



**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE**

**AGH UNIVERSITY OF SCIENCE
AND TECHNOLOGY**

Badania mössbauerowskie układów wysokiej entropii

J. Cieślak

*Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Katedra Fizyki Medycznej i Biofizyki*

O czym to będzie

- Stopy wysokiej entropii
- Wielofazowe stopy $\text{Al}_x\text{FeCrNiCo}$
- Stopy z palladem Pd_xFeNiCo i $\text{PdCr}_x\text{FeNiCo}$
- Spinele $(\text{FeCrCoNiMn})_3\text{O}_4$ i inne tlenki wysokiej entropii
- Podsumowanie

High Entropy Alloys (HEA)

Z definicji:

Co najmniej 5 pierwiastków w porównywalnych proporcjach

Zwykle krystalizują w najprostszyc układach: *fcc*, *bcc*, *hcp*

- Energia swobodna Gibbsa

$$G = E + pV - TS = H - TS = F + pV$$

H – enthalpy

F – Helmholtz free energy

- $S = S_{conf} + S_{mag} + S_{ph} + S_{el}$

$$S_{conf} = -k_B \sum x_i \ln(x_i) \quad x_i = \frac{1}{N}$$

$$S_{conf} = k_B \ln(N)$$

$$\ln(2) = 0.69$$

$$\ln(3) = 1.10$$

$$\ln(4) = 1.39$$

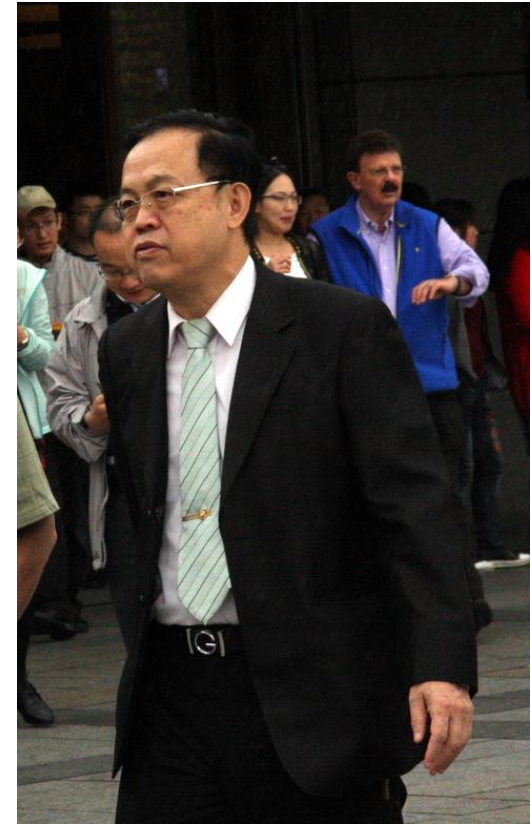
$$\ln(5) = 1.61$$

$$\ln(6) = 1.79$$

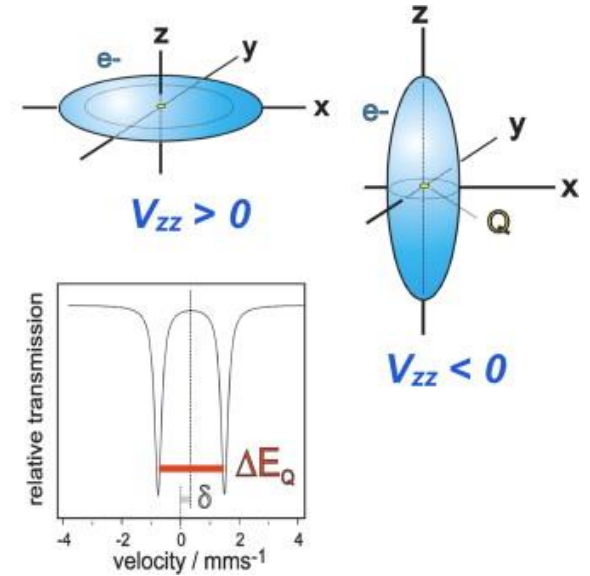
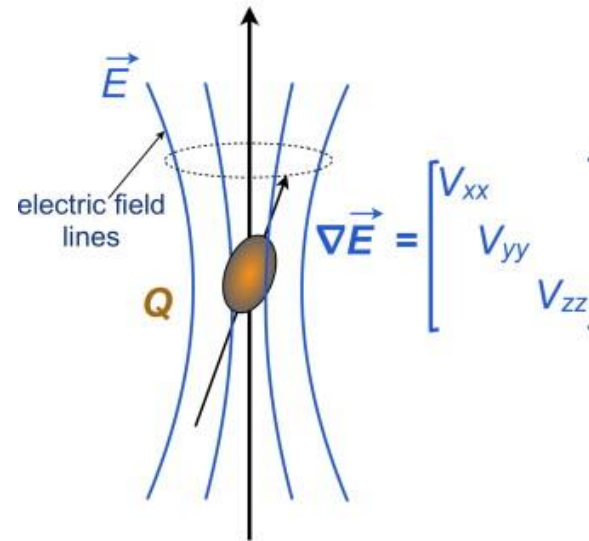
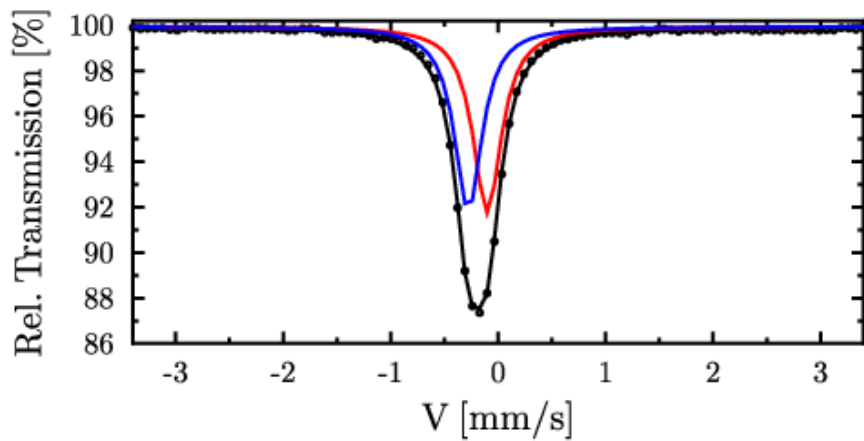
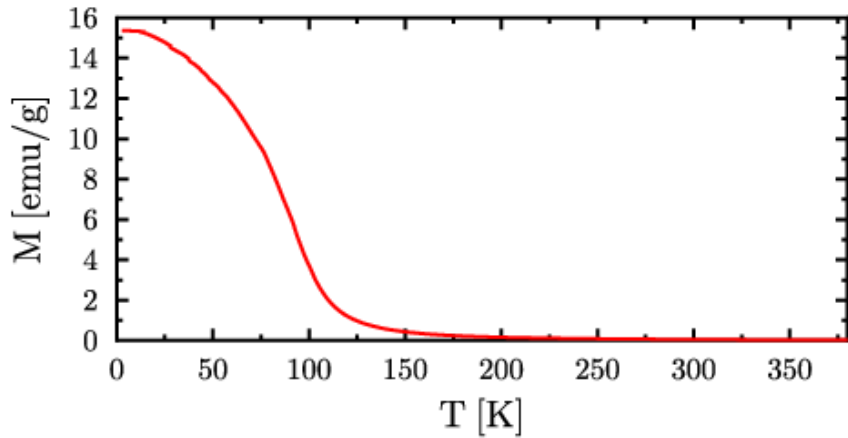
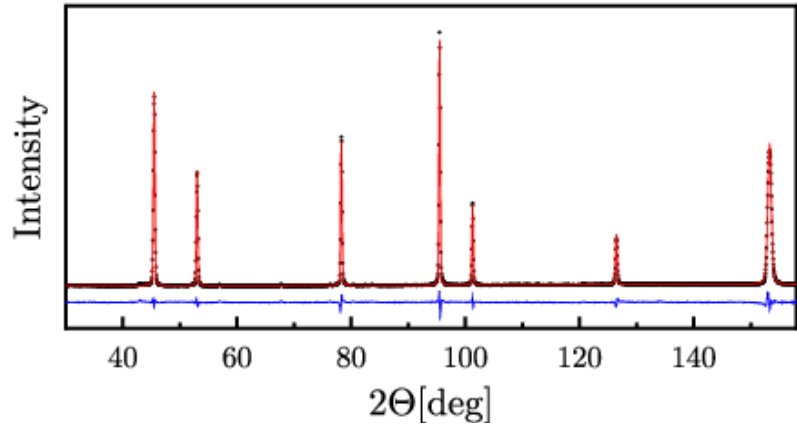
$$\ln(7) = 1.95$$

$$\ln(8) = 2.08$$

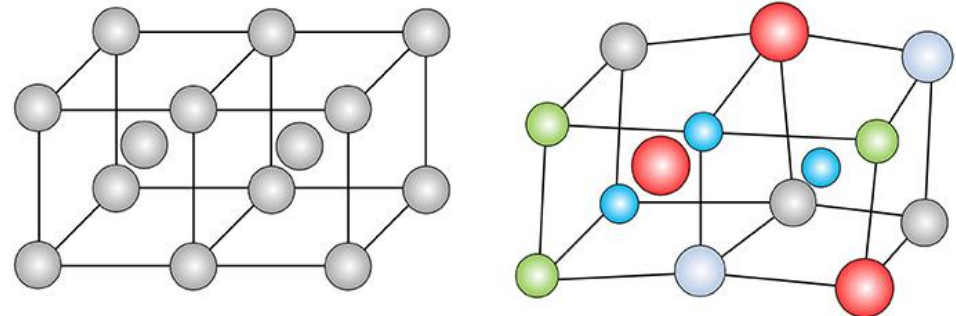
...



FeCrCoNi – medium entropy alloy



model sztywnych sfer



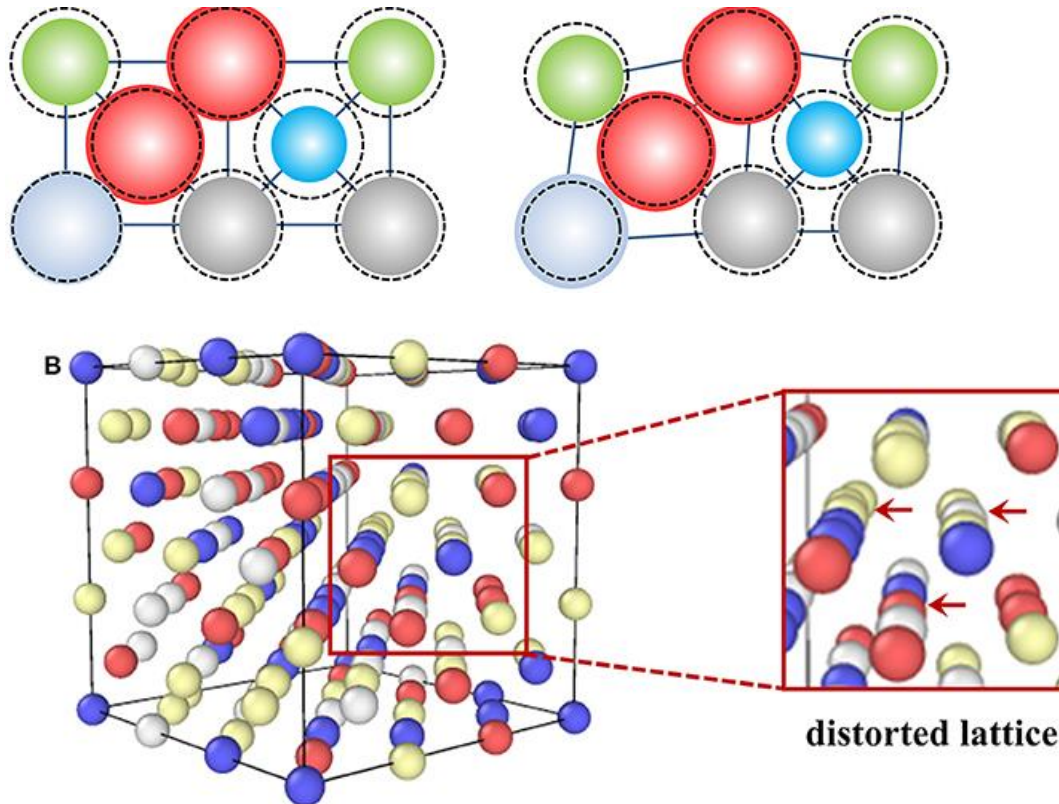
Model z transferem ładunku

Atomy w stopach są odkształcalne w tym sensie, że ładunek może przenosić się między atomami składowymi, co prowadzi do zmiany ich promieni atomowych

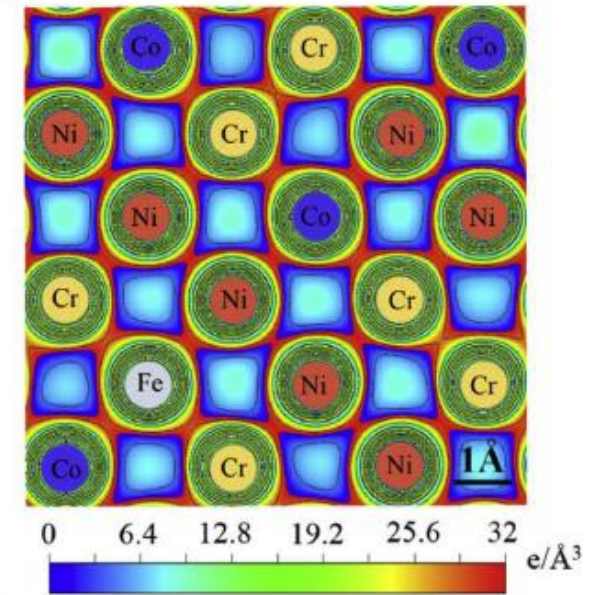
Można to opisać za pomocą klasycznego modelu pola średniego, wtedy odkształcenia resztkowe powstają po „wtłoczeniu” atomu substancji rozpuszczonej w jednorodną elastyczną „matrycę” złożoną z atomów rozpuszczalnika.

Takie średnie podejście nie ma zastosowania bezpośrednio do HEA z powodu braku wyraźnego rozróżnienia między atomami substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika.

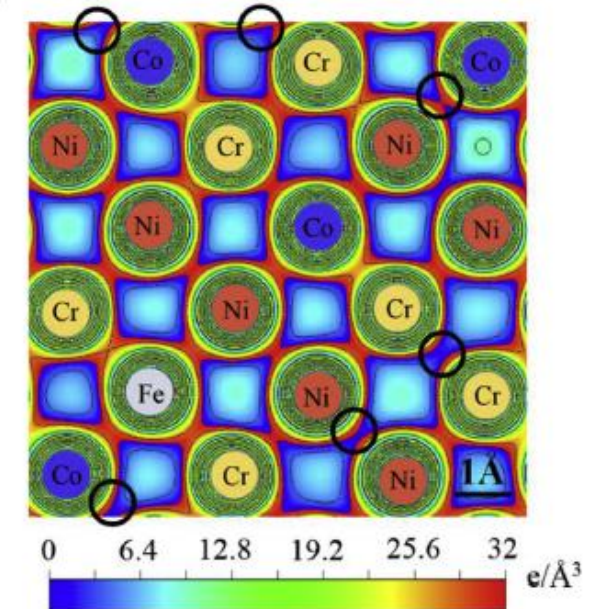
Dla HEA proponuje się, aby atomy o różnych rozmiarach były rozciągane lub wciskane w sieć do uzyskania jednorodnego i wydajnego upakowania



(a)



(b)

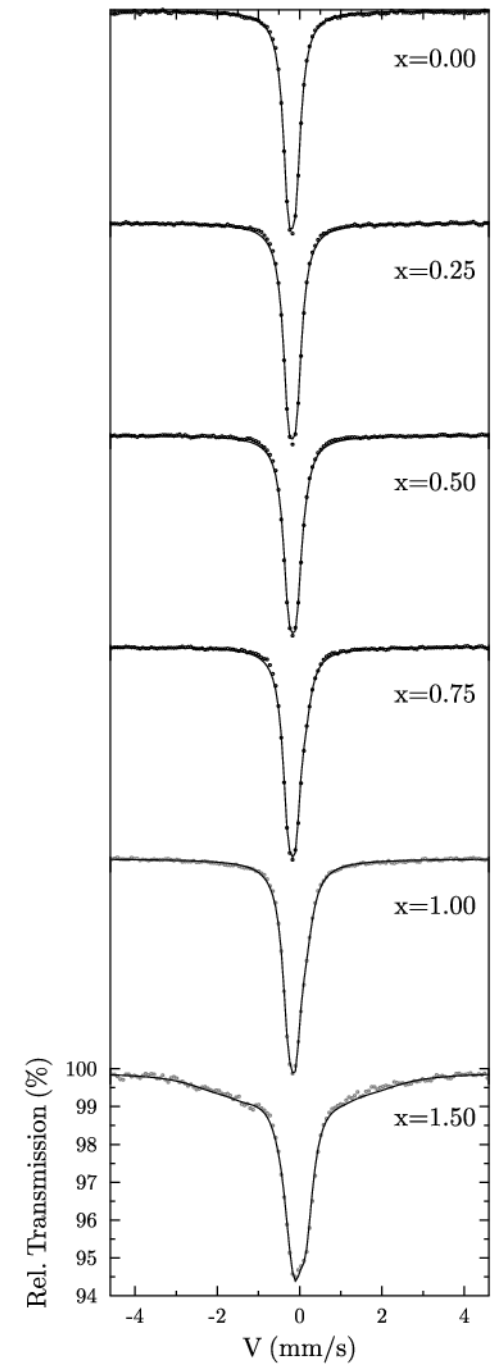
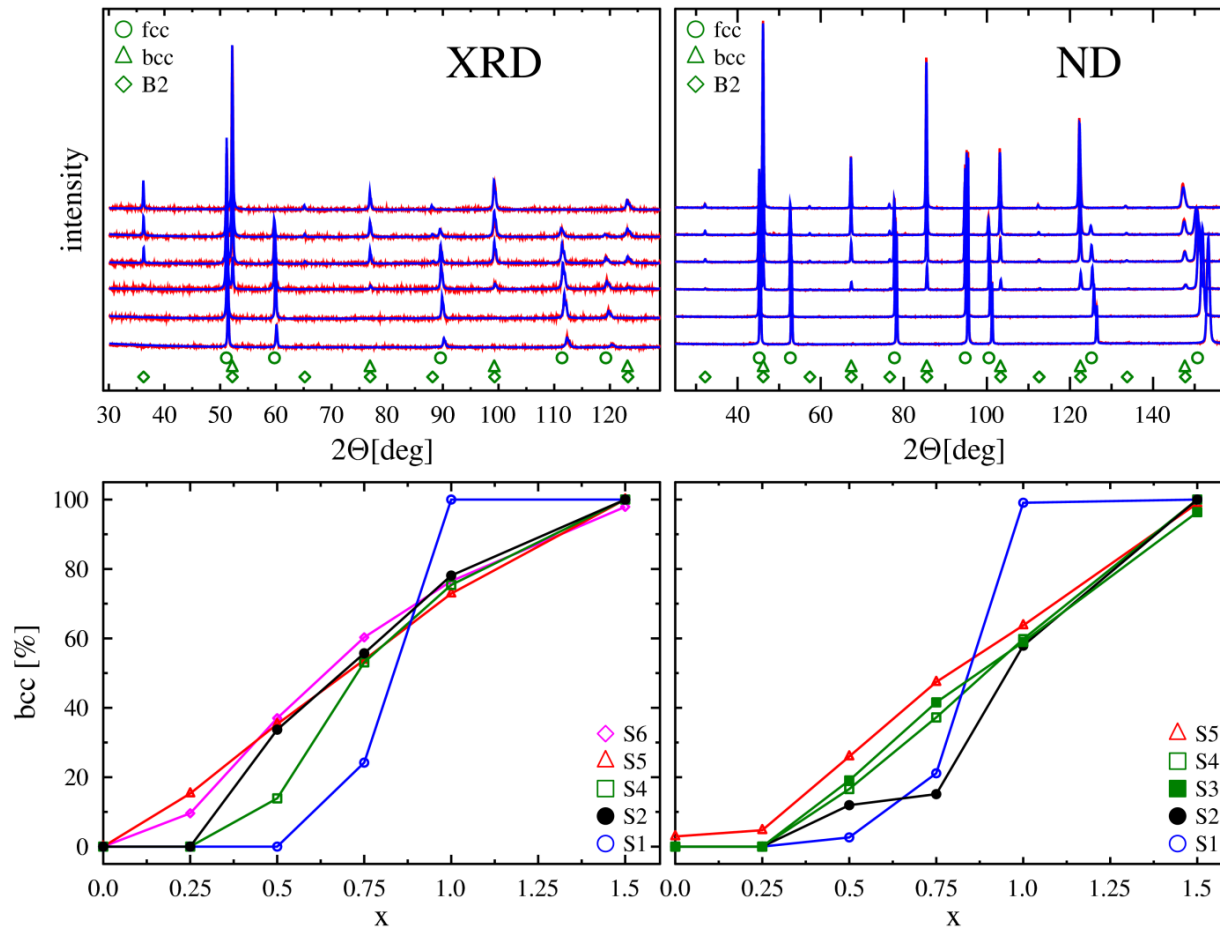


Y.F. Ye et al. / Acta Materialia 150 (2018) 182-194

Spodziewane zmiany IS są o wiele bardziej subtelne, niż QS

$Al_xFeCrCoNi$ – high entropy alloys

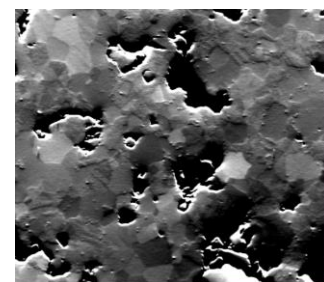
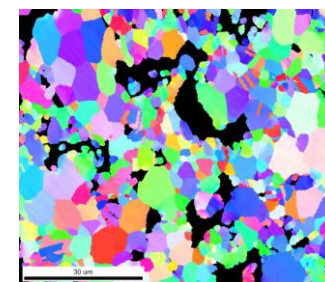
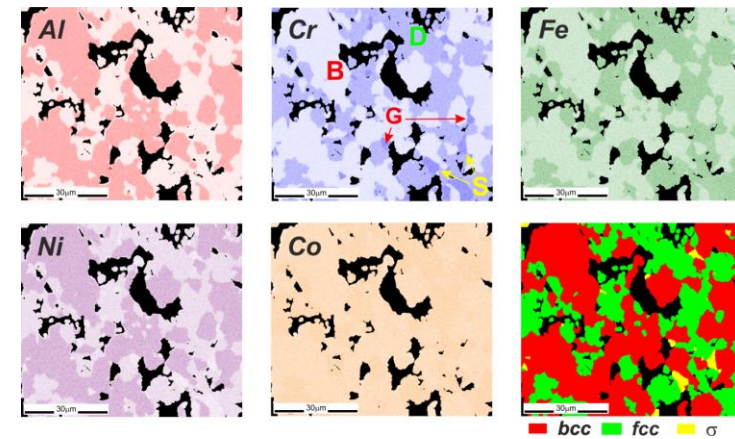
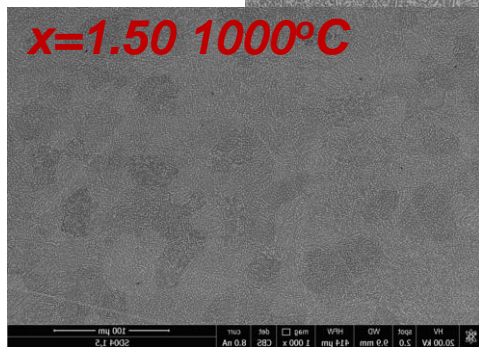
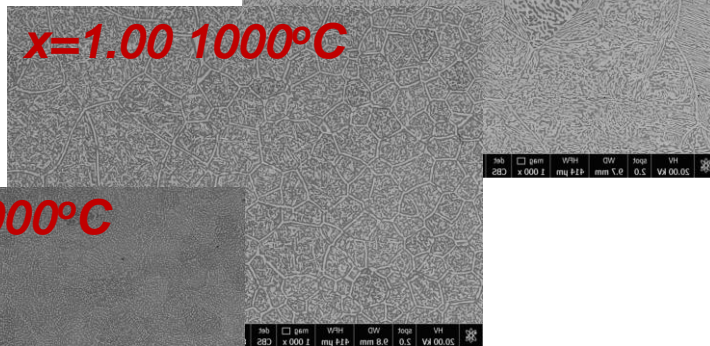
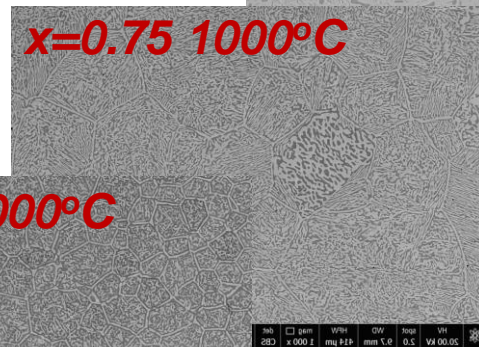
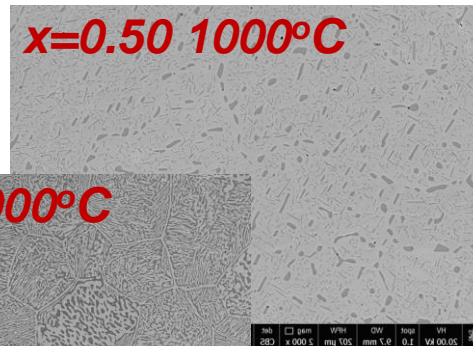
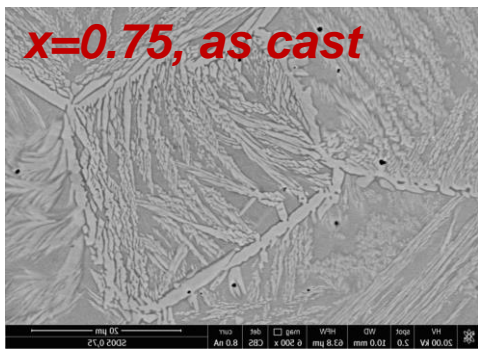
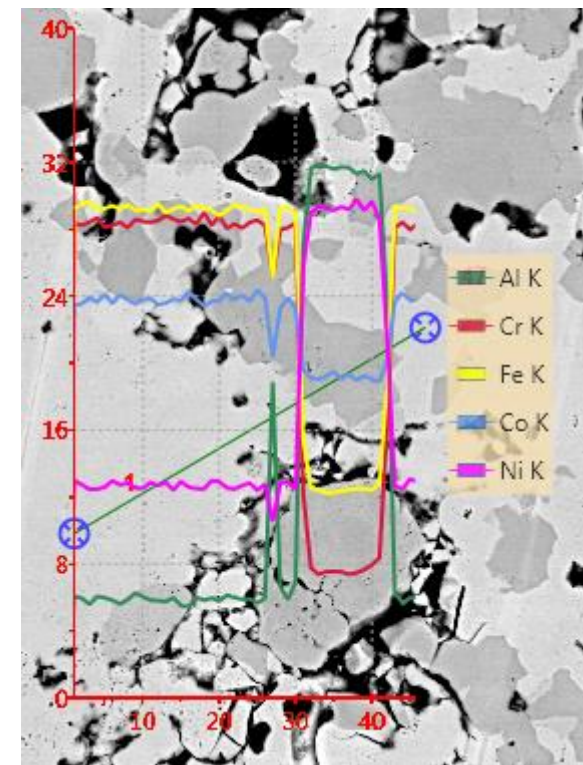
Badania dyfrakcyjne:
ze zmianą zawartości Al zmienia się skład fazowy
 $fcc \rightarrow fcc+bcc \rightarrow bcc$



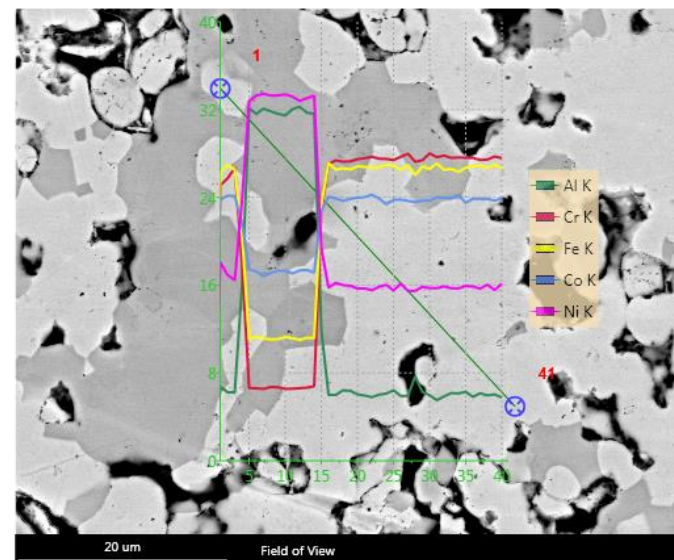
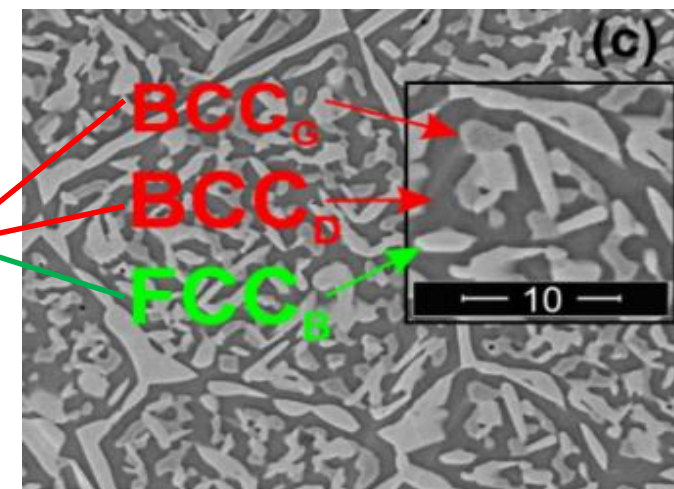
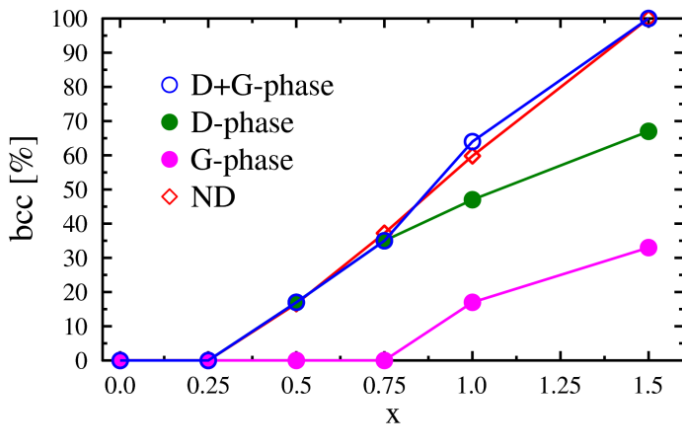
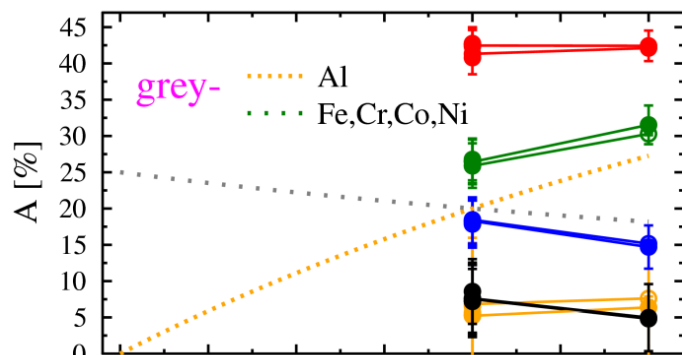
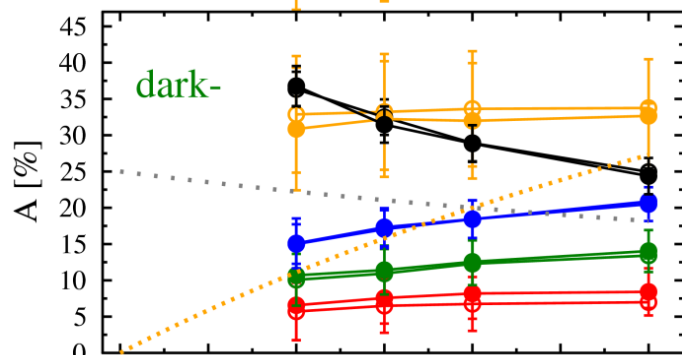
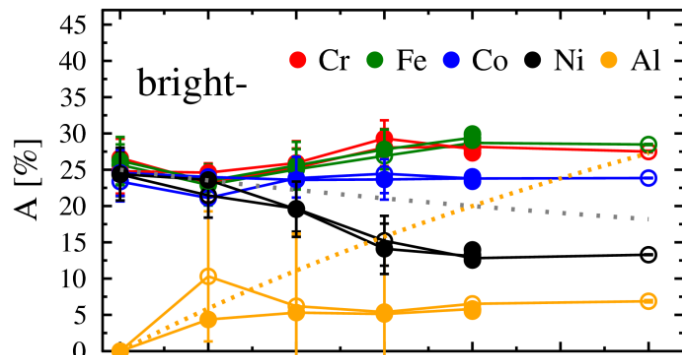
Trudno o jednoznaczną interpretację widm mossbauerowskich

Al_xFeCrCoNi – Pomiar SEM-EDX, EBSD

- Różne metody przygotowania próbek
- dwie fazy krystaliczne
 - trzy fazy chemiczne



Al_xFeCrCoNi – Pomiar SEM-EDX, EBSD



Skład fazowy stopów praktycznie nie zależy od metody przygotowania próbek

Al_xFeCrCoNi – Pomiar namagnesowania VSM

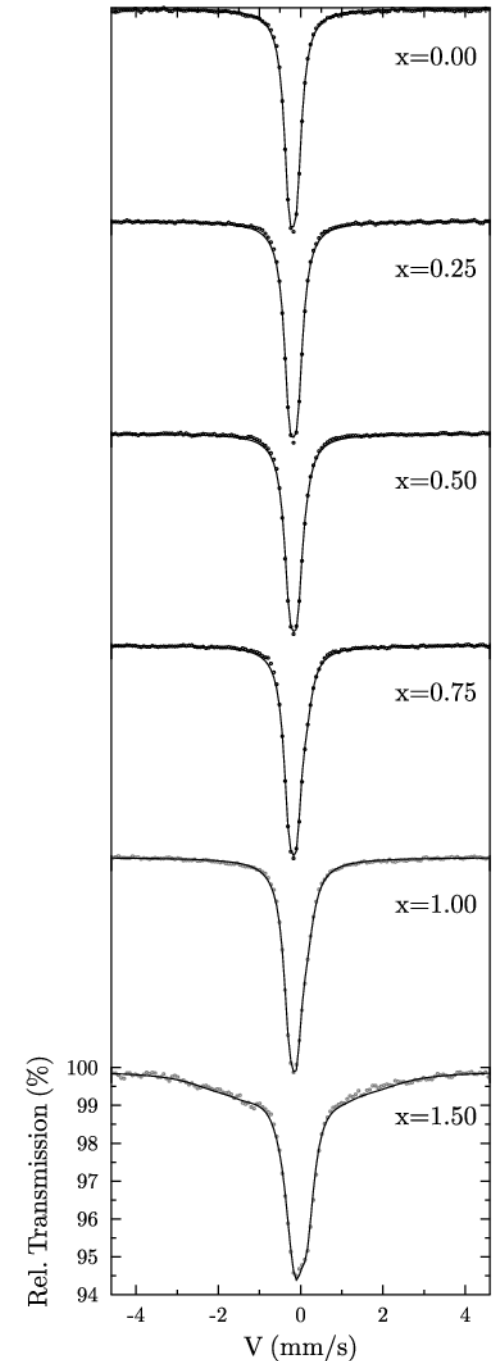
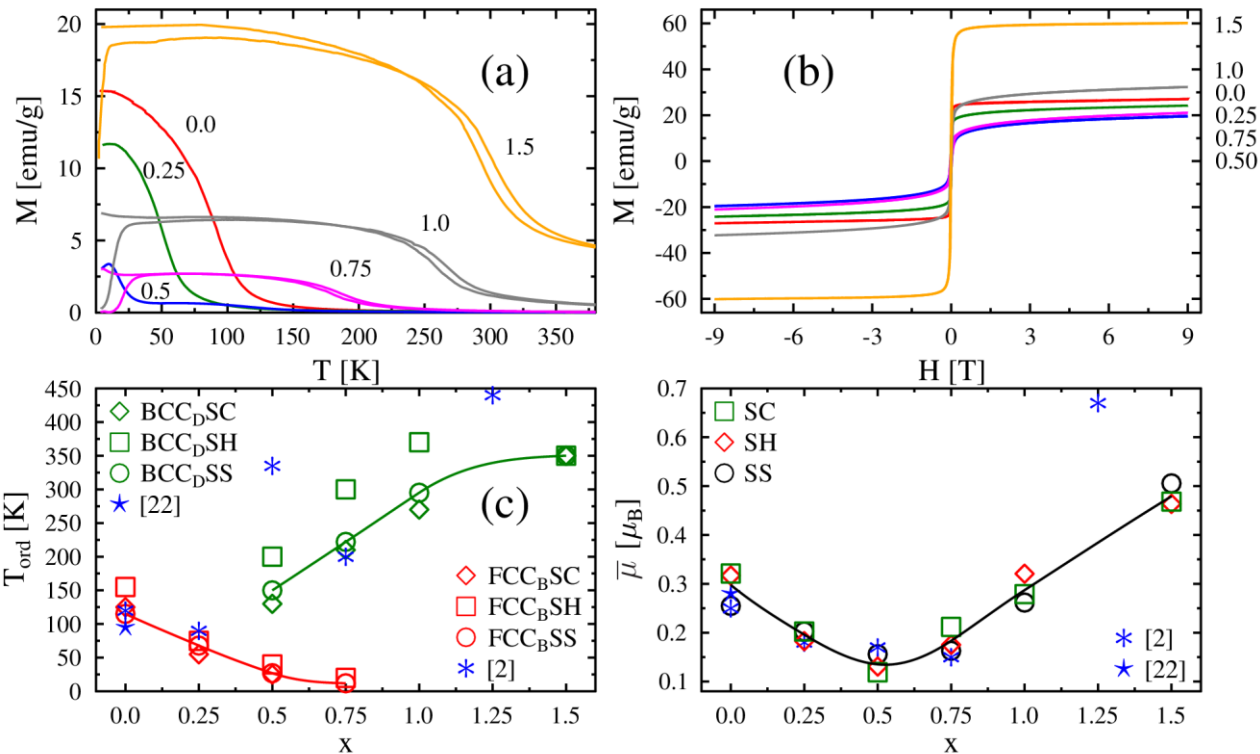
Różne temperatury uporządkowania magnetycznego:

FCC_B – poniżej 150K, spada z x

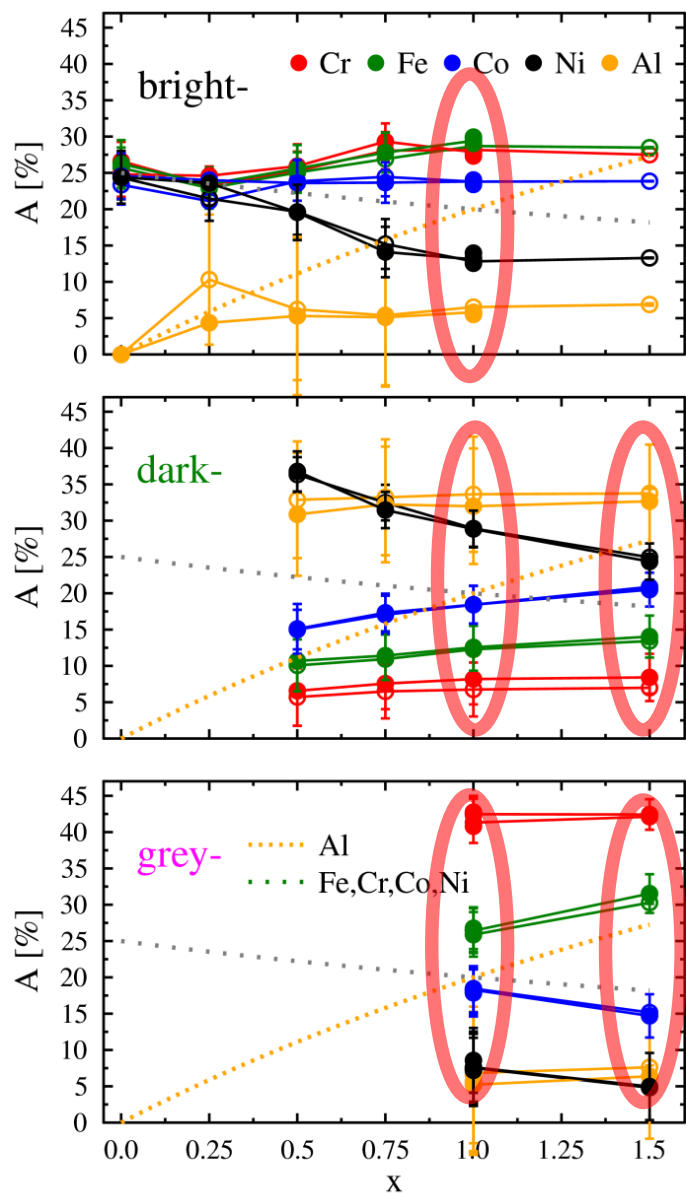
BCC_D – powyżej 150K, rośnie z x

BCC_G – znacznie powyżej 400K

Zmierzony moment magnetyczny jest uśredniony dla współistniejących faz



Al_xFeCrCoNi – synteza osobnych faz



Pięć próbek odpowiada **trzem** fazom w **dwóch** składach: x=1.0 i x=1.5

Al=1.0

FCCB(36%)

BCCD(47%)

BCCG(17%)

	Fe	Co	Cr	Ni	Al
FCCB(36%)	28.7	23.6	28.1	12.9	6.4
BCCD(47%)	12.2	18.3	6.7	29.0	33.5
BCCG(17%)	25.8	18.3	41.3	7.6	6.7

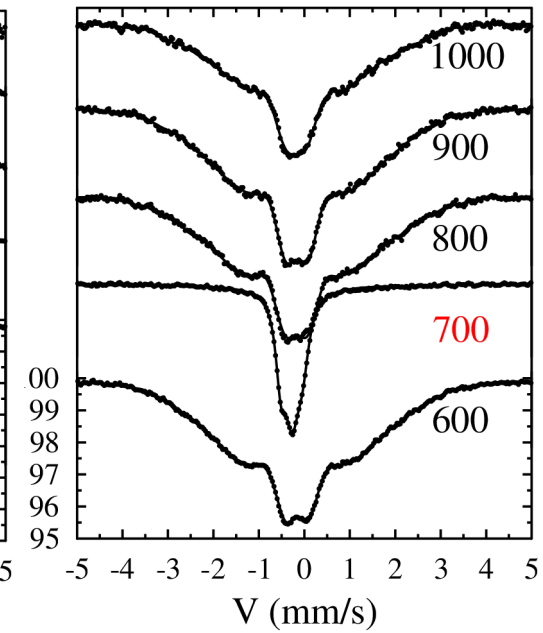
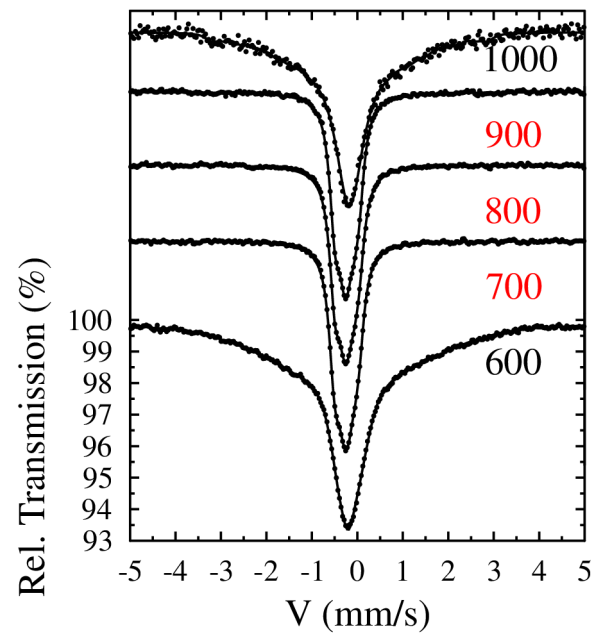
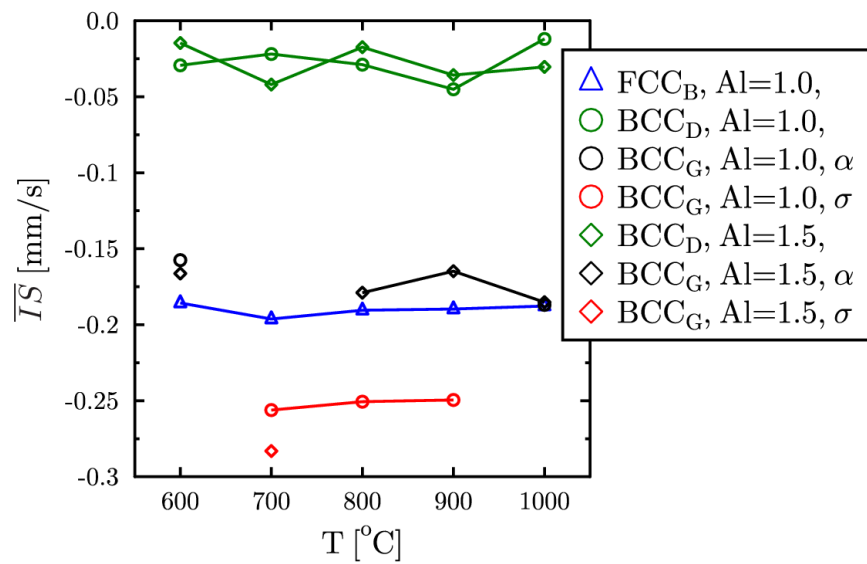
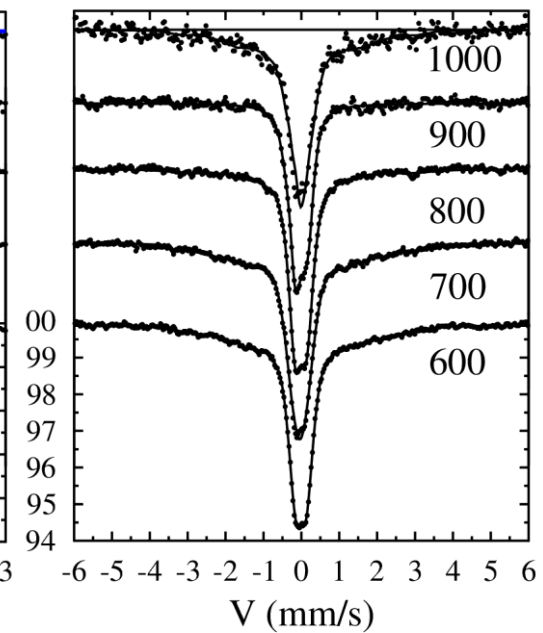
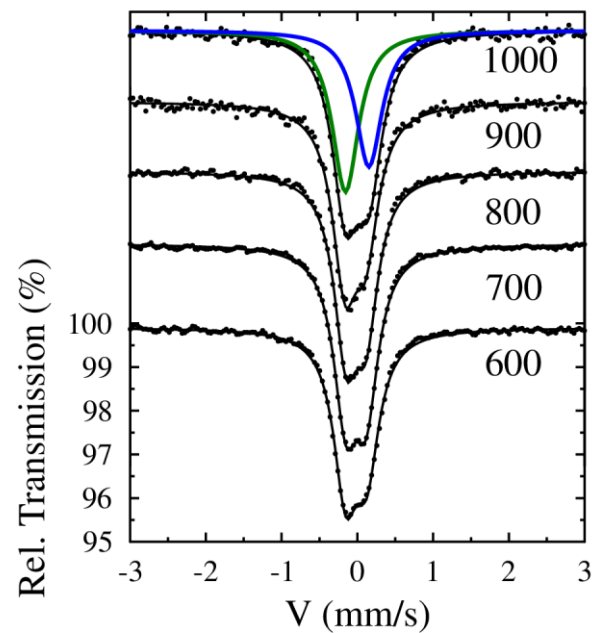
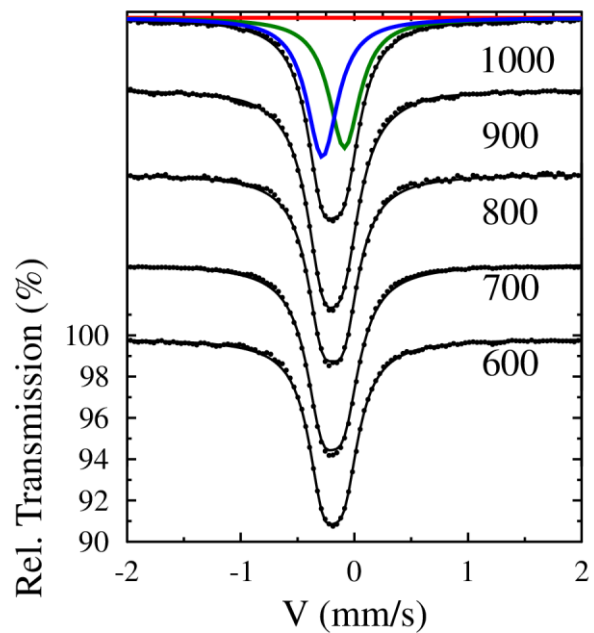
Al=1.5

BCCD(67%)

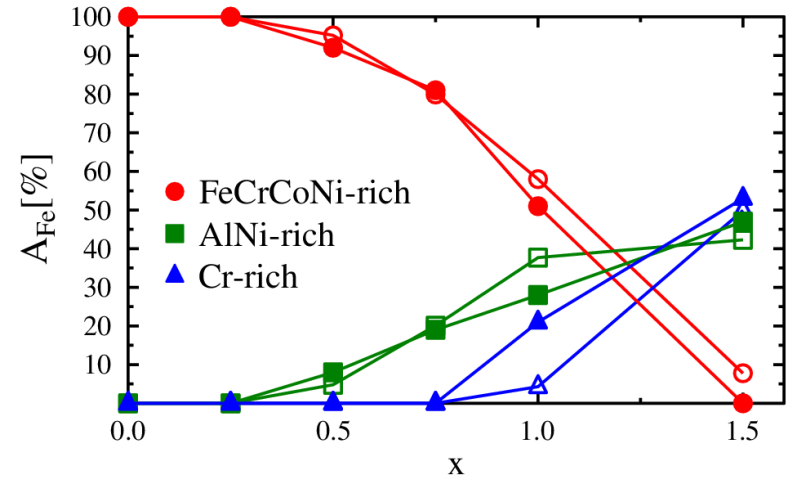
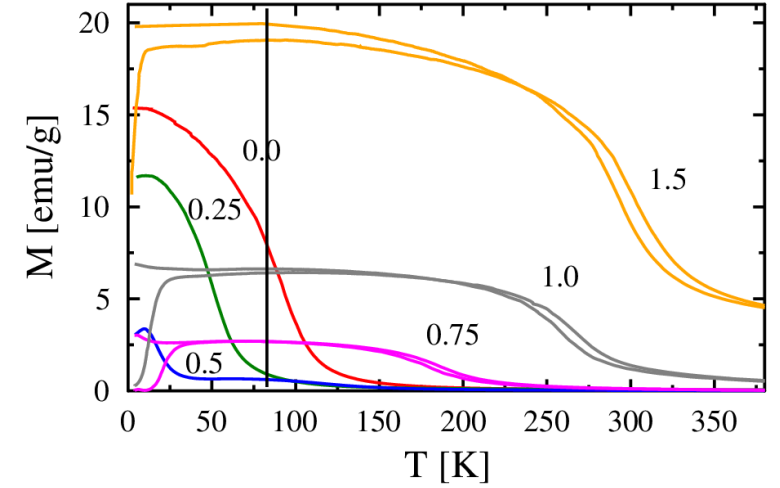
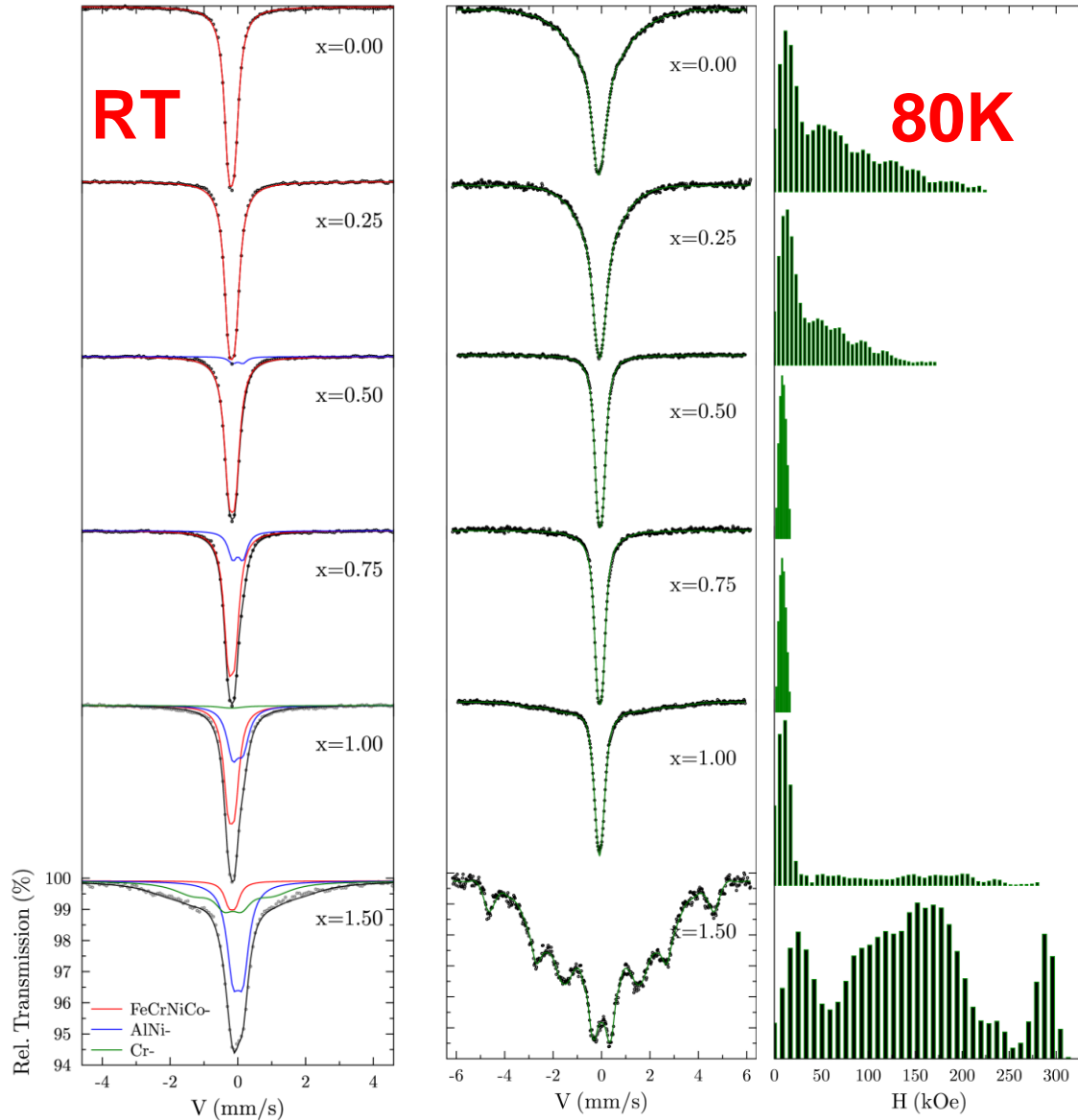
BCCG(33%)

BCCD(67%)	13.1	19.9	7.6	24.2	35.1
BCCG(33%)	29.9	14.1	42.7	4.1	9.0

Al_xFeCrCoNi – pomiary mossbauerowskie



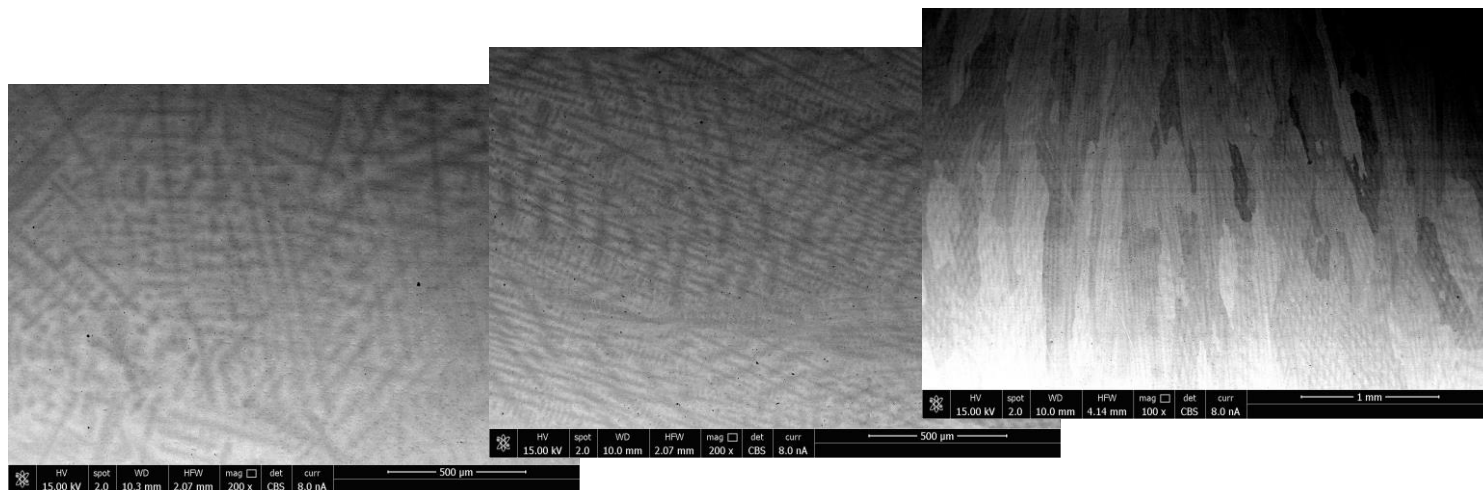
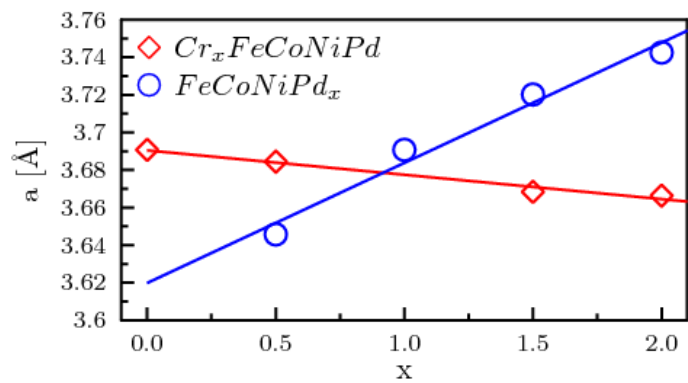
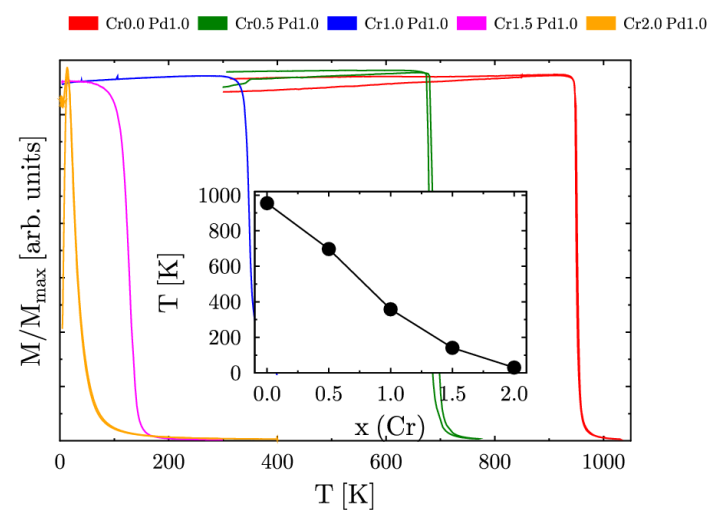
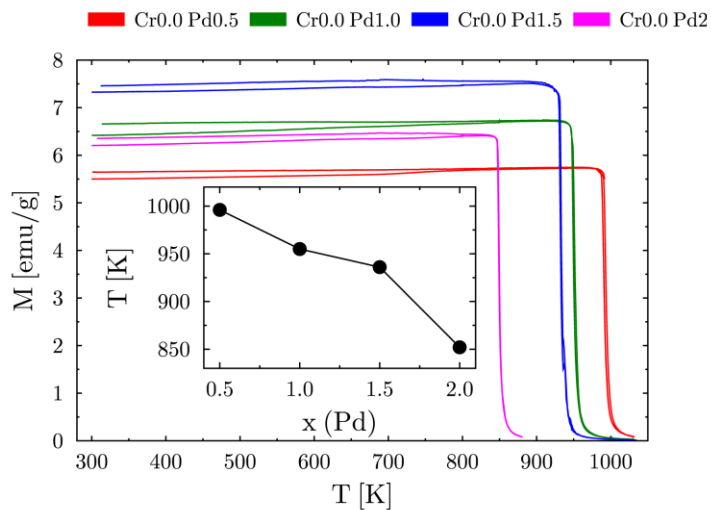
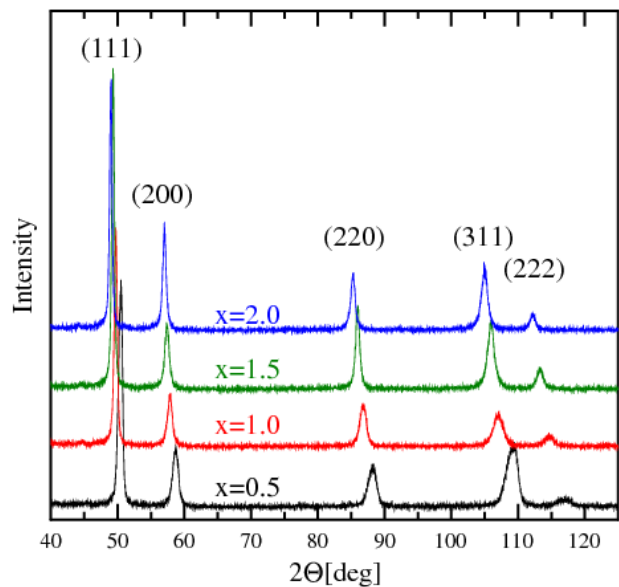
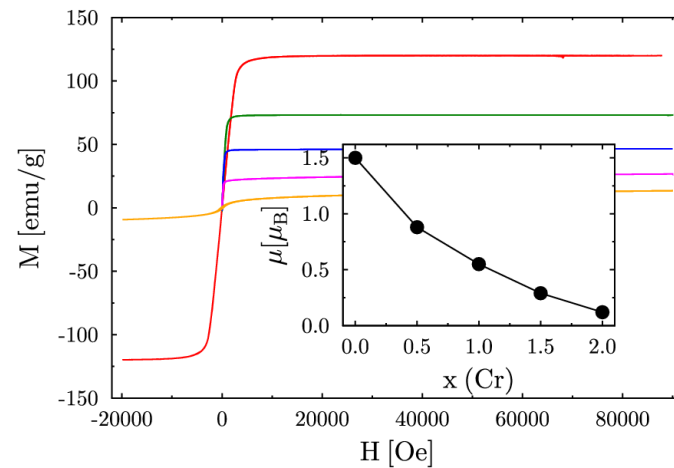
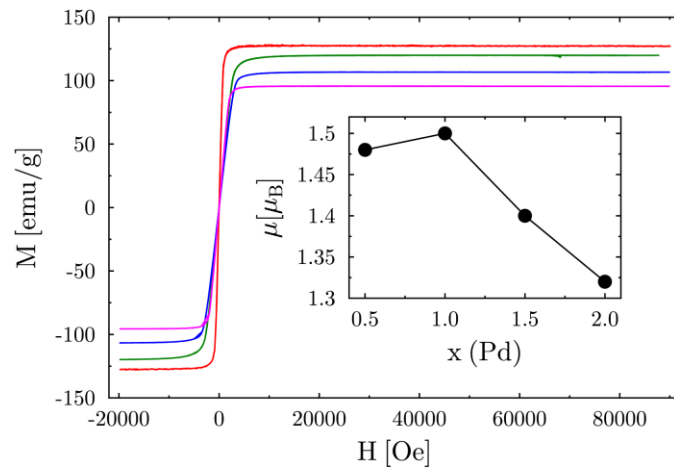
$\text{Al}_x\text{FeCrCoNi}$ – Pomiarzy mossbauerowskie



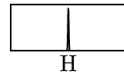
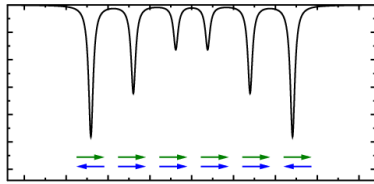
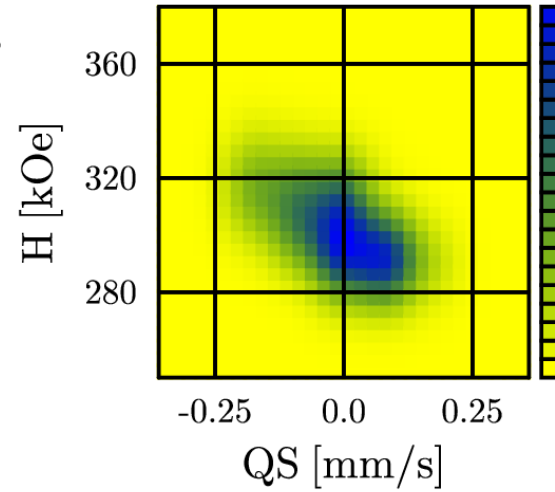
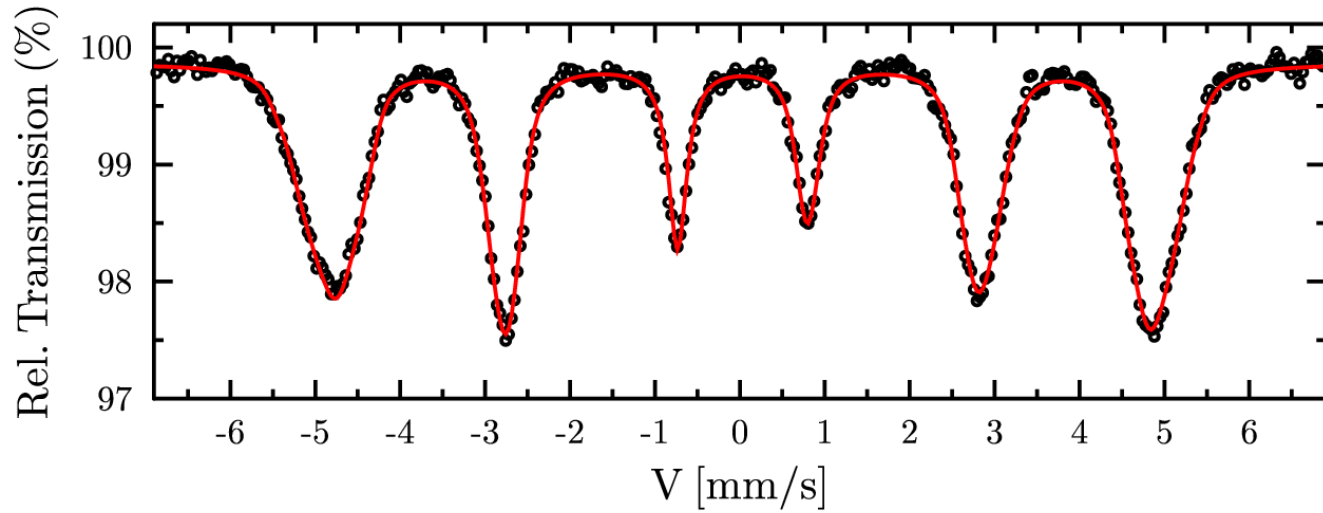
stopy

$Pd_xFeCoNi$

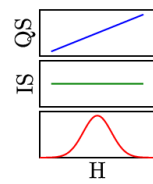
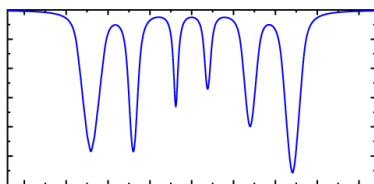
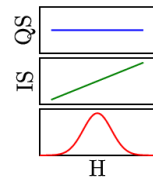
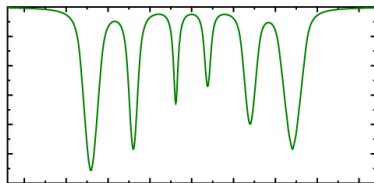
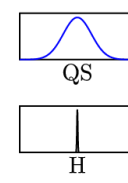
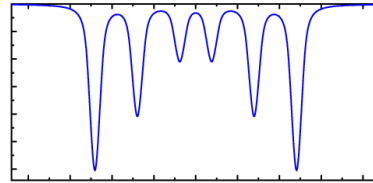
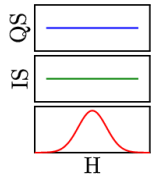
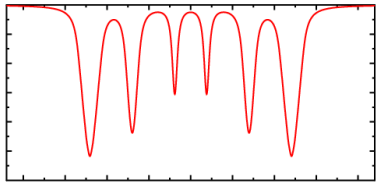
$PdFeCr_xCoNi$



Pd_xFeCoNi – pomiary mossbauerowskie

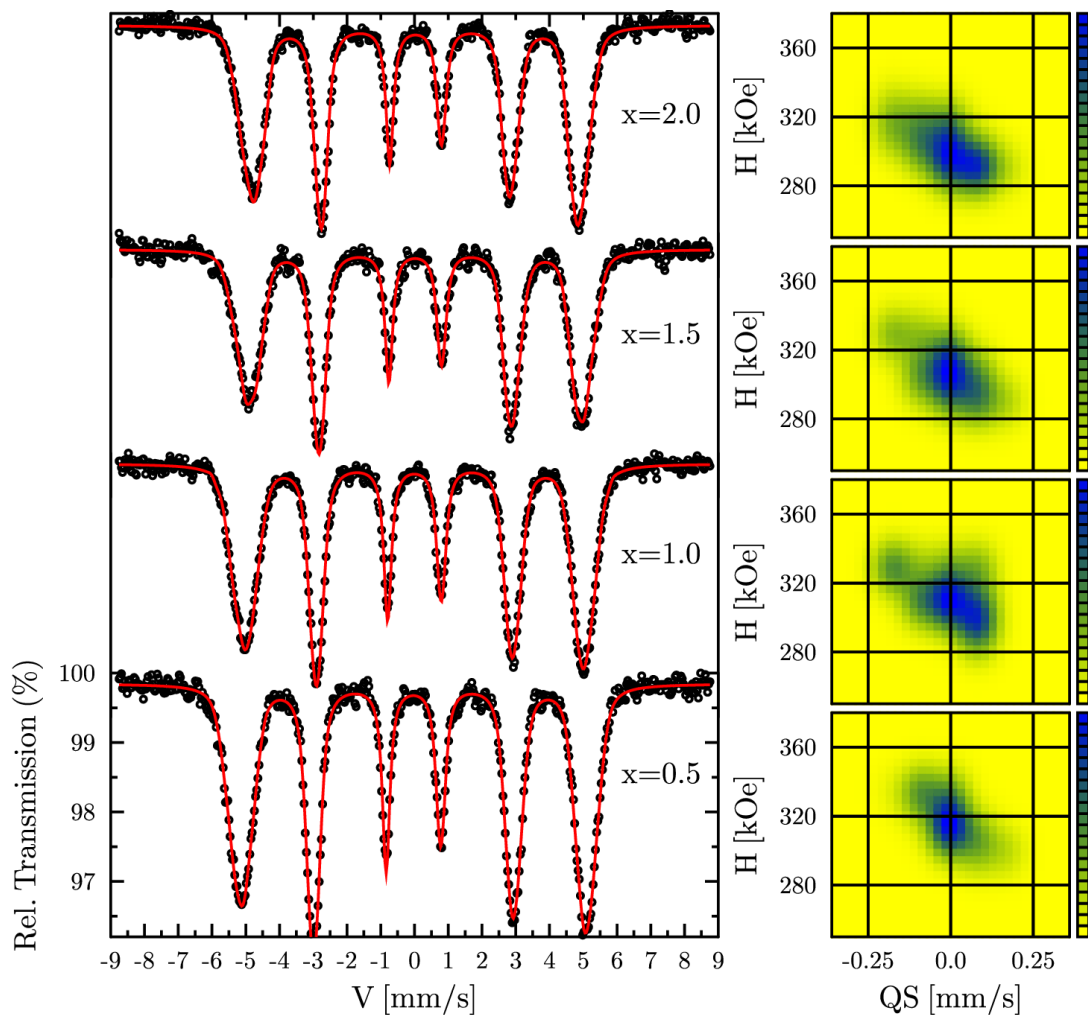


$$QS = \frac{1}{8} e^2 q Q (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi)$$

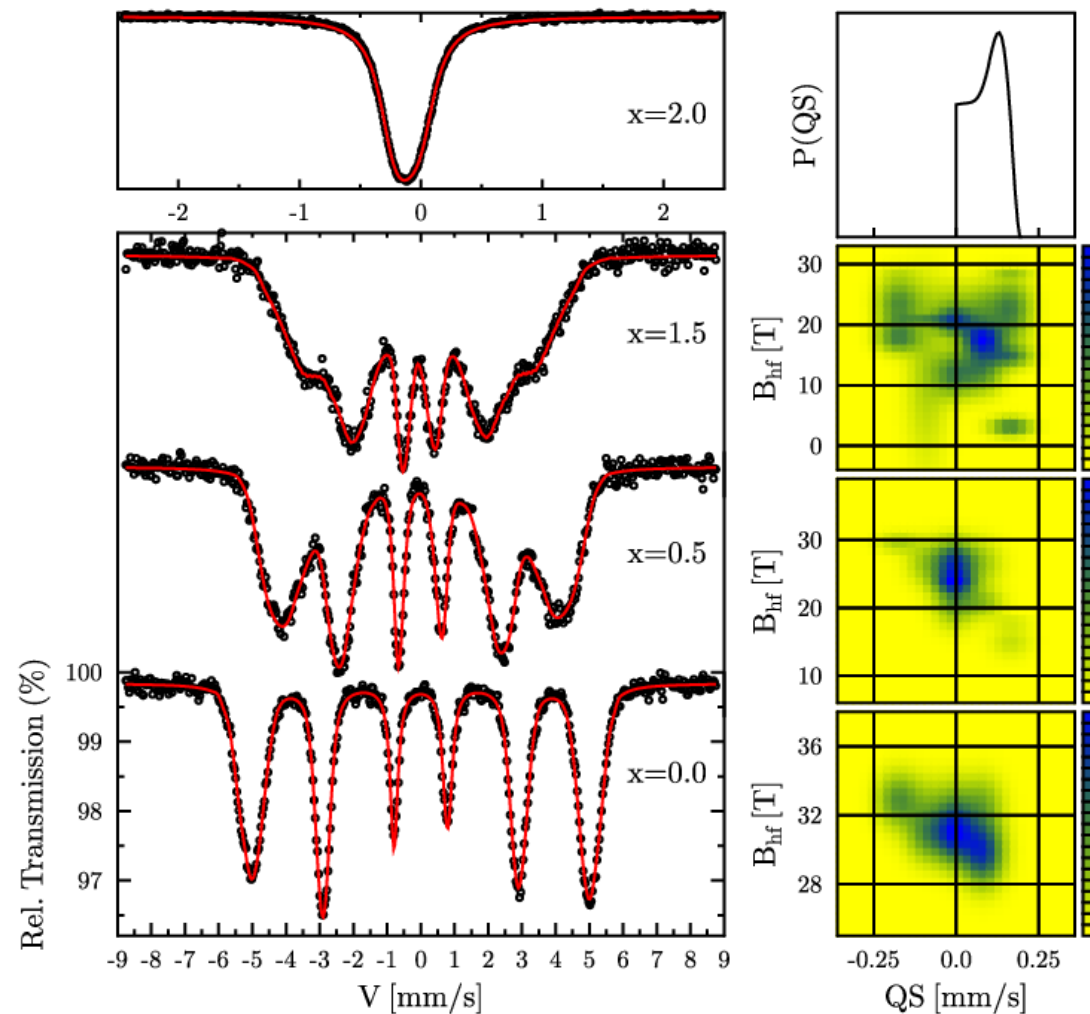


Dla losowego rozkładu orientacji $EFG-H_f$ wartość QS uśrednia się do 0 a jego wpływ jest widoczny w dodatkowym poszerzeniu linii $\frac{QS}{\sqrt{5}}$

Pd_xFeCoNi



$\text{PdFeCr}_x\text{CoNi}$

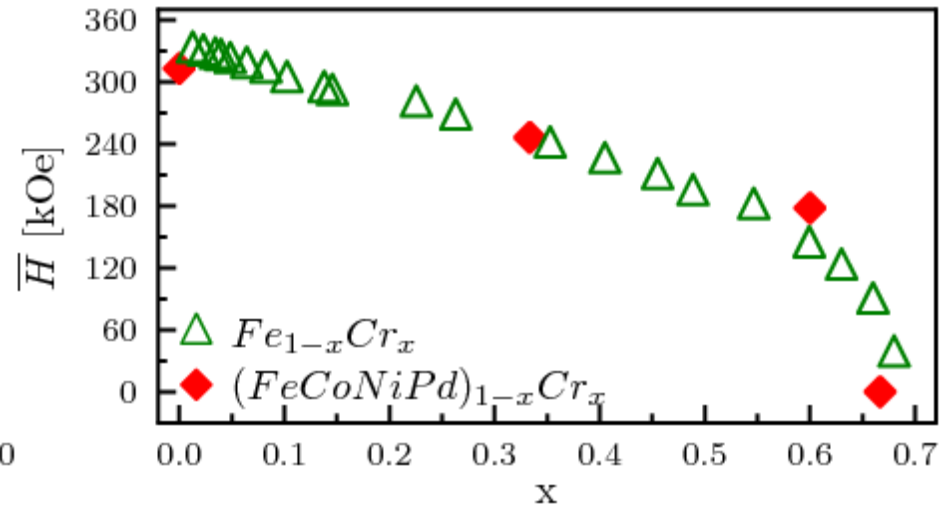
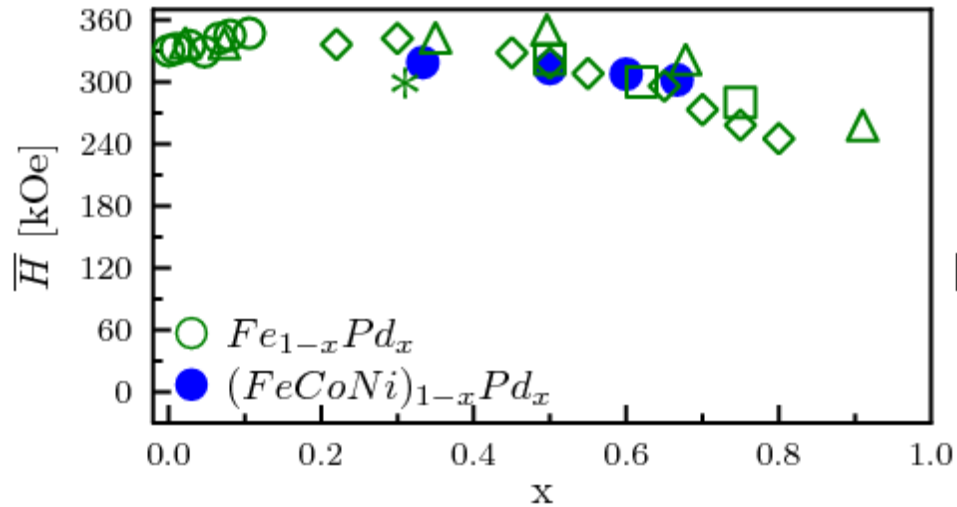


Pd_xFeCoNi i PdFeCr_xCoNi – pola średnie

Dla małych stężeń domieszki jej wpływ na parametry nadsubtelne dobrze opisuje model addytywny

$$A(n_1, n_2) = A_0 - n_1 \Delta A_1 - n_2 \Delta A_2$$

	ΔH_1	ΔH_2
Cr	-31	-21
Co	+9	+9
Ni	+7	—
Pd	+11	+7



High Entropy Oxides, HEOx

... to jedna z najdynamiczniej rozwijanych grup materiałów

(Co,Cu,Mg,Ni,Zn)O, Rocksalt-structured, single-phase, solid solution [Rost2015].

(Ce,Gd,La,Nd,Pr,Sm,Y)O – family, bixbyite and fluorite-structured high entropy oxides [Djenadic2016]

(Co,Cu,Mg,Ni,Zn)O alkali-doped, [Berardan2016, Berardan2019],

(Co,Cr,Fe,Mn,Ni)₃O₄, high entropy spinels, *Fd-3m*, solid-state synthesis [Dabrowa2018]

Ln(Co,Cr,Fe,Mn,Ni)O₃ (Ln = La, Gd, Nd) high entropy perovskites [Sarkar2017]

(Co,Cr,Fe,Mn,Ni)₃O₄, (Cr,Fe,Mn,Ni,Zn)₃O₄, (Co,Cr,Fe,Mn,Zn)₃O₄ solution combustion synthesis, nano-sized powder [Mao2019]

(Co,Cr,Fe,Mn,Ni)₃O₄, (Cr,Fe,Mg,Mn,Ni)₃O₄, (Co,Cr,Fe,Mg,Mn)₃O₄ [Stygar2020],

(Co,Cr,Fe,Mn,Ni)₃O₄ [Grzesik2020].

(Gd,Tb,Dy,Ho,Er)₂O₃ high entropy lanthanide sesquioxides [Tseng2020],

(La,Ce,Nd,Sm,Eu)₂Zr₂O₇ high entropy pyrochlores [Zhao2019].

AB₂O₄ type, equimolar combination of: A - Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; B - Al, Cr, Fe [Musico2019]

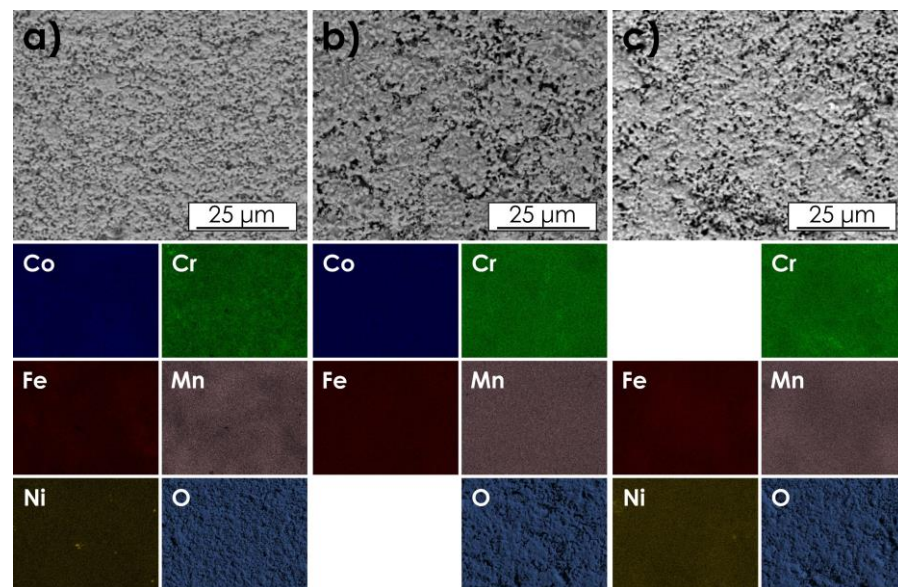
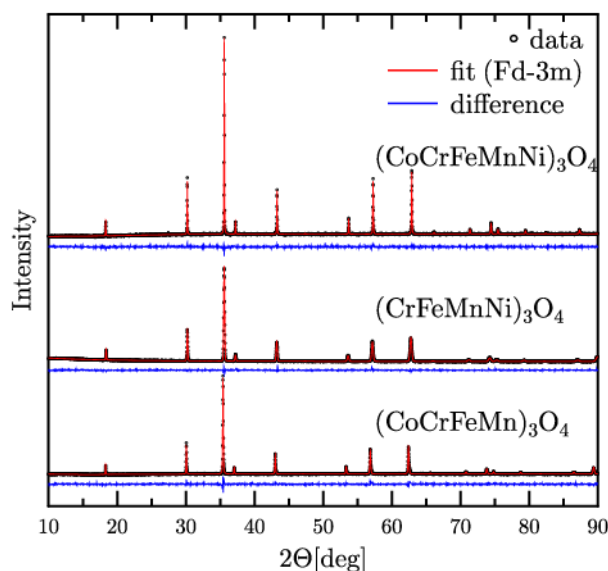
(Co,Cu,Mg,Mn,Ni)Fe₂O₄, (Co,Cu,Fe,Mn,Ni)Fe₂O₄, (Co,Cu,Fe,Mg,Ni)Cr₂O₄, the influence of the temperature on the valence [Musico2019]

(Co,Cu,Mg,Mn,Ni)Fe₂O₄, (Co,Cu,Fe,Mg,Ni)Fe₂O₄, and (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)₃O₄ field-cooled and field-warmed hysteresis [Musico2019]

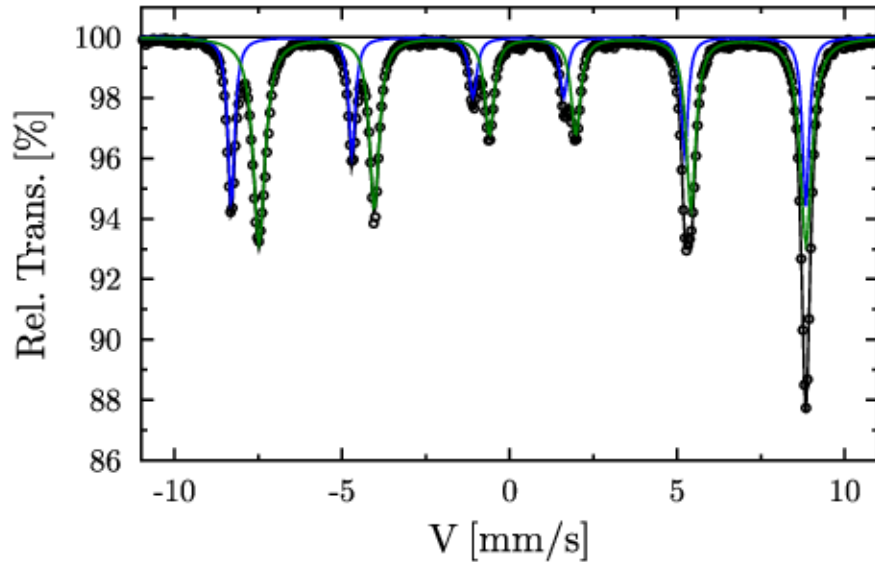
(...)

Spinele (CrMnFeCoNi)₃O₄, (CrMnFeCo)₃O₄, (CrMnFeNi)₃O₄
To nie są po prostu tlenki stopów wysokiej entropii

- Składniki Co₃O₄, CrO₃, Fe₂O₃, MnO i NiO zostały wymieszane (mielenie przez 90 min)
- Przygotowano pastylki 10 x 2 mm (nacisk 2 t) i wygrzane 20 h / 1273 K

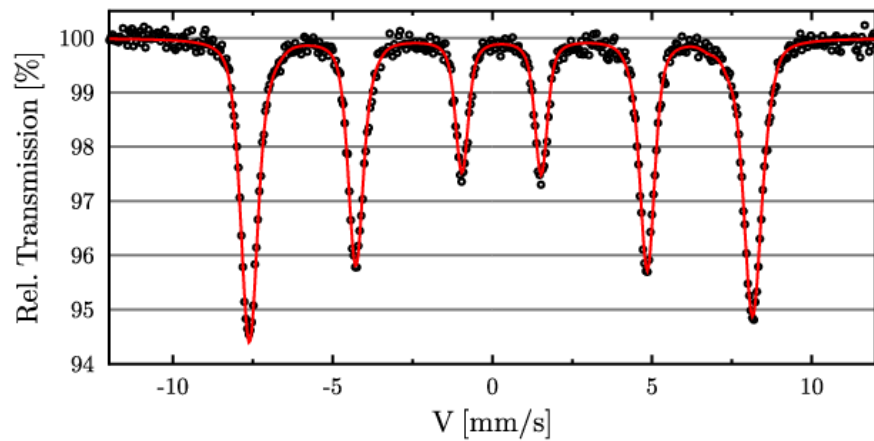
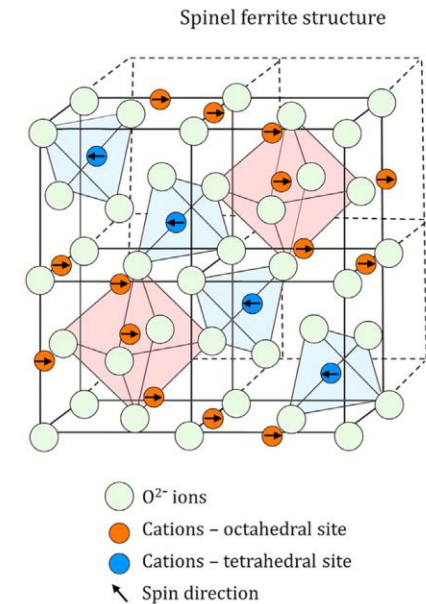


Spinel HEOx vs magnetyt



**A, Tetra-,
33.33%, 3+
H=489 kOe
IS=0.16 mm/s**

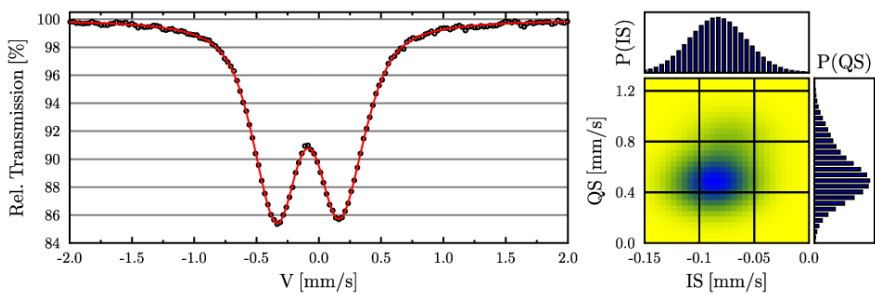
**B, Octa-,
66.66%, 2.5+
H=462 kOe
IS=0.56 mm/s**



**HEO ($CrMnFeCoNi$)₃O₄
IS=0.178 mm/s $\langle H \rangle = 352$ kOe**

- jaki to spinel?
- czy Fe obsadza jedynie podsieć tetra?
- dlaczego widmo jest asymetryczne?
- dlaczego widmo jest symetryczne?

Problem asymetrii – korelacja parametrów nadsubtelnych



(Cr,Mn,Fe,Ni)₃O₄ 677K: ISD-QSD

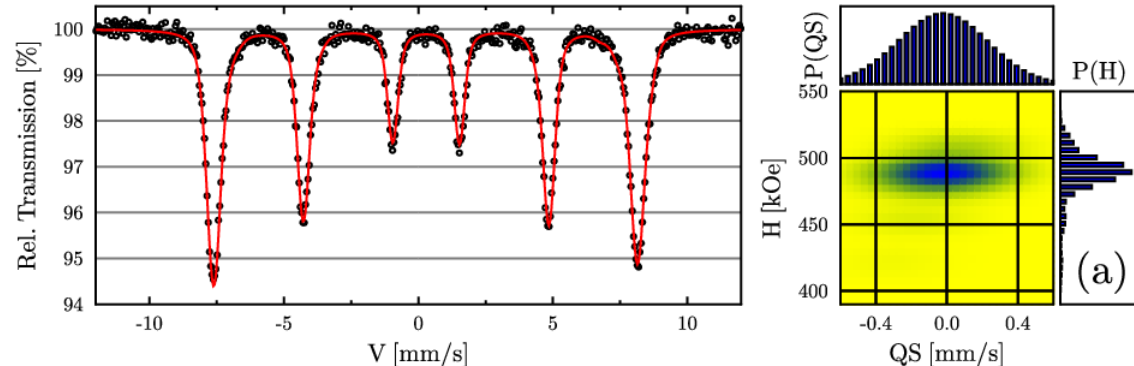
Lokalne zaburzenia sąsiedztwa Fe:

- Strukturalne
- Chemiczne

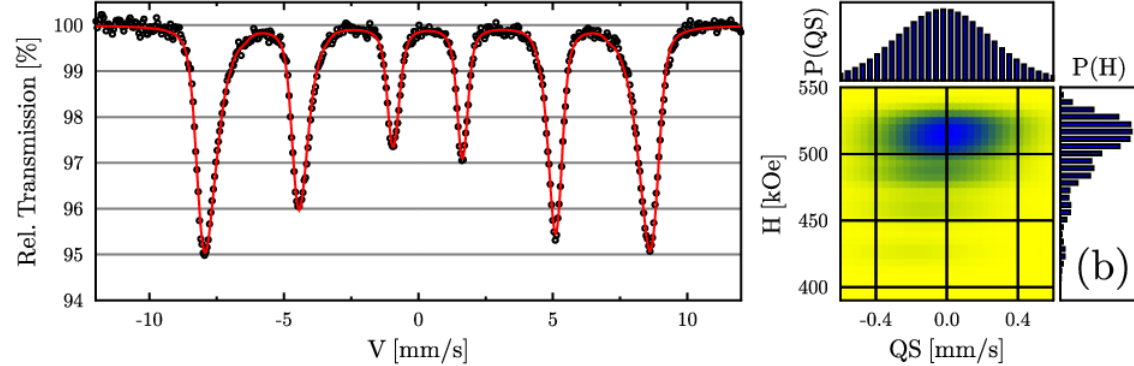
Losowe, prowadzą do gaussowskich rozkładów prawdopodobieństwa, widoczna słaba korelacja

80K HFD-QSD

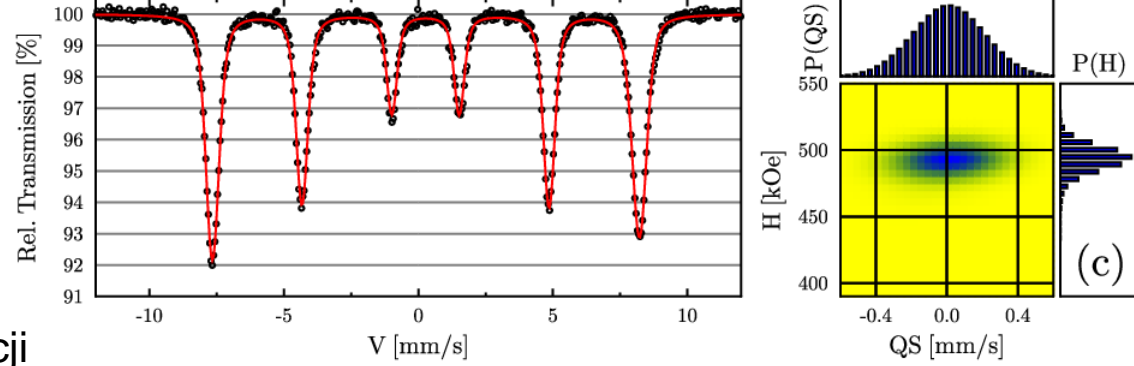
- Nieznaczna asymetria linii
- Wyraźne poszerzenie linii wewnętrznych (0.55-0.60 mm/s vs 0.26 mm/s)
- $\langle QS \rangle \approx 0$
- Korelacja HFD-QSD jest widoczna, pomimo separacji atomami tlenu



(a)



(b)



(c)

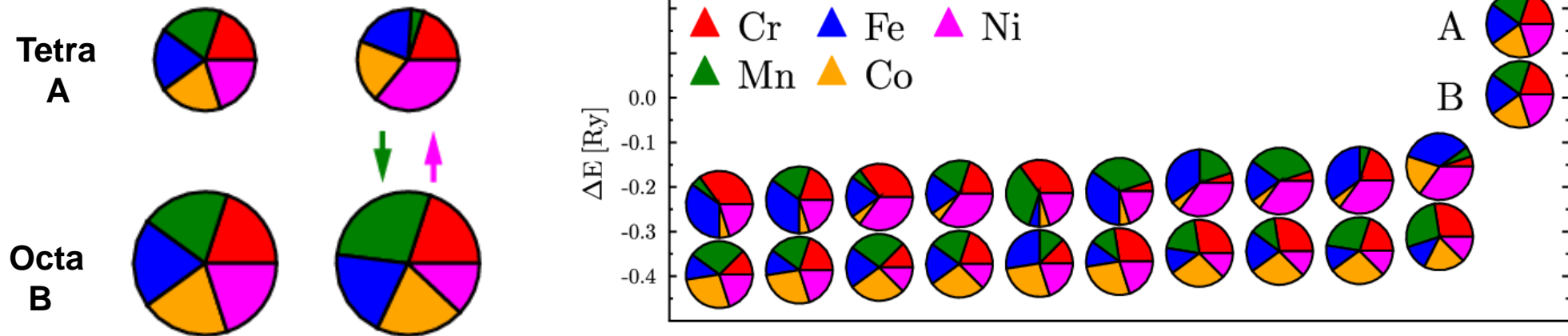
**(CrMnFeCoNi)₃O₄
(CrMnFeCo)₃O₄
(CrMnFeNi)₃O₄**

Problem braku asymetrii – zdefektowana struktura

- Fe preferencyjnie obsadza podsięć tera
- Zdefektowana struktura: wakansje na podsięci B efektywnie ekranują przepływ ładunku i podnoszą stopień utlenienia na Fe^{3+} .

Obliczenia struktury elektronowej, KKR-CPA

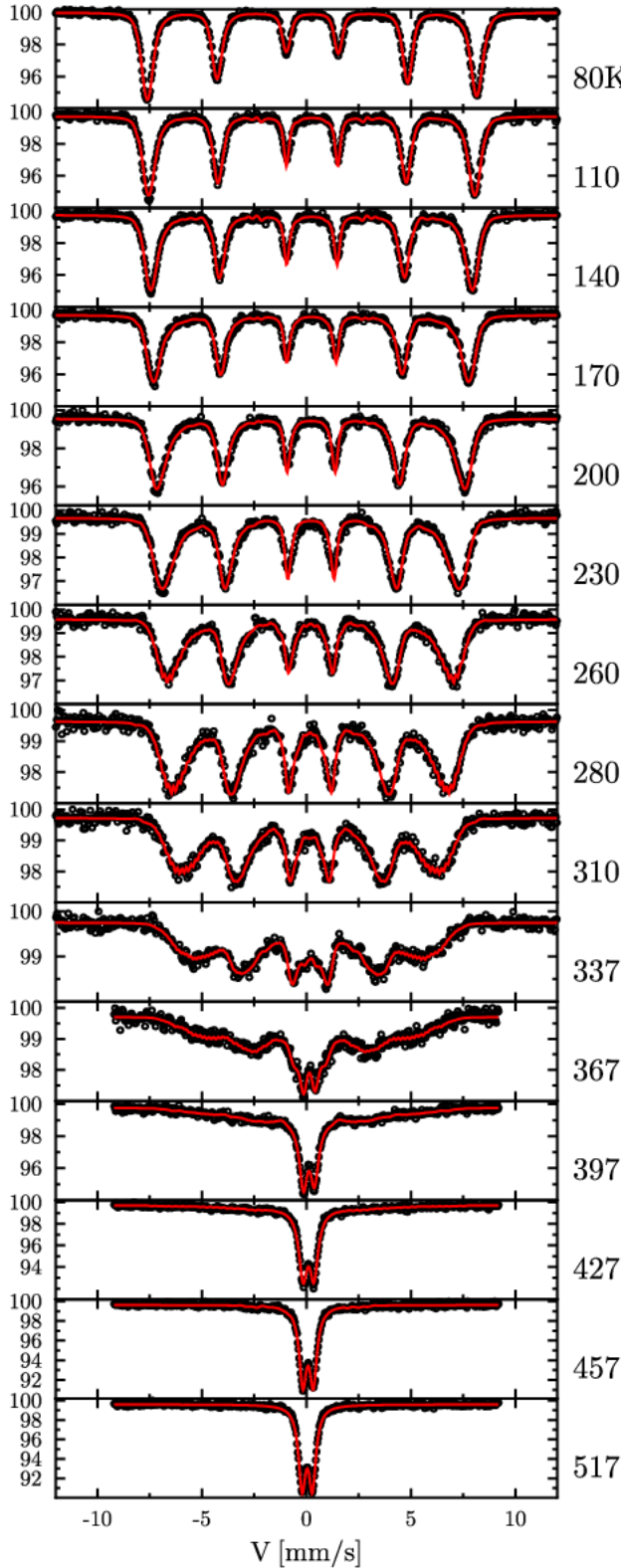
1. Skład nominalny $(\text{Cr,Mn,Fe,Co,Ni})_3\text{O}_4$
2. Zmienne względne obsadzenia podsięci
3. Obliczenia przeprowadzono dla 52 wybranych konfiguracji obsadzeń
4. Dla każdego przypadku przeprowadzono relaksację sieci
5. Najniższa energia całkowita odpowiada najkorzystniejszej konfiguracji



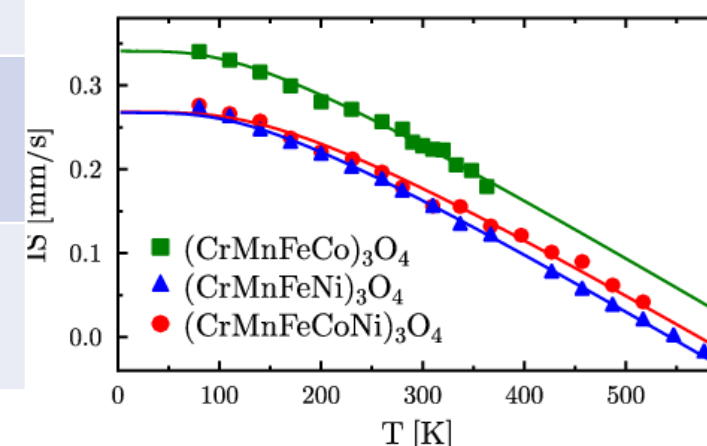
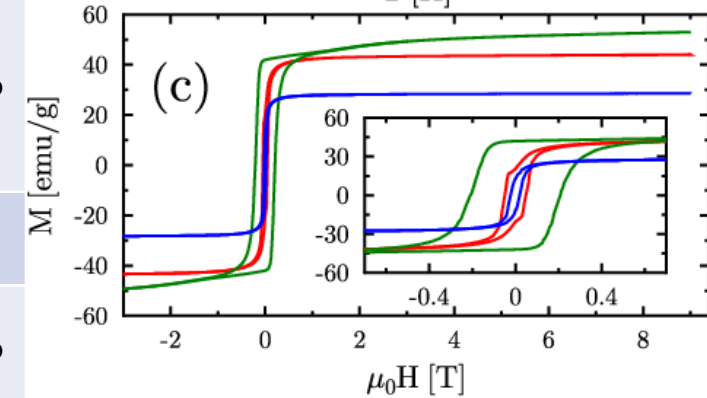
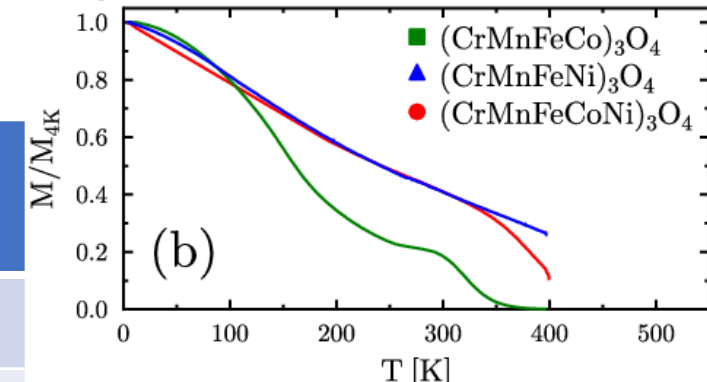
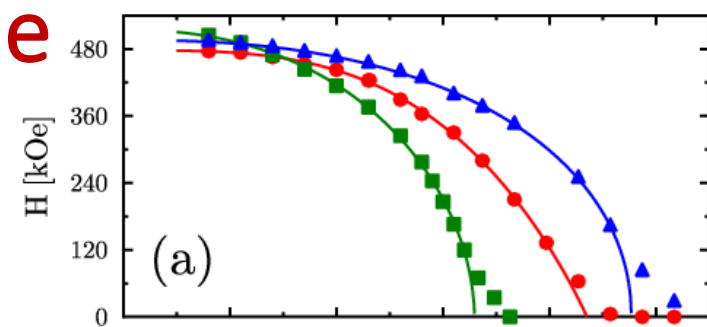
- $(\text{Cr}_{0.35}\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}_{0.35}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.2})(\text{Cr}_{0.125}\text{Mn}_{0.275}\text{Fe}_{0.125}\text{Co}_{0.275}\text{Ni}_{0.2})_2\text{O}_4$ jest najlepsze
- Różnice między najkorzystniejszymi konfiguracjami są małe, $\sim 0.05\text{-}0.15\text{eV}$.
- Powtarza się preferencyjne obsadzenie B przez atomy Co
- W większości przypadków Fe nie wykazuje zdecydowanej preferencji

Struktura spinelu odwróconego bez wyraźnej preferencji obsadzeń

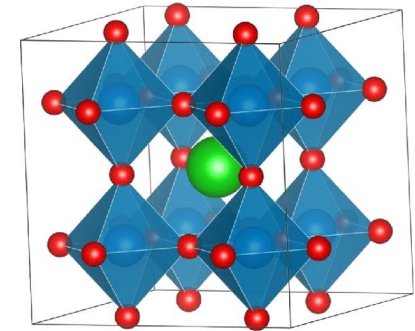
Właściwości magnetyczne



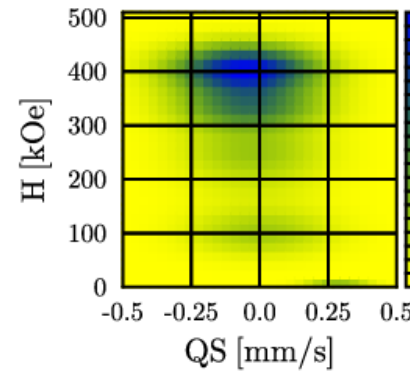
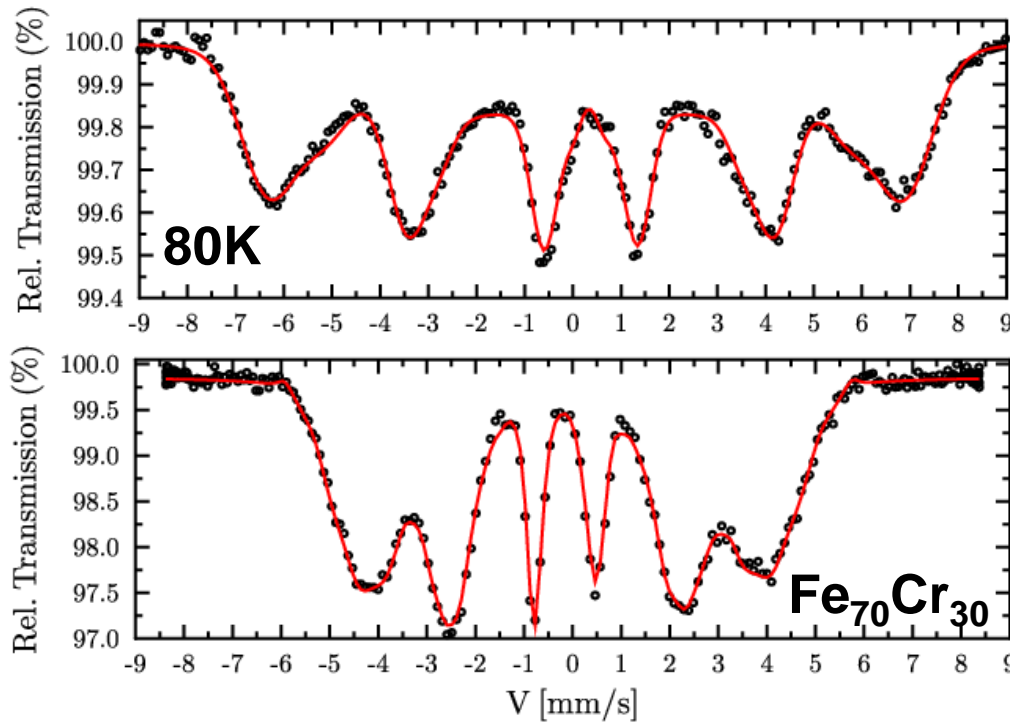
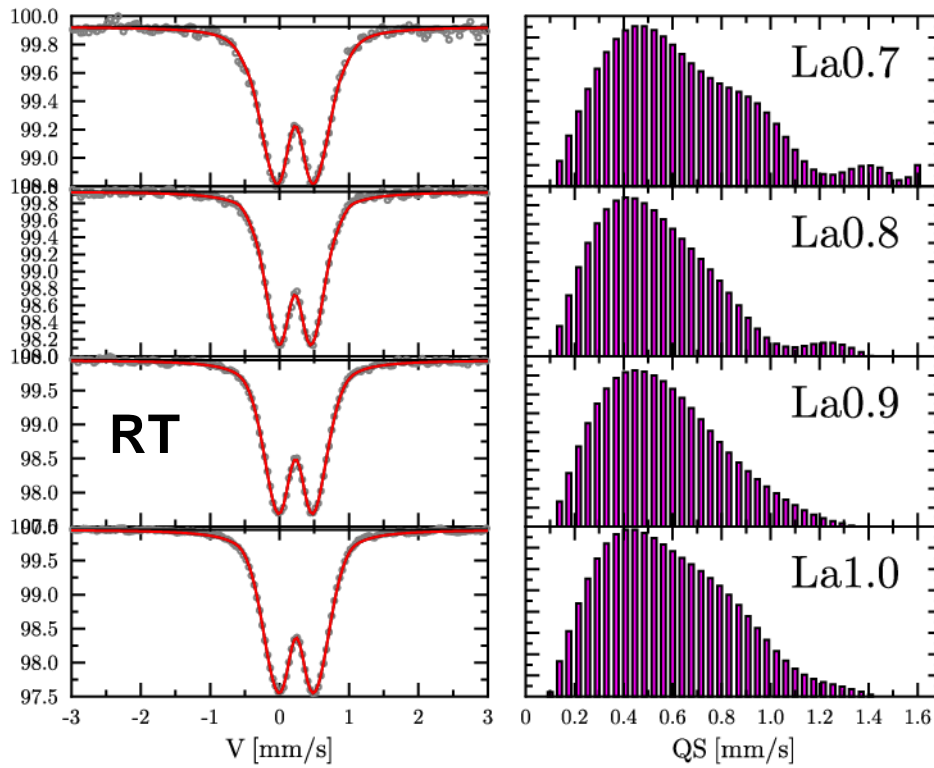
	(CrMnFeCoNi) ₃ O ₄	(CrMnFeCo) ₃ O ₄	(CrMnFeNi) ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ (A/B)
H(120K) [kOe]	473	489	494	534 / 509
QS [mm/s]	0.490 at 517K	0.522 at 363K	0.536 at 547K	0.16 at 850K L.Haggstrom 1978
θ _D [K]	639(35)	494(26)	543(18)	520-600
T _{ORD} (Moss)[K]	435	329	477	839.5 L.Haggstrom 1978
T _{ORD} (VSM)[K]	412	226 / 332	>400	885 J. Smith 1959
μ [μ _B]	1.79	2.03	1.12	4.06 Z. Kąkol 1989



Perowskity

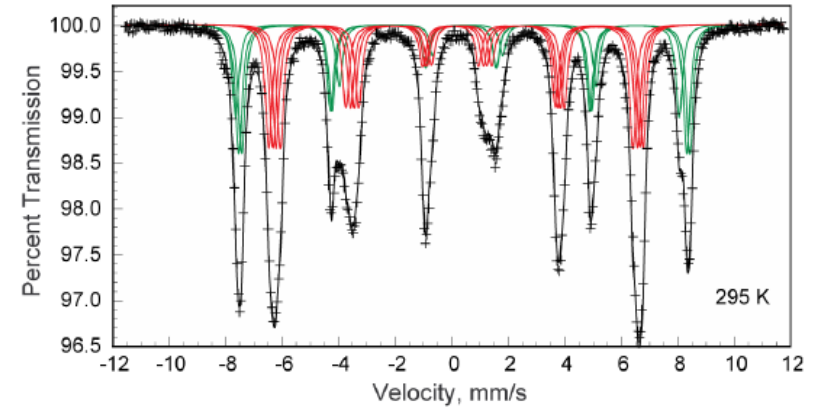
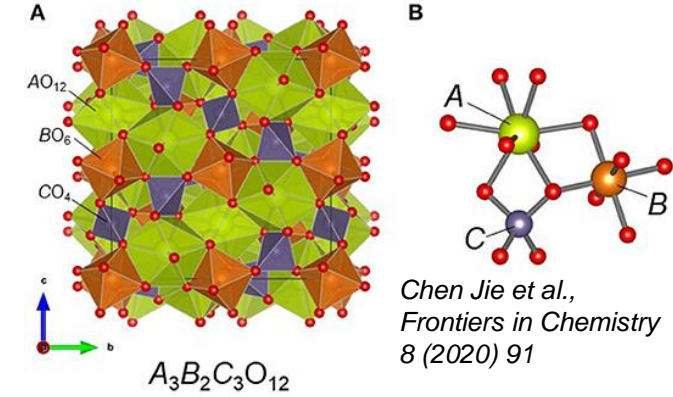
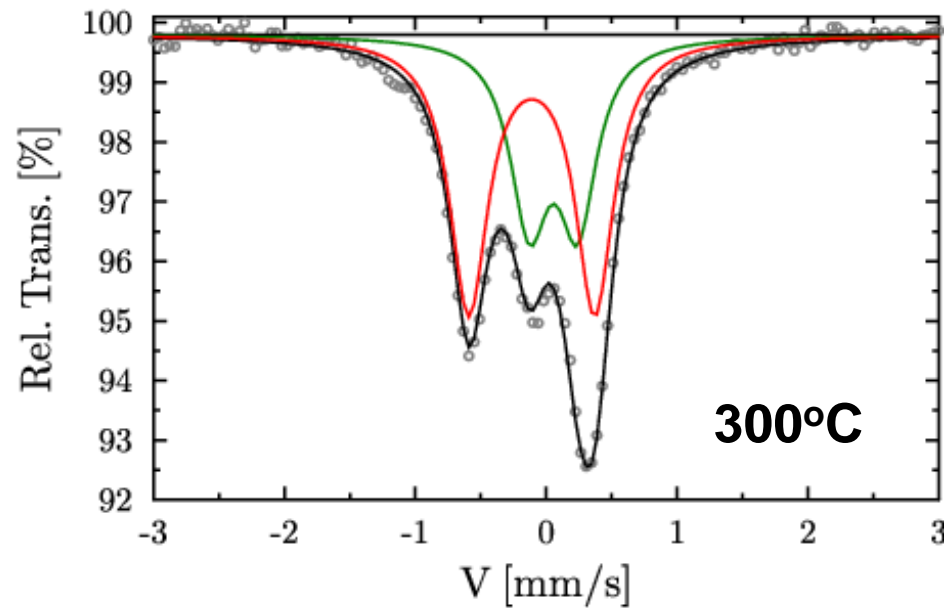
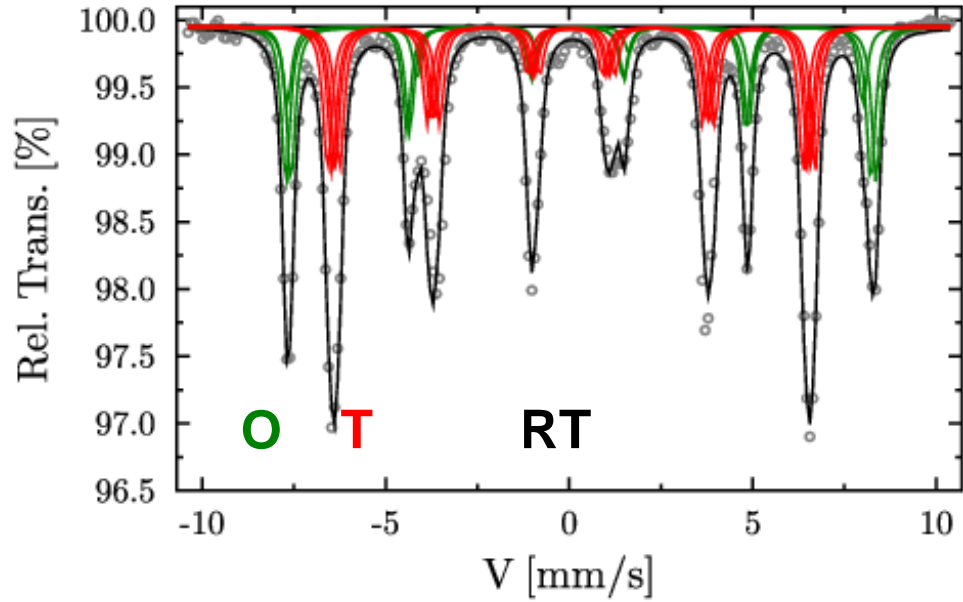


Emilia Olsson et al.
Journal of Chemical Physics
145 (2016) 014703



- Jedna pozycja Fe
- Brak wyraźnej asymetrii widma (za szeroki rozkład)
- Wyraźne poszerzenie linii wewnętrznych

Granaty



Mössbauer Spectral Properties of Yttrium Iron Garnet, Y₃Fe₅O₁₂, and Its Isovalent and Nonisovalent Yttrium-Substituted Solid Solutions

Gary J. Long* and Fernande Grandjean*

Department of Chemistry, Missouri University of Science and Technology, University of Missouri, Rolla, Missouri 65409-0010, United States

Xiaofeng Guo and Alexandra Navrotsky

Thermochemistry Laboratory, University of California, Davis, California 95616, United States

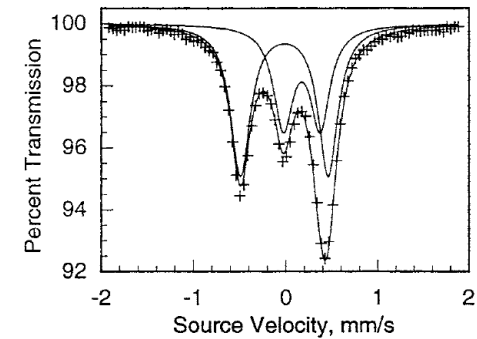
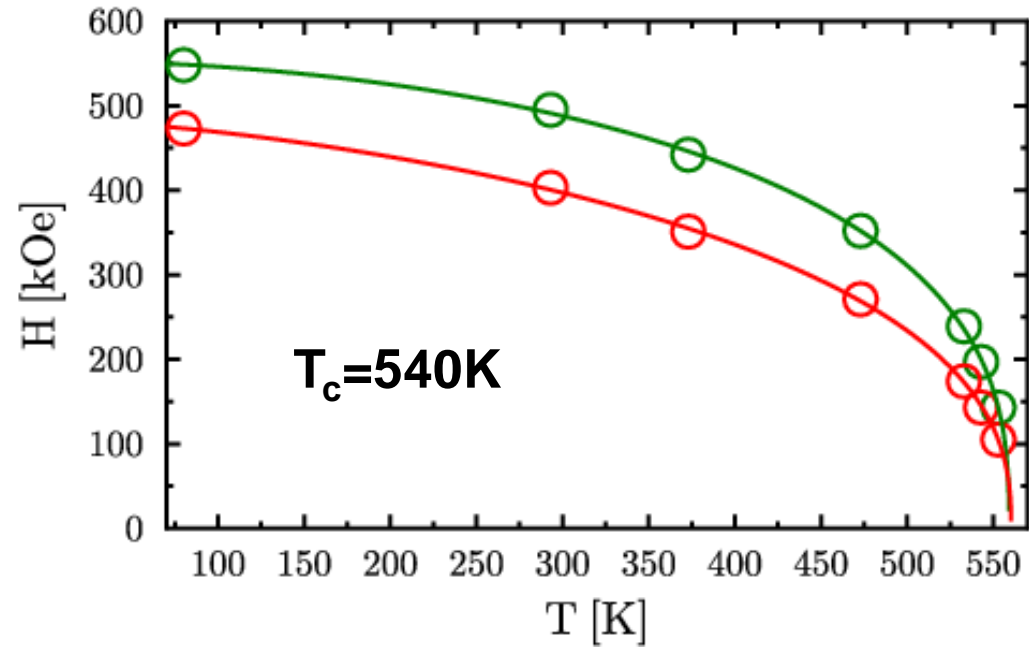
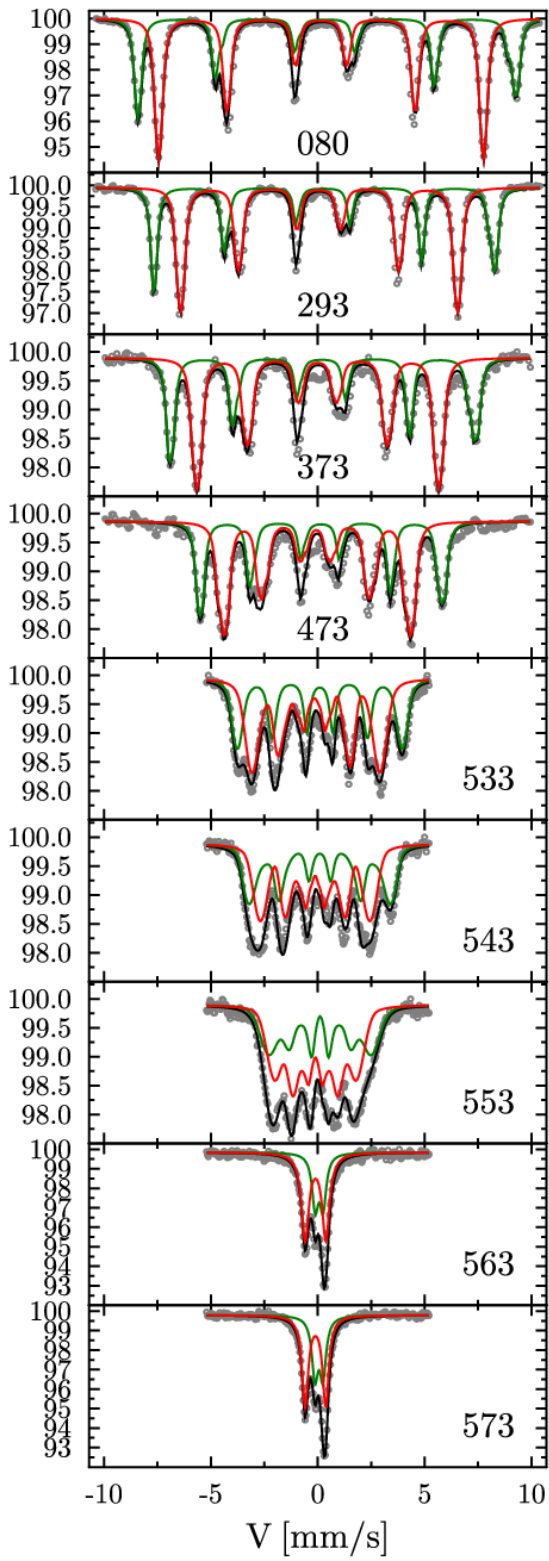


Figure 1. Mössbauer spectrum of Dy₃Fe₅O₁₂ obtained at 550 K.

Granaty



- W wysokich temperaturach dwa rozkłady pola odpowiadające dwóm pozycjom Fe
- Parametry nadsubtelne prawie identyczne jak dla YIG
- **Nie ma dodatkowego poszerzenia linii wewnętrznych**
- Silny wpływ współistnienia pola nadsubtelnego i gradientu pola elektrycznego, konieczny rachunek zaburzeń 2go rzędu

Wnioski

- Pomimo prostych struktur widma mossbauerowskie muszą być interpretowane bardzo uważnie.
- Analiza korelacji parametrów nadsubtelnych daje możliwość badania uporządkowania bliskiego zasięgu, strukturalnego i chemicznego

Kto za tym stoi:

WFiS

Janusz Tobała
Janusz Przewoźnik

ACMiN

Kasia Berent
Marianna Marciszko

WIMiC

Juliusz Dąbrowa
Mirosław Stygar
Maciej Moździerz

Michael Reissner

TU Wiena Austria

Monique Calvo-Dahlborg
Ulf Dahlborg

Normandie Univ. Rouen, France