

Estudio teórico de corrimientos isoméricos en compuestos intermetálicos

E.L.Peltzer y Blancá, F.Domínguez

Grupo de Estudio de Materiales y Dispositivos Electrónicos(GEMyDE)

Dpto. De Electrotecnia, Fac. de Ing. UNLP

Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos(IFLYSIB)

CONICET-CIC-UNLP

eitel@iflysib.unlp.edu.ar

F.H.Sánchez y F. Cabrera

Dpto. De Física, Fac. de Cs. Exactas, UNLP

En el presente trabajo hemos calculado los corrimientos isoméricos de compuestos intermetálicos formados por Fe y un metal de la serie 3d, tales como: Ti, V, Cr, Mn y Co. Todos los materiales fueron tratados en la estructura B2 (CsCl). Los estudios se realizaron por medio de cálculos teóricos llevados a cabo con el Full Potential Linear Augmented Plane Wave (FP-LAPW). También se determinaron parámetros propios de los materiales como modulo de bulk y constante de celda de equilibrio. Para el caso del FeV, se han realizado experimentos para comparar con nuestros datos teóricos.

In the present work isomer shifts of intermetallic compounds of Fe and transition metal of 3d series, such as: Ti, V, Cr, Mn and Co has been calculated. The materials were treated in the B2(CsCl) structure. Calculation were done by mean of the FP-LAPW. Additionally we have calculated structural parameters, bulk modulus and lattice constant. Experiments on FeV were carried out.

1.- Introducción.

En este trabajo se ha apuntado a la determinación del corrimiento isomérico δ_{is} , cantidad que es importante para los sólidos, esta varía de sitio en sitio y puede ser utilizada para caracterizar lugares inequivalentes. Los sistemas estudiados son los formados por Fe y metales 3d, FeX, con X=Ti, V, Cr, Mn, y Co, que no han llenado completamente esta capa, estos son: FeTi, FeV, FeCr, FeMn, Fe-bcc y FeCo. Hemos calculado además los parámetros de celda de equilibrio, el módulo de bulk y los momentos magnéticos del FeCr, del FeCo, y del Fe-bcc.

Todos los sistemas mencionados fueron estudiados en la estructura B2 (CsCl) por medio de cálculos de primeros principios, este tipo de estructura posee dos átomos por celda unidad. Una de las grandes ventajas que presentan los cálculos de primeros principios, es que se pueden estudiar materiales que no existen en la naturaleza y que no han sido construidos aún, por el hombre. La estructura B2 está formada por dos estructuras cúbicas simples interpenetradas, obteniéndose una red de átomos de Fe en los vértices del cubo formado, mientras que los átomos X se encuentran en el centro del cubo. Existe muy poca información experimental sobre estos compuestos. El FeTi forma un compuesto estable en la fase B2 a temperatura ambiente, siendo paramagnético. El FeV muestra en su diagrama de fase⁽¹⁾ que retiene la estructura B2 a bajas temperaturas, siendo una solución sólida metaestable con tendencia a ordenarse en la estructura B2⁽²⁾. Este compuesto no presenta características magnéticas y también fue tratado como paramagnético. Existen para el FeV unas pocas determinaciones⁽³⁾ sobre aleaciones no estequiométricas en compuestos parcialmente ordenados. En el caso del FeCr la situación es diferente, es un compuesto, inestable en la fase B2 y diferentes autores^(4,5) no se ponen de acuerdo con respecto a su fase magnética, estableciéndose la discusión sobre si es ferro (FM) o antiferromagnético (AFM), la discusión permanece abierta. En este trabajo fue tratado como

ferromagnético. El FeCo es un material magnético en la estructura B2, existiendo pocas determinaciones experimentales. En el trabajo de Vincze et al⁽⁶⁾ se determinan las propiedades hiperfinas y momentos magnéticos del compuesto Fe-Co en función de la concentración de Co, comenzando con el Fe-bcc y finalizando con un 70% de Co. Para el FeMn, de acuerdo a nuestro conocimiento, no existen determinaciones experimentales de los parámetros determinados en este trabajo.

Se ha llevado a cabo una investigación sistemática de estos compuestos desde el punto de vista teórico, utilizando técnicas *ab-initio* por medio del Full Potential Linear Augmented Plane Wave (FP-LAPW) el cual se basa en la Density Functional Theory (DFT). Para la representación de esta se ha utilizado la versión simplificada de la Generalized Gradient Approximation (GGA) propuesta por Perdew, Burke y Ernzerhof⁽⁷⁾ la cual mejora versiones anteriores⁽⁸⁾ corrigiendo errores presentes en la Local Spin Density Approximation (LSDA), particularmente en sistemas magnéticos.

Experimentalmente, el espectro de absorción del ⁵⁷Fe en un estado magnéticamente ordenado, muestra 6 picos simétricos como una función de la velocidad relativa de la fuente y el absorbente. Estos corrimientos desde la velocidad cero son lo que se define como Corrimiento Isomérico. Este es un corrimiento en la energía de transición nuclear que refleja una perturbación en estas energías, debido a las interacciones electrónicas entre el núcleo y su entorno electrónico, proveyendo una medida directa de la densidad de carga electrónica en el núcleo. El corrimiento isomérico está dado por:

$$\delta_{is} = \alpha [\rho_A(0) - \rho_S(0)] = \alpha \Delta\rho(0) \quad (1)$$

Donde $\rho_A(0)$ y $\rho_S(0)$ son las densidades de carga en el núcleo del absorbente y de la fuente, respectivamente. α es una

constante de calibración que depende de la transición nuclear, y juega el papel de pesar la diferencia de densidades electrónicas respecto al Fe-*bcc*. Existe una amplia dispersión de valores para α , desde -0.11 hasta $-0.62 \text{ a}_0^3\text{mm}^{-1(9)}$. En el presente cálculo se ha usado el valor $-0.23 \text{ a}_0^3\text{mm}^{-1}$ determinado por Duff⁽⁹⁾, muy próximo al usado por Akai⁽¹⁰⁾ ($-0.24 \text{ a}_0^3\text{mm}^{-1}$) en los cálculos del δ_{IS} para impurezas (desde $Z=0$ hasta 56) en el Fe.

2.- Detalles Computacionales.

El presente trabajo fue realizado dentro de la aproximación PBE-GGA. El método de cálculo utilizado fue el FP-LAPW, en el cual no se hace ninguna aproximación a la forma del potencial o de la densidad de carga electrónica. La implementación utilizada para el FP-LAPW fue la WIEN97⁽¹¹⁾. En este método, el cristal es dividido en esferas centradas en las posiciones atómicas (Muffin Tin, (MT)) y espacio intersticial, las esferas no se superponen. Los resultados obtenidos no dependen de la división que se haga del espacio del cristal. Todos los electrones fueron tratados autoconsistentemente, los de carozo en forma totalmente relativista y los de valencia en forma semi-relativista. Dentro de las esferas las funciones bases son representadas por medio del producto de armónicos esféricos y funciones radiales, soluciones de la ec. relativista de Dirac. En la zona intersticial las funciones base son expandidas en ondas planas, las cuales se empalman con las anteriores sobre la superficie de las esferas. Dentro de las esferas, la densidad de carga es obtenida en forma exacta.

Una importante característica en este esquema es la inclusión de orbitales atómicos (LO) en las bases, mejorando la linealización y haciendo posible el tratamiento en una única ventana de energía de los estados de semicore y de valencia. De esta manera se asegura la ortogonalidad del sistema de base⁽⁵⁾.

Describiremos en forma reducida algunos detalles de los cálculos. Las esferas MT fueron elegidas con un radio de $R_{\text{MT}}=2.0 \text{ au}$, lo que nos asegura que los orbitales 3s serán incluidos en el panel de valencia, usando LO's apropiados en el conjunto base. Se tomó un $R_{\text{Kmax}}=9$. Se utilizaron 10.000 puntos k en la zona de Brillouin (286 en la zona irreducible). La energía de corte para las expansiones de ondas planas de la densidad de carga y potencial fue de 25Ry. En el FP-LAPW como en otros métodos linealizados, las energías de linealización se deben fijar. En este caso particular, estas fueron fijadas en relación con las bandas 3d de los metales de transición, utilizando dos energías relativas al nivel de Fermi (E_{F}) para $V/V_0 = 1.0$, una fue elegida ligeramente por encima del E_{F} mientras que la otra se ubicó, 0.3Ry por debajo de este nivel. Estos dos valores fueron mantenidos fijos para los restantes volúmenes, los cuales se variaron en un $\pm 10\%$ con respecto al valor experimental.

3.- Resultados.

Mediante la utilización del FP-LAPW hemos obtenido las estructuras electrónicas de los diferentes FeX con $X=\text{Ti, V, Cr, Mn y Co}$. Para la obtención del corrimiento isomérico hemos utilizado el valor α de la expresión (1) entre varios valores de la literatura^(9,10,12). El valor elegido fue $-0.23 \text{ a}_0^3\text{mm}^{-1}$ obtenido por Duff⁽⁹⁾ por medio de un ajuste lineal de

puntos calculados. Este valor de α fue usado por Papaconstantopoulos⁽¹³⁾ en el estudio de la estructura electrónica del FeTi, un valor similar fue utilizado⁽¹⁴⁾ para calcular el corrimiento isomérico de compuestos de Zr-Fe. Los valores teóricos obtenidos y experimentales están mostrados en la tabla 1. Los valores de la constante de red de equilibrio (a) y módulo de bulk (B) se determinaron mediante el ajuste, con la ecuación de estado de Murnaghan⁽²⁵⁾, de las energías en función del volumen. Los valores de las constantes de red son obtenidos en general con un error del 1% aproximadamente, excepto en el caso del Fe-*fcc* (4%) donde el valor experimental fue obtenido a 22°C⁽²²⁾. Nuestros valores concuerdan con los de Zupan⁽²⁴⁾. En el caso del FeCr, el valor "experimental", del parámetro a, fue el obtenido con la aplicación de la regla de Vegard, dando 5.4 au, los resultados del presente cálculo y los de Singh⁽¹⁹⁾ difieren en menos del 1%, mientras que los de Moroni⁽⁶⁾ lo hacen en un 2%.

Los módulos de bulk en general no están medidos para estos compuestos de Fe.

El momento magnético del Fe es un parámetro bien conocido, su valor experimental es $2.22\mu_{\text{B}}$ ⁽²⁶⁾, mientras que el teórico es $2.17 \mu_{\text{B}}$, el error es de 2.2%. En el trabajo de Mirbt⁽²⁷⁾ se menciona que, de acuerdo a cálculos y experimentos previos, el momento magnético del Fe desaparece si sus ocho vecinos mas próximos son V, mientras que retiene su carácter de magnético si los vecinos son Cr. Esta afirmación esta bajo discusión. El FeCr fue tratado como ferromagnético, los valores obtenidos fueron de $1.39 \mu_{\text{B}}$ para el Fe y de $0.51 \mu_{\text{B}}$ para el Cr. En el trabajo de Singh⁽¹⁹⁾ estos valores fueron de 1.21 y $0.61 \mu_{\text{B}}$ respectivamente. En el caso del FeCo, el otro compuesto que retiene carácter magnético, los valores son: $m_{\text{Fe}}=2.82 \mu_{\text{B}}$ y $m_{\text{Co}}=1.84 \mu_{\text{B}}$, otro cálculo realizado⁽²¹⁾ con la misma estructura pero con LSDA muestra para el Fe un momento magnético de $2.6 \mu_{\text{B}}$.

Los valores obtenidos del δ_{IS} para estos compuestos están mostrados en la tabla 1. Los cálculos realizados para el Fe-*fcc* están en concordancia con los valores experimentales obtenidos por Gonser⁽²³⁾. El FeTi ha sido estudiado previamente, en forma experimental⁽¹⁶⁾ y en forma teórica^(13,17). Nuestra determinación del δ_{IS} difiere en un 14.5% con respecto al valor experimental⁽¹⁶⁾, otros dos cálculos realizados^(13,17) muestran diferencias mayores. Se debe hacer aquí un comentario, en el trabajo experimental de Mielczarek⁽¹⁶⁾ el valor de α fue obtenido usando los cálculos de Wakoh y Yamashita⁽²⁸⁾ y sus propias medidas de δ_{IS} , los resultados de estos últimos autores deben ser tratados cuidadosamente pues no tienen correcciones relativistas incluidas. Lo mismo ocurre en el trabajo de Papaconstantopoulos⁽¹³⁾. Las correcciones relativistas son importantes y deben ser consideradas en la vecindad de los núcleos, aún para el Fe. En nuestros cálculos se tienen en consideración.

Para el presente trabajo, hemos preparado una solución sólido-*bcc* de composición nominal $\text{Fe}_{50}\text{V}_{50}$ mediante aleado mecánico. La aleación fue sellada en una ampolla de cuarzo al vacío y calentada a 873K por 6 horas. Después del tratamiento térmico, el espectro Mössbauer muestra una distribución de campo hiperfino de diferentes medioambientes de Fe, la estructura B2 ordenada, debe mostrar un

comportamiento paramagnético. Pensamos que la aleación no se encuentra completamente ordenada. A temperatura ambiente, obtuvimos un espectro similar al de Ziller⁽³⁾ el cual fue descrito usando una rutina de ajuste, suponiendo la existencia de una dependencia del corrimiento isomérico y el campo hiperfino con el medioambiente local de ⁵⁷Fe,

$$B(n,m) = b_0 + b_1 n^{1.5} + b_2 m,$$

$$\delta(n,m) = \delta_0 + \delta_1 v^{1.5} + \delta_2 \mu,$$

donde v y μ son los números de vecinos próximos y próximos siguientes, respectivamente, β y δ_i son parámetros de ajuste. La rutina supone probabilidades de ocupación $P(n,m,s)$ para cada medioambiente, donde s es un parámetro de ordenamiento a corto rango de la estructura B2. Los valores de ajuste de s están entre 0.77 y 0.83, obtenidos para diferentes muestras. La estimación del valor de δ_{is} correspondiente a una estructura B2 ordenada, se encuentra en la tabla 1.

El estudio del FeCr se hizo sobre la estructura B2 en la cual es metaestable y no existen resultados teóricos o experimentales del δ_{is} como para realizar comparaciones. Este fue tratado como un ferromagneto en concordancia con Singh⁽¹⁹⁾.

Vincze y Campbell⁽²⁹⁾ midieron el δ_{is} de aleaciones basadas en el Fe, donde los elementos Ti, V, Cr y otros fueron introducidos como impurezas a muy bajas concentraciones, el Ti al 3%, el V al 2 y 5% y el Cr al 2%. En nuestro trabajo la concentración es del 50%.

El primer análisis realizado sobre los valores mínimos de la energía nos muestra que esta en función del número atómico Z tiene un comportamiento casi lineal, como puede verse en la figura 1. La diferencia de energía entre la correspondiente a un dado Z y su inmediato anterior, es un valor siempre creciente, esta variación nos indica cuanto cuesta en energía reemplazar un átomo por otro con un Z diferente,

En la figura 2 podemos ver el comportamiento del corrimiento isomérico en función de Z , donde se han agregado los valores experimentales existentes. Tanto en la figura 2 como en la tabla 1 se puede corroborar que los resultados teóricos reproducen muy bien los valores experimentales. De estos valores puede deducirse también que el átomo de Co es mucho mas parecido al Fe que el Mn, siendo ambos vecinos inmediatos en la tabla periódica, el valor casi nulo del δ_{is} para el FeCo lo demuestra. Por otro lado, este comportamiento está relacionado al hecho que sus electronegatividades son muy parecidas (Fe:1.83, Co:1.88), mucho más de lo que lo son los valores para los átomos que componen los otros FeX (Ti:1.54, V:1.63, Cr:1.66, Mn:1.55).

En el trabajo de Blaha⁽¹⁷⁾ se muestra la composición del corrimiento isomérico de acuerdo a las diferentes ventanas de energía, core, semicore y valencia, además del total, en función de la presión. Como se mencionó mas arriba, la inclusión de orbitales locales hace mas preciso el cálculo y se obtiene una mejor descripción de aquellos electrones cuya energía correspondería al semicore, por lo que esta ventana de energía desaparece como tal, incluyéndose a estos electrones con los de valencia. Nosotros hemos calculado los corrimientos isoméricos de los compuestos estudiados para los electrones de carozo y de valencia como puede verse en la tabla 2, allí

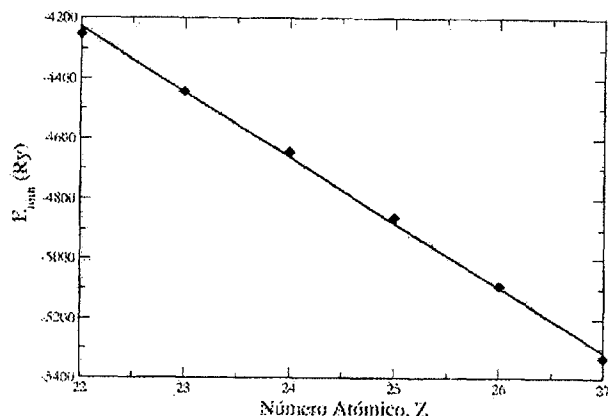


Figura 1. Mínimos de energía de los compuestos FeX.

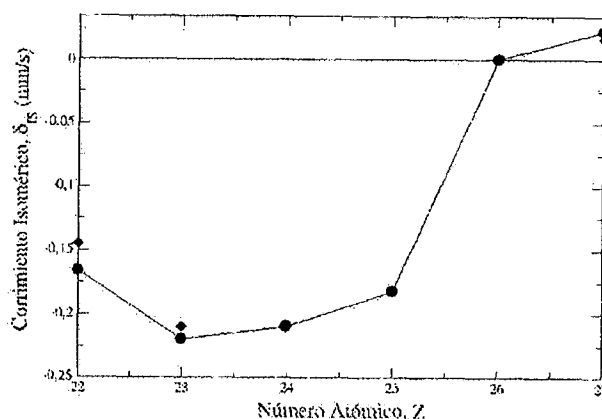


Figura 2. Corrimientos Isoméricos en función de Z . Los círculos representan valores calculados en el presente trabajo, los rombos pertenecen a valores experimentales.

puede observarse que la principal contribución al δ_{is} proviene de las variaciones de carga de los electrones de valencia.

La configuración electrónica de los componentes de estos compuestos es del tipo 4s3d y se puede agregar el orbital 3p que participa generalmente en la hibridación. Originalmente, estos niveles, en los átomos, están poblados de acuerdo a su posición en la tabla periódica. Pero, deben tenerse en cuenta, las variaciones que se producen en la cantidad de electrones que aportan estos orbitales a la hibridación cuando se produce la formación del compuesto. La cual está relacionada a la carga transferida de un átomo a otro. Esta variación puede verse en la figura 3 para los orbitales de valencia s, p y d del Fe, una variación positiva (negativa) significa una ganancia (pérdida) de carga con respecto al Fe-bcc. En esta figura puede verse que las mayores variaciones provienen del orbital d. Estas variaciones y los valores mostrados en la tabla 2 concuerdan con el hecho de que los átomos a la izquierda del Fe, en la tabla periódica, tiene electronegatividades menores que el Fe, produciéndose una transferencia de carga hacia el Fe, dando corrimientos isoméricos grandes y negativos. Mientras que a la derecha del Fe, la electronegatividad es mayor, por lo que la carga es transferida desde Fe al átomo X generando δ_{is} positivos.

4.- Conclusiones.

En este trabajo hemos desarrollado un estudio sistemático sobre los compuestos intermetálicos formados por Fe y metales de transición 3d. Hemos mostrado que la principal componente del corrimiento isomérico es la correspondiente a los electrones de valencia y que dentro de ellos esa variación esta ligada a la variación en la carga que experimentan los electrones d. Hemos podido encontrar valores muy aproximados de los δ_{IS} comparados con los valores medidos, en base a esto proponemos los calculados cuando no existen medidas de ellos. Hemos podido determinar valores de constantes de celda de compuestos que no han sido medidas hasta el presente. Ocurriendo lo mismo con los módulos de Bulk. Por último, hemos calculado los valores de los

Comp.	a (Bohrs)		B (Mbar)		δ_{IS} (mm/s)	
	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.
FeTi	5.62 ¹⁵	5,58		1,89	-0.145±0.007 ¹⁶	-0.166 -0.21 ¹³ -0.24 ¹⁷
FeV	5.48 ¹⁸	5,41		2,29	-0.21 ^{RT 3}	-0.22
FeCr	5.4 ^a	5.35 5.33 ¹⁹ 5.30 ⁴		2.35 2.56 ¹⁹ 2.69 ⁴		-0.21
FeMn		5,24		2,72		-0,182
Fe bcc	5.42 ²⁰	5,36	1.72 ²⁰	1,77		
FeCo	5.397 ⁶	5.404 5.372 ²¹ 5.317 ¹⁷		1.88 1.96 ²¹	0.017±0.005 ⁶	0.027 -0.03 ¹⁷
Fe-fcc	6.79 ²²	6.52 6.52 ²⁴		2.84 2.97 ²⁴	-0.087±0.011 ²³	-0,088

Tabla 1. Propiedades estructurales y corrimientos isoméricos calculados y experimentales. El superíndice RT significa Room Temperature y el valor con el superíndice a fue calculado por medio de la regla de Vegard.

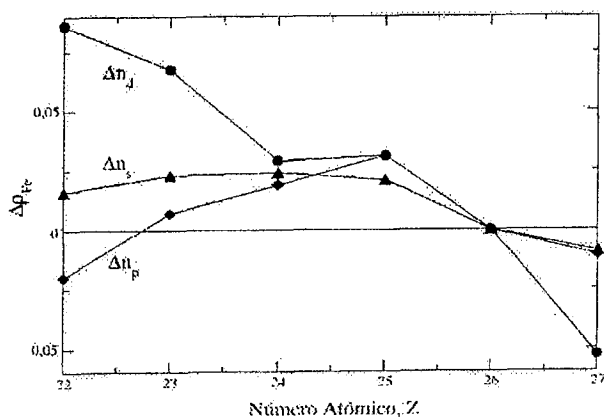


Figura 3. Variación de carga de los orbitales de valencia en la posición del Fe en los comp. FeX con respecto al Fe-bcc.

Compuesto	δ_{IS}^{Total}	δ_{IS}^{Core}	$\delta_{IS}^{Valencia}$
FeTi	-0.166	-0.005	-0.161
FeV	-0.22	0.014	-0.234
FeCr	-0.207	0.02	-0.227
FeMn	-0.182	0.023	-0.205
FeCo	0.027	0.003	0.024

Tabla 2. Valores del corrimiento isomérico de acuerdo a la ventana de energía de la cual proviene.

momentos magnéticos del Fe-bcc concordando muy bien con los resultados experimentales y hemos obtenido los momentos del FeCr y del FeCo los cuales no han sido medidos pero concuerdan con otros cálculos realizados previamente.

5.- Bibliografía.

- (1) J.M.Sánchez et al. Phys.Rev. **B54**, 8958(1996).
- (2) J.J. Seki et al. J.Matter. Sci. **14**, 2404 (1979).
- (3) T.Ziller, G.LeCaer, O.Isnard, P.Cenedese and B.Fultz, Phys. Rev. **B65**, 24201-1 (2001).
- (4) E.G.Moroni and T.Jarlborg, Phys.Rev. **B47**, 3255(1993).
- (5) D.J.Singh, J.Appl. Phys., **76**, 6688(1994).
- (6) I.Vincze, I.A.Campbell and A.J.Meyer, Solid State Comm. **15**, 1495(1974).
- (7) J.P.Perdew, K.Burke and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**,3865(1996).
- (8) E.L.Peltzer y Blancá et al. J.Phys.Cond. Matter, **13**, 9463(2001).
- (9) K.J.Duff, Phys.Rev **B9**, 66(1974).
- (10) H.Akai, S.Bluegel, R.Zeller and P.H.Dederichs, Phys.Rev Lett. **56**, 2407 (1986).
- (11) P.Blaha, K.Schwarz and J.Luitz, "WIEN97 A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties", Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9/158, A-1060 Vienna, Austria.
- (12) R.Ingalls, Phys.Rev. **155**, 157(1967).
- (13) D.A. Papaconstantopoulos, Phys.Rev. **B11**, 4801(1975).
- (14) H.M.Petrilli and S.Frota-Pessoa, Hyper.Int. **83**, 239(1994).
- (15) C.Dwight, Trans.Am.Inst.Min.Eng., 215-283(1959).
- (16) E.V.Mielczarek and W.P.Winfree, Phys.Rev.**B11**, 1026(1975).
- (17) P.Blaha and K.Schwarz, J.de Physique, Coll. C8, Sup.12, 49,101(1988).
- (18) C.Dwight, Private Communication (1965).
- (19) D.J.Singh, Phys.Rev. **B43**, 6388(1991).
- (20) A.P.Jephcoat, H.K.Mao and P.M.Bell, J.Geophys. Res.**91**, 4677(1986).
- (21) M.Neumayer and M.Fähnle, Phys.Rev.**B64**, 132102-1(2001).
- (22) R.W.G.Wyckoff, "Crystal Structures", R.Krieger Publ.Co.1982.
- (23) U.Gonser et al. J.Appl.Phys. **34**, 8,2373(1963).
- (24) A.Zupan, P.Blaha, K.Schwarz and J.P.Perdew, Phys.Rev.**B58**, 11266(1998).
- (25) F.D.Murnaghan, Proc.Nat.Acad.Sci.USA, **30**, 244(1944).
- (26) C.Kittel, Introduction to Solid State Physics. 6thed. Wiley,1986.
- (27) S.Mirbt et al., Phys.Rev.**B55**, 67(1997).
- (28) S.Wakoh and J.Yamashita, J.Phys.Soc.Jpn. **25**, 1272(1968).
- (29) I.Vincze and A.Campbell. J.Phys.F.Metal.Phys.**3**, 647(1973).

Agradecimientos: E.L.P.yB. Agradece la gran colaboración recibida por parte del Dr. N.E.Christensen de la Univ. de Aarhus en Dinamarca, por sus comentarios y las horas de computación cedidas.