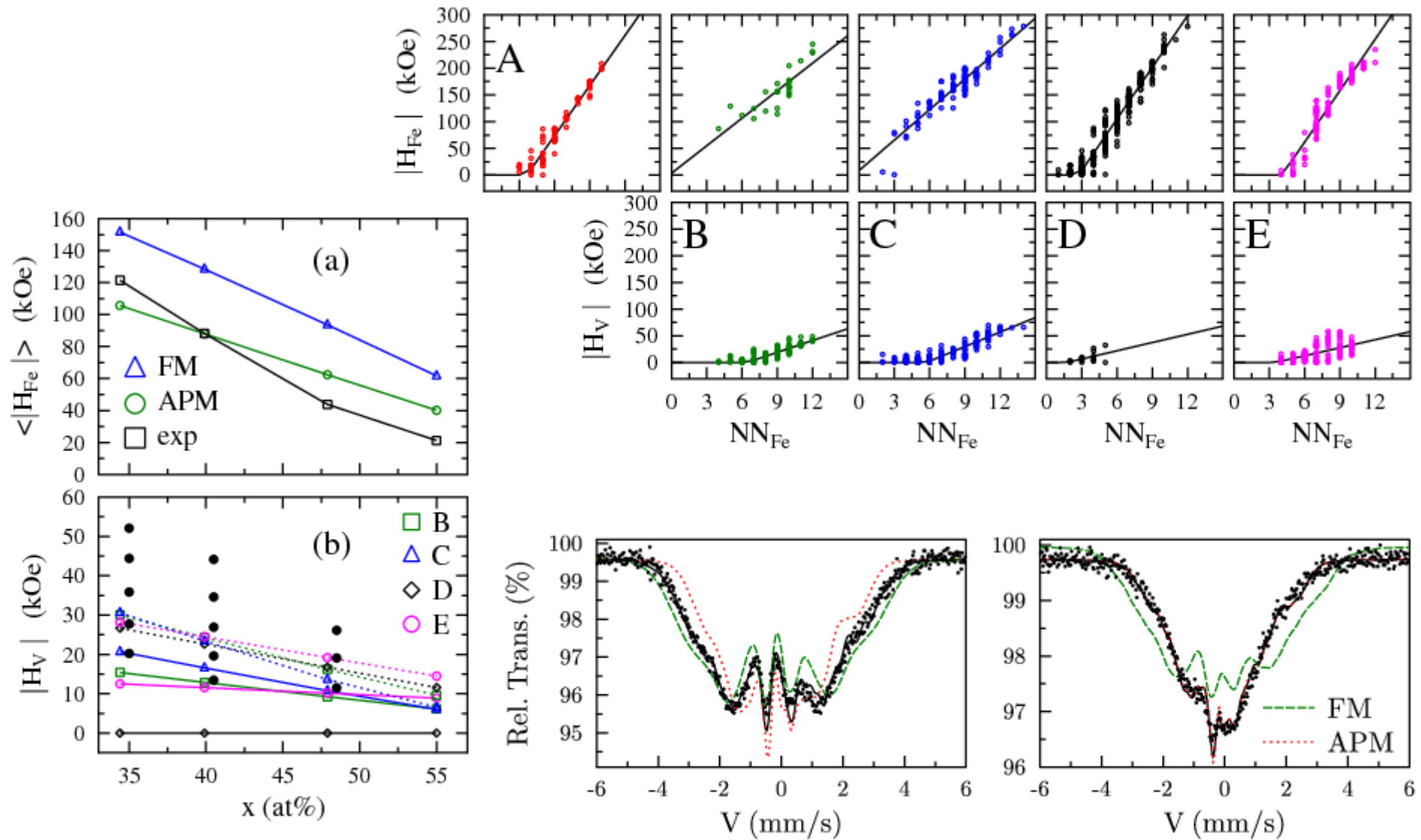


Theoretical study of magnetic properties and hyperfine interactions in σ -FeV alloys

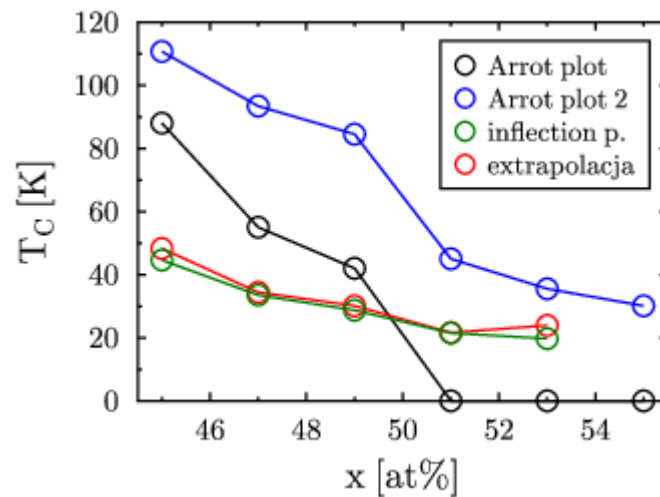
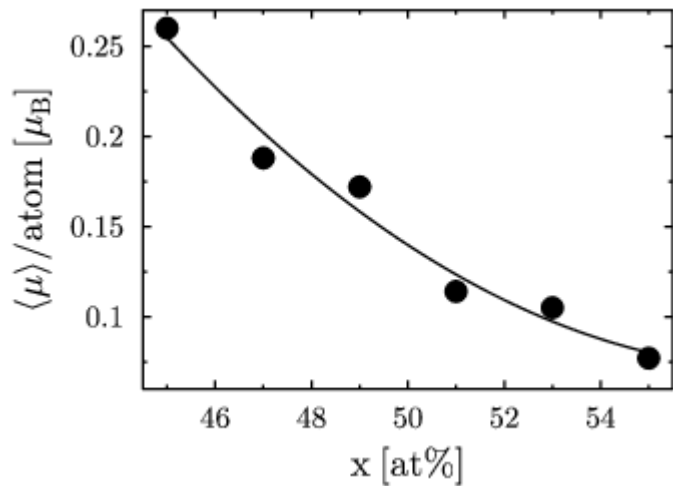
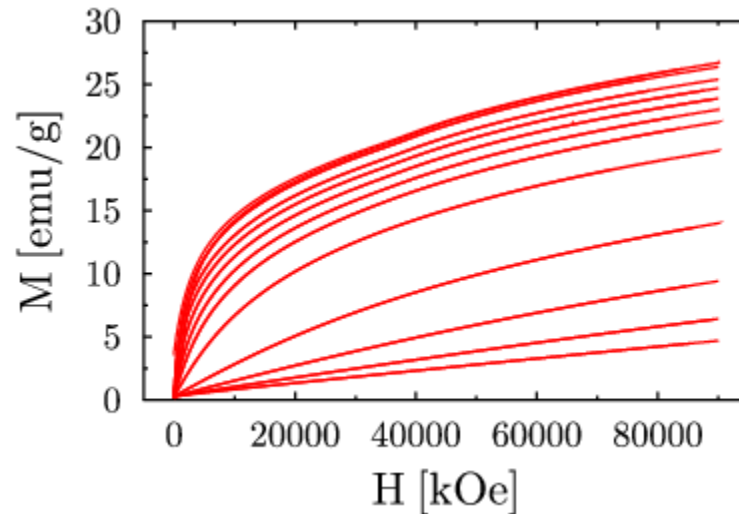
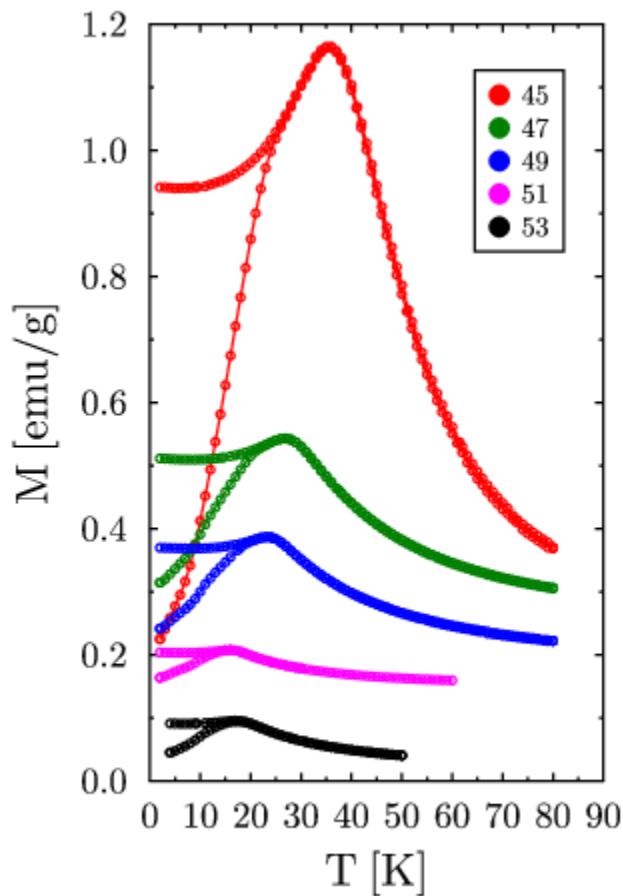
J. Cieslak*, J. Tobola, S.M. Dubiel

AGH University of Science and Technology, Faculty of Physics and Applied Computer Science, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Krakow, Poland

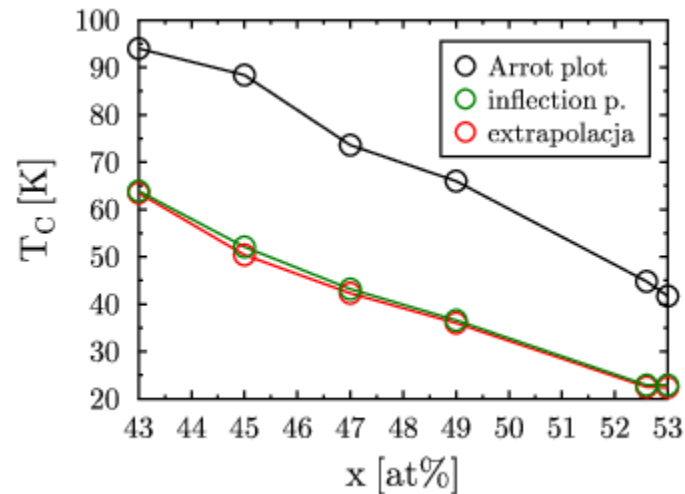
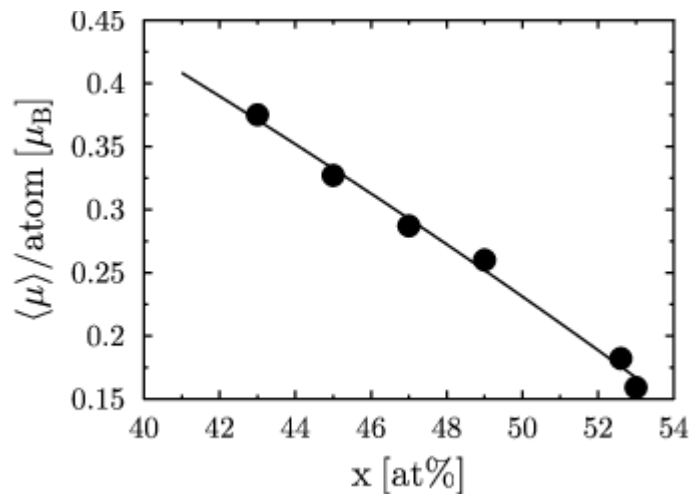
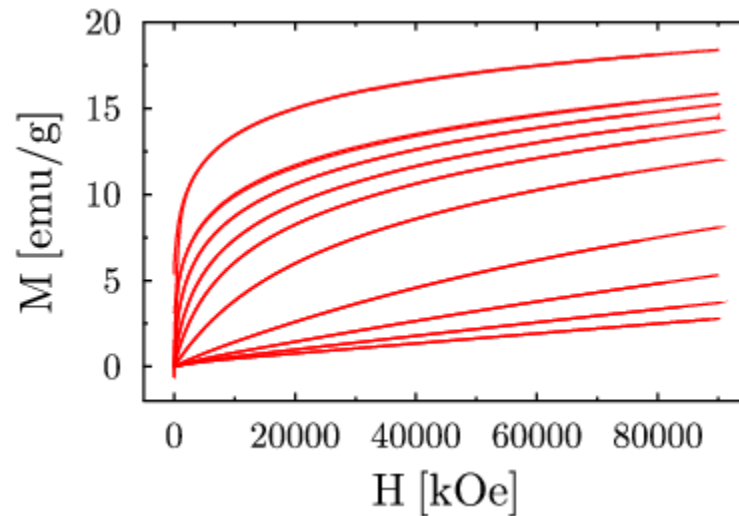
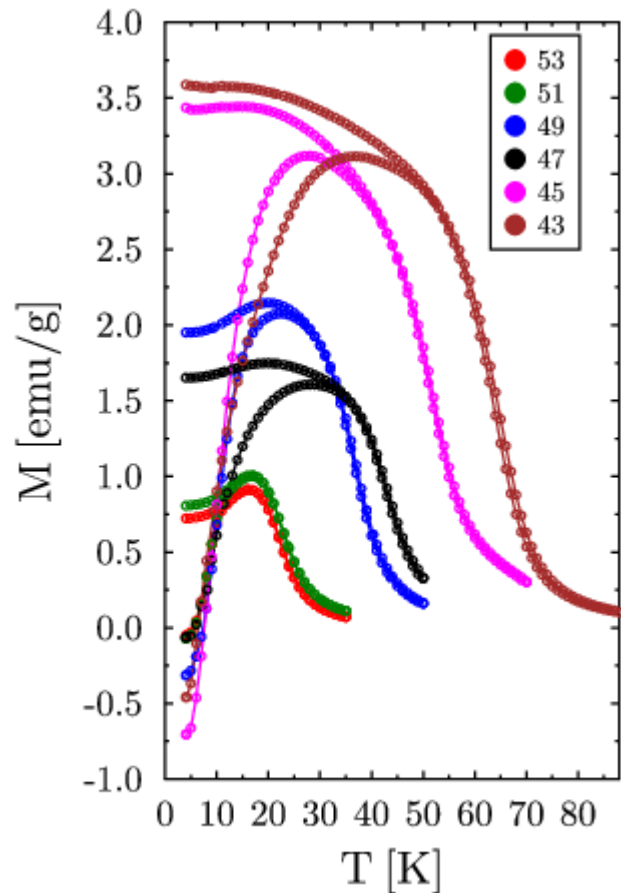
Własności magnetyczne w układzie FeV



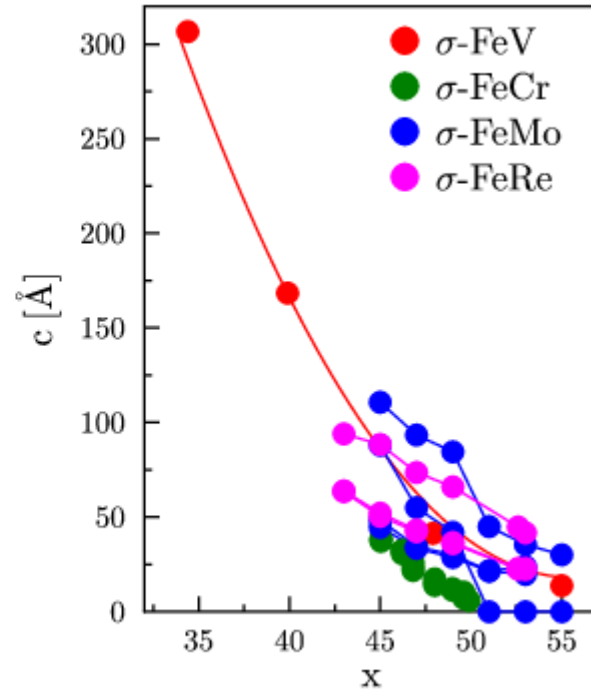
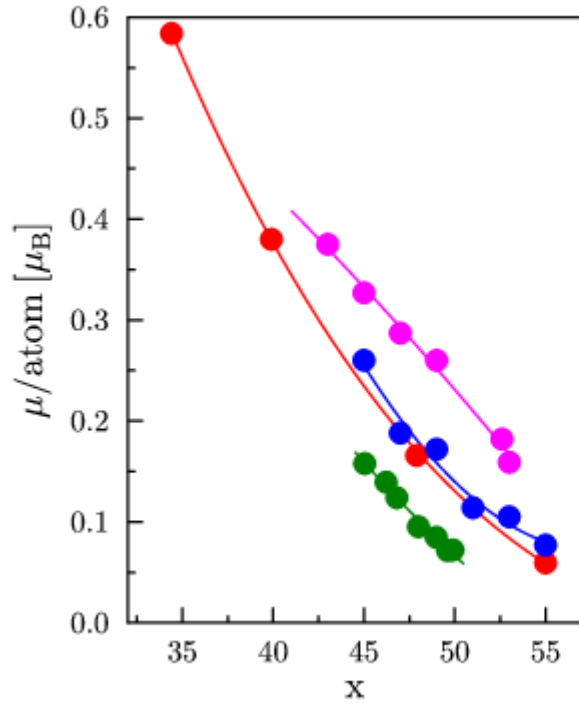
Własności magnetyczne w układzie FeMo



Własności magnetyczne w układzie FeRe



Własności magnetyczne - podsumowanie



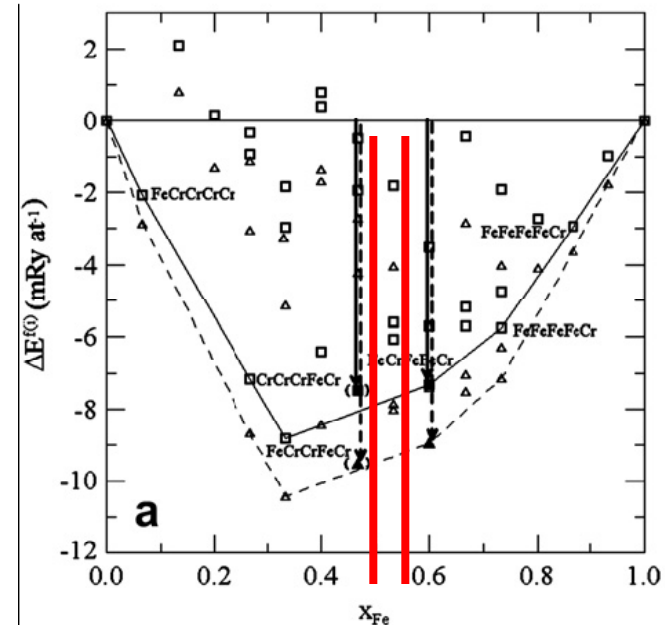
Energia formowania w układzie FeCr

Analizie podlega różnica energii (entalpii) pomiędzy badanym układem, a strukturami złożonymi z czystych składników:

$$\Delta H = \Delta E = E(\sigma\text{-Fe}_{16}\text{Cr}_{14}) - 16E(\text{bcc-Fe}) - 14E(\text{bcc-Cr})$$

Gdzie H oznacza entalpię: $H = U + pV$

Wnioskowanie o jej wielkości zazwyczaj odbywa się poprzez analizę struktury z jednorodnie obsadzonymi podsieciami



J. Pavlu, J. Vrestal and M. Sob, Intermetallics 18, 212 (2010).

Wykres przedstawia $\Delta E(x_a, x_b, x_c, x_d, x_e)$ jedynie jako funkcję stężenia!

Jak uwzględnić nieporządek?

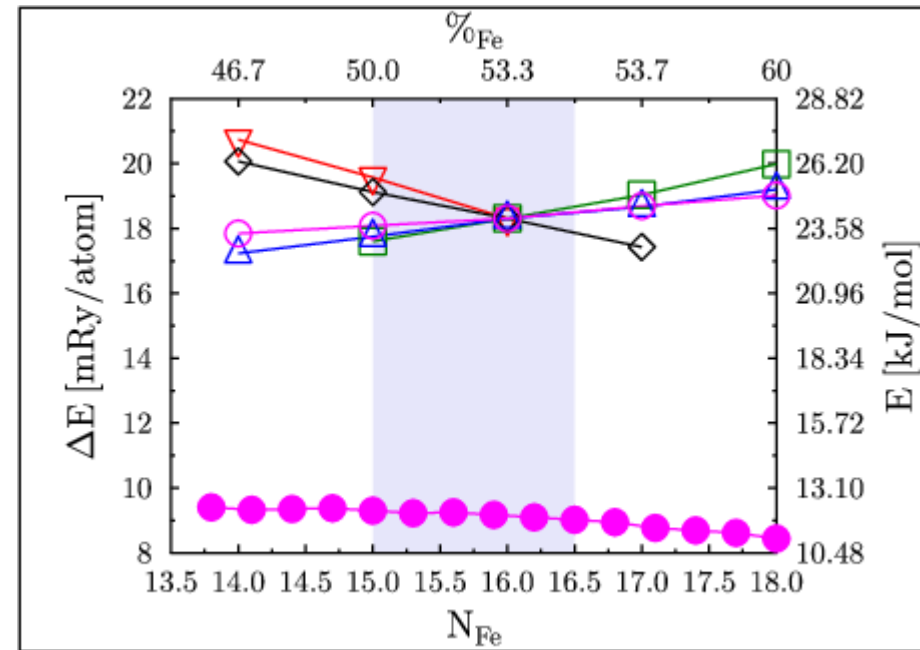
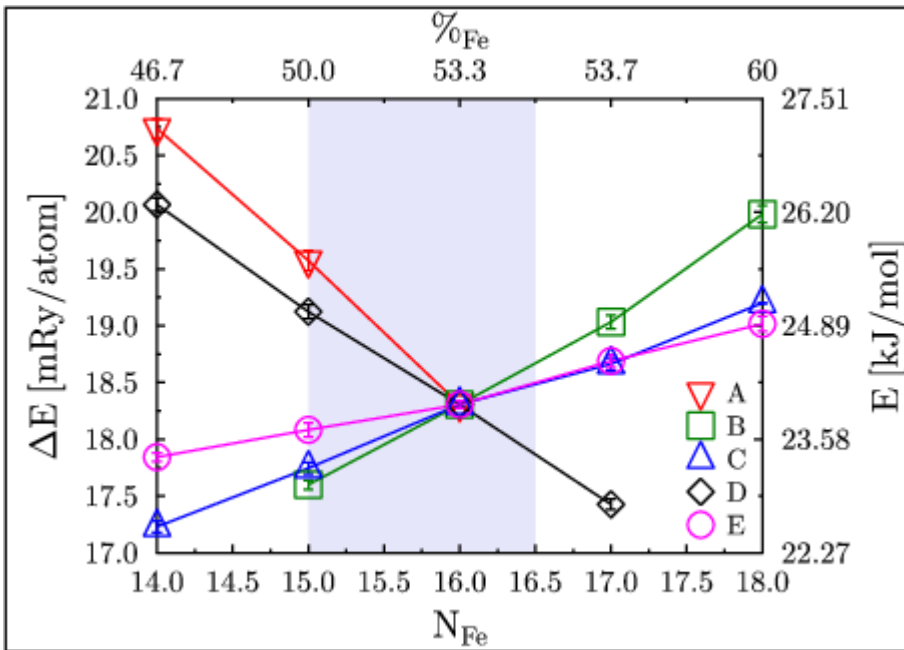
	A	B	C	D	E
Fe	2	0	0	8	0
Cr	0	4	8	0	8

FeCrCrFeCr

Pomysł:

Przyjmijmy za punkt odniesienia energię układu o składzie wyznaczonym na podstawie danych doświadczalnych: σ -21373

	A	B	C	D	E
Fe	2	1	3	7	3
Cr	0	3	5	1	5



Wnioski:

1. Faza alfa ma niższą energię
2. Gdyby faza sigma tworzyła się w niskich temperaturach (0K), rozmieszczenie pierwiastków byłoby inne

Ale faza ta powstaje w wysokich temperaturach (rzędu 1000K) należy więc wyznaczyć entalpię swobodną czyli funkcję Gibbsa
 $G=U+pV-TS$

Entropia

Znając obsadzenia podsieci, można wyliczyć ją ze standardowych wzorów:

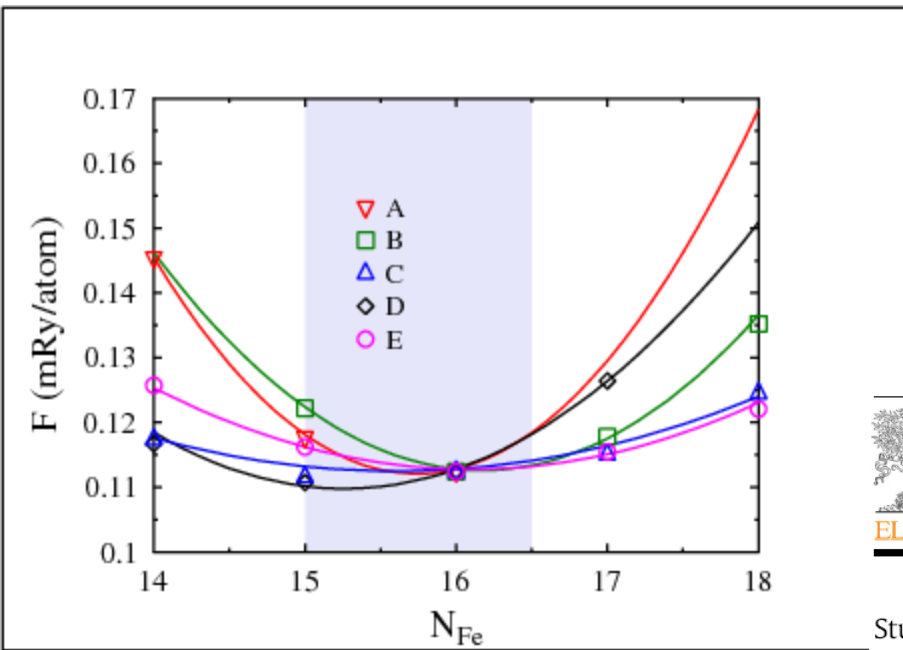
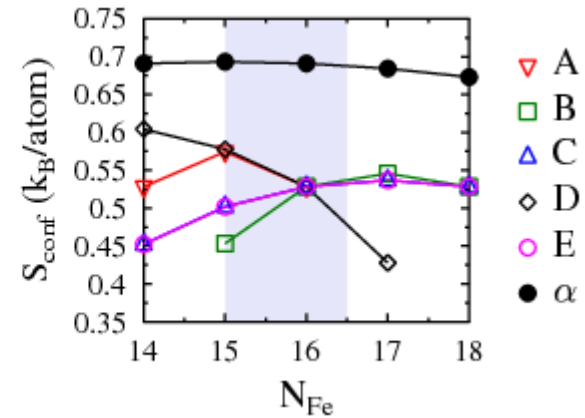
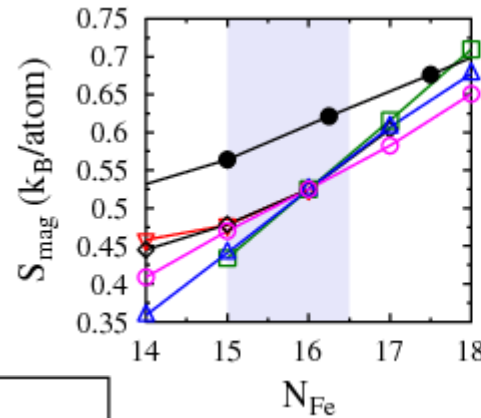
$$S_{conf} = -k_B \sum p_i \ln(p_i)$$

$$S_{mag} = k_B \sum p_i \ln(m_i + 1)$$

Gdzie p_i to prawdopodobieństwo, a

m_i - moment magnetyczny

i -tego mikrostanu



Temperatura jest zbyt wysoka (2000K),
ale entropia konfiguracyjna jest jedynie
częścią entropii całkowitej...

Intermetallics 24 (2012) 84–88



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Intermetallics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/intermet



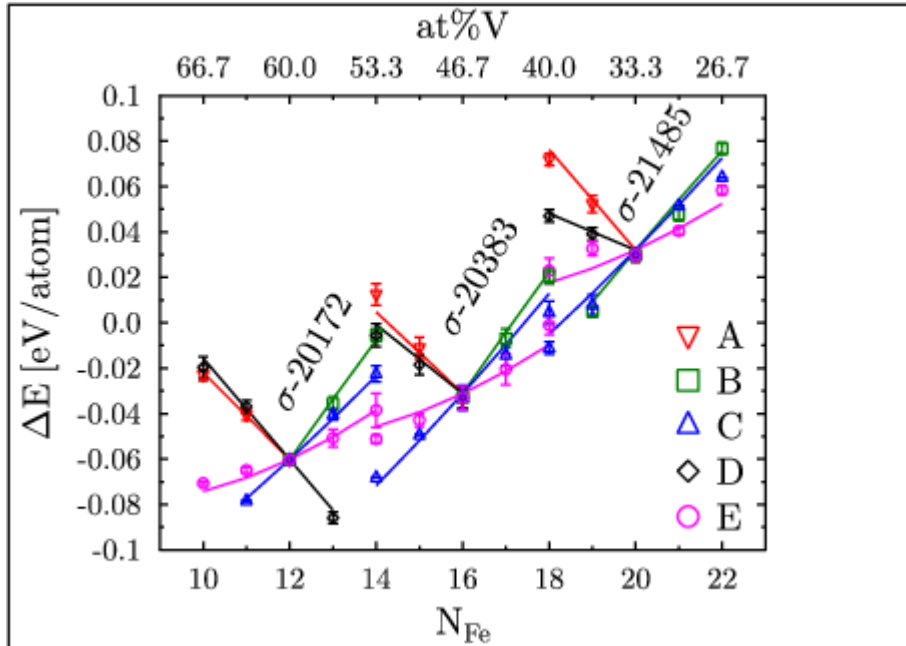
Study of phase stability in the σ -FeCr system

J. Cieslak*, J. Tobola, S.M. Dubiel

AGH University of Science and Technology, Faculty of Physics and Applied Computer Science, al. Mickiewicza 30, 30-059 Krakow, Poland

Układ Fe-V

Obliczenia wykonano wokół trzech układów: σ -20172, σ -20383 and σ -21485.



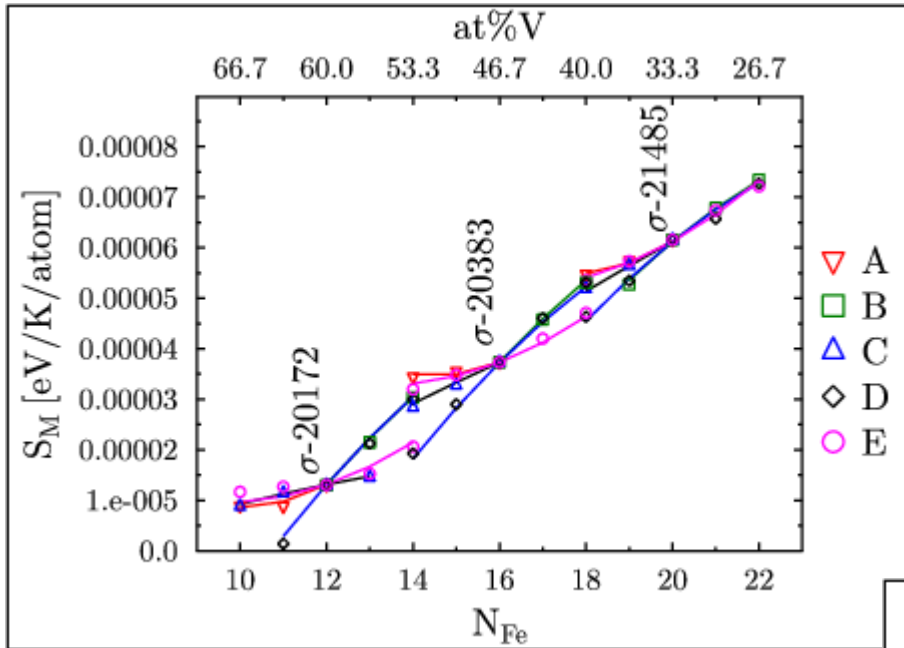
Wnioski:

1. Gdyby faza sigma tworzyła się w niskich temperaturach (0K), rozmieszczenie pierwiastków byłoby inne
2. Zmiany ΔE dla podsieci A, B i C są liniowe, niezależne od stężenia
3. Zmiany ΔE dla podsieci D są liniowe i zależne od stężenia
4. Zmiany ΔE dla podsieci E nie są liniowe

Wyliczone wartości ΔE tworzą powierzchnię w pięciowymiarowej przestrzeni obsadzeń podsieci, $\Delta E(x_a, x_b, x_c, x_d, x_e)$.

Można ją przybliżyć wielomianem stopnia co najwyżej 2.

Entropia

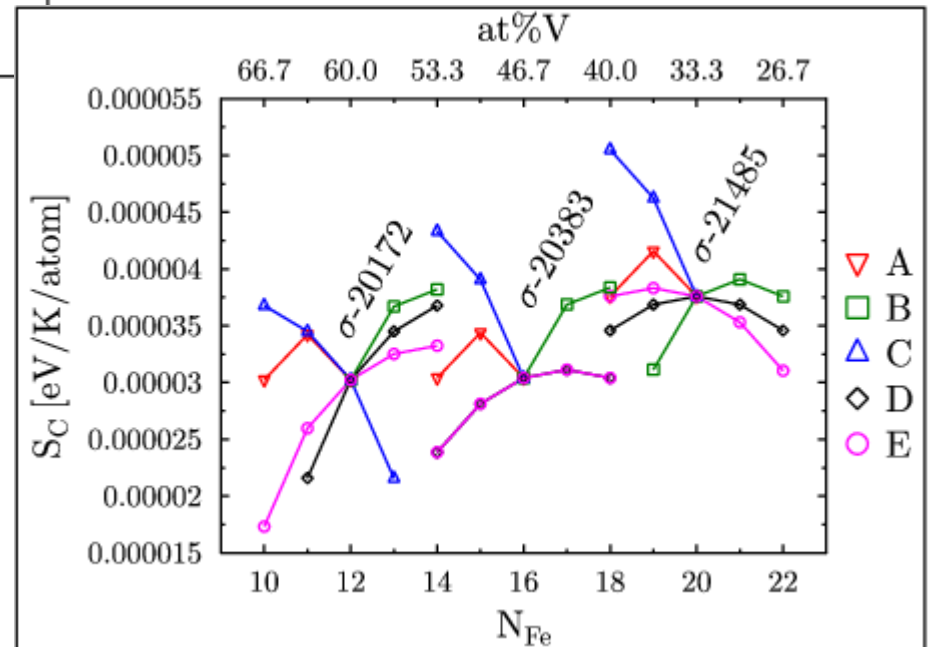


Analogiczne powierzchnie można utworzyć dla entropii magnetycznej

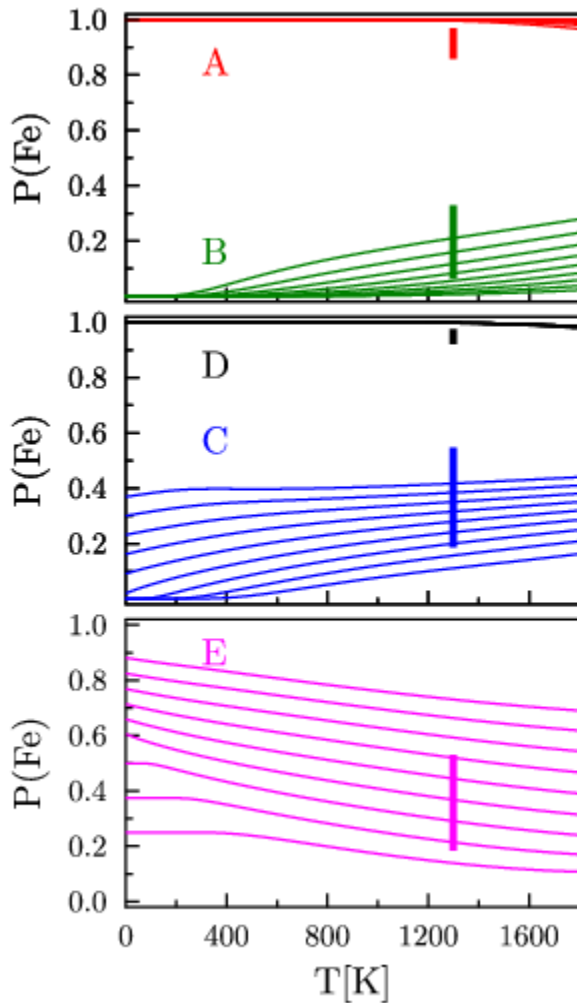
$$S_M(x_a, x_b, x_c, x_d, x_e) \dots$$

... oraz konfiguracyjnej

$$S_C(x_a, x_b, x_c, x_d, x_e)$$



Obsadzenia podsieci



Znamy kształt $\Delta E(x_a, x_b, x_c, x_d, x_e)$
a także $S(x_a, x_b, x_c, x_d, x_e)$

Można teraz wyznaczyć ΔG i poszukać
wartości najmniejszej dla dowolnego
stężenia i temperatury ...

$\sigma\text{-Fe}_{70.0}\text{V}_{30.0}$

...

...

...

$\sigma\text{-Fe}_{36.7}\text{V}_{63.3}$

Podsumowanie

1. Zostały przeprowadzone systematyczne badania krystalograficzne fazy sigma w czterech układach zawierających żelazo, wyznaczono stałe sieci i obsadzenia podsieci w całym zakresie stężeń.
2. Wyznaczono strukturę elektronową fazy sigma w tych układach i na tej podstawie po raz pierwszy zinterpretowano wyniki pomiarów mossbauerowskich w temperaturze pokojowej.
3. Pomiary magnetyzacji pozwoliły odkryć nieznane dotychczas własności magnetyczne faz Fe-Mo i Fe-Re. Wyniki pomiarów dla faz Fe-Cr i Fe-V zinterpretowano w oparciu o obliczenia struktury elektronowej.
4. Przeprowadzono analizę energii formowania fazy sigma w układach Fe-Cr i Fe-V i wyjaśniono obsadzenia podsieci

Udział wzięli:

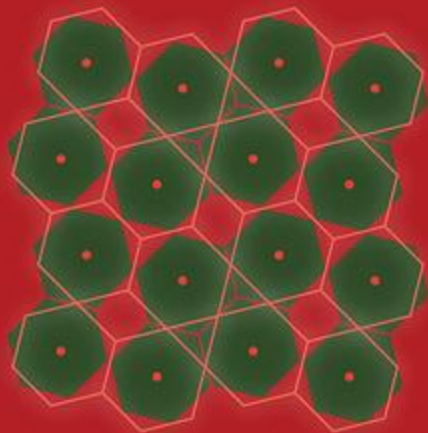
AGH Kraków:

Prof. Stanisław M. Dubiel
Prof. Janusz Tobała
Dr Jan Żukrowski
Prof. Stanisław Kapszyk
Dr Janusz Przewoźnik
Prof. Wiesława Sikora

TU Wien:

Dr Michael Reissner
Prof. Walter Steiner

Merry Christmas



The Frank-Kasper Sigma Phase