



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**MAGNETICKÉ SLITINY S TVAROVOU
PAMĚTÍ - AB INITIO PŘÍSTUP**

MAGNETIC SHAPE MEMORY ALLOYS - AB INITIO APPROACH

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Martin Heczko

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Martin Zelený, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Martin Heczko**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Martin Zelený, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Magnetické slitiny s tvarovou pamětí – ab initio přístup

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Slitinám s tvarovou pamětí je v poslední době věnována zvýšená pozornost pro jejich specifické vlastnosti a uplatnění v široké škále oborů. Zejména se jedná o slitiny na bázi Ni–Mn–Ga. Řada vlastností těchto slitin může být vhodně ovlivněna změnou složení. Ke studiu těchto jevů se zvláště hodí tzv. výpočty z prvních principů či ab initio výpočty. Podstatou těchto metod je, že vychází pouze ze základních postulátů kvantové mechaniky a nepotřebují žádná vstupní experimentální data. Tím je umožněno i studium materiálů, jejichž příprava by byla obtížná či finančně nákladná.

Cíle bakalářské práce:

Cílem práce je seznámit se se základními vlastnostmi magnetických slitin s tvarovou pamětí na bázi Ni–Mn–Ga. Zvýšená pozornost pak bude věnována jejich strukturám a magnetickým vlastnostem, které je možno studovat pomocí ab initio výpočtů. Součástí práce bude i praktická ukázka vlastního výpočtu mřížkových parametrů a magnetického uspořádání nestechiometrické slitiny.

Seznam doporučené literatury:

KITTEL, C. Úvod do fyziky pevných látek, Academia, Praha, 1985.

MARTIN, R. P. Electronic Structure: Basic theory and practical methods, Cambridge University Press, Cambridge, 2004.

HCZKO, O., N. SCHEERBAUM and O. GUTFLEISCH. Nanoscale Magnetic Materials and Applications, edited by J. Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch, and D. Sellmyer (Springer Science & Business Media, 2009) pp. 339–439.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá teoretickým studiem slitin s magnetickou tvarovou pamětí na bázi Ni_2MnGa při užití *ab initio* výpočtů elektronové struktury provedených metodou projektovaných přidružených vln. V práci byl studován vliv rostoucí koncentrace manganu v podmřížce galia na průběh totální energie a magnetických momentů podél tetragonální deformační dráhy mezi fází austenitu s kubickou $L2_1$ strukturou a fází nemodulovaného martenzitu s tetragonální strukturou. Dále byl zkoumán vliv vzájemného uspořádání atomů manganu v podmřížce galia a změny těchto uspořádání podél tetragonální deformační dráhy. V neposlední řadě byly spočteny elastické konstanty pro fázi austenitu a martenzitu v jednotlivých zkoumaných slitinách. Z výsledků vyplývá, že s rostoucí koncentrací manganu klesá totální energie nemodulovaného martenzitu, což má za následek jeho stabilizaci. Zároveň se snižuje energetická bariera mezi austenitem a martenzitem, tedy austenit z metastabilního stavu přechází do stavu nestabilního.

Abstract

This Bachelor's thesis is focused on theoretical study of magnetic shape memory alloys based on Ni_2MnGa using *ab initio* calculations of electronic structure within the projector augmented wave method. In particular, the effect of increasing concentration of manganese instead of gallium was studied on total-energy and magnetic moment profiles along the tetragonal deformation path between austenite phase with cubic $L2_1$ structure and phase of nonmodulated martensite. Further, the effect of manganese atoms distribution within the gallium sublattice was studied as well as changes of this distribution under applied tetragonal deformation. At last but not at least, the elastic constants for austenitic and martensitic structures of studied alloys were calculated. The results show that the non-modulated martensite stabilized with increasing concentration of manganese, because its total energy decreased. The energetic barrier between austenitic and martensitic structures also decreased, which means the metastable austenite will change to unstable.

Klíčová slova

Slitiny s magnetickou tvarovou pamětí, *ab initio* výpočty, martenzitická transformace, fázová stabilita.

Key words

Magnetic shape memory alloys, *ab initio* calculations, martensitic transformation, phase stability.

Bibliografická citace

HECZKO, M. *Magnetické slitiny s tvarovou pamětí - ab initio přístup*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. XY s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Zelený, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma *Magnetické slitiny s tvarovou pamětí - ab initio přístup* vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu použitých zdrojů.

V Brně dne 28. 5. 2018

.....
Martin Heczko

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Martinu Zelenému, Ph.D. za množství poskytnutých odborných rad a pevné nervy s vedením této práce. Dále bych chtěl poděkovat organizacím Metacentrum a IT4Inovation za poskytnutí prostoru na výpočetních clusterech, bez něhož by nebylo možno uskutečnit praktickou ukázkou výpočtu. Tato práce byla rovněž podpořena z prostředků projektu číslo 16-00043S Grantové agentury České republiky, který je řešený na Fyzikálním ústavu Akademie věd České republiky.

Obsah

Obsah.....	9
1 Úvod.....	11
2 Slitiny s tvarovou pamětí	12
2.1 Princip paměťového jevu	12
2.2 Elastická deformace	12
2.3 Plastická deformace.....	13
2.4 Superelastická a pseudoplastická.....	14
3 Slitiny s magnetickou tvarovou pamětí.....	15
3.1 Magnetokalorický efekt.....	16
3.2 Heuslerovy slitiny	16
3.3 Ni ₂ MnGa	16
4 Metody Ab initio.....	19
4.1 Pseudopotenciály a PAW	20
4.2 Relaxace strukturních parametrů.....	21
4.3 Výpočet elastických konstant.....	22
4.4 Parametry výpočtu.....	22
5 Výsledky	25
5.1 Zkoumané slitiny	25
5.2 Vliv parametru KSPACING.....	26
5.3 Mřížkové parametry slitin	27
5.4 Elastické konstanty.....	28
5.5 Totální energie podél tetragonální deformační dráhy	29
5.6 Magnetické momenty podél tetragonální deformační dráhy.....	31
5.7 Hustoty stavů.....	32
6 Závěr	34
Reference.....	35
Seznam použitých symbolů a zkratk	40

1 Úvod

Jev zvaný plastická deformace je definován jako trvalá makroskopická změna zatěžovaného materiálu, kde se jako hlavní příčina považuje pohyb dislokací pod napětím. Několik posledních dekád ovšem probíhá intenzivní výzkum slitin s tvarovou pamětí, u nichž byla prokázána schopnost se po plastické deformaci navracet do původního stavu, aniž by v průběhu opakování tohoto děje docházelo k zablokování dislokací a porušení materiálu.

Zmíněnou tvarovou pamět' umožňuje transformace materiálu v tuhém stavu, při níž z austenitické struktury vzniká struktura martenzitická obsahující značné množství specifických plošných poruch krystalové mřížky. Tyto poruchy jsou známy pod označením hranice dvojčatění. Jejich existence a pohyb má obdobné důsledky, jako existence a pohyb dislokací, tedy makroplastickou deformaci.

Specifickou část těchto slitin tvoří slitiny s magnetickou tvarovou pamětí. Ty jsou zajímavé především vratnou deformací dvojčatěním po vložení do dostatečně silného magnetického pole [1]. Změny jejich tvaru mohou být provázeny magnetokalorickým [2] a elastokalorickým [3] jevem.

Z vlastností slitin s magnetickou tvarovou pamětí vyplývá jejich využití v oblasti mechatronických systémů, typicky lineárních pohonů, relé či magnetických ventilů, kde mohou být jejich vlastnosti využity při konstrukci mikroaktuátorů, nebo naopak mikrosenzorů. Experimentálně lze uvažovat i o konstrukci magnetokalorických chladičů či transferu malých objemů látek, např. léků [4].

Pro svou značnou progresivitu jsou slitiny s tvarovou pamětí předmětem intenzivního zkoumání. Jedním z možných přístupů k predikci jejich vlastností jsou *ab initio* metody výpočtů elektronové struktury. Ty, jak již název napovídá, vycházejí přímo z postulátů kvantové mechaniky a nepotřebují tak experimentální data pro popis meziatomových interakcí, což je zvláště výhodné u složitějších slitin [5].

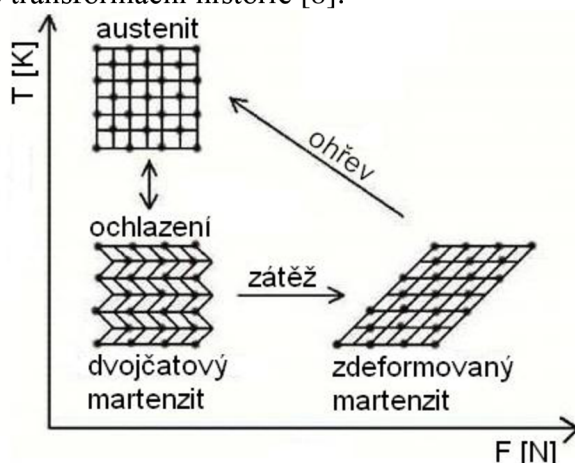
Jelikož byla prokázána závislost vlastností slitiny Ni_2MnGa na odchylky ve složení [6], byla tato práce zaměřena na teoretické zkoumání stability jednotlivých fází, magnetismu a elastických vlastností metodami *ab initio* právě u nestechiometrických slitin vycházejících z Ni_2MnGa pro různá uspořádání atomů v mřížce.

2 Slitiny s tvarovou pamětí

2.1 Princip paměťového jevu

Slitiny s tvarovou pamětí (SMA – Shape Memory Alloys) jsou unikátní skupinou polymorfních materiálů. Vyznačují se schopností vrátit svůj makroskopický tvar po deformaci způsobené mechanickými ději do původního stavu. Toho je dosaženo především díky fázové transformaci v tuhém stavu, při které dochází k reverzibilní přeměně mezi vysokoteplotní fází (austenitem) a fází nízkoteplotní (martenzitem) [7, 8]. Označení austenit a martenzit je převzato z názvosloví metastabilní soustavy Fe-Fe₃C resp. její kinetiky. Austenit SMA má několik společných atributů s austenitem soustavy Fe-Fe₃C, jmenovitě existenci za vysokých teplot a kubickou krystalickou mřížku vyznačující se vysokou symetrií. Martenzit naopak existuje za teplot nižších a vyznačuje se podstatně nižší symetrií. Pro martenzitickou transformaci je charakteristický vznik dvojčatění (viz Kap. 2.3) [8].

Podle počtu konečných tvarů se slitiny s tvarovou pamětí dělí na jednocestné a dvojcestné. Jednocestné SMA fungují tak, že počáteční austenitická struktura o určitém tvaru a rozměrech je ochlazením transformována na strukturu martenzitu obsahujícího hranice dvojčatění. Ten lze poté libovolně deformovat v rámci pevnosti materiálu. Tvarová paměť se projeví teprve po zahřátí nad teplotu martenzitické transformace, kdy se materiál navrátí do tvaru před deformací (Obr. 2.1). Dvojcestné SMA fungují obdobně s tím rozdílem, že při martenzitické transformaci dochází ke změně tvaru na tvar specifický pro martenzit, který si materiál pamatuje ze své transformační historie [8].



Obr. 2.1 Chyba! Pomocí karty Domů použijte u textu, který se má zde zobrazit, styl 0.1: Princip funkce jednocestné SMA. Austenit je ochlazen pod teplotu martenzitické transformace T_M , čímž vznikne martenzit obsahující dvojčata. Na ten je aplikována deformace, která způsobí změnu orientace některých dvojčat. Po ohřevu do stavu austenitu změny tvaru způsobené deformací zmizí. Upraveno podle [9].

2.2 Elastická deformace

Pro slitiny s tvarovou pamětí platí, že se snadno deformují. Rozeznáváme dva druhy deformace, z nichž první, elastická, je definována jako změna vnějších rozměrů zkoumaného objektu v důsledku vnějšího zatížení. Její velikost není příliš velká, jelikož dochází pouze k prodloužení meziatomových vazeb. Po odlehčení se zatěžovaný objekt navrátí do původního tvaru. Matematický popis poskytuje Hookův zákon, jehož tvar je popsán rovnicí

$$\sigma = E \cdot \varepsilon, \quad (2.1)$$

kde σ je napětí, E je Youngův modul pružnosti a ε je poměrné prodloužení. Tento zápis je vhodný pro polykrystalické látky, protože u nich může být vlivem rozličné orientace jednotlivých zrn uvažováno izotropní chování napětí a deformace [10]. U monokrystalů naopak může být pozorováno anizotropní chování, jelikož mají jednu konkrétní orientaci

krystalické mřížky, přičemž míra jejich anizotropie je dána typem krystalové mřížky. Pro popis napětí při uvažování anizotropie je vhodné přepsat Hookův zákon do tenzorového tvaru

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl}, \quad (2.2)$$

kde σ_{ij} je tenzor napětí, C_{ijkl} je matice elastických konstant a ϵ_{kl} je tenzor deformací. Jelikož je C_{ijkl} tenzor čtvrtého řádu, v případě neexistující symetrie by bylo možno získat 81 nezávislých hodnot. Protože ale existuje symetrie mezi tenzorem napětí a tenzorem deformace, snižuje se počet nezávislých elastických konstant na 21. Tento stav nastává u triklinické krystalové mřížky. Vlivem rovinné symetrie se u monoklinické mřížky sníží počet konstant na 13. Je-li krystalová mřížka ortotropní, je počet elastických konstant 9, což platí v případě ortogonální mřížky. Zvyšováním symetrie se počet nezávislých elastických konstant dále redukuje na 6 pro mřížku bcc a na 3 pro kubické krystalické mřížky. Pro izotropní materiál jsou nezávislé elastické konstanty pouze dvě [11]. Velikost elastických konstant je u SMA v porovnání s např. ocelí malá [12, 13].

2.3 Plastická deformace

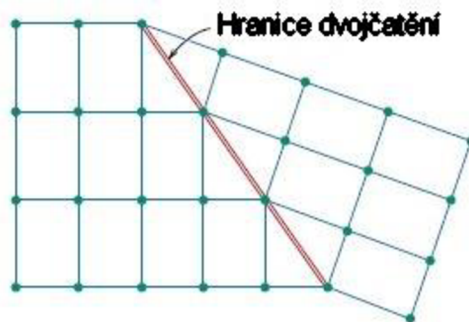
Mimo elastickou deformaci vzniká ve zkoumaných materiálech i deformace plastická, kterou lze definovat jako trvalé změny tvaru materiálu vedoucí až do lomu. Rozlišujeme několik významných principů plastické deformace. Prvním je skluz dislokací, ke kterému dochází v materiálech s libovolnou krystalografickou mřížkou splňující Von Misesovu podmínku, tedy mající alespoň pět nezávislých skluzových systémů. Zároveň musí být tyto systémy vystaveny kritickému skluzovému napětí [10].

Druhým principem je dvojčatění, které je z hlediska námi zkoumaného materiálu významné, jelikož je podstatou tvarové paměti a dochází k němu při vratné martenzitické transformaci. Jedná se o specifickou plošnou poruchu krystalické mřížky vyznačující se symetrií kolem roviny dvojčatění (Obr. 2.2). Atomy původní mřížky se ve snaze kompenzovat vzniklý stav napjatosti přeskupí zpravidla smykovým mechanismem do zrcadlově převrácených poloh právě podél této roviny. Oblast mezi těmito rovinami se nazývá dvojče. Ke vzniku dvojčat dochází třemi způsoby.

Prvním z nich je vznik dvojčatění v důsledku mechanického zatížení vyznačujícího se především značnou velikostí a vysokou rychlostí. V takovém případě dojde k výraznému omezení skluzu vlivem nedostatku nezávislých skluzových systémů, jelikož ty se nestíhají za daných rychlostí zatížení aktivovat. Zde se projeví fakt, že význam dvojčatění nespočívá v objemu plastické deformace, který je ve srovnání s plastickou deformací vzniklou skluzem dislokací minimální, ale spíše v možnosti natočení krystalové struktury v jednotlivých dvojčatech tak, aby byly zpřístupněny nové skluzové systémy vhodné pro daný směr napětí a skluz tak mohl probíhat. Tento druh dvojčatění se vyskytuje u materiálů s bcc, nebo hcp mřížkou [8].

Druhým způsobem, který lze využít pro některé materiály mající fcc mřížku existuje ještě možnost dvojčatění vytvořeného žíháním, tedy ohřevem, výdrží na žíhací teplotě a pozvolným ochlazením [8].

U SMA dochází k martenzitické transformaci trvalým ochlazením pod teplotu vzniku martenzitu. V austenitu začnou nukleovat zárodky martenzitu, kdy následně zárodky nadkritické velikosti rostou. Jelikož jsou ale pod značným napětím ze strany okolního austenitu, dojde k deformaci martenzitu dvojčatěním, čímž je působící napětí kompenzováno [14, 15]. Pro SMA mající feromagnetické vlastnosti navíc platí, že vznik dvojčat může být způsoben změnami magnetického pole [4, 14].



Obr. 2.3 Chyba! Pomoci karty Domů použijte u textu, který se má zde zobrazit, styl 0.2: Schématické znázornění hranice zrcadlení [8].

2.4 Superelasticitá a pseudoplasticitá

Relativně velké reverzibilní změny tvaru, ke kterým u SMA dochází, by nebyly uskutečnitelné, nebyť charakteristické vlastnosti SMA zvané superelasticitá. Ta spočívá v jevech, které se aktivují po vyčerpání elastických schopností vysokoteplotní fáze místo trvalých plastických změn. Dojde k tzv. smykem vyvolané martenzitické transformaci, kdy vznikne dvojčatový martenzit, jehož orientace je nahodilá, ale reagující na zatížení. Ačkoliv je takto vzniklý martenzit za daných teplot nad teplotou martenzitické transformace nestabilní, nezmizí, pokud je přítomno zatížení, ba naopak, dojde ke změně orientace martenzitu a následné deformaci tělesa [15].

Obdobným jevem je pseudoplasticitá. K té dochází při teplotách nižších, než je teplota martenzitické transformace. Materiál je deformován plasticky, ale po jeho ohřevu a transformaci do austenitu se materiál navrátí do původního tvaru (viz Obr. 2.1). K oběma výše uvedeným jevům u SMA dochází z důvodu nízkého napětí potřebného pro iniciaci hranice dvojčatění (Twinning stress) a tedy velmi snadné pohyblivosti této hranice [16]. V případě slitin s tvarovou pamětí byl experimentálně zjištěn twinning stress o velikosti jednotek MPa [16].

3 Slitiny s magnetickou tvarovou pamětí

Jistá část slitin s tvarovou pamětí vykazuje reakce na externí magnetické pole. Takovéto látky nazýváme slitiny s magnetickou tvarovou pamětí (MSMA – Magnetic Shape Memory Alloys). Jejich podstatnou vlastností je deformace vytvořená magnetickým polem (MFIS – Magnetic-field Induced Strain) která má dvě formy: martenzitickou transformaci, nebo reorientaci krystalové struktury. V prvním případě jsou projevy podobné superelasticitě, kdy se materiál pomocí působení magnetického pole stabilizuje v jiné struktuře [4, 14]. Reorientace krystalové struktury oproti tomu nemění strukturu martenzitu v austenit, ale přeskupuje atomy do pozic podél rovin dvojčatění, čímž dochází k reorientaci jednotlivých variant martenzitických dvojčat (MIR – Magnetic Induced Reorientation)[4, 14]. Při relativně malém magnetickém poli kolem 1 T tak Ni_2MnGa vykazuje makroskopickou deformaci o velikosti až 12 % [17]. Tomuto druhu deformace je nápadně podobný jev magnetostrikce, který se vyskytuje u feromagnetických materiálů. Jedná se o deformaci způsobenou rotací magnetických momentů při vstupu do magnetického pole. Magnetostrikce má ovšem podstatně menší rozsah deformace, maximálně 0,1 % [4].

Aby docházelo k interakci s vnějším magnetickým polem, která by vedla k deformacím, musí mít MSMA vhodné magnetické uspořádání. Tím je feromagnetismus, který se za pokojové teploty vyskytuje pouze u čtyř prvků: Fe, Ni, Co a Gd [15]. Je projevem jevu zvaného výměnná interakce. Při něm dochází k ovlivňování spinů elektronů jednoho atomu spiny elektronu náležícím okolním atomům vyskytujícími se v krystalové mřížce. To vede k souhlasné orientaci magnetických dipólových momentů jednotlivých atomů (Obr 3.1), což způsobuje permanentní magnetismus feromagnetických materiálů. Existence trvalého magnetického pole v okolí feromagnetických materiálů je ovšem limitována tzv. Curieovou teplotou. Po jejím dosažení již výměnná interakce není dostatečně silná, aby uspořádala směr magnetických dipólových momentů a tak překonala vliv teplotních vibrací u jednotlivých atomů [18].



Obr.3.1: Schématické znázornění natočení magnetických momentů feromagnetické látky po vstupu do magnetického pole.

Nad Curieovou teplotou se feromagnetický materiál změní svými vlastnostmi na paramagnetický. Spinové a orbitální magnetické dipólové momenty elektronů se teď již navzájem vyruší, látce jako celku pak zbude nulový magnetický moment. Pro uspořádání magnetických momentů je nutno paramagnetický materiál vložit do vnějšího magnetického pole, bez jeho existence jsou dipólové momenty v látce uspořádány nahodile [18].

Dalším způsobem magnetického uspořádání, při kterém dochází k ovlivňování magnetických momentů, je uspořádání antiferomagnetické. Při něm jsou vzájemným působením natočeny magnetické momenty sousedních atomů či iontů antiparalelně, neboli v přesně opačných směrech (Obr. 3.2). Výsledkem jejich interference je nulový magnetický moment slitiny jako celku [18].



Obr.2.2: Schématické znázornění natočení magnetických momentů antiferomagnetické látky po vstupu do magnetického pole.

3.1 Magnetokalorický efekt

Magnetokalorický efekt (MCE – Magnetocaloric Effect) dává do souvislosti magnetické a tepelné vlastnosti, ačkoliv pozorované změny na materiálu jsou obvykle výrazně menší, než ohřev průchodem elektrického proudu. Tento jev znamená, že magnetický materiál se ohřívá při vstupu do magnetického pole a ochlazuje se, když je z něj odebrán. To je zapříčiněno změnou magnetického uspořádání tuhé fáze při působení magnetického pole. V souvislosti s MSM hovoříme ale spíše o značném magnetokalorickém jevu (GMCE – Giant Magnetocaloric Effect). Ten je způsoben tepelnou hystezí při cyklickém přechodu z paramagnetického martenzitu do feromagnetického austenitu a nazpátek. Tyto užité vlastnosti mají ovšem svá omezení. Vratnost magnetokalorického jevu je brzděna nukleací při fázové přeměně a pohyby fázových rozhraní [15].

3.2 Heuslerovy slitiny

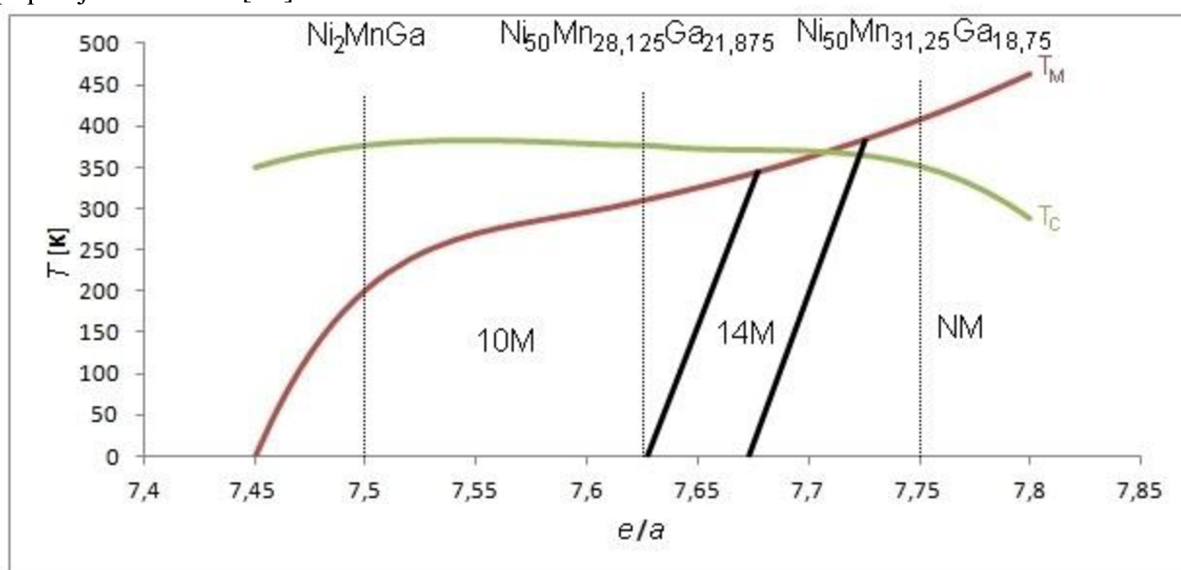
Heuslerovy slitiny jsou významně spjaty s pojmem magnetické tvarové paměti. Ačkoliv byly popsány již v roce 1903 [19], stále jsou záležitostí moderní a prudce se rozvíjející. Jejich přínos spočívá primárně ve skutečnosti, že ačkoliv dle původní definice neobsahují jedinou feromagnetickou látku, jako celek vykazují feromagnetické vlastnosti. Tato rozsáhlá skupina čítající asi 1500 látek se dále dělí na dvě podskupiny [20]. V prvním případě hovoříme o úplných Heuslerových slitinách, tedy látkách se stechiometrickým vzorcem X_2YZ . Ty jsou tvořeny čtveřicí navzájem se prostupujících fcc mřížek, které jsou v poměru 2:1:1 obsazeny atomy jednotlivých prvků X, Y a Z. Tato mřížka se označuje jako $L2_1$ (Obr. 3.4a). Typickým zástupcem je první objevená Heuslerova slitina Cu_2MnAl . Druhým případem jsou poloviční Heuslerovy slitiny, které mají stechiometrický vzorec XYZ . Ty sice taktéž tvoří čtyři fcc mřížky, ale atomy příslušných slitin jsou obsazeny pouze tři z nich, a to v poměru 1:1:1. Zbývající mřížka je tvořena vakacemi. Jako typického představitele této skupiny lze uvést např. $LiAlSi$ [20].

3.3 Ni_2MnGa

Ni_2MnGa je úplnou Heuslerovou slitinou, byť přítomností feromagnetického niklu narušuje původní definici. Jedná se o slitinu s magnetickou tvarovou pamětí vyznačující se značnou deformací indukovanou proměnlivým magnetickým polem díky reorientaci martensitických dvojčat – MFIS [4, 14]. Stejně jako ostatní Heuslerovy slitiny se základem Ni-Mn-X (kde X je zástupný znak pro např. In, Sn či Al) vykazuje také magnetokalorický jev [21]. Tyto slitiny vykazují značnou citlivost na změnu chemického složení, tepelnou a magnetickou historii [4, 14]. Pro teoretický odhad vlastností slitin lze využít poměr ela , který vyjadřuje počet valenčních elektronů připadající na jeden atom. V případě Ni_2MnGa je uvažováno 10 elektronů pro atomy niklu, 7 pro atomy manganu a 3 elektrony pro galium. Celkový součet elektronů podle stechiometrického vzorce této slitiny tak činí 30 elektronů připadajících na 4 atomy, ela je tedy roven 7,5 [22].

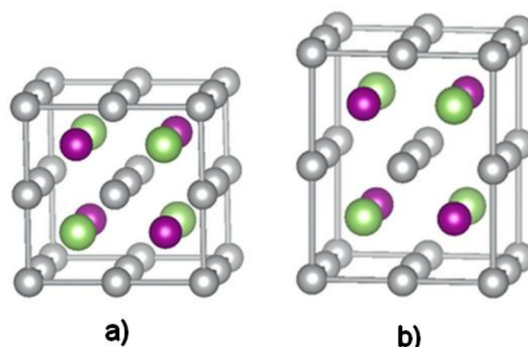
Jak již bylo zmíněno, základním předpokladem pro vratnou deformaci u SMA je martenzitická fázová přeměna. Ta je definována jako bezdifuzní přeměna způsobená ochlazením vysokoteplotní fáze – austenitu se strukturou $L2_1$, pod teplotu martenzitické transformace T_M , která je v případě Ni_2MnGa závislá na složení slitiny (Obr. 3.3). To dále ovlivňuje i druh vzniklého martenzitu, jehož varianty jsou následující: NM, 10M, 14M a 4O [23]. U slitin typu Ni-Mn-X je často pozorována směs modulovaných a nedomulovaných fází [14]. Slovo modulovaný je zde nutno chápat ve významu posunutí atomových rovin.

Ačkoliv přesný průběh martenzitické transformace není znám, byla v této práci pro jeho popis využita tetragonální deformační dráha struktury $L2_1$, která vychází z Bainovy dráhy. Bainova dráha je označení transformační dráhy přechodu bcc buňky v buňku fcc, která se děje prostřednictvím tetragonální deformace. Jelikož je u tetragonální krystalické mřížky jedna ze stran ortogonální soustavy delší, než zbylé dvě, popisujeme buňku parametrem c/a udávající relativní délku protažené strany. Pro bcc buňku platí, že je tento parametr roven jedné. Pro buňku fcc je pak hodnota c/a rovna $\sqrt{2}$. Veškeré stavy mimo tyto dvě hodnoty poté popisují buňku bct [15].



Obr. 3.3: Fázový diagram slitin Ni-Mn-Ga s přibližně 50 at. % Ni udávající závislost Curieho teploty (T_C), a teploty martenzitické transformace (T_M) na počtu elektronů na atom (e/a). Tečkovanou čarou jsou vyznačeny zkoumané slitiny, plnou čarou pod teplotou T_M pak jednotlivé druhy vznikajícího martenzitu. Sloučeno a upraveno z [22-24].

NM neboli nedomulovaný martenzit (Obr. 3.4b) je, podobně jako austenit, tvořen pomocí mřížky $L2_1$, s tím rozdílem, že je tato mřížka protažena v jednom směru a zároveň dva ostatní rozměry jsou zkráceny v rámci zachování objemu. Parametr c/a je roven hodnotě blízké 1,2 [4]. Na rozdíl od modulovaných struktur 10M a 14M u něj nebyl pozorován MFIS [4, 14]. Vyskytuje se většinou u silně nestechiometrických Heuslerových slitin Ni-Mn-Ga s poměrem e/a od přibližně 7,71. Při teplotě těsně nad 0 K se vyskytuje dokonce od e/a přibližně 7,67 [25, 26]. Do této oblasti spadají zkoumané slitiny s obsahem 6,25 at. % Mn. Proto je značná část této práce věnována studiu stability NM i důvodům, proč vůbec dochází k jeho vzniku i u slitin s nižším poměrem e/a .



Obr. 3.34: a) Austenitická struktura $L2_1$, b) struktura nemodulovaného martenzitu (NM).

Pětivrstvý modulovaný martenzitem (10M), který se vyskytuje u stechiometrického Ni_2MnGa , rozumíme tetragonálně zdeformovanou austenitickou buňku s poměrem c/a blízkým 0,94 vykazující navíc malý monoklinický úhel. Označení 10M pochází od pěti atomových rovin tvořících modulaci, ze kterých jsou tři posunuty jedním směrem a zbylé dvě směrem opačným. Pro zachování chemické periodicity je však nutno tyto roviny posunout ještě jednou, což implikuje číslici 10 v označení [27]. Písmeno M znamená, že martenzít vykazuje monoklinický úhel. Tato martenzitická přeměna se vyskytuje u nestechiometrických slitin v rozsahu ela 7,45 až 7,675 při teplotách T_M od 1,7 do 340 K. Při teplotách blízkých 0 K je maximální ela rovno 7,62 [26].

14M je označení sedmivrstvého modulovaného martenzitu vykazujícího monoklinický úhel, a zároveň majícího ortorombickou mřížku ($a > b > c$). Parametr c/a je přibližně roven 0,89. Je modulován tak, že pět vrstev je posunuto daným směrem a dvě jsou posunuty ve směru opačném. Jako u předchozího platí, že posunutí musí být provedeno dvakrát [27]. Vyskytuje se na přechodu mezi strukturami NM a 10M. Teplota martenzitické přeměny T_M je nejméně přibližně 280 K, v takovém případě vzniká 14M martenzít spolu s 10M martenzitem. Samostatně vzniká v rozsahu ela 7,675 až 7,71 při teplotách $T_M = 340$ až 370 K. Při teplotách blízkých 0 K se vyskytuje v rozsahu ela 7,62 až 7,67 [25, 26].

Výpočty elektronové struktury ukázaly, že slitina Ni_2MnGa může za jistých podmínek vykazovat modulovaný martenzít označený 4O [28]. Jeho ortorombické struktury je dosaženo posunem atomových 4 rovin, z nichž 2 se posunou v jednom směru a 2 ve směru opačném. Na rozdíl od předchozích dvou, v tomto případě není potřeba toto posunutí z důvodu chemické periodicity opakovat. Experimentální důkaz o této struktuře však zatím chybí.

4 Metody Ab initio

V posledních desetiletích se v materiálových vědách ve značné míře začalo užívat počítačových simulací založených na kvantově mechanickém popisu interakce mezi elektrony a atomovými jádry. Název ab initio lze přeložit jako „od počátku“, což znamená, že výpočty vychází z postulátů kvantové fyziky a jako vstupní hodnoty nejsou využívána experimentálně získaná data [5].

Základní problém, řešení Schrödingerovy rovnice pro soustavy obsahující mnoho elektronů a atomových jader, je ovšem značně složitý, ale po redukci řešitelný numerickými metodami. Velmi důležitý krok k řešení výpočtů elektronové struktury učinili v roce 1965 Walter Kohn spolu s Lu Jeu Shamem, když prezentovali teorii funkcionálu hustoty (DFT-density-functional theory), která zredukovala neřešitelnou Schrödingerovu rovnici složitěho systému mnoha intereagujících elektronů na jednodušší soustavu rovnic pro neinteragující elektrony, kde je elektronová interakce aproximována výměnným a korelačním funkcionálem, který závisí výhradně na elektronové hustotě [29]. Protože určení přesného funkcionálu je složitý problém, v praktických aplikacích využíváme funkcionály přibližné. Ani řešení DFT není zcela triviální, vyžaduje velmi přesné algoritmy určené k řešení soustavy Kohn-Shamových rovnic. Celá teorie DFT je matematickým popisem dvou Hohenberg-Kohnův teorémů, z nichž první, existenční, ukazuje, že energie mnoha elektronů je jednoznačně určena elektronovou hustotou, která je závislá pouze na třech prostorových souřadnicích [30]. To zásadně zjednodušilo problém n elektronů o $3n$ souřadnicích na problém o 3 souřadnicích. Vnější potenciál, jakožto i totální energie jsou v tomto vyjádření jedinečnými funkcionály elektronové hustoty. Funkcionál energie lze tedy zapsat jako funkci vnějšího potenciálu statických atomových jader (v_{ext}) dle rovnice

$$E[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_{en}[n] + \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'d\mathbf{r} + K[n], \quad (4.1)$$

kde $n(\mathbf{r})$ je elektronová hustota, $T_{en}[n]$ je kinetická energie neinteragujících elektronů, třetí člen vyjadřuje klasické elektronové odpuzování a $K[n]$ je neklasický člen rovnice vyjadřující hlavní část výměnné a korelační energie. $T_{en}[n]$ a $K[n]$ nemají své explicitní vyjádření a jsou tedy stanoveny implicitně v rámci existenčního teorému [30].

Druhý Hohenbergův-Kohnův teorém se nazývá variační a týká se minimalizace totální energie mnohoelektronového systému. Vyjadřuje skutečnost, že aplikací variačního principu na předchozí vztah již není nutno exaktně řešit Schrödingerovu rovnici, ale minimální totální energie odpovídající základnímu stavu systému lze ve výpočtu dosáhnout variací elektronové hustoty $n(\mathbf{r})$. Naprosto zásadním problémem využití výměnného a korelačního funkcionálu tak je jeho správný popis [30].

Existuje několik metod aproximace výměnné a korelační energie s různou mírou přesností, z nichž každá další rozvíjí předchozí. Nejjednodušší metodou je aproximace lokální elektronové hustoty (LDA – Local Density Approximation), pro kterou je zapotřebí znát pouze lokální elektronovou hustotu v určitém bodě, aby bylo možno v daném bodě určit výměnnou a korelační energii. Ta je považována za totožnou s výměnnou a korelační energií homogenního elektronového plynu o odpovídající hustotě [29, 31].

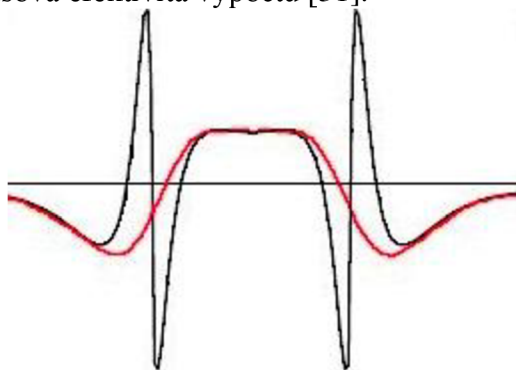
Přesnější metodou je zobecněná aproximace gradientu elektronové hustoty, (GGA – Generalized Gradient Approximation), která mimo lokální elektronové hustoty zohledňuje její změny v blízkém okolí bodu, tedy gradient elektronové hustoty, jenž je další nezávislou proměnnou. Funkcionály GGA se vyvíjely ve dvou základních směrech. V prvním případě jsou nové parametry odvozené z exaktních teoretických podmínek. Druhý směr užívá parametrů určených empiricky, tedy z experimentálních dat, nebo velmi přesných výpočtů atomových a molekulárních vlastností [31].

Následující stupně aproximace jsou postupně *Meta-GGA*, *Hyper-GGA* a zobecněná *aproximace náhodné fáze* (RPA – Random Phase Approximation) [31, 32], nebo lze zvolit zcela jiný přístup k řešení, jako například užití subsystémových funkcionalů [33] nebo vytvořením schématu vystihujícího van der Waalsovy interakce v látce o konkrétní molekulární struktuře [34]. V naší práci byla z důvodu dostačující přesnosti užitá aproximace GGA parametrizována podle Perdewa, Burkea a Ernzerhova (PBE) [35], tudíž ostatní metody nejsou obsahem této práce.

4.1 Pseudopotenciály a PAW.

Řešení Kohn-Shamovy DFT je iterační proces využívající rozvoj orbitalů do vhodně zvolených básových funkcí. Z množiny všech myslitelných básových funkcí se pro periodické systémy, jako jsou námi zkoumané krystalické látky, využívá rovinných vln (plane waves), z nichž každá má svou vlnovou funkci. Praktické využití úplných vlnových funkcí naráží na zásadní problém rapidní prostorové oscilace úplné vlnové funkce v okolí atomového jádra [31].

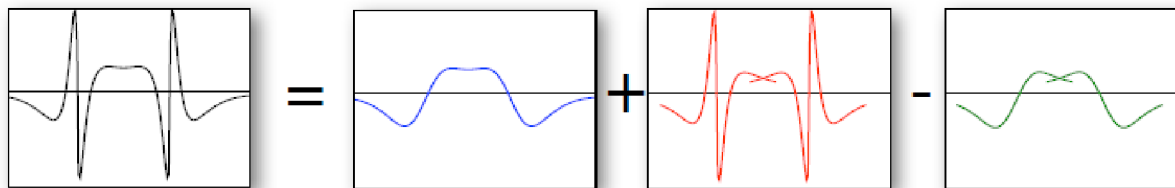
První možnou metodou vedoucí k úspěchu řešení Kohn-Shamových rovnic je užití pseudopotenciálů (PP). Z celkového počtu elektronů se pouze valenční elektrony podílejí na chemických reakcích. Náhradou chemicky nečinných elektronů pseudopotenciálem se snižuje počet variačních stupňů volnosti. Tím dochází k náhradě úplné vlnové funkce pseudovlnovou funkcí, což nám umožňuje vyhnout se výše zmíněnému numerickému problému (Obr. 4.1) [31]. PP jsou obzvláště užitečné pro výpočty složitých elektronových struktur, obsahujících *d* a *f* orbitály [36]. Zásadní nevýhodou je, že pro vytvoření PP, který by téměř dokonale nahradil potenciál všech elektronů, je nutné pečlivě vyladit mnoho parametrů, jelikož i drobné odchylky mohou značně snížit přesnost výpočtu. Zásadním parametrem je počet valenčních elektronů účastnících se chemické vazby, který se pro jednotlivé druhy atomů může lišit v závislosti na zkoumané slitině. Užití PP nahrazujícího úplný potenciál všech elektronů je tedy třeba citlivě zhodnotit. Cílem není dosáhnout výsledků, které poskytl experiment, ale takových výsledků, které by poskytl výpočet uvažující všechny elektrony atomu. Další sledovanou vlastností je časová efektivita výpočtu [31].



Obr. 4.11 Princip PP pro molekulu Cl_2 . Reálné chování vlnové funkce je znázorněno černě, náhrada pseudovlnovou funkcí je znázorněna červeně. Je patrné, že užitím pseudovlnové jsou eliminovány oscilace vlnové funkce v okolí atomového jádra, zatímco dále od jádra je vlnová funkce kopírována s dostatečnou přesností. Upraveno z [37].

Praktičtější možností je popis básových funkcí metodou projektovaných přidružených vln (PAW – Projector Augmented Waves) [37], která je spolehlivější, než využití PP, jelikož nevyžaduje tak precizní nastavení parametrů. Metoda PAW spočívá na principu superpozice pravé vlnové funkce a pseudovlnové funkce (Obr. 4.2), nejedná se tedy o metodu pseudopotenciálovou. Obě zmíněné vlnové funkce lze vyjádřit v blízkém okolí atomových jader jako lineární kombinaci parciálních vln se stejnými linearizačními koeficienty. Úplná vlnová funkce je poté součtem pseudovlnové funkce a parciálních pravých vlnových funkcí v okolí atomového jádra, od kterých jsou odečteny parciální pseudovlnové funkce. Metoda

PAW je díky superpozici jednotlivých vlnových a pseudovlnových funkcí výrazně přesnější, než metoda používající PP, protože poskytuje věrohodnější náhled na výslednou vlnovou funkci i v oblasti v blízkém okolí atomového jádra [37].



Obr. 4.12: Princip superpozice vlnových funkcí metody PAW pro molekulu Cl_2 . Skutečnou vlnovou funkci lze získat součtem pseudovlnové funkce (modrá) a parciálních pravých vlnových funkcí vystihujících prostorové variace v okolí jádra (červená), od nichž jsou odečteny parciální pseudovlnové funkce (zelená) [37].

Energie získaná pomocí DFT metod odpovídá totální energii. Ta je však pouze částí Gibbsovy či Helmholtzovy energie. Vyjadřuje vnitřní energii systému v základním stavu, tedy kinetickou energii elektronů, energii jejich vzájemných interakcí a interakcí elektronů s vnějším potenciálem, který je jednoznačně určen statickým rozložením atomových jader. Výsledek výpočtu tedy neobsahuje žádnou informaci o tlaku či teplotě systému, či kinetice jader, a proto musí být získané hodnoty totální energie chápány jako energie při teplotě prostředí $T = 0 \text{ K}$ a okolním tlaku $p = 0 \text{ Pa}$. Existují ovšem pokročilé metody, které jsou určeny pro výpočet energie na vnitřní energii s aplikací vlivu tlaku a teploty okolí.

4.2 Relaxace strukturních parametrů

Pojem relaxace lze chápat jako hledání rovnovážného stavu struktury, tedy minimální totální energie a nulových sil působících na atomy. To se děje úpravou strukturních parametrů, jako je parametr mřížky, respektive pozice atomů v mřížce. Relaxace probíhá v iontových krocích, které se skládají z elektronových kroků. V elektronových krocích je postupně řešena soustava Kohn-Shamových rovnic variací elektronové hustoty do doby, než rozdíl energií mezi dvěma elektronovými kroky dosáhne velikosti konvergenčního kritéria a vypočtený stav je prohlášen za stabilní. S parametry mřížky není při výpočtu elektronových kroků nikterak manipulováno. Ty jsou upravovány v rámci iontových kroků, kdy je hledána rovnovážná struktura. V každém iontovém kroku proběhne výpočet meziatomových sil a napětí vycházející z Hellmannova – Feynmanova teorému, který stanovuje, že jakmile je z řešení Schrödingerovy rovnice stanoveno rozložení elektronové hustoty v buňce, mohou být vypočítány veškeré síly působící na soustavu [38, 39].

Pro optimalizaci výsledné krystalové struktury byla využita kvazinevtonovská metoda. Ta vychází z Newtonovy metody, jedná se tedy o metodu gradientní. To znamená, že pro nalezení minima funkce, v našem případě totální energie jako funkce mřížkových parametrů, je využíván spádový vektor – gradient. Aby bylo zamezeno nalezení sedlového bodu či maxima, tedy dalších bodů s nulovou derivací, je pro Newtonovu metodu potřebná matice druhých derivací totální energie, neboli hessián. Jelikož je hessián pro naše výpočty neznámý, není možno užít Newtonovu metodu, nýbrž musí být užita metoda kvazinevtonovská. Ta využívá náhrady hessiánu postupnými gradientními vektory [40].

Relaxace strukturních parametrů je silně ovlivněna symetrií buňky, na kterou je aplikována. U austenitu stechiometrické slitiny Ni_2MnGa stačí relaxovat objem buňky, jelikož atomy jsou v rovnovážných polohách. U nestechiometrických slitin je situace výrazně komplikovanější. Atomy Mn, které nahradily původní atomy Ga v jejich podmřížce, totiž narušují uniformitu buněk ve smyslu změn silového působení ve svém okolí. Relaxace u těchto slitin tedy musí postihnout nejen změnu objemu, ale i změny pozic jednotlivých atomů v mřížce tak, aby jednotlivé atomy byly v silové rovnováze. Na výpočtu buňky austenitu se tato skutečnost projeví střídáním relaxace výhradně velikosti mřížkového parametru, čímž je měněn objem buňky za konstantního poměru jejich stran, a relaxací pozic

atomů za konstantního objemu a poměru stran, čímž je dosaženo silové rovnováhy jednotlivých atomů. Relaxace pozic atomů za konstantního objemu je nutná i při deformaci po tetragonální deformační dráze, jelikož se se změnou tvaru buňky mění i její vnitřní rozměry, jednotlivé atomy se tak opět dostávají mimo své stabilní polohy. Specifická je taktéž relaxace martenzitu, kdy se v rámci relaxace mění střídavě jen pozice atomů, nebo objem buňky společně s poměrem jejich stran.

4.3 Výpočet elastických konstant

Je poměrně jednoduché počítat elastickou deformaci monokrystalu ab initio metodami, jelikož tyto deformace jsou dostatečně malé, tj. dochází pouze k prodlužování meziatomových vazeb. Konkrétním výsledkem v případě našeho výpočtu jsou elastické konstanty.

V této práci byla užita metoda napětí-deformace (stress-strain method) [41]. Pro její popis je nutno upravit rovnici 2.2 do maticového tvaru:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}, \quad (4.2)$$

kde σ_i je napětí, C_{ij} je elastická konstanta a ε_i je poměrné přetvoření. Jednotlivé složky napětí jsou získány dle Hellmannova – Feynmanova teorému. Poté, co jsou vypočteny hodnoty napětí odpovídající všem směrům deformace, mohou být určeny elastické konstanty metodou nejmenších čtverců [40]. Samotná metoda napětí-deformace poté využívá myšlenky, že každá z šesti složek napětí může být interpretována jako nezávislý rozměr elasticity monokrystalu. Poté i jednotlivé složky poměrného přetvoření vymezují šestiřozměrný deformační prostor. Obdobný prostor vytváří i šest složek napětí. V obou těchto prostorech jsou pak příslušné veličiny zobrazeny jako vektory. Matice elastických konstant poté tvoří převod mezi těmito dvěma prostory. Deformace jsou v této metodě nazývány univerzální lineárně závislé sdružené deformace (ULICS – Universal Linear-Independent Coupling Strains) a splňují tři kritéria. Za prvé jsou lineárně závislé na dalších deformacích v prostoru. Druhým kritériem je, že veškeré složky napětí a elastických konstant jsou sdružené, pokud ve vektoru popisujícím deformaci pomocí poměrného přetvoření není žádná nulová složka. Třetím kritériem je, že deformace mohou být aplikovány na krystaly s libovolnou symetrií. Pro symetrické krystaly tedy platí, že čím nižší je jejich symetrie, tím vyšší je počet ULICS. Využitím všech těchto poznatků je dosaženo značné efektivity [41].

Výpočet probíhal následovně: nejprve bylo nutno provést relaxaci austenitů a martenzitů jednotlivých zkoumaných slitin, čímž byly získány rovnovážné struktury o rozměrech odpovídajícím rovnovážným objemům s atomy v rovnovážných pozicích. Jelikož byla u zkoumaných monokrystalů předpokládána anizotropie, byla na rovnovážné struktury aplikována kladná i záporná deformace ve všech 6 směrech.

4.4 Parametry výpočtu

Jedním z programů, využívajícím výše popsané metody je VASP (Vienna ab-initio simulation package) [42, 43, 44], vyvinutý Georgem Kresse a jeho spolupracovníky. Ten umožňuje implementovanými metodami počítat energii námi definovaných buněk. Zde se může jednat o jeden atom, základní buňky libovolné struktury, nebo o tzv. superbuňky. Ty jsou rozšířením základních buněk v prostoru. Superbuňky byly s výhodou využity pro simulaci nestechiometrických slitin. Zásadní nevýhodou užívání základních buněk a superbuněk ovšem je, že zatímco reálný tuhý roztok vykazuje lokální odchylky koncentrace obsažených látek, v rámci opakování buněk v prostoru by bylo možno pozorovat jedno konkrétní uspořádání.

Ačkoliv bylo výše zmíněno, že ab initio metody nepotřebují využívat empiricky stanovených hodnot, jedná se o metody numerické, což implikuje využití konvergenčních parametrů, jakožto i parametrů definujících přesnost daných metod. Tyto parametry je důležité zvolit vhodně s ohledem na přesnost, ale i dobu trvání výpočtu. Pro optimalizaci parametrů se před výpočtem nové struktury provádějí konvergenční testy na známé struktuře. Veškeré dále uváděné parametry se ve VASPU vyskytují v souboru s názvem INCAR.

ENCUT je parametr ovlivňující výběr z rovinných vln v závislosti na velikosti jejich energie. V případě námi užitě hodnoty 600 to znamená, že se na výpočtu neprojeví rovinné vlny s energií vyšší, než 600 eV.

PREC je parametr měnící původní nastavení v závislosti na požadované přesnosti výpočtu. Pro naše výpočty bylo užitě hodnoty „Accurate“, znamenající vysoce přesné výstupní hodnoty.

ISMEAR je parametr určující částečné zaplnění elektronového orbitalu v okolí Fermiho hladiny a druh jeho popisu. Je-li jeho hodnota větší, než 0, znamená toto číslo řád Methfessel-Paxtonovy metody sloužící k popisu [45]. Je-li hodnota parametru rovna nule, znamená Gaussovské rozložení. Hodnota -1 vyjadřuje Fermiho rozložení. V našich výpočtech byla užitě hodnota parametru rovna 1, znamenající Methfessel-Paxtonovu metodu 1. řádu, která je vhodná pro relaxaci kovů.

Parametr SIGMA je úzce spjat s parametrem ISMEAR a vyjadřuje velikost distribučního parametru (smearingu) pro použitou metodu v eV. Tento parametr výrazně ovlivňuje přesnost výsledku i konvergenci výpočtu. Pro naše potřeby byla použita hodnota tohoto parametru 0,02.

Parametr EDIFF je konvergenční parametr výpočtu elektronového kroku, jehož velikost stanovuje maximální rozdíl energie v eV, po jehož dosažení je výpočet ukončen. V našich výpočtech byla s ohledem na požadovanou přesnost užitě hodnota $1 \cdot 10^{-7}$ eV.

Parametr NELM určuje maximální počet elektronových kroků v rámci iontového kroku. V našich výpočtech byla nastavena hodnota 200. Konvergence však bylo vždy dosaženo mnohem dříve.

Parametr NELMIN je opakem parametru NELM, vyjadřuje tedy minimální počet elektronových kroků v rámci iontového kroku. V našich výpočtech byla používána hodnota 5.

Velmi důležitý parametr je KSPACING (viz Kap. 5.2), který vyjadřuje vzdálenost mezi \mathbf{k} -body v Brillouinově zóně v \AA^{-1} . \mathbf{K} -body odpovídají konkrétním místům v recipročném prostoru a vyjadřují vlnové vektory jednotlivých rovinných vln zahrnutých do výpočtu. Čím je tato vzdálenost menší, tím více \mathbf{k} -bodů se v daném prostoru vyskytuje a tím je výpočet časově náročnější, ale také přesnější v důsledku rostoucího množství rovinných vln popisujících vlnové funkce. Pro výpočty bylo užitě vzdálenosti $0,05 \text{\AA}^{-1}$.

Parametr ISPIN určuje, zda budou výpočty ovlivněny magnetismem. Hodnota 1 znamená, že magnetismus nebude ovlivňovat výpočet, což se hodí pro nemagnetické slitiny. Jelikož námi zkoumané slitiny vykazují magnetické vlastnosti, byla užitě hodnota 2, která umožní zahrnutí vlivu magnetismu do výpočtu.

MAGMOM je parametr vyjadřující počáteční magnetické momenty elektronů daných komponent. Pro nikl byla užitě hodnota 1, pro mangan 4, pro antiferomagneticky orientovaný mangan -4 a pro galium 1.

Je-li hodnota parametru VOSKOWN, stejně jako v případě našich výpočtů rovna 1, znamená to, že na výpočet magnetických interakcí byla aplikována Vosko-Wilk-Nusairova interpolace [46].

Parametr KPAR je prvním z parametrů ovlivňujících paralelizaci výpočtu na jednotlivých procesorech. Tento konkrétně určuje počet \mathbf{k} -bodů řešených paralelně na jednom procesoru. Pro naše účely byla užitě hodnota 2.

Druhým parametrem rozložení výpočtu je NPAR, jehož hodnota udává počet elektronových pásů řešených paralelně. Výchozí hodnotou je počet jader procesorů, což znamená, že jedno jádro řeší jeden pás elektronů. Pro urychlení výpočtů je ovšem využívat paralelně probíhajících výpočtů a proto byla použita hodnota 4.

Parametry LORBIT, LWAVE a LCHARG rozhodují pouze o formě výstupu z výpočtu.

Pro relaxaci zadané struktury je nutno přidat několik dalších parametrů, které silně ovlivňují průběh a přesnost výpočtu.

Parametr EDIFFG je konvergenční parametr iontových kroků. Je-li u tohoto parametru uvedena kladná hodnota, vyjadřuje tento parametr rozdíl energií v eV. Pokud je u něj uvedena hodnota záporná, vyjadřuje tento parametr velikost celkového rozdílu sil působících na buňku. Protože v rámci relaxace byly hledané veličiny nejmenší objem a správné pozice atomů, hodnota parametru byla rovna $-1 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-1}$.

Parametr IBRION vyjadřuje algoritmus minimalizace působících sil. Pokud začínáme minimalizovat bez znalosti zkoumané buňky, užijeme hodnotu 2 znamenající využití konjugentního gradientu pro přiblížení minimálním silám. Pokud již byly parametry atomové buňky vhodně nastaveny, pro minimalizaci bylo užito hodnoty parametru rovné 1. V takovém případě se jedná o kvazinevtonovskou metodu zjištění minima.

ISIF je parametr ovlivňující počet stupňů volnosti v rámci relaxace atomové buňky. Hodnota 2 umožňuje relaxovat pozice atomů a byla využita při relaxaci austenitu i martenzitu, stejně jako ve všech bodech dráhy tetragonální deformace u nestechiometrických slitin. Pokud byla prováděna relaxace austenitu, byla k zjištění základního objemu buňky s hodnotou 2 alterována hodnota 7. Ta umožňuje změnu mřížkového parametru. Pro výpočet martenzitu byla s hodnotou 2 střídána hodnota parametru 6, která umožňuje nejen měnit parametr atomové mřížky, ale také tvar buňky, což zahrnuje změny jednotlivých délkových rozměrů nebo úhlů na zkoumané buňce.

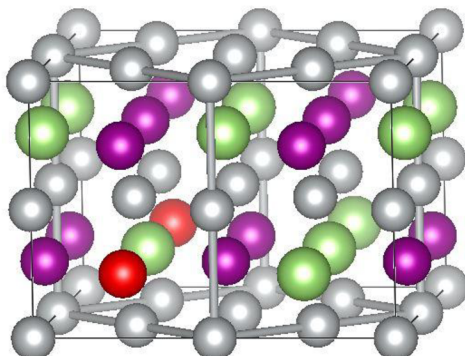
Parametr NSW je maximální počet iontových kroků v rámci jednoho výpočtu. Bývá volen tak, aby výpočet využil maximální dobu běhu procesorů a zároveň, aby v případě divergence výpočtu výpočet zbytečně nepokračoval. Pokud je počet iontových kroků dosažen, výpočet je ukončen a postup je následující: výstupní soubor struktury (CONTCAR) je zkopírován do vstupního souboru struktury (POSCAR) a s upravenými podmínkami výpočtu (typicky změna parametru IBRION nebo ISIF) je výpočet prováděn tak dlouho, dokud není relaxace dokončena. Pro naše výpočty byl NSW zvolen 60.

Výpočet by nebyl uskutečnitelný bez PAW potenciálů pro jednotlivé prvky. Ty jsou obsaženy v souboru s názvem POTCAR a byly získány na základě GGA parametrizované podle PBE [35]. Jak již bylo zmíněno výše (viz Kap. 4.1), volba valenčních elektronů u jednotlivých prvků se pro různé slitiny může lišit. V našem případě byly pro nikl uvažovány jako valenční $3d^9 4s^1$ elektrony, pro mangan $3d^6 4s^1$ elektrony a pro galium $4s^2 4p^1$ elektrony.

5 Výsledky

5.1 Zkoumané slitiny

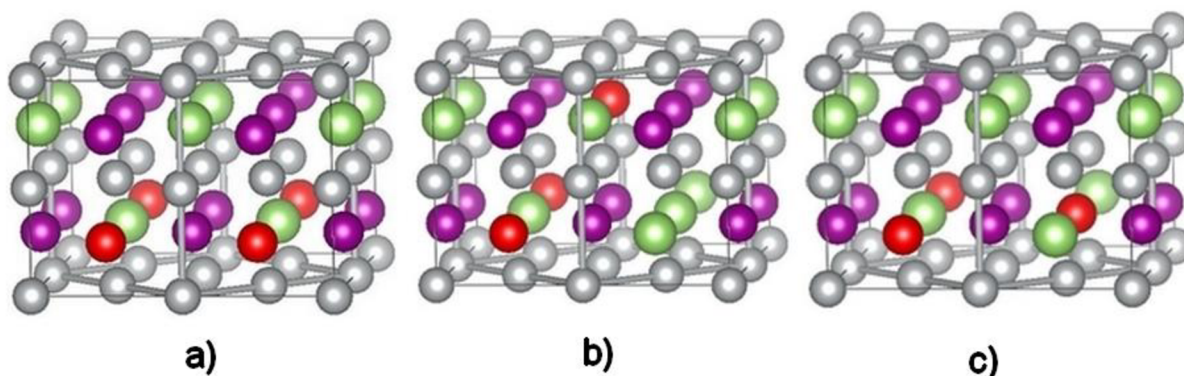
První zkoumanou slitinou byl stechiometrický Ni_2MnGa (Obr. 3.4a). Jedná se o úplnou Heuslerovu slitinu. Pro výpočty byla využita základní buňka $L2_1$ o 16 atomech, z toho bylo 8 atomů niklu, 4 atomy manganu a 4 atomy galia. Provedený výpočet posloužil pro porovnání s chováním nestechiometrických slitin.



Obr. 5.1: Austenit slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,125}\text{Ga}_{21,875}$, kde je tenkými čarami vyznačena struktura $L1_0$ a tlustými čarami základní buňka $L2_1$. Šedou barvou jsou vyznačeny atomy niklu, fialovou atomy manganu, zelenou atomy galia a červenou atomy manganu nahrazující atomy galia.

Další zkoumané slitiny již byly nestechiometrické se zvýšeným obsahem manganu. Je dokázáno, že ve slitinách majících vždy 50 at. % Ni se tyto atomy umísťují do podnížky atomů Ga. Experimentálně i teoreticky bylo ověřeno, že s rostoucí koncentrací Mn klesá magnetický moment. To lze vysvětlit tak, že magnetické momenty přidaných atomů Mn jsou orientovány antiparalelně vůči atomům v podmřížce Mn, a slitina tedy vykazuje částečně antiferomagnetické uspořádání. Toto uspořádání magnetických momentů není v průběhu martenzitické transformace ovlivněno [47]. První námi zkoumanou nestechiometrickou slitinou byl $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,125}\text{Ga}_{21,875}$ (Obr. 5.1), vycházející z Ni_2MnGa , kde byl v rámci 32atomové superbuňky vyměněn jeden atom galia za atom manganu. Struktura tak obsahuje 16 atomů niklu, 9 atomů manganu a 7 atomů galia což odpovídá přidáním dodatečných 3.125 at. % Mn na úkor Ga. Z hlediska uspořádání atomů v mřížce v průběhu tetragonální deformace je možno nahradit libovolný atom galia.

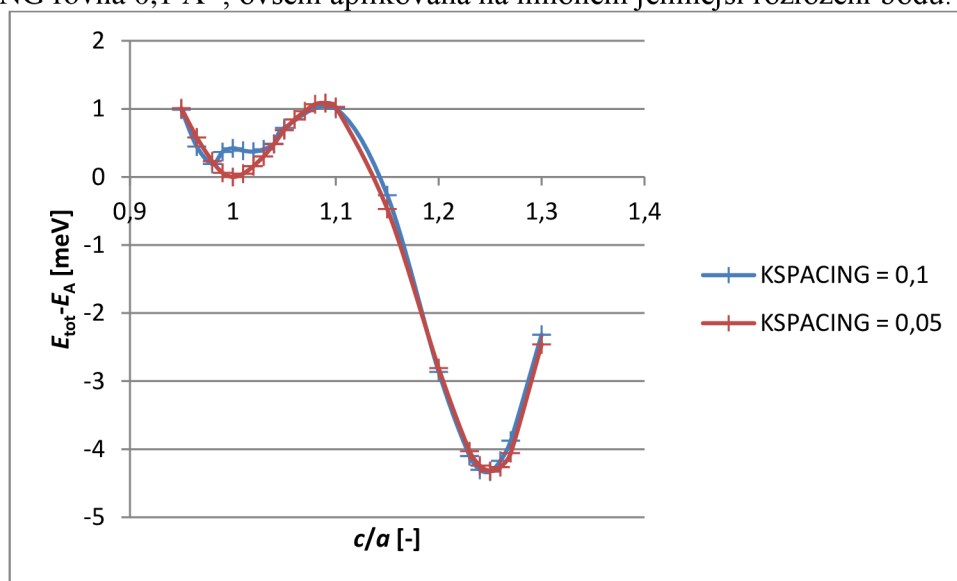
Druhou nestechiometrickou slitinou, na kterou byly aplikovány výpočty ab initio byla z Ni_2MnGa vycházející nestechiometrická slitina $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$ s 6.25 at. % Mn místo Ga, kde byly v rámci 32atomové superbuňky vyměněny dva atomy galia za atomy manganu, což je stejný poměr, jako by v 16atomové buňce struktury $L2_1$ byl zaměněn jeden atom galia. Prakticky to znamená, že ačkoliv v buňce $L2_1$ nezáleží na tom, který ze 4 atomů galia bude zaměněn, v rámci 32atomové superbuňky existují v austenitu tři vzájemné konfigurace substitučních atomů manganu. Varianta A (Obr. 5.2a) obsahuje dva atomy manganu v podmřížce galia, které jsou v austenitu rozmístěny v rovině (001) 32atomové buňky ve vzájemné vzdálenosti $\frac{\sqrt{2}}{2}$ mřížkového parametru $L2_1$ struktury. Varianta B (Obr. 5.2b) obsahuje dva atomy manganu v podmřížce galia, které jsou v austenitu rozmístěny v rovině (110) 32atomové buňky a je mezi nimi stejná vzdálenost, jako u varianty A. Varianta C (Obr. 5.2c) obsahuje dva atomy manganu v podmřížce galia, které jsou v austenitu rozmístěny v rovině (001) ale je mezi nimi vzdálenost odpovídající velikosti mřížkového parametru.



Obr. 5.2: Austenit slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$, kde je tenkými čarami vyznačena struktura $L1_0$ a tlustými čarami základní buňka $L2_1$. Šedou barvou jsou vyznačeny atomy niklu, fialovou atomy manganu, zelenou atomy galia a červenou atomy manganu nahrazující atomy galia. a) varianta A, b) varianta B, c) varianta C

5.2 Vliv parametru KSPACING

Jak již bylo zmíněno v Kap. 4.4, přesnost výpočtů je stanovena určitými parametry. Posoudit, zdali je tato přesnost dostatečná, je možno na základě výsledků získaných pro různě husté rozložení bodů podél tetragonální deformační dráhy, pro které byly výpočty provedeny. U všech slitin byla nejprve na základě údajů získaných z literatury zvolena hodnota parametru KSPACING rovna $0,1 \text{ \AA}^{-1}$, ovšem aplikovaná na mnohem jemnější rozložení bodů.



Obr. 5.3: Závislost totální energie slitiny Ni_2MnGa na velikosti parametru KSPACING vztažená k nižší hodnotě totální energie austenitu. Znárodnuje citelný rozdíl velikosti totální energie v austenitu, zatímco v martenzitu je rozdíl hodnot nepatrný.

Ačkoliv dřívější výsledky [48], získané výpočtem na řidším rozložení bodů podél tetragonální dráhy odpovídaly chování Ni_2MnGa , pro větší hustotu bodů byla v austenitu zjištěna velice plochá křivka (Obr. 5.3) v oblasti $c/a = 0,965$ až $c/a = 1,05$, což neodpovídá reálnému stavu. Pro odstranění těchto potíží byla hodnota parametru KSPACING snížena na $0,05 \text{ \AA}^{-1}$, což vedlo ke zvýšení počtu \mathbf{k} -bodů a tedy i přesnosti výpočtu. Nevýhodou tohoto způsobu dosažení věrohodnějšího zobrazení průběhu totální energie po tetragonální deformační dráze bylo razantní navýšení potřebného výpočetního času.

5.3 Mřížkové parametry slitin

Jako první byla prováděna relaxace strukturních parametrů pro austenity a martenzity jednotlivých slitin. Výsledkem jsou konkrétní hodnoty rovnovážného objemu na atom pro austenit V_A , pro martenzit V_{NM} , rovnovážného tetragonálního poměru martenzitu $(c/a)_{NM}$ a rozdílu energii na atom mezi austenitem a martenzitem ΔE_{A-NM} , které poskytují náhled na efekt zvýšení koncentrace manganu a umožňují srovnat hodnoty s dostupnými experimentálními daty.

Tab. 5.1: Porovnání rovnovážného objemu na atom pro austenit V_A , pro martenzit V_{NM} , rovnovážného tetragonálního poměru martenzitu $(c/a)_{NM}$ a rozdílu energií na atom mezi austenitem a martenzitem ΔE_{A-NM} mezi jednotlivými druhy slitin i metodami, jimiž byla tato data získána.

Slitina	Metoda	e/a	V_A [Å ³ /at.]	V_{NM} [Å ³ /at.]	$(c/a)_{NM}$	ΔE_{A-NM} [meV/at.]
Ni₂MnGa	PAW	7,500	12,209	12,171	1,246	4,369
Ni ₂ MnGa	Experiment [49, 50]	7,500	12,353	12,405	1,180	
Ni ₂ MnGa	EMTO [51]	7,500	12,338	12,300	1,249	
Ni₅₀Mn_{28,125}Ga_{21,875}	PAW	7,625	12,205	12,122	1,278	10,838
Ni₅₀Mn_{31,25}Ga_{18,75} – A	PAW	7,750	12,194	12,067	1,300	20,100
Ni₅₀Mn_{31,25}Ga_{18,75} – B	PAW	7,750	12,183	12,063	1,303	19,874
Ni₅₀Mn_{31,25}Ga_{18,75} – C	PAW	7,750	12,209	12,089	1,300	14,407
Ni _{50,5} Mn _{30,4} Ga _{19,1}	Experiment [13]	7,751		12,342	1,207	

Z tabulky 5.1 vyplývá, že zvyšováním množství atomů Mn ve slitinách založených na Ni₂MnGa roste počet valenčních elektronů na atom (e/a), protože pro atom manganu je uvažováno 7 valenčních elektronů a pro atom galia pouze tři. Z tohoto zjištění lze dle fázového diagramu (Obr. 3.3) určit, že ve slitině Ni₂MnGa bude vznikat 10M martenzit ačkoliv NM fázi lze získat například mechanickým namáháním [50]. Stechiometrická slitina také poskytuje nejlepší srovnání s jinými metodami výpočtu a experimentem. Je patrné, že metoda PAW lehce podhodnocuje velikosti mřížkových parametrů (resp. V_A a V_{NM}) a to nejen oproti experimentu, ale také vůči metodě EMTO (Exact Muffin-Tin Orbitals). Obě výpočetní metody pak oproti experimentu silně nadhodnocují velikost rovnovážného parametru $(c/a)_{NM}$ pro nemodulovaný martenzit. U slitiny Ni₅₀Mn_{28,125}Ga_{21,875} bude při pokojové teplotě taktéž vznikat 10M martenzit, který ale bude při teplotách blízkých 0 K transformovat v martenzit 14M. Ve slitině Ni₅₀Mn_{31,25}Ga_{18,75} by podle fázového diagramu v závislosti na poměru e/a měl vznikat martenzit nemodulovaný. Při srovnání s nepříliš odlišnou slitinou Ni_{50,5}Mn_{30,4}Ga_{19,1}, pro kterou existují experimentálně zjištěná data, lze dospět k obdobnému závěru, jako u stechiometrické slitiny, a sice že metody *ab initio* mají tendenci výrazně nadhodnocovat velikost rovnovážného parametru c/a .

Je patrné, že objemy na atom austenitu V_A i martenzitu V_{NM} závisí nejen na druhu atomů, což vyplývá z klesající tendence obou objemů s rostoucím poměrem e/a , ale také na uspořádání atomů v mřížce. Ke změnám objemu v tomto případě dochází vlivem relaxace rovnovážných poloh atomů v mřížce, což dokazuje lehký nárůst parametru V_A u slitiny Ni₅₀Mn_{31,25}Ga_{18,75} při porovnání variant A a B s variantou C. Při srovnání parametrů V_A a V_{NM} lze dospět k závěru, že ačkoliv se liší, tak rozdíl není příliš velký. Z toho vyplývá, že pro celou tetragonální deformační dráhu mohl být použit objem austenitu, čímž jsme se nedopustili závažné chyby.

S rostoucím poměrem e/a při zvyšování koncentrace Mn ve slitině Ni₂MnGa je rovněž možno pozorovat zvyšování stability martenzitu. Stabilita je posuzována podle rozdílu totálních energií v austenitu a martenzitu. Čím je tento rozdíl větší, tím je martenzit dané

slitiny stabilnější. Zajímavý je také trend zvyšování rovnovážného parametru c/a martenzitu s rostoucím podílem manganu, který vyplývá ze srovnání jednotlivých vypočtených i experimentálně zjištěných hodnot mezi sebou.

5.4 Elastické konstanty

Dalším prováděným výpočtem byly zjištěny elastické konstanty vybraných slitin pro strukturu austenitu i martenzitu. V případě Ni_2MnGa platí, že v austenitu existují pouze tři elastické konstanty, kdežto změnou symetrie po tetragonální deformaci se jejich počet zvýší na šest.

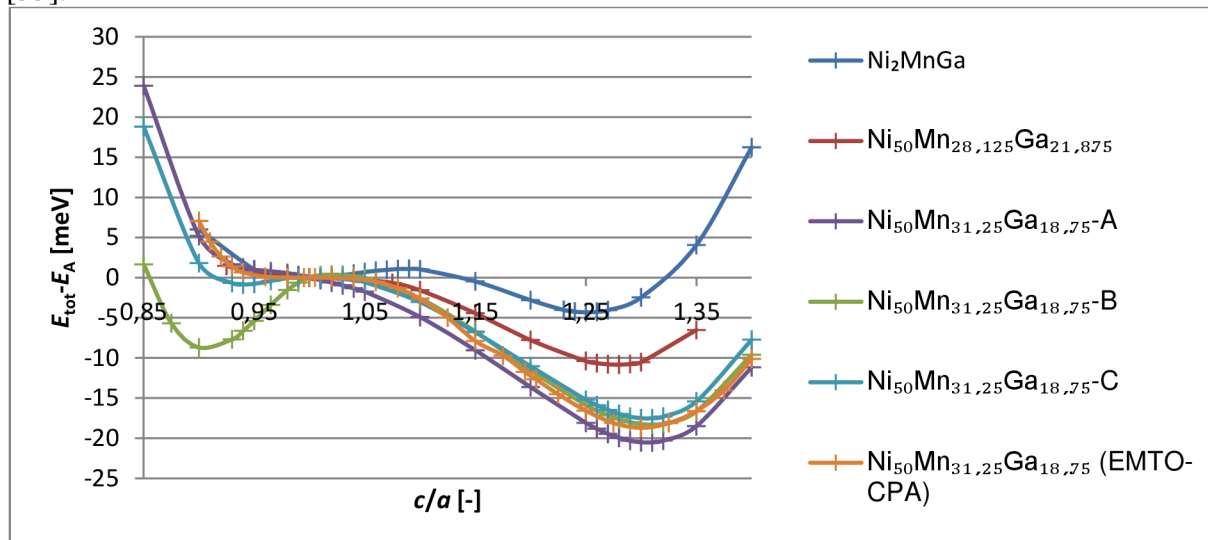
Tab. 5.2: Hodnoty elastických konstant pro fáze austenitu a NM stechiometrické slitiny i vybraných nestechiometrických slitin.

Ni_2MnGa							
Struktura	Metoda	C_{11} [GPa]	C_{12} [GPa]	C_{13} [GPa]	C_{33} [GPa]	C_{44} [GPa]	C_{66} [GPa]
Austenit	PAW	167,64	154,62				107,04
	EMTO [51]	166,70	151,70				113,40
	Experiment [54]	152,00	143,00				103,00
Martenzit	PAW	245,90	78,50	148,23	191,47	100,23	54,84
	EMTO [51]	250,40	68,00	146,60	193,00	96,50	37,30
	PP [55]	249,00	71,00	141,00	193,00	101,00	56,00
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75} - \text{A}$							
Struktura	Metoda	C_{11} [GPa]	C_{12} [GPa]	C_{13} [GPa]	C_{33} [GPa]	C_{44} [GPa]	C_{66} [GPa]
Austenit	PAW	148,15	157,30				107,71
Martenzit	PAW	261,75	58,30	137,44	217,08	104,31	47,42
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75} - \text{B}$							
Struktura	Metoda	C_{11} [GPa]	C_{12} [GPa]	C_{13} [GPa]	C_{33} [GPa]	C_{44} [GPa]	C_{66} [GPa]
Austenit	PAW	156,93	147,69	164,56	106,94	107,16	99,41
$\text{Ni}_{50,5}\text{Mn}_{30,4}\text{Ga}_{19,1}$							
Struktura	Metoda	C_{11} [GPa]	C_{12} [GPa]	C_{13} [GPa]	C_{33} [GPa]	C_{44} [GPa]	C_{66} [GPa]
Martenzit	Experiment [13]	197,80	60,90	143,50	189,10	106,20	49,7

Z tabulky 5.2 je patrné, že námi získané hodnoty elastických konstant pro austenit slitiny Ni_2MnGa metodou PAW jsou lehce nadhodnocené oproti experimentům. Při srovnání austenitů stechiometrické slitiny a varianty A slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$ lze dospět k závěru, že došlo k mírnému poklesu konstanty C_{11} . Ostatní konstanty své hodnoty příliš nemění, takže měnicí se složení má na ně jenom malý vliv. Vlivem značné vnitřní distorze mřížky v uspořádání B (viz Kap. 5.5) ztratila struktura austenitu svoji kubickou symetrii. Z toho důvodu je v tabulce uvedeno šest nezávislých elastických konstant a detailnější porovnání obou uspořádání není možné. Porovnáním martenzitu varianty A s experimentálními daty pro slitinu s podobným složením bylo zjištěno značné nadhodnocení elastických konstant C_{11} a C_{33} , což je způsobeno výpočetní metodou. Pokud porovnáme námi získané výsledky pro martenzit stechiometrické i nestechiometrické slitiny, zjistíme, že oproti slitině Ni_2MnGa se zvýší hodnota C_{11} a C_{33} , zatímco C_{12} mírně poklesne. Ostatní změny jsou nepatrné. Změna složení se tedy na elastických konstantách projeví více při výpočtu provedených na struktuře NM.

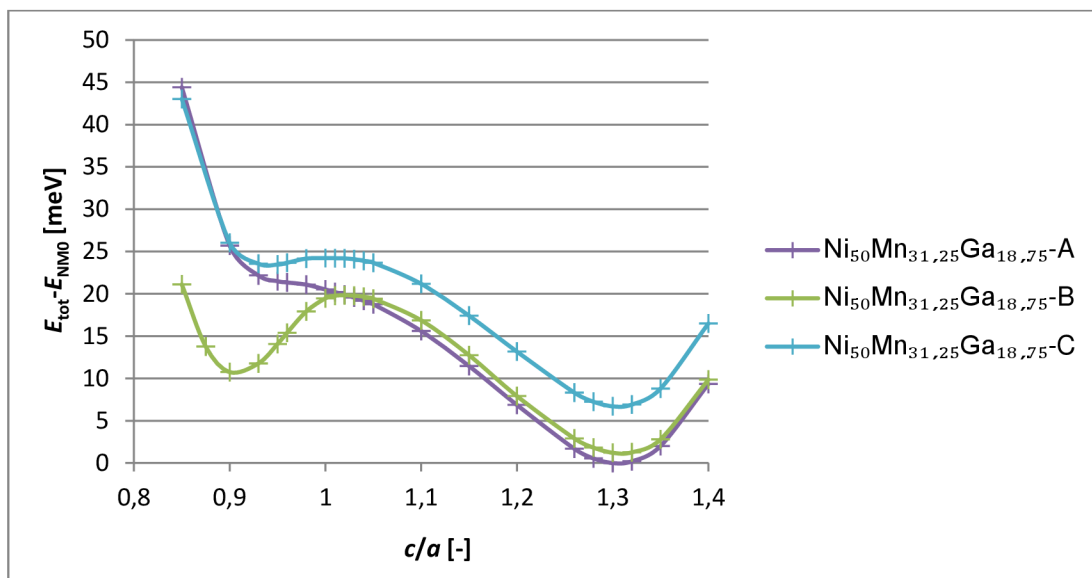
5.5 Totální energie podél tetragonální deformační dráhy

Dalším výsledkem výpočtu elektronové struktury jsou závislosti totální energie na velikosti tetragonálního poměru mřížkových parametrů c/a , což slouží k posouzení stability austenitu a martenzitu. Obecně platí, že čím vyšší je bariéra mezi austenitem a martenzitem, tím je austenit stabilnější [54] a čím je nižší totální energie martenzitu, tím je stabilnější martenzit [55].



Obr. 5.4: Závislost totální energie $E_{\text{tot}} - E_A$ v jako funkce c/a slitiny Ni_2MnGa a slitin se zvýšenou koncentrací Mn vztažený k energii austenitu dané slitiny.

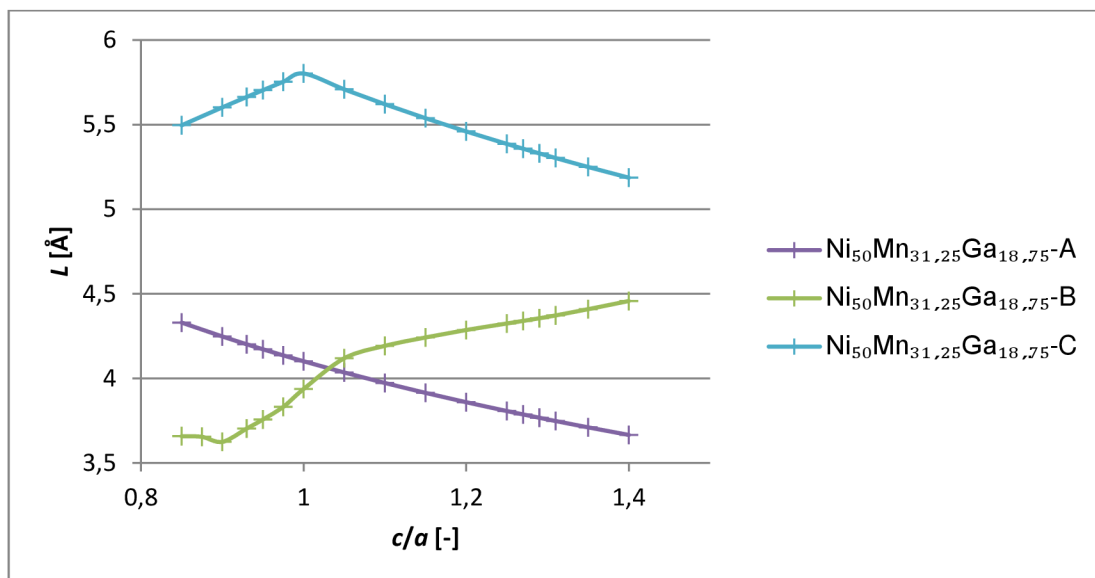
Na obrázku 5.4 je znázorněna totální energie jako funkce parametru c/a pro Ni_2MnGa a slitiny se zvýšeným obsahem manganu. Dané zobrazení naplno potvrzuje závislost chování těchto slitin na složení. Obrázek 5.4 potvrzuje data z tabulky 5.1 ve smyslu zvětšování rozdílu totálních energií austenitu a martenzitu a zvětšení poměru c/a , ve kterém je martenzit stabilní, pokud se zvýší množství Mn ve struktuře. Důležitým zjištěním je, že ačkoliv v případě slitiny Ni_2MnGa ($c/a = 7,5$) je austenit lokálním minimem a mezi austenitem a martenzitem je patrná značná energetická bariéra, s rostoucím poměrem c/a se tato bariéra snižuje, až úplně zmizí. Následkem zmizení energetické bariéry se z metastabilního austenitu stává austenit nestabilní. To lze vyvodit z charakteru austenitu, kdy na křivce závislosti totální energie na poměru mřížkových parametrů c/a je v austenitu možno najít stacionární bod, který již není lokálním minimem, ale má ve většině případů námi zkoumaných nestechiometrických slitin charakter inflexního bodu. V případě slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$ varianty B se austenit dokonce projevuje jako lokální energetické maximum. Absence energetické bariéry u slitin se zvýšenou koncentrací Mn se podobá absenci bariéry pro transformační dráhu mezi austenitem a 10M martenzitem stechiometrické slitiny [54]. Absence bariéry tak vysvětluje důvod vzniku nemodulovaného martenzitu v nestechiometrických slitinách.



Obr. 5.5: Závislost totální energie jako funkce c/a pro všechny varianty slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$ vztahený k nejnižší hodnotě totální energie v martenzitu.

V rámci této práce byl také zkoumán vliv rozložení atomů manganu v podmřížce galia slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$ na totální energii. Závislost totální energie na parametru c/a je pro přehlednost znázorněna na obrázku 5.5 samostatně pro všechna tři uspořádání. Klíčovým faktorem byla stabilita martenzitu, který se v případě této slitiny vyskytuje při poměru c/a rovnému přibližně 1,3. Jako nejstabilnější se jeví martenzit při uspořádání A, kdy byla vypočtená totální energie nejnižší. Nepříliš rozdílná totální energie byla u martenzitu zjištěna u varianty B, kdy je v austenitu stejná vzdálenost mezi sledovanými atomy manganu. U varianty C byla zjištěna vyšší totální energie v austenitu i v martenzitu. Při srovnání chování všech tří slitin s daty [56] získanými metodou EMTO-CPA (Obr. 5.4), která je schopná popsat neuspořádanost slitiny i na dlouhou vzdálenost [57], lze tvrdit, že ačkoliv jsou hodnoty pro jednotlivá uspořádání získané metodou PAW značně rozdílné, ve skutečném monokrystalu slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$ se patrně budou vyskytovat zároveň všechna tři uspořádání a tedy reálné chování této slitiny bude zahrnovat prvky všech tří námi vypočtených uspořádání.

Rozdíl chování jednotlivých variant blíže vysvětluje obrázek 5.6, který znázorňuje změny vzdálenosti mezi atomy Mn v podmřížce Ga při aplikování tetragonální deformace. Lze tvrdit, že totální energie slitiny klesá se snižující se vzdáleností mezi atomy manganu v podmřížce galia, tedy že interakce mezi těmito atomy silně ovlivňuje průběh energie během martenzitické transformace. Za povšimnutí stojí, že ačkoliv by závislost vzdálenosti atomů manganu měla u varianty B stále přibližně stejně růst, není tomu tak. I předpoklad, že se bude s křivkou pro variantu A křížit v bodě $c/a = 1$, se ukázal jako mylný. To lze vysvětlit deformací ideální buňky, a tedy změnou její symetrie, vlivem silového působení mezi původními atomy a atomy nahrazenými. Ty mají snahu být co nejblíže k sobě, jelikož takové uspořádání snižuje totální energii. U varianty B nelze nechat bez povšimnutí existenci metastabilního stavu v oblasti c/a přibližně rovné 0,9 (Obr. 5.5). Tu lze taktéž vysvětlit změnami vzdálenosti sledovaných atomů Mn, jak je patrné na obrázku 5.6.

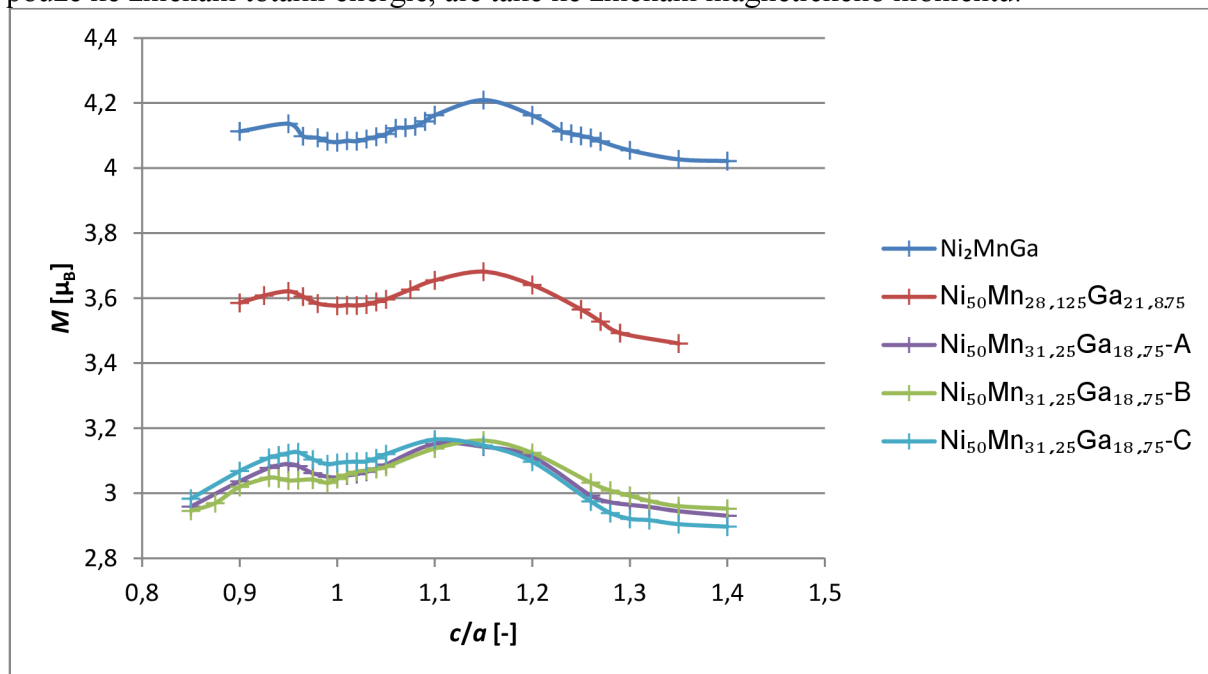


Obr. 5.6: Závislost vzdálenosti atomu Mn v podnížce Ga na poměru mřížkových parametrů pro všechna tři uspořádání slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$.

Zjištěná fakta tak doplňují předchozí výzkum [47], kdy pro slitinu $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$ byla zjištěna závislost totální energie na poměru c/a počítaná pro 16atomovou buňku. Tehdy zjištěná závislost zhruba odpovídá křivce pro variantu C. Odchytky jsou způsobeny jednak volbou výpočetní metody, kdy má GGA tendenci totální energii nadhodnocovat, tak námi zvolenou přesností výpočtu, která je vyšší.

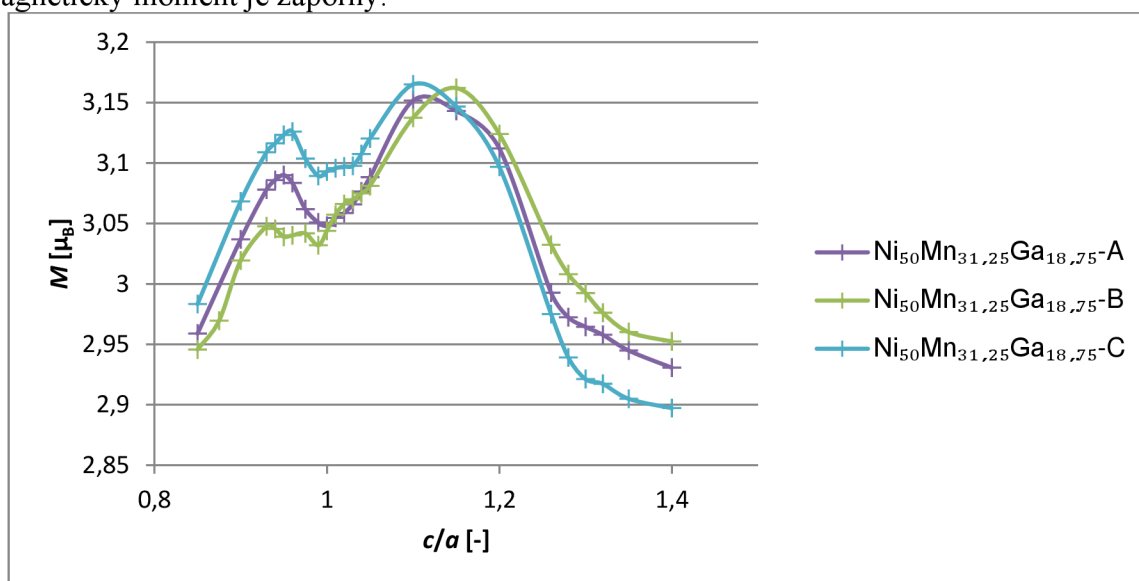
5.6 Magnetické momenty podél tetragonální deformační dráhy

V průběhu martenzitické transformace nedochází změnou poměru mřížkových parametrů pouze ke změnám totální energie, ale také ke změnám magnetického momentu.



Obr. 5.7: Závislost magnetických momentů na c/a slitiny Ni_2MnGa a nestechiometrických slitin se zvýšenou koncentrací Mn.

Z grafu na obrázku 5.7 vyplývá, že čím více je ve slitině Ni_2MnGa zvýšen obsah Mn a zvětšen poměr c/a , tím je nižší absolutní velikost magnetického momentu. K tomuto jevu dochází, protože přidané atomy manganu jsou vůči svému okolí antiferomagnetické a jejich magnetický moment je záporný.

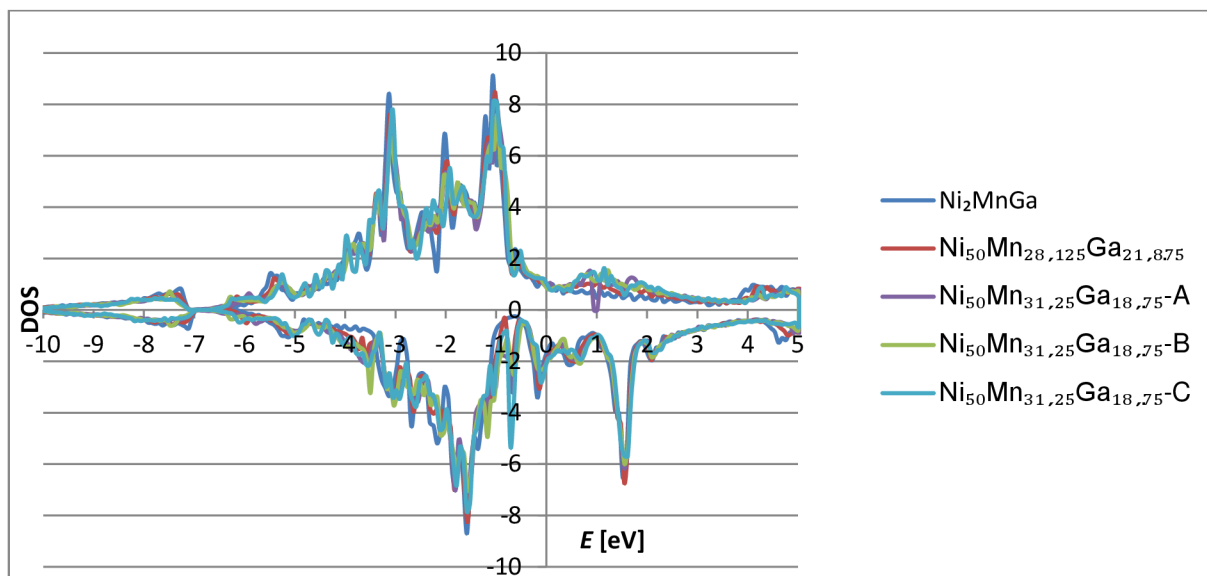


Obr. 5.8: Závislost magnetických momentů na c/a pro všechny varianty slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$.

Obrázek 5.8 znázorňuje detail průběhu magnetických momentů všech tří uspořádání slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$. Mezi uspořádáním B a C je patrný rozdíl o velikosti přes $0,05 \mu_B$ v austenitu i v martenzitu s celkovým magnetickým momentem v austenitu vyšším u varianty C. V oblasti martenzitu je patrný podobný rozdíl ve velikosti, ale tentokrát je magnetický moment uspořádání atomů C nižší. Z toho vyplývá, že ačkoliv nebyly vypočteny výrazné změny magnetismu, největší rozdíl magnetických momentů je u této slitiny dosažen při největší vzdálenosti přidaných atomů Mn v austenitu.

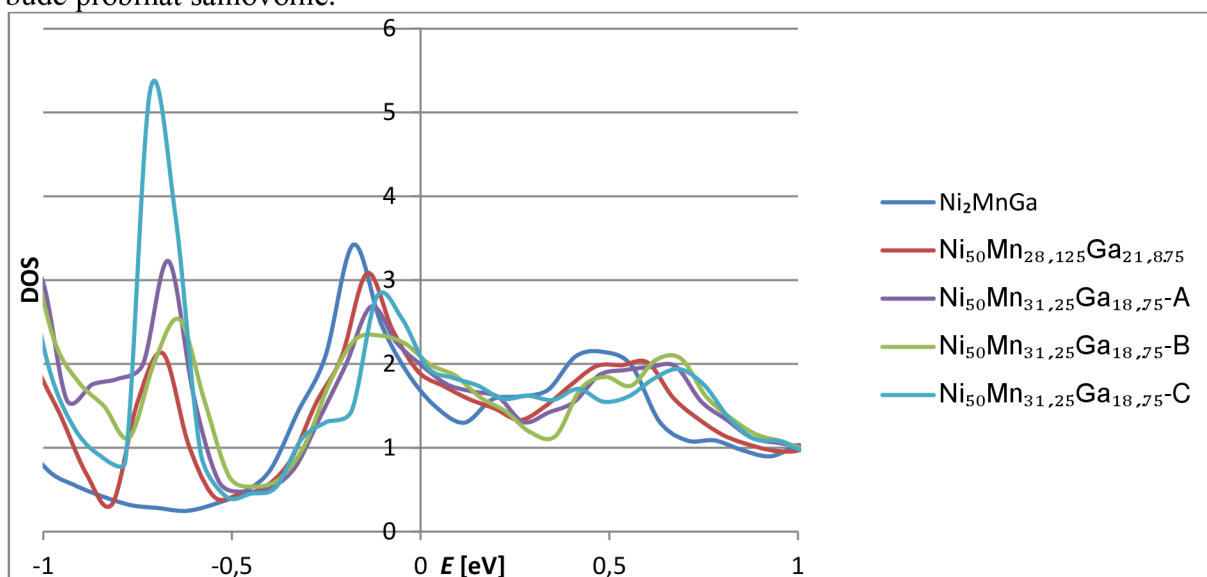
5.7 Hustoty stavů

Dalším výsledkem výpočtu elektronové struktury, který lze využít pro posouzení přechodu mezi metastabilním a nestabilním austenitem, je hustota stavů (DOS – Density of States). Ta vyjadřuje množství možných energetických stavů elektronu pro konkrétní hodnotu energie. Pro magnetické látky platí, že je nutno zobrazovat DOS pro minoritní i majoritní spinovou orientaci. Slitiny Ni-Mn-Ga se vyznačují intervalem s nulovou hustotou stavů v rozsahu $-7,0$ až $-6,7$ eV (Obr. 5.9) [28]. Pro posouzení stability kubické struktury je taktéž významný pík hustoty stavu pro elektrony minoritního spinového kanálu, který se v austenitu nachází těsně pod Fermiho hladinou (0 eV). Tento pík odpovídá Ni-Ni protivazebné interakci způsobující tzv. Jahn-Tellerovu nestabilitu [58]. Čím je tento pík větší, tím je sledovaná fáze méně stabilní. Obdobný efekt má i přiblížení píku k Fermiho hladině. Posunutí Ni-Ni protivazebného píku za Fermiho hladinu nastává při martenzitické transformaci, což se projeví snížením totální energie a dosažením stabilního stavu – martenzitu [58].



Obr. 5.9: Hustoty stavů pro Ni_2MnGa , $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,125}\text{Ga}_{21,875}$ a všechny varianty slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$.

Na obrázku 5.10 je znázorněn detail hustoty stavů pro minoritní spinovou orientaci v okolí Fermiho hladiny. Ni-Ni protivazebný pík se při zvyšující se koncentraci manganu sice snižuje, ale zároveň se posouvá blíže k Fermiho hladině, takže hustota stavu na ní nepatrně roste. To se projeví klesající stabilitou austenitu s rostoucí koncentrací manganu. V případě stechiometrické slitiny Ni_2MnGa dostatečná vzdálenost píku od Fermiho hladiny potvrzuje, že austenit je metastabilní. Aby mohl být transformován do nemodulovaného martenzitu, musí být překonána energetická bariéra. Za povšimnutí stojí pík slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$ varianty B, který svou charakteristikou potvrzuje jev viditelný na obrázku 5.4, a sice že se nestabilní austenit nachází přímo na vrcholu energetické bariéry, a tudíž martenzitická transformace bude probíhat samovolně.



Obr. 5.10: Detail hodnoty hustoty stavů pro elektrony s minoritním spinem v blízkosti Fermiho hladiny pro všechny varianty slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$.

6 Závěr

S využitím ab initio výpočtů se podařilo prokázat, že přidáním malého množství manganu do podmřížky galia ve slitině Ni_2MnGa dojde vlivem klesající totální energie martenzitu ke zvyšování jeho stability, což potvrzuje i nárůst hodnot elastických konstant C_{11} a C_{33} . V důsledku toho lze očekávat existenci martenzitu i při vyšších teplotách, což se dle fázového diagramu shoduje i s experimentálními daty. Navíc bude docházet k postupnému snižování energetické bariery mezi austenitem a martenzitem, což vede k snazší martenzitické transformaci do tetragonální struktury NM martenzitu. Při zvýšení koncentrace manganu o 6,25 % již tato bariera vymizí, austenit se stane nestabilním. Změně stability austenitu odpovídá i pokles elastické konstanty C_{11} a nárůst hustoty stavů blízko Fermiho hladiny pro elektrony s minoritním spinem.

Při zkoumání vlivu rozložení atomů manganu v podmřížce galia bylo prokázáno, že se tyto atomy kvůli vzájemné interakci snaží zaujmout pozice co nejbližší sobě. Tím je dosaženo minimální totální energie a tedy největší stability. Protože se vzdálenosti atomů Mn ve všech třech variantách podél tetragonální deformační dráhy značně liší, průběhy jednotlivých totálních energií v závislosti na poměru mřížkových parametrů jsou taktéž dosti rozdílné. Toto zjištění jednoznačně překonává dosavadní výzkumy, kdy byly výpočty nestechiometrické slitiny prováděny pro základní 16atomovou buňku. Ve skutečné slitině ovšem budou nejspíše existovat všechna tři uspořádání zároveň. V takovém případě bude reálný průběh totální energie v závislosti na c/a zahrnovat vlastnosti všech tří uspořádání.

Reference

- [1] ULLAKKO, K., J. K. HUANG, C. KANTNER, R. C. O'HANDLEY a V. V. KOKORIN. Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals. *Applied Physics Letters*. 1996, **69**(13), 1966-1968. DOI: 10.1063/1.117637.
- [2] KRENKE, T., E. DUMAN, M. ACET, E. F. WASSERMANN, X. MOYA, L. MAÑOSA a A. PLANES. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys. *Nature Materials*. 2005, **4**(6), 450-454. DOI: 10.1038/nmat1395.
- [3] BONNOT, E., R. ROMERO, L. MAÑOSA, E. VIVES a A. PLANES. Elastocaloric Effect Associated with the Martensitic Transition in Shape-Memory Alloys. *Physical Review Letters*. 2008, **100**(12), 125901. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.125901.
- [4] HECZKO, O., N. SCHEERBAUM a O. GUTFLEISCH. Magnetic ShapMemory Phenomena. In: LIU, J. Ping, E. FULLERTON, O. GUTFLEISCH a D. J. SELLMYER. *Nanoscale Magnetic Materials and Application*. New York: Springer, 2009, 399-439. ISBN 978-0-387-85598-1.
- [5] ČÁRSKÝ, P. a M. URBAN. Ab initio výpočty po 28 letech. *Chemické listy*. 2008, **102**(10), 865-872. Dostupné také z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_10_865-872.pdf
- [6] LANSKA, N., O. SÖDERBERG, A. SOZINOV, Y. GE, K. ULLAKKO a V. K. LINDROOS. Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni–Mn–Ga alloys: Tetragonal Deformation of Ni-Mn-Ga Alloys. *Journal of Applied Physics*. 2004, **95**(12), 8074-8078. DOI: 10.1063/1.1748860.
- [7] BHATTACHARYA, K. *Microstructure of martensite: why it forms and how it gives rise to the shape-memory effect*. New York: Oxford University Press, 2003. ISBN 01-985-0934-0.
- [8] CALLISTER, W. D. a D. G. RETHWISCH. *Materials Science and Engineering*. 9th. New York, 2013. ISBN 11-183-2457-9.
- [9] *Shape Memory Effect mechanism*. In: Arquimea [online]. [cit. 2018-05-24]. Dostupné z: <http://www.arquimea.com/?q=technologies/shape-memory-alloys-sma>
- [10] PTÁČEK, L. *Nauka o materiálu I. 2.*, opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, c2003. ISBN 80-7204-283-1.
- [11] ŠTOLL, I., J. TOLAR a I. JEX. *Klasická teoretická fyzika*. Praha: Univerzita Karlova, nakladatelství Karolinum, 2017. ISBN 978-80-246-3545-3.
- [12] KART, S. Ö. a T. ÇAĞIN. Elastic properties of Ni₂MnGa from first-principles calculations. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, **508**(1), 177-183. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.08.039.
- [13] SEDLÁK, P., H. SEINER, L. BODNÁROVÁ, O. HECZKO a M. LANDA. Elastic constants of non-modulated Ni-Mn-Ga martensite. *Scripta Materialia*. 2017, **136**(1), 20-23. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.03.041.
- [14] HECZKO, O. Magnetic shape memory effect and highly mobile twin boundaries. *Materials Science and Technology*. Taylor & Francis, 2014, **30**(13), 1559-1578. DOI: 10.1179/1743284714Y.0000000599.
- [15] TILLEY., R. J. D. *Understanding solids: the science of materials*. 2. ed. Chichester: Wiley, 2013. ISBN 11-184-2328-3.

- [16] WANG, J. a H. SEHITOGLU. Twinning stress in shape memory alloys: Theory and experiments. *Acta Materialia*. 2013, **61**(18), 6790-6801. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.07.053.
- [17] SOZINOV, A., N. LANSKA, A. SOROKA a W. ZOU. 12% magnetic field-induced strain in Ni-Mn-Ga-based non-modulated martensite. *Applied Physics Letters*. 2013, **102**(2), 021902. DOI: 10.1063/1.4775677.
- [18] KITTEL, Ch. *Úvod do fyziky pevných látek: celostátní vysokoškolská učebnice pro stud. matem.-fyz. a přírodověd. fakult stud. oboru fyzika pevných látek*. Praha: Academia, 1985.
- [19] HEUSLER, F., W. STRACK a E. HAUPT. Über magnetische Manganlegierungen. In: SCHEEL, Karl. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*. 1903.
- [20] GRAF, T., C. FELSER, S. S. P. PARKIN. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*. 2011, **39**(1), 1-50. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001.
- [21] ERKARTAL, B., V. DUPPEL, R. NIEMANN, L. SCHULTZ, S. FÄHLER, U. SCHÜRMANN a L. KIENLE. Structure and Composition of Magnetocaloric Ni-Mn-In-Co Thin Films on the Nanoscale-A TEM Study: A Summary of Recent Achievements. *Advanced Engineering Materials*. 2012, **14**(8), 710-715. DOI: 10.1002/adem.201200072.
- [22] CHERNENKO. V. A. Compositional instability of β -phase in Ni-Mn-Ga alloys. *Scripta Materialia*. 1999, **40**(5), 523-527. DOI: 10.1016/S1359-6462(98)00494-1.
- [23] NIEMANN, R. a S. FÄHLER. Geometry of adaptive martensite in Ni-Mn-based Heusler alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, **703**, 280-288. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.01.189.
- [24] ENTEL, P., V. D. BUCHELNIKOV, M. E. GRUNER, A. HUCHT, V. V. KHOVAILO, S. K. NAYAK a A. T. ZAYAK. Shape Memory Alloys: A Summary of Recent Achievements. *Materials Science Forum*. 2008, **583**(1), 21-41. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.583.21.
- [25] STRAKA, L., A. SOZINOV, J. DRAHOKOUPIL, V. KOPECKÝ, H. HÄNNINEN a O. HECZKO. Effect of intermartensite transformation on twinning stress in Ni-Mn-Ga 10 M martensite: A Summary of Recent Achievements. *Journal of Applied Physics*. 2013, **114**(6), 063504. DOI: 10.1063/1.4817717.
- [26] STRAKA, L., J. DRAHOKOUPIL, O. PACHEROVÁ, K. FABIÁNOVÁ, V. KOPECKÝ, H. SEINER, H. HÄNNINEN a O. HECZKO. The relation between lattice parameters and very low twinning stress in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Ga}_{25-x}$ magnetic shape memory alloys: A Summary of Recent Achievements. *Smart Materials and Structures*. 2016, **25**(2), 025001. DOI: 10.1088/0964-1726/25/2/025001.
- [27] KAUFMANN, S., U. K. RÖßLER, O. HECZKO, M. WUTTIG, J. BUSCHBECK, L. SCHULTZ a S. FÄHLER. Adaptive Modulations of Martensites. *Physical Review Letters*. 2010, **104**(14), 145702. DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.145702.
- [28] ZELENÝ, M.; STRAKA, L.; SOZINOV, A.; HECZKO, O. Ab initio prediction of stable nanotwin double layers and 4O structure in Ni_2MnGa . *Physical Review B*. 2016, **94**(22), 224108, DOI: 10.1103/PhysRevB.94.224108.

- [29] KOHN, W. a L. J. SHAM. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*. 1965, **140**(4A), A1133-A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [30] HOHENBERG, P. a W. KOHN. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*. 1964, **136**(3B), B864-B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [31] MATTSSON, A. E., P. A. SCHULTZ, M. P. DESJARLAIS, T. R. MATTSSON a K. LEUNG. Designing meaningful density functional theory calculations in materials science – a primer: A Summary of Recent Achievements. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2005, **13**(1), R1-R31. DOI: 10.1088/0965-0393/13/1/R01.
- [32] HAFNER, J. Materials simulations using VASP – a quantum perspective to materials science. *Computer Physics Communications*. 2007, **177**(1–2), 6-13. DOI: 10.1016/j.cpc.2007.02.045.
- [33] ARMIENTO, R. a A. E. MATTSSON. Subsystem functionals in density-functional theory: Investigating the exchange energy per particle. *Physical Review B*. 2002, **66**(16), 165117. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.165117.
- [34] ANDERSSON, Y., D. C. LANGRETH a B. I. LUNDQVIST. Van der Waals Interactions in Density-Functional Theory: Investigating the exchange energy per particle. *Physical Review Letters*. 1996, **76**(1), 102-105. DOI: 10.1103/PhysRevLett.76.102.
- [35] PERDEW, J. P., K. BURKE a M. ERNZERHOF. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*. American Physical Society, 1996, **77**(18), s. 3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- [36] VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism: Investigating the exchange energy per particle. *Physical Review B*. 1990, **41**(11), 7892-7895. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.7892.
- [37] BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*. American Physical Society, 1994, **50**(24), 17953-17979. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953
- [38] HELLMANN, H. Einführung in die Quantenchemie. 1. Leipzig: Franz Deuticke, 1937, 285 s.
- [39] FEYNMAN, R. P. Forces in Molecules: Investigating the exchange energy per particle. *Physical Review*. 1939, **56**(4), 340-343. DOI: 10.1103/PhysRev.56.340.
- [40] ČERMÁK, L. a R. HLAVIČKA. *Numerické metody*. Vyd. 2. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2008. ISBN 978-80-214-3752-4.
- [41] YU, R., J. ZHU a H. Q. YE. Calculations of single-crystal elastic constants made simple: Investigating the exchange energy per particle. *Computer Physics Communications*. 2010, **181**(3), 671-675. DOI: 10.1016/j.cpc.2009.11.017.
- [42] KRESSE, G. a J. FURTHMÜLLER. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*. 1996, **54**(16), 11169-11186. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169.
- [43] KRESSE, G. a J. FURTHMÜLLER. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*. 1996, **6**(1), 15-50. DOI: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.

- [44] KRESSE, G. A D. JOUBERT. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*. 1999, **59**(3), 1758-1775. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
- [45] METHFESSEL, M. a A. T. PAXTON. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*. 1989, **40**(6), 3616-3621. DOI: 10.1103/PhysRevB.40.3616.
- [46] VOSKO, S. H., L. WILK a M. NUSAIR. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*. 1980, **58**(8), 1200-1211. DOI: 10.1139/p80-159.
- [47] ENKOVAARA, J., O. HECZKO, A. AYUELA, R. M. NIEMINEN a Antoni PLANES. Coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic order in Mn-doped Ni₂MnGa. *Physical Review B*. 2003, **67**(21), 212405. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.212405.
- [48] PONGRÁCZ, J. *Ab initio výpočty stability slitin na bázi Ni-Mn-Ga*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 49 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Zelený, Ph.D.
- [49] WEBSTER, P. J., K. R. A. ZIEBECK, S. L. TOWN a M. S. PEAK. Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa. *Philosophical Magazine B*. 2006, **49**(3), 295-310. DOI: 10.1080/13642817408246515.
- [50] MARTYNOV, V. V. a V. V. KOKORIN. The crystal structure of thermally- and stress-induced Martensites in Ni₂MnGa single crystals. *Journal de Physique III*. 1992, **2**(5), 739-749. DOI: 10.1051/jp3:1992155.
- [51] LI, C.-M.. *Elastic properties and phase stability of shape memory alloys from first-principles theory*. Stockholm, Sweden, 2011. Doctoral Thesis. School of Industrial Engineering and Management, Department of Materials Science and Engineering, KTH, Sweden.
- [52] WORGULL, J., E. PETTI a J. TRIVISONNO. Behavior of the elastic properties near an intermediate phase transition in Ni₂MnGa. *Physical Review B*. 1996, **54**(22), 15695-15699. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.15695.
- [53] KART, S. Ö., M. ULUDOĞAN, I. KARAMAN a T. ÇAĞIN. DFT studies on structure, mechanics and phase behavior of magnetic shape memory alloys: Ni₂MnGa. *Physica status solidi (a)*. 2008, **205**(5), 1026-1035. DOI: 10.1002/pssa.200776453.
- [54] ZELENÝ, M., L. STRAKA, A. SOZINOV a O. HECZKO. Transformation Paths from Cubic to Low-Symmetry Structures in Heusler Ni₂MnGa Compound. *Scientific Reports*. 2018, **8**(1), 7275. DOI: 10.1038/s41598-018-25598-z.
- [55] CHEN, J., Y. LI, J. SHANG a H. XU. First principles calculations on martensitic transformation and phase instability of Ni–Mn–Ga high temperature shape memory alloys. *Applied Physics Letters*. 2006, **89**(23), 231921. DOI: 10.1063/1.2402891.
- [56] JANOVEC, J. *Ab initio výpočty vlivu dopování na slitinu Ni₂MnGa*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 46 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Zelený, Ph.D.
- [57] VITOS, L. *Computational quantum mechanics for materials engineers: the EMTO method and applications*. London: Springer, c2007. ISBN 978-1-84628-951-4.

- [58] BROWN, P. J., A. Y. BARGAWI, J. CRANGLE, K-U. NEUMANN a K. R. A. ZIEBECK. Direct observation of a band Jahn-Teller effect in the martensitic phase transition of Ni₂MnGa. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1999, **11**(24), 4715-4722. DOI: 10.1088/0953-8984/11/24/312.

Seznam použitých symbolů a zkratk

Symbol	Jednotka	Název veličiny
σ	[MPa]	Napětí
E	[GPa]	Youngův modul pružnosti
ε	[-]	Poměrné přetvoření
$\boldsymbol{\sigma}_{ij}$	[MPa]	Tenzor napětí
\boldsymbol{C}_{ijkl}	[GPa]	Matice elastických konstant
$\boldsymbol{\varepsilon}_{kl}$	[-]	Tenzor deformací
c/a	[-]	Poměr mřížkových parametrů
T	[K]	Teplota
T_M	[K]	Teplota martenzitické transformace
T_C	[K]	Curieho teplota
ela	[-]	Počet elektronů na atom
$E[n(\mathbf{r})]$	[eV]	Totální energie
$n(\mathbf{r})$	[el./Å ³]	Elektronová hustota
E_{tot}	[meV/at.]	Vypočtená hodnota totální energie
E_{NM0}	[meV/at.]	Nejnižší vypočtená hodnota totální energie martenzitu
E_A	[meV/at.]	Vypočtená hodnota totální energie austenitu
$v_{ext}(\mathbf{r})$	[eV]	Vnější potenciál statických atomových jader
$T_{en}[n]$	[eV]	Kinetická energie neinteragujících elektronů
$K[n]$	[eV]	Neklasický člen obsahující výměnnou a korelační energii
V_A	[Å ³ /at.]	Objem na atom austenitu
V_{NM}	[Å ³ /at.]	Objem na atom nemodulovaného martenzitu
$(c/a)_{NM}$	[-]	Poměr mřížkových parametrů NM
ΔE_{A-NM}	[meV/at.]	Rozdíl totální energie austenitu a NM na atom
L	[Å]	Vzdálenost mezi přidanými atomy Mn
M	[μ _B]	Magnetický moment

Zkratka	Význam
10M	Pětivrstvý monoklinický modulovaný martenzit
14M	Sedmivrstvý monoklinický modulovaný martenzit
4O	Čtyřvrstvý ortorombický modulovaný martenzit
bcc	Kubická prostorově středěná mřížka
bct	Tetragonální prostorově středěná mřížka
CPA	Aproximace koherentního potenciálu
DFT	Teorie funkcionalu elektronové hustoty
DOS	Hustota stavů
EMTO	Metoda exaktních muffin-tin orbitalů
fcc	Kubická plošně středěná mřížka
GGA	Aproximace zobecněného gradientu
GMCE	Značný magnetokalorický jev
LDA	Aproximace lokální hustoty
MCE	Magnetokalorický jev
MFIS	Magnetickým polem indukovaná deformace
MIR	Magnetickým polem způsobená reorientace
MSMA	Magnetické slitiny s tvarovou pamětí
NM	Nemodulovaný martenzit
PAW	Projektované přidružené vlny
PBE	Parametrizace dle Perdewa, Burkea a Ernzerhafa pro GGA
PP	Pseudopotenciál
RPA	Aproximace náhodné fáze
SMA	Slitiny s tvarovou pamětí
ULICS	Univerzální lineárně závislé sdružené deformace
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package – program pro DFT výpočty