



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

**POČÍTAČOVÉ MODELOVÁNÍ SLITIN S VYSOKOU
ENTROPIÍ**

COMPUTER MODELING OF HIGH-ENTROPY ALLOYS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Pavel Papež

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Martin Zelený, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	Bc. Pavel Papež
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Materiálové inženýrství
Vedoucí práce:	Ing. Martin Zelený, Ph.D.
Akademický rok:	2020/21

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 diplomové práce:

Počítačové modelování slitin s vysokou entropií

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Slitiny s vysokou entropií představují nový typ kovových slitin, které vykazují vylepšené mechanické vlastnosti v porovnání s běžně používanými materiály. Jedná se o jednofázové slitiny tří a více prvků v ekvatomárních poměrech. Díky tomu je možné stabilizovat takovou krystalovou strukturu slitiny, která je jinak u jednotlivých složek nestabilní. Mezi pozoruhodné vlastnosti těchto slitin patří například výborná vysokoteplotní stabilita či vysoká odolnost vůči mechanickému namáhání. Již tak dobré vlastnosti těchto slitin mohou být dále vylepšeny vyloučením druhé fáze. Toho lze dosáhnout dopováním dalším prvkem. Potřebné množství dopantu však musí být pečlivě zvoleno, aby nedošlo k porušení stability vysokoentropické fáze. Vliv dopování na fázovou stabilitu těchto slitin je výhodné studovat teoreticky s využitím tzv. ab initio výpočtů. Podstatou této metody je, že vychází pouze ze základních postulátů kvantové mechaniky a nepotřebuje žádná vstupní experimentální data.

Cíle diplomové práce:

Práce je zaměřena na teoretické studium různých uspořádání atomů ve slitině s vysokou entropií na bázi Cr–Co–Ni s pomocí ab initio výpočtů. Dále bude studován vliv dopování N a C. Hlavním cílem práce bude zjištění, které intersticiální pozice v krystalové mřížce jsou pro tyto prvky nejvhodnější v závislosti na okolních atomech a jak jejich přítomnost ovlivní stabilitu studované slitiny.

Seznam doporučené literatury:

MURTY, B. S., J. W. YEH, S. RANGANATHAN, P. P. BHATTACHARJEE. High-Entropy Alloys (Second Edition), Elsevier, 2019.

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.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

.....
prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá teoretickým studiem slitiny s vysokou entropií CoCrNi za využití ab initio výpočtů. Byl studován vliv uspořádání na krátkou vzdálenost na vzájemnou stabilitu FCC a HCP struktury a vliv na energii vrstevné chyby. Výsledky ukazují zvýšení stability obou typů struktur se snižujícím se počtem Cr-Cr nejbližších sousedů. Vliv počtu Cr-Cr nejbližších sousedů na energii vrstevné chyby nebyl narozdíl od dříve napsané literatury prokázán. Ukázala se však silná závislost na změně uspořádání na krátkou vzdálenost, ke kterému dojde při posunu vrstev (1 1 1) po transformaci z FCC do HCP struktury. Dále byl studován vliv intersticiálních atomů C a N. Oba stabilizují FCC strukturu a tím dochází ke zvýšení energie vrstevné chyby. Oba intersticiály preferují oktaedrické pozice s větším množstvím Cr v jejich okolí.

Abstract

This Master's thesis is focused on theoretical study of the high entropy alloy CoCrNi using ab initio calculations. The focus was on the effect of short range order on the relative stability of FCC and HCP structures and the value of stacking fault energy. The results show increase of stability in both types of structures with decreasing number of Cr-Cr nearest neighbours. The effect of the number of Cr-Cr nearest neighbours on the stacking fault energy previously shown in literature was not observed. However the strong dependency was found on the change of short range order caused by the shift of (1 1 1) planes after the transformation from the FCC to HCP structure. The effect of interstitial atoms C and N was also studied. Both these interstitials stabilise FCC structure and thus cause the increase of stacking fault energy. Both interstitials prefer octahedral positions with higher amount of Cr in their nearest neighbour shell.

Klíčová slova

Slitiny s vysokou entropií, CoCrNi, energie vrstevné chyby, ab initio výpočty, intersticiální dopování C a N

Keywords

High entropy alloys, CoCrNi, stacking fault energy, ab initio calculations, interstitial doping of C and N

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

PAPEŽ, Pavel. *Počítačové modelování slitin s vysokou entropií*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/132335>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Martin Zelený.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma „Počítačové modelování slitin s vysokou entropií“ vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Brně dne: 26.5. 2021

.....
Pavel Papež

Poděkování

Zde bych velmi rád poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Ing. Martinu Zelenému Ph.D. za poskytnutí odborných rad a vedení při zpracování diplomové práce. Dále bych rád poděkoval superpočítačovému centru IT4Innovations za poskytnutí výpočetních zdrojů v projektu e-INFRA CZ (ID:90140). V neposlední řadě patří díky i mým blízkým za podporu během studia.

Obsah

1. Úvod.....	1
2. Cíle práce	2
3. Výpočetní metody v materiálovém inženýrství	3
3.1 Ab initio metody.....	3
3.1.1 Schrödingerova rovnice.....	3
3.1.2 Teorie funkcionálu hustoty.....	3
3.1.3 Strukturní relaxace a Hellmann-Feynman teorém.....	6
3.2 Delokalizované vnitřní souřadnice a Gadget.....	7
3.3 Termodynamika	9
3.3.1 Fonony.....	10
3.3.2 Zjednodušené modely pro teplotní závislost.....	12
3.4 Energie vrstevné chyby	13
3.5 Special Quasirandom Structures	15
4. Slitiny s vysokou entropií.....	16
4.1 Definování slitin	16
4.2 Termodynamika slitin	17
4.2.1 Fázová stabilita.....	17
4.2.2 Predikce vzniku jednofázového nebo vícefázového roztoku	18
4.2.3 Difuze	22
4.3 Mechanické vlastnosti	22
4.3.1 Vliv distorze mřížky	23
5. Slitina CoCrNi.....	26
5.1 Mechanické vlastnosti	26
5.2 Korozní odolnost	28
6. Nastavení výpočtů.....	30
6.1 Výpočet hodnoty vrstevné chyby	31
6.2 Výpočty vlivu uspořádání	31
6.3 Výpočty intersticiálních poloh	32
6.4 Teplotní závislost SFE γ_{SF}	34
7. Výsledky a diskuse.....	35
7.1 Vliv uspořádání struktury.....	35
7.1.1 Dvojice Co-Co.....	37
7.1.2 Dvojice Co-Ni	38
7.1.3 Dvojice Cr-Cr	39
7.1.4 Dvojice Co-Cr	43
7.1.5 Dvojice Cr-Ni	44
7.1.6 Dvojice Ni-Ni	45
7.2 Výpočty poloh intersticiálních atomů	46

7.3 Teplotní závislost SFE γ_{SF}	49
8. Závěr	51
9. Seznam použité literatury.....	52
10. Seznam použitých zkratek a symbolů	58

1. Úvod

Slitiny s vysokou entropií (dále HEA z angl. High entropy alloys), představují novou kategorii materiálu, které oproti klasickým slitinám s jedním nebo dvěma hlavními prvky obsahují více hlavních prvků v ekvatomárním složení nebo složením blízkém ekvatomárnímu. První slitiny tohoto typu byly získány v roce 2004 nezávisle na sobě skupinami profesora Cantora a Yeha. Na rozdíl od klasických slitin se jedná o materiály vyskytující se ve středu kompozičního prostoru, čehož je možné dosáhnout právě větším množstvím hlavních prvků. Původně byl předpoklad, že je možné získávat jednofázové struktury zvyšováním konfigurační entropie, avšak dalším výzkumem se ukázalo, že výskyt jednofázové struktury není vždy nutný, a také skutečnost, že konfigurační entropie nemusí být vždy hlavním stabilizačním činitelem pro slitinu. Dochází však ke vzniku jednoduchých krystalových struktur typu FCC, BCC a HCP. Slitiny s vysokou entropií vykazují 4 základní jevy zodpovídající za jejich vlastnosti: vysokou konfigurační entropii, zpomalenou difuzi, distorzi krystalové mříže a koktejlový efekt [1], [2]. Nejjednodušeji definovaný je koktejlový efekt, jelikož se jedná o získání vlastností nečekanou synergickou kombinací různých prvků. Další zmíněné jevy budou podrobněji popsány v jednotlivých kapitolách této práce.

Postupným vývojem se tvořily další slitiny vycházející např. z původní slitiny CoCrFeMnNi, jinak známé jako slitiny Cantor, a to nejen zvyšováním prvků, ale také jejich snižováním. Ukázalo se, že je možné získat i tři prvkové slitiny s lepšími vlastnostmi, než byly původní víceprvkové. Jednou z těchto slitin je slitina CoCrNi, které se tato práce věnuje. Tato slitina je zajímavá především svými mechanickými a deformačními vlastnostmi za snížených teplot [3]. Také je možné vlastnosti těchto slitin dále vylepšovat pomocí intersticiálních atomů, ať už se jedná o mechanické vlastnosti, nebo korozní odolnost, avšak vzhledem k ekvatomárnímu složení těchto slitin je nutné dbát na fázovou stabilitu, která může být negativně ovlivněna.

HEA mají vysokou pevnost a lomovou houževnatost za zachování dobré tažnosti [1]. Tyto vlastnosti by byly vhodné i pro běžné využití jako konstrukční materiál, avšak kvůli vyšší ceně slitiny uplatnění nenachází. Za vysokých a kryogenních teplot jsou výhody slitin mnohem výraznější a vyšší cena může být porovnatelná s typicky používanými superslitinami. Taktéž je zkoumána možnost dalších, více speciálních vlastností zkombinovaných s dobrými pevnostními vlastnostmi, jako například odolnost proti koroznímu praskání, poškození vodíkem, tvarová paměť, supravodivost a další, které jsou pro jiné materiály s vysokými pevnostmi nedosažitelné. Dalším případným využitím jsou materiály pro katalyzátory pro různé pokročilé palivové články, kde konvenční materiály selhávají.

V této práci byly k teoretickému studiu slitiny CoCrNi využity ab initio metody, které umožňují získání informací o materiálu bez vstupních experimentálních dat. Pracují pouze se základními jevy kvantové mechaniky a fyziky. Vzhledem k rozsáhlému množství možných nových slitin s vysokou entropií jsou tyto výpočetní metody vhodné pro jejich prozkoumání, zjištění jejich termodynamických vlastností a možných struktur.

2. Cíle práce

Cílem této práce je teoretické studium různého uspořádání atomů ve slitině CoCrNi pomocí ab initio výpočtů. Bude prozkoumáno několik různých struktur s různou úrovní uspořádání atomů a vlivu na fázovou stabilitu struktury. Bude popsán vliv uspořádání jednotlivých dvojic prvků ve slitině. Také bude studován vliv na fázovou stabilitu dopováním slitiny atomy C a N a které intersticiální pozice v krystalové mřížce jsou pro tyto prvky nejvhodnější a jakým vlivem budou působit okolní prvky. Dále bude studován vliv uspořádání a intersticiálních atomů na energii vrstvené chyby.

3. Výpočetní metody v materiálovém inženýrství

3.1 Ab initio metody

Jedná se o výpočty umožňující studium elektronové struktury materiálu na základě zákonitostí vycházejících z kvantové fyziky. Tyto metody se zabývají energetickými stavy systémů a s jejich pomocí je možné získat informace o stabilitě struktury materiálu bez vstupních experimentálních dat. Z výpočtů je dále možné získat vlastnosti materiálu jako jsou například Curieho teplota, objemový modul pružnosti, teploty transformace struktury a další. V této práci je používána jedna z nejčastějších aplikací ab initio metod, teorie funkcionálu hustoty. Z výsledků této metody je možné získat informace pro danou strukturu za teploty 0 K. Pro získání dalších informací o struktuře spojené s tepelnými jevy je možné ji kombinovat s dalšími metodami, které popisují tepelné vibrace mřížky a další jevy spojené se zvyšující se teplotou. [4]

3.1.1 Schrödingerova rovnice

Základní rovnicí pro ab initio výpočty je Schrödingerova rovnice, která popisuje interakci mezi elektrony a atomovými jádry:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) = \left(U(\vec{x}, t) - \frac{\hbar^2}{2m_{el}} \nabla^2 \right) \psi(\vec{x}, t), \quad (3.1)$$

kde i je imaginární číslo, \hbar je redukovaná Planckova konstanta, t je čas, \vec{x} je pozice částice v prostoru, m_{el} je hmotnost elektronu, ∇^2 je Laplacián, ψ je vlnová funkce elektronu závislá na čase a pozici a U je pole potenciální energie působící na elektron tvořené atomovými jádry. Potenciál působící na elektron však často není funkcí času, ale pouze polohy, a tak je možné vlnovou funkci přepsat jako závislou pouze na prostoru, a tak získat časově nezávislou variantu Schrödingerovy rovnice ve tvaru:

$$\left(U(\vec{x}) - \frac{\hbar^2}{2m_{el}} \nabla^2 \right) \psi(\vec{x}) = E_0 \psi(\vec{x}), \quad (3.2)$$

kde E_0 je hodnota energie vlnové funkce. Hamiltonián je operátor obsahující veškeré příspěvky k energii systému od interagujících elektronů a jader. Pro mnohoelektronové systémy se jedná o kinetickou energii elektronů a jader, Coulombovské odpuzování každých dvou elektronů, resp. jader a Coulombovské přitahování jader a elektronů. Pomocí rovnice (3.2) je možné získat řešení Schrödingerovy rovnice pouze pro systémy s jedním elektronem. Pro systémy se dvěma a více elektrony je výpočetní náročnost příliš vysoká, a navíc v nich dochází k jiným než ke Coulombovským interakcím, které musejí být dále aproximovány.

První z aproximací je Born-Oppenheimerova adiabatická aproximace pro zjednodušení řešení Schrödingerovy rovnice, která spočívá v pohybu jader v porovnání s pohybem elektronů. Jelikož hmotnost protonu je přibližně 1836-krát větší než elektronu, tak přes to, že navzájem na sebe působí ekvivalentní silou, elektron bude uveden do pohybu mnohem jednodušeji než proton. Z toho plyne aproximace protonu jako pevného bodu v prostoru, na jehož případný pohyb reagují elektrony okamžitě a umísťují se do svého základního energetického stavu, a tak je možné řešení Hamiltoniánu pouze s příspěvky elektronů, zatímco protony vytváří konstantní potenciál, ve kterém se elektrony pohybují.

3.1.2 Teorie funkcionálu hustoty

Další aproximace musí následovat pro kvantové interakce elektronů. Například pro výměnné jevy založené na Pauliho principech, které dávají omezení pro popis vlnové funkce. Ta musí být antisymetrická pro výměnu pozic dvou elektronů, které se musí při svém pohybu navzájem míjet. Tento problém je možné vyřešit pomocí elektronové hustoty, jež ve svém zápisu neuvažuje přímo vlnové funkce pro mnoho elektronů. Funkce hustoty elektronů pro obecný systém je možno vyjádřit následovně:

$$\rho(\vec{x}) = N^{el} \int \psi^*(x_1, x_2, \dots, x_{N^{el}}) \psi(x_1, x_2, \dots, x_{N^{el}}) dx_1 dx_2 \dots dx_{N^{el}}. \quad (3.3)$$

Integrál je nezávislý na tom, podle kterého elektronu se integruje. V kombinaci s antisymetrií, danou Pauliho principem, je možné integrál hustoty dát do rovnosti s počtem elektronů N^{el} :

$$\int \rho(\vec{x}) dx = N^{el}. \quad (3.4)$$

Zásadní výhodou elektronové hustoty je její závislost pouze na 3 proměnných, oproti Schrödingerově rovnici, která je závislá na 3 N^{el} proměnných.

Teorie funkcionalu hustoty (dále DFT, z angl. Density functional theory) je založena na teorémech dokázaných Kohnem a Hohenbergem v roce 1964. První teorém ukazuje, že základní stav jakéhokoliv systému skládajícího se z mnoha interagujících částic s danými interakcemi mezi částicemi je unikátním funkcionalem elektronové hustoty a dává tak unikátní externí potenciál U , ve kterém se pohybují elektrony. Určuje tak unikátní hodnotu Hamiltonianu [4], [5]. Další teorém, variační, ukazuje, že je možné získat základní stav variací elektronové hustoty a externího potenciálu. Dále vyjadřuje rozdělení kinetické energie elektronů do dvou částí, první, jež je bude uvažovat jako neinteragující a zastává hlavní příspěvek ke kinetické energii, a druhé, která bude korigovat celkovou hodnotu uvažováním jejich interakcí. Druhá část je poté obsažena ve výměnné a korelační energii. Takto uvažovaná kinetická energie umožňuje převod jedné rovnice s mnoha elektrony na soustavu jednoelektronových Kohn-Shamových rovnic, kde je pohyb každého elektronu v mnohaelektronovém systému popsán jako pohyb nezávislého elektronu v efektivním potenciálu.

$$\frac{\delta T^s[\rho]}{\delta \rho} + U^{eff}(\vec{x}; \rho) = \mu. \quad (3.5)$$

V této rovnici je T^s kinetická energie neinteragujících elektronů, U^{eff} je efektivní potenciál obsahující externí, výměnný korelační U^{xc} a Hartreeho složku U^H a μ je Lagrangův multiplikátor. Kinetickou energii elektronů je pak možné vyjádřit pomocí vlnové funkce jednoho elektronu následovně:

$$T^s = \langle \psi^{sp} | -\frac{\hbar^2}{2m_{el}} \nabla^2 | \psi^{sp} \rangle, \quad (3.6)$$

Ve které je vlnová funkce pro systém s jedním elektronem aproximována pomocí lineární kombinace báзовých funkcí

$$\psi_I^{sp} = \sum_{n=1}^N c_{In} \varphi_n, \quad pro \ I = 1, \dots, N. \quad (3.7)$$

Výsledná elektronová hustota pro N členů soustavy bazálních vektorů je rovna:

$$\rho(\vec{x}) = \sum_{I \text{ zaplněné}} \sum_{n=1}^N |c_{In}|^2 |\varphi_n(\vec{x})|^2. \quad (3.8)$$

Výsledná energie systému s více elektrony je poté vyjádřena

$$E_0 = \sum_I \varepsilon_I - \varepsilon^H - \int \rho U^{xc}(\vec{x}; \rho) d\vec{x} + \varepsilon^{xc}(\rho) + \frac{1}{2} \sum_I^{N_n} \sum_{J \neq I}^{N_n} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}, \quad (3.9)$$

kde Z_I je protonové číslo atomu I , resp. J , ε^{xc} je výměnná korelační energie. ε^H je Hartreeho energie popisující Coulombovské interakce mezi elektrony vyjádřená následovně.

$$\varepsilon^H = \frac{1}{2} \int \rho(\vec{x}) U^H(\vec{x}) d\vec{x}, \quad (3.10)$$

$$U^H(\vec{x}) = \int \frac{e^2 \rho(\vec{x}')}{|\vec{x} - \vec{x}'|} d\vec{x}'. \quad (3.11)$$

Jelikož je soustava Kohn-Shamových rovnic závislá na elektronové hustotě $\rho(x)$, vyžaduje řešení pomocí iteračního cyklu. Nejprve se určí odhad původních potenciálů pomocí básových funkcí. Následně jsou pro tyto potenciály vyřešeny Kohn-Shamovy rovnice za získání elektronové hustoty. Pokud není splněno zadané kritérium pro konvergenci, dochází k novému zjištění potenciálů pro konfiguraci získanou v předchozím kroku a dále novou hodnotu elektronové hustoty. Aby bylo možné provést kompletní odhad potenciálů, je však nutné zjistit hodnoty výměnné korelační energie, resp. potenciálu.

Výměnnou korelační energii je možné získat několika způsoby. Nejjednodušším přístupem je lokální aproximace hustoty (LDA – Local Density Approximation). Tato aproximace neuvazuje gradienty elektronové hustoty a tím umožňuje použití získaných energií jak pro rovnoměrné pole elektronové hustoty, tak i pro proměnné pole. Pokročilejší metodou navazující na LDA je metoda zobecněné aproximace gradientu elektronové hustoty (GGA – Generalized Gradient Approximation) [6], která bere v potaz lokální elektronovou hustotu a blízké okolí vybraného bodu.

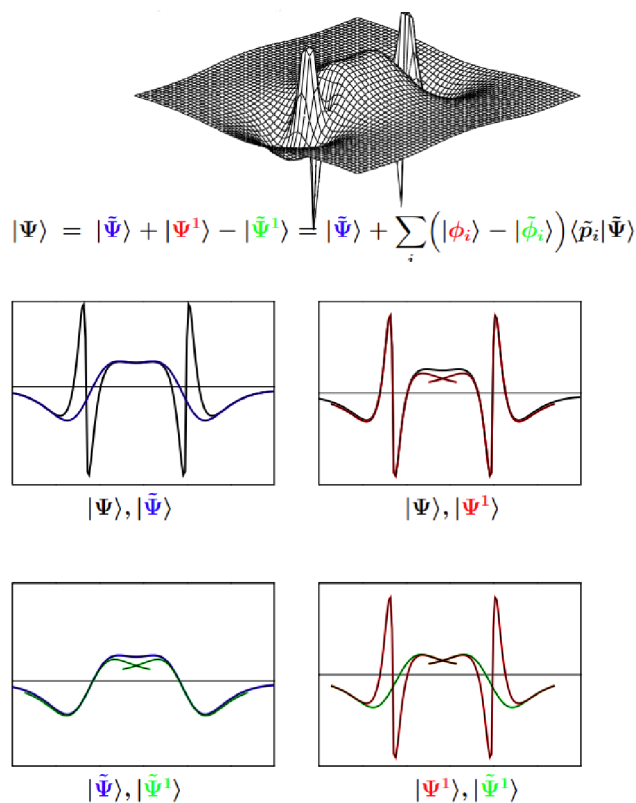
Důležité je také zvolení vhodných básových funkcí využitých pro správný rozvoj elektronových orbitalů. To je možné pomocí atomových orbitalů nebo rovinných vln. Atomové orbitály jsou vhodné spíše pro molekuly, zatímco soubor rovinných vln je vhodný pro popis krystalů. Problém s rovinnými vlnami se objevuje blízko jádra atomu, kde dochází k oscilaci. K vyřešení tohoto problému je možné využít tzv. pseudopotenciálů, jež nahrazují vlnové funkce pro elektrony v blízkosti jádra. Při použití pseudopotenciálů je možné využít rovinné vlny jen pro popis valenčních elektronů vzdálených od jádra a valenční elektrony bližší k jádru popsat pomocí pseudovlnových funkcí. Přesnější možností popisu vlnových funkcí jsou projektované přidružené vlny (PAW - Projector Augmented Waves) [7], [8]. Tato metoda pomocí transformace popisuje pravou vlnovou funkci. Rozkládá celkovou vlnu do parciálních vlnových funkcí pro valenční elektrony ve větší vzdálenosti od jádra a pseudovlnových parciálních funkcí vytvořených pomocí projektované funkce pro valenční elektrony v blízkosti jádra. Výsledná vlnová funkce je pak definována následovně

$$|\psi\rangle = |\widetilde{\psi}_n\rangle + \sum_R |\psi_R^1\rangle - \sum_R |\widetilde{\psi}_R^1\rangle, \quad (3.12)$$

kde $|\widetilde{\psi}_n\rangle$ popisuje situaci vzdálenou od jader, ostatní části rovnice pak situaci blízko jader. Na obrázku 1 je viditelné grafické znázornění těchto vln pro vazebné orbitály molekuly Cl₂. Úplná vlnová funkce je na obrázku 1 černou barvou, modrá je pseudovlnová funkce, červenou je parciální vlnová funkce a zelenou je parciální pseudovlnová funkce.

Integrace vlnových funkcí pro periodické systémy je často prováděna v Brillouinově zóně reciproké mřížky se středem v Γ -bodě. Ta bývá popsána sítí k-bodů, Blochových vektorů, o definované jemnosti. Je tedy vhodné zvolit takovou síť, která bude dostatečně přesná, ale ne zbytečně jemná. Příliš jemná síť bude pouze zvyšovat výpočetní čas bez výraznějšího zisku přesnosti. Často využívanou metodou pro tvorbu této sítě je Monkhorst-Packova metoda [9], která ukazuje existenci periodických ortonormálních funkcí rovnoměrně rozmístěných po skupině bodů v Brillouinově zóně.

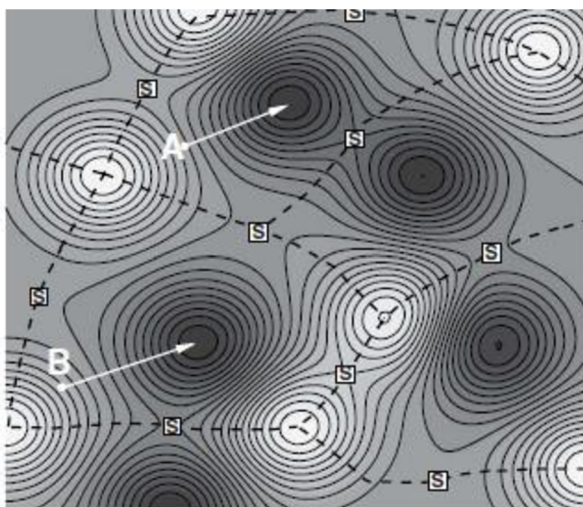
V případě magnetických materiálů je třeba uvažovat magnetický spin jednotlivých atomů. Toho je docíleno použitím spin-polarizovaných výpočtů, které upravují základní rovnici DFT, která nyní nezávisí pouze na poloze \vec{x} , ale také na matici magnetických momentů [10].



Obrázek 1 schéma projektované přidružené vlnové funkce, úplná vlnová funkce je označena černou barvou, modrá je pseudovlnová funkce, červená je parciální vlnová funkce a zelená je parciální pseudovlnová funkce. [11]

3.1.3 Strukturální relaxace a Hellmann-Feynman teorém

Použitím DFT je možné získat pouze energii při 0 K pro dané rozložení atomů, a proto je k získání energetického minima dané struktury nutné provést strukturální relaxaci. Relaxací je myšlena změna struktury s cílem dosažení základního stavu minimalizací energie [4]. Stav s naprosto minimální energií jsou krystalické struktury bez defektů, dále s rostoucí energií jsou krystalické struktury s vnitřními defekty, amorfni struktury a různé clustery struktur. Při relaxaci dané struktury se tedy hledá energeticky nejvýhodnější posunutí atomů v závislosti na silách působících na atomy. Tyto všechny struktury tvoří lokální minima v energetickém prostoru pro $3N - 3$ atomové rozměry, zobrazené na obrázku 2.



Obrázek 2 půdorys energetického prostoru pro různé struktury [4]

Aby bylo možné struktury relaxovat, je nejprve nutné získat síly působící na jednotlivé atomy. K tomu se využívá Hellmann-Feynmanova teoremu [12], který umožňuje získat síly pomocí derivace energie a v případě DFT pomocí derivace Hamiltoniánu [13], [14]. Tento předpoklad platí ve stavu nehybných atomových jader. Pro parametr λ , který může být jakýkoliv z parametrů popisujících pozici atomů, je možné vyjádřit sílu f následovně:

$$f_\lambda = -\frac{\delta E}{\delta \lambda}. \quad (3.13)$$

Síla f_λ je definována tak, aby bylo možné využít $f_\lambda d_\lambda$ jako definici práce nutnou pro posunutí atomového jádra o vzdálenost d_λ . Použitím průměrné derivace Hamiltoniánu je dále možné sílu definovat pro pohyblivé jádra jako:

$$f_\lambda = -\left\langle \frac{\delta H}{\delta \lambda} \right\rangle_{Avg} = -\int \psi^* \frac{\delta H}{\delta \lambda} \psi dv. \quad (3.14)$$

Porovnáním těchto rovnic je zjištěné, že jsou ekvivalentní. V DFT je aplikace Hellmann-Feynmanova teoremu provedena přes derivaci Hamiltoniánu ze získaných vlnových funkcí pro pozice atomů \vec{R}

$$-\vec{F}_I = \nabla_I E_0(\vec{R}) = \langle \psi_0(\vec{R}) | \nabla_I H(\vec{R}) | \psi_0(\vec{R}) \rangle, \quad (3.15)$$

Kde E_0 je získaná energie struktury a ∇_I je matematický operátor nabla [15].

Existuje několik algoritmů pro nalezení energetického minima pro danou strukturu [4]. Všechny metody záleží na původním odhadu, tj. původně zvolené struktuře, jelikož je možné dosáhnout relaxace do jiných lokálních minim pro každý původní odhad, jak je viditelné na obrázku 2 pro body A a B. Metoda největšího spádu (SD - Steepest Descent) je velmi jednoduchá na implementování, avšak méně přesná a může být zdoluhavá na konvergenci, obzvláště při nešťastném umístění výchozího odhadu. Principem je posun atomů podle působících sil směrem největšího spádu, tzn. směrem působení sil, zjistit nově působící síly a znovu posunout dle nových sil a takto opakovat, dokud není dosaženo konvergence.

Pokročilejší metodou je pak metoda konjugovaného gradientu (CG - Conjugate Gradient), která se zaměřuje na minimalizaci kvadratické funkce v okolí minima funkce energie pomocí Hessovy matice druhých derivací podle polohy. Tento přístup umožňuje rychlejší konvergenci oproti SD. Další možností je Newtonova Raphsonova metoda. Ta opět uvažuje energii jako kvadratickou funkci, na rozdíl od metody CG je Hessova matice ukládána mezi iteracemi a invertována. Kvůli operacím s Hessovou maticí je metoda výpočetně náročnější než CG, k jejímu řešení je vhodné použít metodu konečných prvků, jež umožňuje efektivní výpočet Hessovy matice. Problém s výpočetní náročností Hessovy matice řeší kvazi-Newtonové metody, jež aproximují hodnoty Hessovy matice pomocí gradientních silových vektorů.

3.2 Delokalizované vnitřní souřadnice a Gadget

Gadget je externí nástroj pro výpočty provedené v programu VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) vytvořený Bučkem a kol. [16]. Umožňuje provést výpočty v delokalizovaných vnitřních souřadnicích atomů za účelem strukturní relaxace jejich pozic. Při použití Gadgetu je program VASP spuštěný vždy pro jeden iontový krok.

Krystalové struktury jsou většinou popsány třemi mřížkovými vektory v kartézském souřadném systému. Polohy atomů v mřížce je možné vyjádřit ve tvaru

$$r_\alpha^{a,L_a} = \sum_{\beta=1}^3 h_{\alpha\beta} (s_\beta^a + l_\beta^a), \quad (3.16)$$

kde $h_{\alpha\beta}$ jsou jednotlivé složky 3 mřížkových vektorů, s jsou frakční souřadnice atomů a l jsou vektory popisující základní mřížku. Pro výpočty jsou často využívány frakční souřadnice, které udávají polohu atomů v hodnotách podílu délky hrany krystalové mřížky. Ty jsou získány inverzní transformací matice mřížkových vektorů následovně

$$s_\alpha^a = \text{mod} \left(\sum_\beta h_{\alpha\beta}^{-1} r_\beta^{a,L_\alpha}, l_\alpha^a \right). \quad (3.17)$$

Strukturní deformace mřížky je možno popsat deformací mřížkových vektorů při konstantních frakčních souřadnicích. Jejich změnu je možné vyjádřit pomocí tenzoru deformace $\varepsilon_{\alpha\beta}$

$$r'_\alpha = \sum_\beta (\delta_{\alpha\gamma} + \varepsilon_{\alpha\gamma}) h_{\gamma\beta}, \quad (3.18)$$

kde $\delta_{\alpha\gamma}$ je Kroneckerovo delta. Toto vyjádření dává $3N + 9$ deformačních proměnných, kde $3N$ atomových souřadnic a 9 je z tenzoru deformace.

Geometrická optimalizace struktury je docílena lokální harmonickou expanzí totální energie do okolí původní struktury. Využívá se přitom přesných prvních derivací a aproximovaných druhých derivací energie k určení vhodného kroku k přiblížení struktury k minimu energie. Popis tohoto kroku $\delta\vec{R}$ jako externích souřadnic je dán rovnicí

$$E(\vec{R} + \delta\vec{R}) - E(\vec{R}) = -f^t \delta\vec{R} + \frac{1}{2} \delta\vec{R}^t F \delta\vec{R} + \dots + \dots, \quad (3.19)$$

kde F je Hessova matice. Vektor f je složen buď silami f_α^a nebo derivacemi totální energie podle matice mřížkových vektorů f_α^β

$$f_\alpha^a = -\frac{dE}{ds_\alpha^a}, \quad (3.20)$$

$$f_\alpha^\beta = -\frac{dE}{dh_{\alpha\beta}}. \quad (3.21)$$

Hessova matice je složena z několika částí, a to druhými derivacemi energie podle polohy a napětově deformačních derivací a členy tvořenými vzájemnými násobky.

Vyjádřením kroku $\delta\vec{R}$ pomocí vnitřních souřadnic je možné omezit stupně volnosti pouze na vnitřní, tzn. zbavit se například rotace systému. Interními atomovými souřadnicemi jsou například délka vazeb mezi atomy, úhel vazeb atd. a jejich lineární kombinace. Deformace interních souřadnic $\delta\xi_i$ jsou svázány s externími deformacemi nelineární transformací aproximovanou Taylorovým rozvojem.

$$\delta\xi_i = (B\delta\vec{R})_i + \frac{1}{2} \delta\vec{R}^t C^i \delta\vec{R} + \dots. \quad (3.22)$$

Načež vyjádření energetického kroku v závislosti na interních souřadnicích je vyjádřeno

$$E(\xi + \delta\xi) - E(\xi) = -\varphi^t \delta\xi + \frac{1}{2} \delta\xi^t H \delta\xi + \dots, \quad (3.23)$$

$$B^t \varphi = f, \quad (3.24)$$

$$B\delta\vec{R} = \delta\xi. \quad (3.25)$$

B je Wilsonova matice pro periodické systémy, H je interní Hessova matice druhých derivací. I pro malé systémy je však počet vygenerovaných interních souřadnic mnohem vyšší než počet iontových stupňů volnosti pro periodické systémy. Tyto nadbytečné souřadnice je možné odstranit pomocí Wilsonovy B-matice. Vytvoření vhodné B-matice pro konkrétní periodický systém je tak důležité pro správnou optimalizaci interních souřadnic. Tvorba B-matice pak musí obsahovat všechny unikátní interní souřadnice, jejichž deformace může ovlivnit mřížkové parametry. Toho je dosaženo touto úpravou B-matice

$$\begin{pmatrix} \delta q \\ \delta \hat{q} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B^{qs} & B^{qh} \\ B^{\hat{q}s} & B^{\hat{q}h} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta s \\ \delta h \end{pmatrix}, \quad (3.26)$$

Kde B^{qs} a $B^{\hat{q}s}$ popisují lineární transformace atomových pozic s a B^{qh} a $B^{\hat{q}h}$ popisují transformaci matice mřížkových vektorů h do atomových q_i a vnitřních mřížkových \hat{q}_i souřadnic

$$B_{i,\alpha\alpha}^{qs} = \sum_{L_a} \sum_{\beta} \frac{\delta q_i}{\delta r_{\beta}^{a,L_a}} h_{\beta\alpha}, \quad (3.27)$$

$$B_{i,\alpha\beta}^{qh} = \sum_{a,L_a} \frac{\delta q_i}{\delta r_{\alpha}^{a,L_a}} (s_{\beta}^a + l_{\beta}^a), \quad (3.28)$$

$$B_{i,\alpha\beta}^{\hat{q}h} = \frac{\delta \hat{q}_i}{\delta h_{\alpha\beta}}. \quad (3.29)$$

Vnitřní mřížkové souřadnice jako délka hrany mřížky, poměr a/b , mřížkové úhly, objem atd. nezávisí na frakčních souřadnicích, což znamená že $B^{\hat{q}s} = 0$.

Pro některé ab initio výpočty je výhodné nebo nutné použít omezení geometrie. Obvyklá optimalizace tohoto omezení spočívá ve vymazání sil podél omezených souřadnic, aby došlo k zamezení deformací nějakou variací této souřadnice. Výhodou interních souřadnic je možnost zadání přímých omezení interních souřadnic při optimalizaci. Nejprve je B-matice modifikována takovým způsobem, že první derivace souřadnic, jejichž relaxace je povolena, jsou ortogonalizovány s ohledem na omezenou souřadnici q_c . Řádky matice B_j jsou upraveny dle rovnice:

$$\bar{B}_j = B_j - \sum_c \frac{(B_j \cdot B_c) B_c}{|B_c| |B_c|}. \quad (3.30)$$

Suma v této rovnici probíhá přes omezené souřadnice. Pokud je některý z řádků původní B-matice stejný s omezenou souřadnicí, je tímto krokem vymazán. Ze získané celé modifikované matice \bar{B} je dále možné stejným postupem jako pro B-matici získat delokalizované vnitřní souřadnice. Ty jsou nyní lineární kombinací omezených nebo relaxovaných souřadnic a gradienty pro delokalizované souřadnice odpovídající omezeným souřadnicím jsou rovny 0. Tato optimalizace probíhá tak dlouho, dokud není dosažené nastavených konvergenčních sil podél neomezených vnitřních souřadnic, tím se zamezí deformaci nechtěných parametrů.

3.3 Termodynamika

Termodynamika popisuje procesy látek spojených s tepelnými jevy. Mezi základní veličiny vázané k materiálům patří například vnitřní energie U , tepelná kapacita např. C_p , entropie S , entalpie H , Helmholtzova volná energie F a Gibbsova energie G . Samotnou hodnotu vnitřní energie systému nelze získat, je možné získat pouze rozdíl vnitřních energií ΔU pro dva různé stavy přes měřitelné hodnoty. Dle prvního zákona termodynamiky je změna vnitřní energie systému ΔU definována rovnicí

$$\Delta U = \delta Q + \delta W = \delta Q + p dV, \quad (3.31)$$

kde Q je teplo dodané soustavě a W je práce vykonaná soustavou, v tom případě je $W < 0$. Změna entalpie je pak dána rovnicí

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V, \quad (3.32)$$

kde p je tlak soustavy a ΔV je změna objemu soustavy. Podobně jako entalpie je neměřitelná i entropie, která se taktéž určuje jako změna mezi dvěma stavy. Je možné ji vyjádřit jako neuspořádanost systému, která má vyšší hodnotu s větším počtem energeticky ekvivalentních stavů. Makroskopicky se dá vyjádřit pomocí diferenciálu.

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.33)$$

Helmholtzova a Gibbsova energie jsou definovány následujícími rovnicemi z nichž je patrné, že Gibbsova volná energie platí pro děje probíhající při konstantním tlaku a Helmholtzova volná energie pro děje při stálém objemu.

$$G(T, p) = H - TS, \quad (3.34)$$

$$F(T, V) = U - TS. \quad (3.35)$$

Většina termodynamických veličin se dá rozepsat jakou součty příspěvků jednotlivých složek systému, jako třeba příspěvek elektronů, konfigurace, vibrací a dalších. Například pro příspěvek elektronů k Helmholtzově volné energii platí

$$F_{el} = E_{elec} - TS_{elec}, \quad (3.36)$$

kde E_{elec} je elektronová tepelná energie, obdoba k vnitřní energii v rovnici (3.32), a S_{elec} je elektronová entropie. Z těchto příspěvků F_i , kde za i se dodá příslušný příspěvek k celkové energii, je pak možné určit nejnižší Gibbsovu energii při porovnání všech možných stavů přes rovnici

$$G = E_0 + \sum_i F_i + pV, \quad (3.37)$$

kde E_0 je totální energie systému, obsahující příspěvky kinetické energie elektronů, energie interakce elektronů s vnějším potenciálem jader a vzájemné elektronové interakce. Je to tedy část celkové vnitřní energie U bez kinetické energie jader získatelná pomocí ab initio výpočtů. Další důležitou veličinou je směšovací entalpie H_{mix} , jedná se o teplo, které sloučenina spotřebuje nebo vyzáří při vzniku z čistých prvků při daném tlaku a teplotě v rovnovážném stavu. Tento stav je většinou při tlaku atmosférickém (101 325 Pa) a teplotě 298,15 K. Taktéž je možno vyjádřit Gibbsovu směšovací energii, tedy změnu Gibbsovy energie při reakci, která, aby reakce proběhla, musí být < 0 .

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (3.38)$$

V případě teploty 0 K je možné směšovací entalpii vyjádřit pomocí totální energie slitiny E_0^S , a energií základních stavů jednotlivých čistých prvků E_0^P , získaných z ab initio výpočtů, přičemž x_i je atomový zlomek prvku i ve slitině a entropický člen bude roven nule

$$H_{mix}^{0K} = E_0^S - \sum x_i E_0^P. \quad (3.39)$$

3.3.1 Fonony

Popsané ab initio metody poskytují informace o energii struktury pouze pro teplotu 0 K. Pro praktické využití materiálů jsou však potřebné teploty vyšší, a tak je nutné takto získané informace rozšířit. Se zvyšující se teplotou dochází ke kmitům atomů kolem svých rovnovážných poloh. Vysunutí atomů z jejich rovnovážných poloh je doprovázeno vznikem vln šířících se mřížkou. Počet těchto vln je maximálně $3N$ atomů a nejmenší možná vlnová délka je dvojnásobek rovnovážné vzdálenosti mezi sousedními atomy, největší je omezena velikostí tělesa. Tyto kmity sdružené do vln pohybujících se krystalovou mřížkou se nazývají fonony [17].

Popis fononů je nejjednodušší v rovinách $[1\ 0\ 0]$, $[1\ 1\ 0]$ a $[1\ 1\ 1]$, kde se šířící vlna pohybuje posuvem celých rovin atomů ve fázi, a je tedy možné jejich vychýlení popsat jedinou souřadnicí u_s . Předpokladem, že síla působící na rovinu s způsobená posunutím $s+p$ je úměrná rozdílu výchylek $u_{s+p} - u_s$, je možné vyjádřit sílu působící na jeden atom roviny s

$$F_s = \sum_p C_p (u_{s+p} - u_s). \quad (3.40)$$

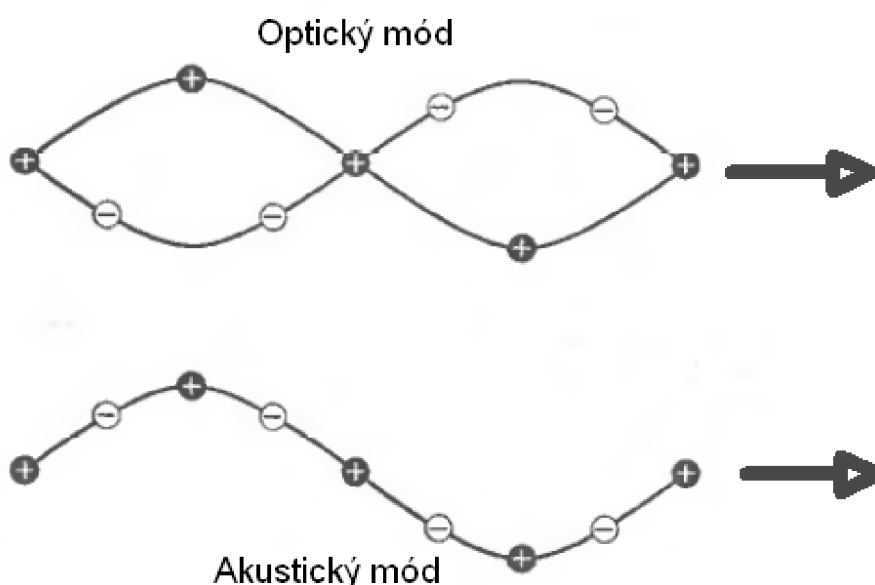
Konstanta C_p je silová konstanta působící mezi sousedními rovinami vzdálenými p , liší se pro příčné a podélné vlny. Pohybová rovnice pro rovinu s pro atom o hmotnosti m je poté dána vztahem

$$m \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \sum_p C_p (u_{s+p} - u_s). \quad (3.41)$$

Pomocí pohybové rovnice je poté možné vyjádřit disperzní zákon propojující frekvenci ω a vlnovým vektorem K a vzdáleností mezi rovinami a

$$\omega^2 = \frac{2}{m} \sum_{p>0} C_p (1 - \cos pKa). \quad (3.42)$$

Rozsah vlnového vektoru K je fyzikálně důležitý pouze pro první Brillounovu zónu. Pro hodnoty vyšší dochází v krystalu k opakování vlny, která se již vyskytuje v Brillounově zóně, a tak nepřináší další informace. V krystalech, které mají více než jeden atom v primitivní buňce, je fononové spektrum rozdvojené. Disperzní zákon má zde dvě části, akustickou a optickou, tím je možné rozlišit 4 typy vln, podélné LO a příčné TO optické a podélné LA a příčné TA akustické. Popis těchto dvou módů je dán chováním atomů při vibracích. V optickém módu atomy vibrují vůči sobě, avšak jejich těžiště je fixní. Pokud nesou opačný náboj, je možné excitovat tento typ pomocí elektrického pole světelné vlny. U akustické vlny dochází k pohybu atomů i s jejich těžišti dohromady.



Obrázek 3 dva fononové módy [17], upraveno

Jelikož je energie mřížkových vibrací kvantová, je tedy i fonon kvantovaný. Elastické vlny v krystalu jsou složeny z fononů a termální vibrace v krystalu jsou termálně excitované fonony. Energie elastických vln je dána vztahem v závislosti na frekvenci

$$\varepsilon = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad (3.43)$$

kde n je kvantové číslo do kterého je excitován mód fononů, tedy počet n fononů. Energie vln je složena z potenciální a kinetické energie. Průměrná kinetická energie vlny je dána

$$\frac{1}{8} V \omega^2 u_0^2 = \frac{1}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad (3.44)$$

Kde V je objem krystalu a u_0^2 je kvadrát amplitudy vyjádřený pomocí hustoty ρ

$$u_0^2 = 4 \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar}{\rho} V \omega. \quad (3.45)$$

Dále je možné popsat obecnou hustotu stavů fononů na ploše S v objemu V , v závislosti na gradientu vlnové frekvence v_g

$$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_\omega}{v_g}. \quad (3.46)$$

3.3.2 Zjednodušené modely pro teplotní závislost

Základem pro termální modely je kvazi-harmonická aproximace [18]. Pro popis Gibbsovy energie je použito vyjádření v závislosti na geometrii struktury [19], [20]

$$G^*(V; p, T) = E_0(\vec{R}_{opt}, V) + pV + F_{vib}^*(\vec{R}_{opt}, V; T) + F_{el}^*(\vec{R}_{opt}, V; T) + \dots, \quad (3.47)$$

kde E_0 je energie získaná z ab initio výpočtů, F_{vib}^* je vibrační část a F_{el}^* je elektronová část nerovnovážné Helmholtzovy energie, p je externí tlak. Závislost na struktuře je obsažena v objemu buňky V a souřadnicích atomových pozic a mřížkových parametrů obsažených v \vec{R}_{opt} , které jsou získané z minimální hodnoty energie E_0 . Je možné dále přidat do rovnice podle potřeby další části Helmholtzovy volné energie jako magnetickou, konfigurační atd. Rovnovážná hodnota Gibbsovy energie je získána minimalizováním této rovnice parciální derivací podle objemu

$$\frac{\delta G^*}{\delta V} = -p_{sta} + p - p_{th} = 0, \quad (3.48)$$

kde p_{sta} je statický tlak získaný derivací E_0 a p_{th} je tepelný tlak získaný derivací F_{vib}^* . Využitím optimálních atomových souřadnic \vec{R}_{opt} , umožňuje popis teplotního jevu na materiál pomocí tepelného tlaku namísto tepelných tenzorů napětí.

Kvazi-harmonickou aproximací je možné získat Gibbsovu energii systému pomocí harmonických aproximací pro několik různých objemů struktury, jež aproximují anharmonické chování materiálu, jako například tepelnou roztažnost. Základem aproximace je sada výpočtů s různými objemy v okolí rovnovážného objemu dané struktury. Helmholtzova energie je poté definována pomocí totální energie E_0 a vibrační části Helmholtzovy energie

$$F^*(\vec{R}, V; T) = E_0(\vec{R}, V) + \sum_j \left[\frac{\omega_j}{2} + k_B T \ln \left(1 - e^{-\frac{\omega_j}{k_B T}} \right) \right], \quad (3.49)$$

kde ω_j jsou vibrační frekvence atomů v první Brillouinově zóně. Z této energie jsou následně získány některé termodynamické vlastnosti jako je například entropie, vnitřní energie, Gibbsova energie (rovnice (3.35)), izotermický objemový modul B_T a tepelná kapacita C_V

$$S = - \left(\frac{\delta F}{\delta T} \right)_V = \sum_j \left[-k_B \ln \left(1 - e^{-\frac{\omega_j}{k_B T}} \right) + \frac{\omega_j}{T} \frac{1}{e^{\frac{\omega_j}{k_B T}} - 1} \right], \quad (3.50)$$

$$C_V = \left(\frac{\delta U}{\delta T} \right)_V, \quad (3.51)$$

$$B_T = V \left(\frac{\delta^2 F}{\delta V^2} \right)_T. \quad (3.52)$$

Další parametry je možné získat pomocí Grüneisenova parametru γ_{th} , který popisuje změnu vibračních vlastností struktury v závislosti na objemu. Je možné jej získat pro kvazi-harmonickou aproximaci z derivace entropického členu Gibbsovy energie

$$\gamma_{th} = -\frac{V}{C_V T} \left(\frac{\delta(-TS)}{\delta V} \right)_T. \quad (3.53)$$

Z něj je možné dále získat parametry jako koeficient teplotní roztažnosti, adiabatický objemový modul a tepelnou kapacitu C_P .

Výpočet vibračních spekter pro několik krystalových objemů může být výpočetně náročný úkon. Je tedy vhodné kvazi-harmonickou aproximaci dále upravit a zjednodušit tak získávání vibračních frekvencí ω_j pomocí zjednodušených modelů. Prvním z těchto modelů je Debye-Slaterův, který vychází z Debyeova popisu tepelné kapacity. V tomto případě k tepelné kapacitě přispívají za nízkých teplot pouze fonony s nízkými frekvencemi a velkými vlnovými vektory. Fononová hustota stavů je poté aproximována při úvaze všech fononů jako stacionárních vln v neuspořádané pevné látce

$$g_D(\omega) = \begin{cases} \frac{9n\omega^2}{\omega_D^3} & \text{pro } \omega < \omega_D, \\ 0 & \text{pro } \omega \geq \omega_D, \end{cases} \quad (3.54)$$

kde ω_D je Debyeova frekvence a n je atomová hustota. Debyeova frekvence je maximální hodnota frekvence vln a materiál ji dosahuje na Debyeově teplotě. V kvazi-harmonickém Debyeově modelu je Debyeova teplota Θ_D funkcí objemu struktury a Grüneisenova parametru následovně

$$\gamma_D = -\frac{\delta \ln \Theta_D}{\delta \ln V}. \quad (3.55)$$

Získání funkce Debyeovy teploty závislé na objemu je možné z elastických konstant jednotlivých struktur nebo aproximací navrhnout Slaterem. Aproximace uvažuje izotropní pevnou látku a adiabatický objemový modul $B_S \approx B_{sta}$. Získání Helmholtzovy volné energie je možné dosazením Debyeovy hustoty stavů fononů do původních kvazi-harmonických funkcí namísto vibrační části Helmholtzovy volné energie.

$$F = E_0 + \frac{9}{8}nk_M\Theta_D + 3nk_B T \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_D}{T}} \right) - nk_B T D(\Theta_D/T). \quad (3.56)$$

Druhým modelem je Debye-Grüneisenův, který zpřesňuje Debye-Slaterův model, jež má problémy s přesností vyjádření Grüneisenova poměru. Jelikož Poissonova konstanta obsažená ve Slaterově aproximaci je nezávislá na objemu, dochází k nepřesnému popisu kvazi-harmonicity. Tento model se to snaží odstranit. Debyeova teplota je pro tento upravený model vypočítána pro rovnovážný objem pomocí stejné rovnice jako pro Debye-Slater. Následně je aproximován Grüneisenův poměr ve tvaru s proměnnými a a b

$$\gamma = a - b \frac{d \ln B_{sta}}{d \ln V}. \quad (3.57)$$

Poté je možné vyjádřit závislost Debyeově teploty na objemu

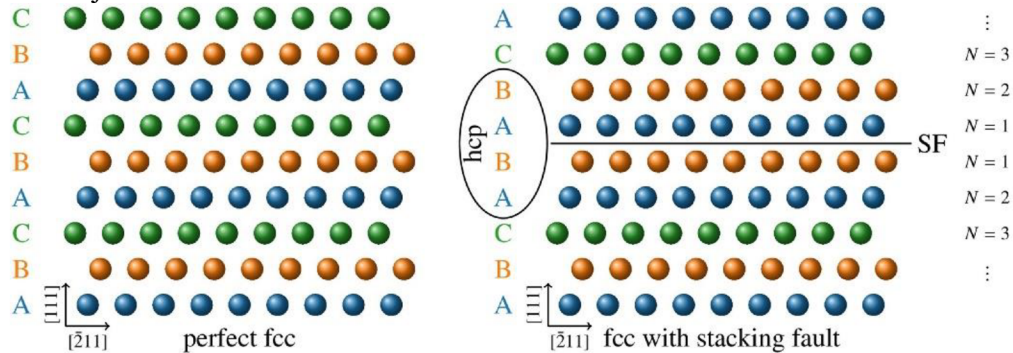
$$\Theta_D(V) = \Theta_D(V_0) \frac{(B_{sta}/B_0)^b}{(V/V_0)^c}, \quad (3.58)$$

Kde V_0 je rovnovážný objem a B_0 je objemový modul rovnovážného struktury.

3.4 Energie vrstevné chyby

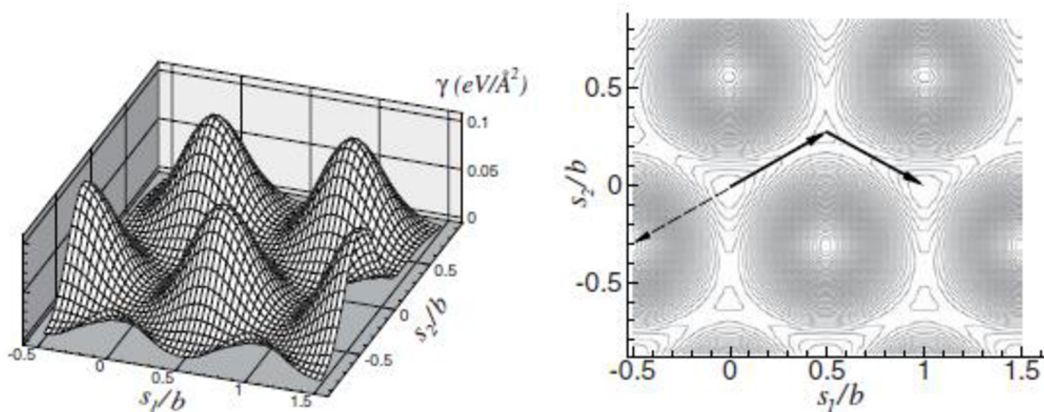
Vrstevná chyba je narušení uspořádání krystalových rovin v mřížce, kdy může například dojít ke změně vrstvení v FCC z ABCABC na ABCABAC. Tvoří se mezi dvojicí Shockleyho parciálních dislokací a šířka mezi dvěma parciálními dislokacemi udává energii vrstevné chyby. Energie vrstevné chyby, dále SFE z angl. Stacking Fault Energy, pak určuje, jak snadné je ji vytvořit, a ovlivňuje tak mobilitu defektů a dislokací, a tím tak celkové deformační chování materiálu. Vysoká hodnota SFE znamená dominantní dislokační skluz v materiálu, nižší SFE odpovídá nižší energetické náročnosti pro tvorbu dvojčat a potlačení dislokačního šplhání [21].

Slitiny s vysokou entropií jsou často slitinami s právě nízkou hodnotou energie vrstevné chyby, kde ve slitinách s vysokou entropií na bázi CoCrFeMnNi má hodnoty obvykle 15 – 30 mJ/m² za pokojové teploty, s klesající teplotou však hodnoty energie taktéž dále klesají [1], [21]. Díky tomu mají slitiny schopnost dvojčaty vyvolané plasticity (TWIP), jež jim dává vysokou houževnatost, deformační zpevnění a lomovou houževnatost. Nízká energie vrstevné chyby však také snižuje energetickou bariéru pro transformaci z FCC na HCP, toto umožňuje další deformační jev transformačně indukované plasticity (TRIP). Na hodnotu SFE však působí i vliv chemického uspořádání, což může mít i následný vliv nejen na mechanické vlastnosti, ale celkovou stabilitu slitiny a způsobit tak transformace mezi FCC a HCP [21]. Vrstevná chyba v FCC mřížce je viditelná na obrázku 4.



Obrázek 4 ukázka vrstevné chyby v FCC mřížce [22]

K popisu možných energií vrstevných chyb se používá γ plocha viditelná na obrázku 5. Ukazuje závislost energie na vektoru posunutí roviny [4].



Obrázek 5 γ plocha [4]

Vrstevnou chybu je možné modelovat pomocí ab initio výpočtů několika způsoby. Prvním způsobem je přímé vložení vrstevné chyby do buňky posunutím jedné z rovin. Pro přímé vložení vrstevné chyby do FCC struktury je pak tento vztah pro vnitřní vrstvenou chybu vyjádřen následovně:

$$\gamma_{SF} = \frac{E_{SF} - E_{fcc}}{A_{int}}, \quad (3.59)$$

kde E_{SF} a E_{fcc} , představují energie buňky s vrstevnou chybou, resp. FCC mřížky bez vrstevné chyby a A_{int} vyjadřuje interakční plochu, ve které se vrstevná chyba dostává do roviny (1 1 1). Druhá metoda je pomocí dvou superbuněk s rozdílnou krystalovou mříží FCC a HCP, ze kterých je možno následně přes vztah jejich totálních energií získat hodnotu SFE γ_{SF} [4], [22]. Energie vrstevné chyby pak může být uvažována jako energie HCP mřížky. Je možné uvažovat interakce s rovinou (1 1 1) pouze v nejbližších sousedních atomech (ANNI model) nebo až po druhé nejbližší sousedy (ANNNI model) a tak aproximovat hodnotu SFE γ_{SF}

$$\gamma_{SF} \approx \frac{2(E_{hcp} - E_{fcc})}{A_{int}}, \quad (3.60)$$

$$\gamma_{SF} \approx \frac{E_{hcp} + 2E_{dhcp} - 3E_{fcc}}{A_{int}}, \quad (3.61)$$

kde E_{hcp} a E_{dhcp} vyjadřují energii struktury HCP a DHCP. Hodnotu γ_{SF} je pak možno dále použít například k určení Peierles-Nabarrova napětí pro pohyb dislokací.

3.5 Special Quasirandom Structures

Jedná se o metodu tvorby struktur pomocí selektivního obsazování pozic na mřížce za zisku struktury s náhodným uspořádáním. Jelikož na energii struktury mají většinou vyšší vliv interakce na krátké vzdálenosti, zaměřuje se tato metoda na náhodnost právě pro několik nejbližších sousedů [23]. Uspořádání atomů ve struktuře se diskretizuje do parametru f

$$f = (k, m), \quad (3.62)$$

ve kterém je k počet atomů ve vazbě (tzn. 2 = dvojice) a m označuje o jakou koordinační sféru se jedná. Podle Isingova modelu je dosazena hodnota proměnné S_i podle typu atomu na každé pozici i , např. pro obsazení atomem A bude proměnná rovna 1, pro atom B bude rovna -1. Dále je třeba definovat korelační funkci, která je produktem proměnné S , a pro náhodnou strukturu složenou z dvou prvků je rovna:

$$\langle \bar{\Pi}_{k,m} \rangle = (2x - 1)^k, \quad (3.63)$$

kde parametr $x = \frac{1}{2}$. Výsledná struktura je poté získána přiblížením korelační funkce dané struktury k úplnému náhodnému uspořádání. Přiblížení je dosaženo přes parametr P pro náhodnou strukturu $\langle P \rangle_R$ a tvořenou strukturu $P(S)$:

$$\langle P \rangle = \sum_{k,m} D_{k,m} \langle \bar{\Pi}_{k,m} \rangle p_{k,m}, \quad (3.64)$$

$$\langle P \rangle_R - P(S) = \sum_{k,m} D_{k,m} [(2x - 1)^k - \bar{\Pi}_{k,m}(S)] p_{k,m}, \quad (3.65)$$

kde $D_{k,m}$ je počet parametrů f na oblasti mřížky a $p_{k,m}$ zahrnuje interakci mezi parametry f . Vytvořená náhodná struktura je dosažena minimalizací pravé strany rovnice (3.65).

4. Slitiny s vysokou entropií

4.1 Definování slitin

Existují dvě základní možnosti, jak definovat slitiny s vysokou entropií. První možností je definice založená na prostém množství prvků tzv. kompoziční kritérium. Kompoziční kritérium pouze říká, že HEA je taková slitina, která obsahuje 5 či více různých prvků zastoupených ve stejných či velmi blízkých atomárních poměrech, a to v množství prvku od 5 at. % do 30 at. % [24]. Toto kritérium bylo dále rozšířeno pro středně entropické nebo nízko entropické slitiny se třemi prvky. Kritérium je více orientační, protože vůbec nebere v potaz vnitřní strukturu materiálu.

Druhá možnost je termodynamické hledisko dle J.W. Yeh [2], kde rozhodujícím faktorem je směšovací entropie, ve které je hlavním příspěvkem konfigurační entropie.

$$\Delta S_{mix} = \Delta S_{conf} + \Delta S_{add} + \Delta S_{vibr} + \Delta S_{elec} + \Delta S_{mag}, \quad (4.1)$$

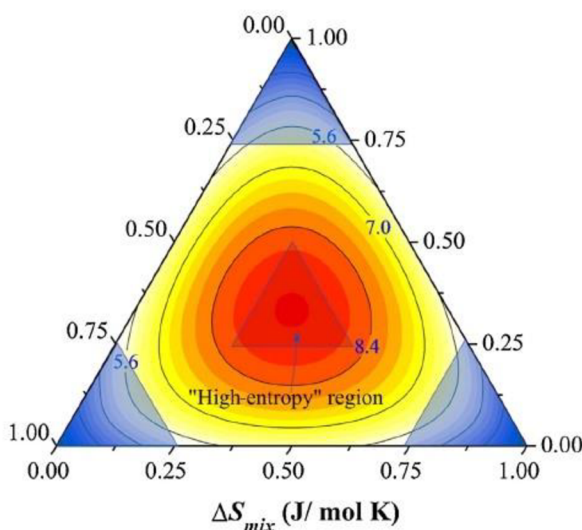
kde ΔS_{conf} je konfigurační entropie, ΔS_{add} je dodatková entropie [25], která je získána odečtením celkové entropie od ideální, ΔS_{vibr} je vibrační příspěvek, ΔS_{elec} je elektronový příspěvek a ΔS_{mag} je magnetický příspěvek. Při ideálním míšení, kdy nejsou uvažovány interakce mezi atomy, je pak konfigurační entropie dána:

$$\Delta S_{conf} = -nR \sum_{i=1}^N x_i \ln(x_i), \quad (4.2)$$

kde R je plynová konstanta 8,314 J/mol a x_i molární zlomky i -té složky. Konfigurační entropie je vždy kladná a maximální hodnoty nabírá pro složení ekvatomární, kdy rovnice přejde na tento tvar:

$$\Delta S_{conf} = R \ln n, \quad (4.3)$$

kde n je počet prvků ve slitině. Pro hodnoty původního kompozičního kritéria pro vysokoentropické slitiny $n = 5$ vychází hodnota konfigurační entropie rovnou $1,61R$, pro středně entropické slitiny (MEA) $n = 3$ pak konfigurační entropie dává hodnotu $1,10R$. Proto se dá definovat, že za vysokoentropické slitiny se považují takové slitiny, jejichž hodnota konfigurační entropie je vyšší nebo rovna $1,61R$, a hodnoty s $\Delta S_{conf} = 1,10R$ až $1,61R$ se pak mohou nazývat jako slitiny s nízkou entropií a slitiny se střední entropií [26]. Obě definice však vyjadřují skutečnost, že se slitiny nacházejí svou entropií ve středu schématu složení-entropie viz. obrázek 6 [27]. Zde je schematický ternární diagram, kde se klasické tuhé roztoky s jedním majoritním prvkem nachází v rozích vyznačených modrou barvou. Červenou barvou je vyznačená oblast, kdy dostatečně vysoká hodnota ΔS_{mix} dá podle rovnice (3.38) záporné hodnoty Gibbsovy energie.



Obrázek 6 výřez ternárního diagramu zobrazující oblast vysokých konfiguračních entropií [27]

4.2 Termodynamika slitin

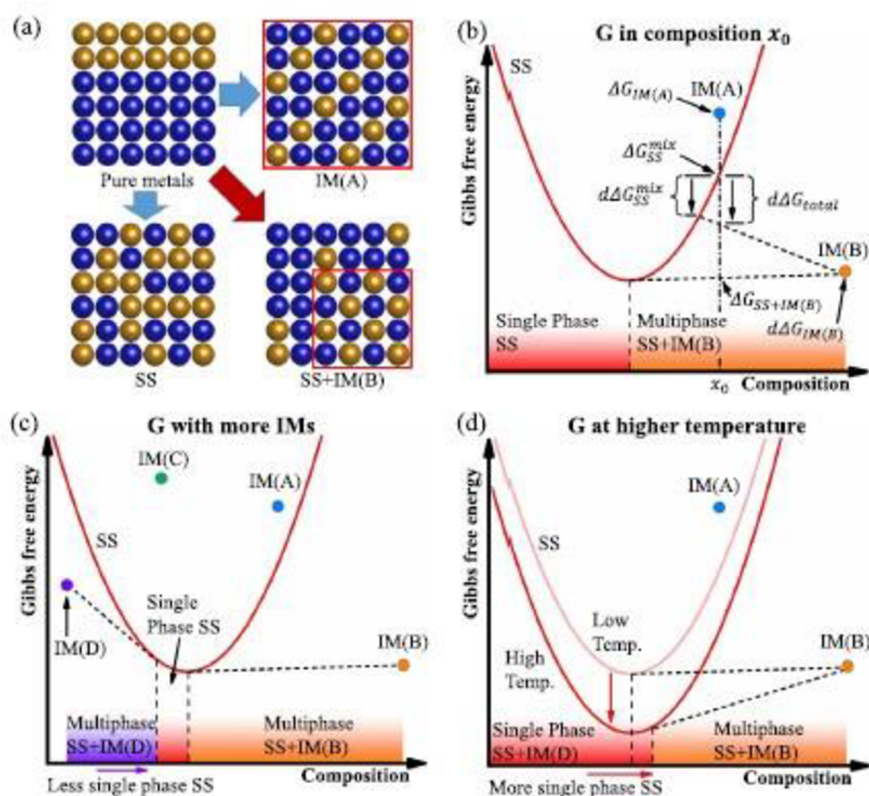
4.2.1 Fázová stabilita

Protože v reálných tuhých roztocích nejsou atomy neinteragující koule stejné velikosti, obzvláště u vysokoentropických slitin, kde se vyskytuje 5 různých prvků o různých velikostech, je třeba ideální konfigurační entropii kompenzovat částí ΔS_{add} . Ta bude vždy záporná a bere v potaz reálné atomové velikosti a hustotu zaplnění. Konfigurační entropie se snižuje s klesající teplotou uspořádáním systému [1]. Vibrační entropie může být jak pozitivní, tak negativní a je silně závislá na teplotě, pro intermetalika je hodnota vyšší než pro tuhý roztok [28], [29]. Elektronový příspěvek je velmi malý a souvisí s rozložením elektronů ve slitině následkem míšení. Magnetický příspěvek může být velmi výrazný pro slitiny skládající se z prvků s velkými magnetickými momenty.

Stabilita fáze se samozřejmě řídí Gibbsovou energií, která musí být záporná, rovnice (3.38). Z důvodu stabilizace pomocí entropie je patrné, že stabilita slitin je vysoce závislá na teplotě a jednofázové struktury budou preferovat teploty vyšší a vícefázové struktury teploty nižší. Na rozdíl od ideálního modelu, použitím klasického modelu tavení je pak směšovací entalpie tuhého roztoku dána rovnicí (4.4) [28], kde H^{i-j} je směšovací entalpie na mol mezi prvkem i a j .

$$\Delta H_{TR}^{mix} = n \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m 2H^{i-j} x_i x_j. \quad (4.4)$$

Tento model porovnává směšovací Gibbsovy energie tuhého roztoku a intermetalika osamoceně a tím pádem je preferován vznik jednofázové struktury díky její vysoké konfigurační entropii. Avšak je nutné brát v potaz, že vícefázová struktura s intermetalikem může mít Gibbsovu volnou energii nižší, než je pouze intermetalika. Tím pádem se může stát kritickým parametrem právě směšovací entalpie tuhého roztoku.



Obrázek 7 a) schémata různého uspořádání, IM(A) je pouze intermetalikum, SS je tuhý roztok a SS+IM(B) jejich kombinace. Dále entalpické diagramy pro b) stabilní kombinace tuhého roztoku a intermetalika, c) více intermetalik, d) jednofázový tuhý roztok stabilní za vysoké teploty [28]

Další faktor, který je nutno brát v potaz ohledně fázové stability slitin s vysokou entropií, je vibrační entropie, ta je dána vztahem:

$$S_{vbr} = \int_0^T \frac{C_v}{T} dT, \quad (4.5)$$

kde C_v je tepelná kapacita za konstantního objemu. I přes to, že vibrační entropie ve většině případů bývá o řád nebo dokonce o více řádů vyšší než konfigurační entropie [30], je její vliv na fázovou stabilitu spíše zanedbatelný. To je způsobeno malým rozdílem mezi případnou původní a novou fází u většiny materiálů.

U všech termodynamických veličin rozhodujících o fázové stabilitě může být obdobně malý rozdíl mezi původní a vznikající fází jako u vibrační entropie, a proto ve výsledku o fázové stabilitě tuhého roztoku rozhodují právě tyto malé rozdíly mezi hodnotami entropií a entalpií [30]. Mnoho slitin pak vykazuje dle Cantora [1] dominanci vlivu vysoké konfigurační entropie za vysokých teplot, kde je umožněna vyšší neuspořádanost systému. S poklesem teploty však dochází k uspořádávání a poklesu konfigurační entropie, a při dostatečně nízké teplotě se může stát dominantním faktorem entalpie míšení, a tuhý roztok se tak může stát nestabilním. Z toho plyne, že je možno získat jednofázovou slitinu metodami s rychlým ochlazením a dosažení metastabilní struktury, ale taktéž možnost například precipitačního tepelného zpracování slitin.

4.2.2 Predikce vzniku jednofázového nebo vícefázového roztoku

Existuje několik možností, jak provést odhad, jestli vznikne vícefázová nebo jednofázová struktura [29], [31], [32]. Několik z nich jsou empirické parametry vycházejících z Hume Rotheryho parametrů, ideální konfigurační entropie míšení a směšovacími entalpiemi pro tekutou fází. Prvním z parametrů je rozdíl velikosti atomů prvků ve slitině δ_a v procentech, kde a jsou atomové poloměry a x_i atomové zlomky:

$$\delta_a = 100 \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{1 - a_i}{\sum_{j=1}^N x_j a_j} \right)^2}, \quad (4.6)$$

Dále parametr Ω , který je dán vztahem:

$$\Omega = \frac{T_m(avg) * S_{conf}^{ideal}}{|\Delta H_{liq}^{mix}|}, \quad (4.7)$$

kde $T_m(avg)$ je zprůměrovaná teplota tavení prvků nacházejících se ve slitině. Dalším možným parametrem je VEC, z angl. Valence Electron Configuration, tedy konfigurace valenčních elektronů. Parametr je určen celkovou konfigurací valenčních elektronů, tedy součinem příspěvků jednotlivých prvků roztoku s jejich molárním zlomkem x_i :

$$VEC_{(HEA)} = \sum_{i=1}^n x_i (VEC)_i. \quad (4.8)$$

Také je možno využít rozdílů elektronegativit $\Delta\chi$, který se získá obdobně jako rozdíl velikosti atomů.

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^N x_i \left(\chi_i - \sum_{j=1}^N x_j \chi_j \right)^2}. \quad (4.9)$$

Níže jsou uvedeny některé další složitější parametry, které více uvažují termodynamické veličiny. Jedná se o parametry ϕ , η a K_I^{CT} , které pracují s ideální konfigurační entropií, směšovací entalpií a dodatkovou entropií ve snaze o vyjádření rozdílu oproti ideální hodnotě entropie [29]:

$$\phi = \frac{k_B \Delta S_{conf}^{ideal} - \frac{|\Delta H_{liq}^{mix}|}{T_{m_{avg}}}}{|S_{add}|}, \quad (4.10)$$

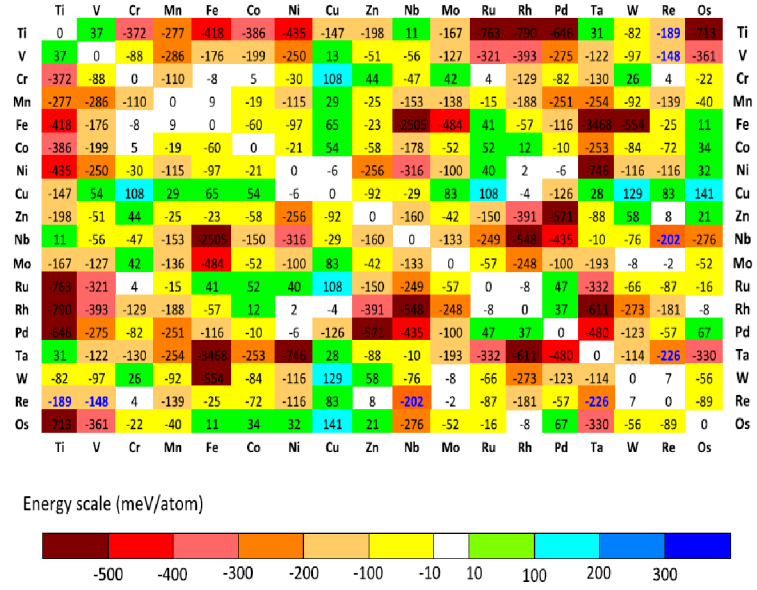
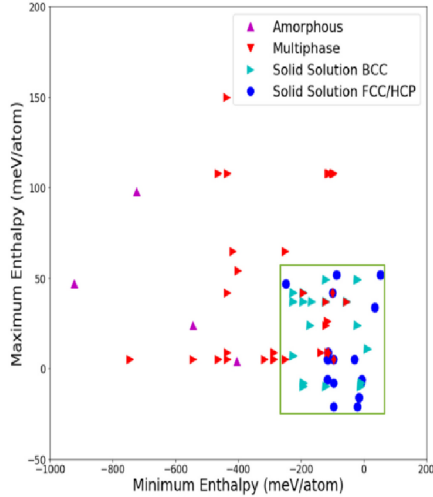
$$\eta = \frac{T_{ann} \Delta S_{conf}^{ideal}}{|\Delta H_{ij}^{IM}|^{max}}, \quad (4.11)$$

$$\kappa_1^{cr} = 1 + \frac{T_{ann} \Delta S_{conf}^{ideal}}{|\Delta H_{liq}^{mix}|} (1 - \kappa_2), \quad (4.12)$$

$$\kappa_2 = \frac{\Delta S_{IM}}{\Delta S_{mix}}, \quad (4.13)$$

kde T_{ann} je teplota žhání materiálu, v experimentech prováděná k získání homogenní struktury, ΔH_{ij}^{IM} je průměrná směšovací entalpie nejstabilnějšího intermetalika a ΔS_{IM} je entropie téhož intermetalika. Všechny tyto parametry však počítají s modelem pouze jednoho roztoku a jednoho intermetalika, a porovnávají, která část má vyšší vliv na Gibbsovu energii a je tedy stabilnější. Dají se shrnout jako snaha o nalezení kombinace prvků, které se navzájem nepřilíší přitahují, ale zároveň i nepřilíší odpuzují. Využitím těchto kombinací by nedocházelo k tvorbě uspořádaných sloučenin, resp. separátních fází samotných prvků. Tato skutečnost vede k tomu, že každý parametr má schopnost pouze odhadnout tvorbu jednofázového tuhého roztoku s jistou omezenou mírou úspěšností.

Další cestou predikce tvorby jednofázových tuhých roztoků je využití dostupných dat ze simulací a experimentů. Troparevská a kol. [33] navrhli predikci ze získaných dat z ab initio výpočtů na principu porovnání entalpií míšení binárních sloučenin a tendenci k separování se do čistých prvků. Pokud má kombinace prvků tendence k těmto jevům, nebude docházet k tvorbě jednofázových tuhých roztoků i přes nízkou hodnotu entalpie celého složení slitiny. Vytvořili tak matici prvků viditelnou na obrázku 8 s jejím vnesením do grafu, kde se ukazují výsledné predikované struktury pro kritéria entalpie míšení $H_{max} < 55$ meV/atom a $H_{min} > 250$ meV/atom. Model se ukázal být docela přesný, i při tom, že nebere v potaz vůbec celkové složení slitiny, tepelnou historii materiálu a entropii. Některé mylné predikce dokonce spíše souvisí s nekompletními daty v databázích, z nichž jsou čerpané hodnoty entalpie, například pro Lavesovy fáze Cr_2Ti [34]. Větší problém s přesností se vyskytl u slitin obsahujících Al, které mají hodnoty minimální entalpie mnohem větší, než je kritérium, ačkoliv slitiny tvoří. To může být způsobeno právě v případech dobrého vzájemného míšení prvků, např. Ti-Al, kdy entalpie tuhého roztoku je výraznou částí H_{min} , a bylo by tedy nutno její hodnotu od celkové entalpie míšení odečíst. Další úpravou tohoto postupu uvedeném v [34] je podělení H_{min} a H_{max} Boltzmannovou konstantou k_B a teplotou tavení T_m a následné upravení podmínky.



Obrázek 8 matice prvků a jejich entalpií pro predikci vzniklé fáze slitin [33]

Další přístup odhadu tvorby tuhých roztoků na základě dat z databáze AFLOW navrhl Lederer a kol. [35]. Tento model hledá tvorbu přechodu mezi neuspořádanou a uspořádanou fází při teplotě $T_c < T_m$ pro FCC a BCC mřížky. Nejdříve se získá pomocí programu ATAT (Alloy Theoretic Automatic Toolkit) sada konfigurací krystalových mříží až pro 8 atomů. Dále se z entalpických dat z databáze pomocí Cluster Expansion získá odhad energie. Poté jsou atomové konfigurace vloženy do generalized quasi-chemical approximation modelu, pomocí kterého se následně hledá přechod mezi uspořádaným a neuspořádaným stavem v závislosti na teplotě. Model tvoří původní mřížku složenou z několika oblastí s různým složením. Ve vysoké teplotě se nachází naprosto neuspořádané rozložení atomů na mřížce s ideální entropií míšení. V nižších teplotách se za uspořádanou fází považuje takové uspořádání, které má na všech oblastech mateřské mříže jeden typ mříže. V modelu se pak termodynamický potenciál vyjádří následovně:

$$\phi = N * \left(\sum_j \varepsilon_j P_j - TS_{conf} \sum_k \mu_k X_k \right), \quad (4.14)$$

kde P_j je distribuční funkce pravděpodobnosti výskytu buněk s 8 atomy v oblasti mateřské mříže, X_k makroskopickou atomovou koncentrací atomu typu k v oblasti mateřské mříže, ε_j je energie j -té buňky a μ_k je chemický potenciál na atom. Entropie je pro tento model vyjádřena kombinací entropie pro ideální míšení a Kullback-Leibler divergencí, která vyjadřuje relativní entropii ztracenou díky uspořádávání systému:

$$S_{conf} = k_B \left(- \sum_k X_k \log(X_k) + \frac{1}{n} \sum_j P_j \log \left(\frac{P_j}{\tilde{P}_j} \right) \right), \quad (4.15)$$

kde \tilde{P}_j je teplotně nezávislá distribuční funkce nacházení buněk v oblasti mateřské mříže, vyjádřená následovně:

$$\tilde{P}_j = \frac{g_j \prod_k X_k^{n \cdot x_{kj}}}{\sum_j g_j \prod_k X_k^{n \cdot x_{kj}}}, \quad (4.16)$$

kde g_j je multiplicita j -té buňky a x_{kj} jsou frakce atomů typu k . Termodynamický potenciál se pak následně využije k hledání množiny kritických teploty \tilde{T}_c , tzn. kdy dojde k přechodu mezi

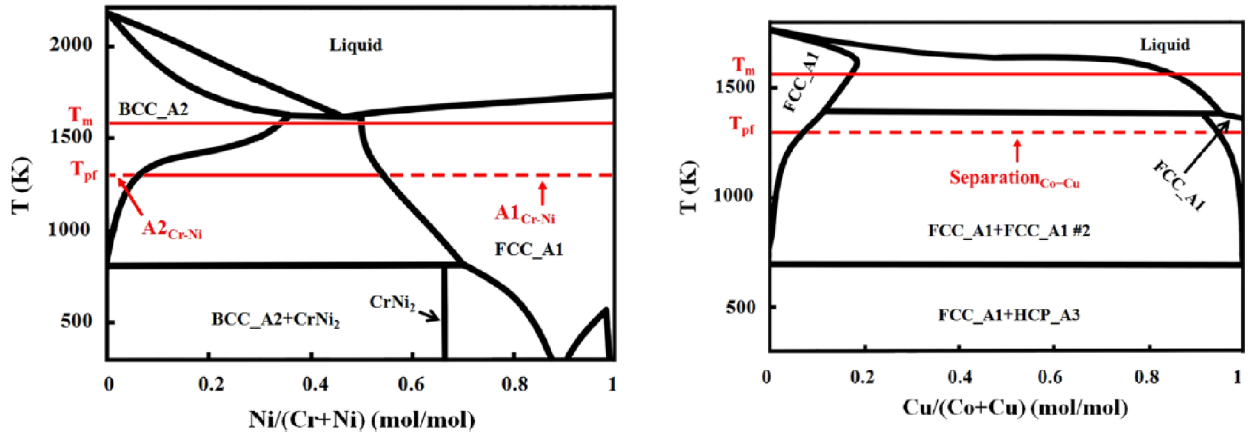
neuspořádanou a uspořádanou fází. Hledá se tedy průsečík potenciálu neuspořádané fáze s potenciálem uspořádané fáze.

$$\tilde{\Phi}_{neusp}(X, T) = \lim_{P \rightarrow \tilde{P}_j} \phi(X, T), \quad (4.17)$$

$$\tilde{\Phi}_{neusp}(X, \tilde{T}_c) = \phi_{usp}^{AFLOW}(X) \rightarrow \tilde{T}_c(X). \quad (4.18)$$

K zohlednění uspořádání je dále nutné znát rozdíl mezi vysokoteplotní distribuční funkcí \tilde{P}_j a distribuční funkcí pro uspořádanou fázi P_j , obdobně jako v Monte Carlo simulacích, kde pro ekvatomární složení je možno nalézt kritickou teplotu T_c^{eq} jako nejvyšší hodnotu parciální derivace rozdílů distribučních funkcí podle teploty. Tato teplota je pak následně extrapolována pro různé složení a pro obě typy mřížek, z nichž je vybrána fáze s nejnižším potenciálem.

Poněkud jednodušší metodu predikce vzniku tuhého roztoku, která navíc bere v potaz i vznik vícefázových tuhých roztoků i s Lávésovými a sigma fázemi navrhl Qi [36]. Tento postup porovnává pouze binární fázové diagramy složek slitiny a pomocí několika parametrů přes machine learning je schopný predikovat s 80% úspěšností. Parametry pro tento model jsou relativně jednoduché v porovnání s ostatními metodami. Jedná se o vážený průměr tavicích teplot dvojic prvků, teplotu fázových transformací T_{pf} , která je vždy alespoň 0,7 T_m a vyjadřuje teplotu, u které se již nevyskytuje rychlá tvorba nové fáze. Rozhodujícími parametry jsou pak parametr fázového pole PPF_x , jež vyjadřuje tendenci slitiny tvořit fázi x , a parametr fázové separace PSP , který zahrnuje vliv vysoké kladné směšovací entalpie mezi některými dvojicemi prvků. Tyto parametry jsou uvedeny pro fáze neuspořádané fcc (A1), neuspořádané bcc (A2), neuspořádané hcp (A3), kombinace neuspořádaných kubických (A1 + A2), uspořádanou bcc (B2) a kombinace s fázemi v tuhém roztoku, tzn. neuspořádané fáze A1, A2 a A3 (B2 + SS) a poslední parametr pro Sigma a Lávésovy fáze (IM+). Ukázka získání T_m a T_{pf} je viditelná na obrázku 9.



Obrázek 9 popis získání nutných parametrů pro predikci fázového roztoku dle [36]

Výpočet parametrů PPF_x a PSP je pak dán těmito vztahy:

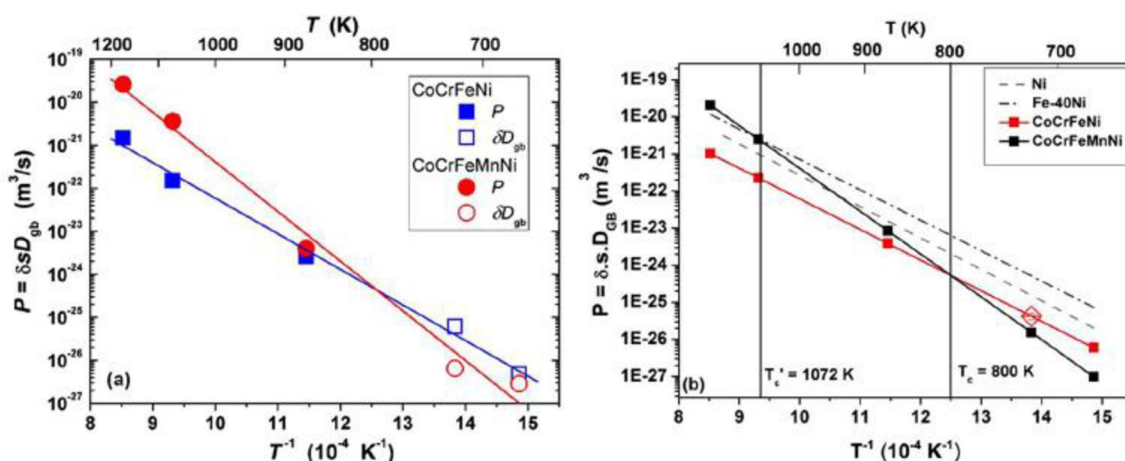
$$PPF_x = \frac{\sum_{i \neq j} X_{i-j} * c_i * c_j}{\sum_{i \neq j} c_i * c_j} \div 100\%, \quad (4.19)$$

$$PSP = \frac{\sum_{i \neq j} Separation_{i-j} * c_i * c_j}{\sum_{i \neq j} Mixing_{i-j} * c_i * c_j} \div 100\%, \quad (4.20)$$

kde X_{i-j} je procentuální vyjádření části na izotermě vymezené protnutím T_{pf} s čarou fázového rozhraní a c_i resp. c_j jsou atomární procenta prvku i , resp. j . Pro parametr PSP se opět využívá izoterma T_{pf} , kde jako separační část se bere směs tuhých roztoků. Tento model je oproti výše zmíněným dvěma modelům nezávislý na databázích s občas neúplnými daty, ale pracuje pouze s binárními fázovými diagramy, které jsou dostupné kompletní.

4.2.3 Difuze

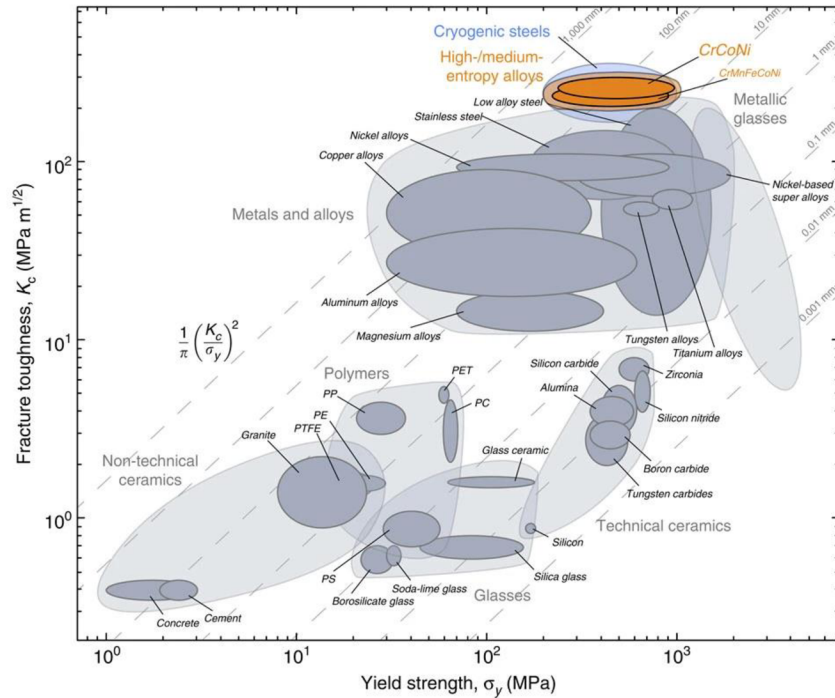
Jedním ze základních jevů slitin s vysokou entropií je zpomalená difuze v materiálu vysvětlována vlivem vysokého počtu prvků ve slitině, a tím zvýšené energetické bariéry. Tento jev by měl vysvětlovat pomalý precipitační růst pozorovaný ve slitinách, odolnost proti oxidaci a vysokou creepovou pevnost [1]. Bylo provedeno několik experimentů popisující probíhající difuzi v těchto materiálech, které však jev obtížné difuze v HEA alespoň s FCC mřížkou nepotvrzují [37], [38], [39], [40]. Slitiny CoFeMnNi a CoCrMnNi dokonce vykazují rychlejší kinetiku difuze než ostatní materiály s FCC mříží, alespoň pokud je brána absolutní teplotní škála. V případě normalizované tepelné škály oproti teplotě tavení, některé opravdu vykazují nižší hodnoty difuzních koeficientu, avšak nijak výrazně. Vaidya a kol. [41] použili k získání informací o difuzi metodu radioaktivního značkování, jež sleduje pohyb izotopu ^{63}Ni ve slitinách CoCrFeNi a CoCrFeMnNi v jejich ekvimolárním složení. Tyto výsledky nevykazovaly pomalejší difuzi oproti ostatním materiálům. Dále provedli stejnou metodu pro další izotopy [42] ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe a ^{57}Co , tak bylo možné získat difuzivitu všech prvků ve slitinách v porovnání s korozivzdornými oceli a čistými prvky. Tyto výsledky ukazují jen mírně zpomalenou difuzi oproti konvenčním slitinám. Porovnáváním dvou slitin s vysokou entropií o různém počtu prvků je však viditelné, že vyšší počet prvků přímo neznamená pomalejší difuzi. Na obrázku 10 je viditelné u slitiny CoCrFeNi v některých teplotních rozmezech pomalejší difuze než v Cantor slitině s 5 prvky.



Obrázek 10 porovnání rychlosti difuze v závislosti na teplotě pro slitiny CoCrFeNi a CoCrFeMnNi [41]

4.3 Mechanické vlastnosti

Slitiny s vysokou entropií jsou často slitiny s vysokými pevnostními hodnotami s dobrými deformačními charakteristikami [43]. Toho je dosaženo synergickým vlivem různých prvků, různými velikostmi prvků tvořící vnitřní deformace mříže, které zpevňují tuhý roztok díky obtížnějšímu průběhu dislokací, nebo efekty plasticity indukované dvojčatěním (TWIP) a transformací indukované plasticity (TRIP). Mikrostruktura je však stále problematická část pro zkoumání mechanických vlastností těchto slitin, jelikož nejsou známy optimalizované parametry pro tepelné, popř. termomechanické, zpracování, a tak je možné, že některé naměřené pevnostní vlastnosti mohou být dále vylepšeny optimalizací těchto procesů. V porovnání s ostatními skupinami materiálů dosahují obdobných pevnostních vlastností jako Ni superslitiny a AHSS oceli 2. generace [26], [43].



Obrázek 11 Ashbyho diagram porovnávající lomovou houževnatostí a mez kluzu, barevně označené slitiny s vysokou entropií

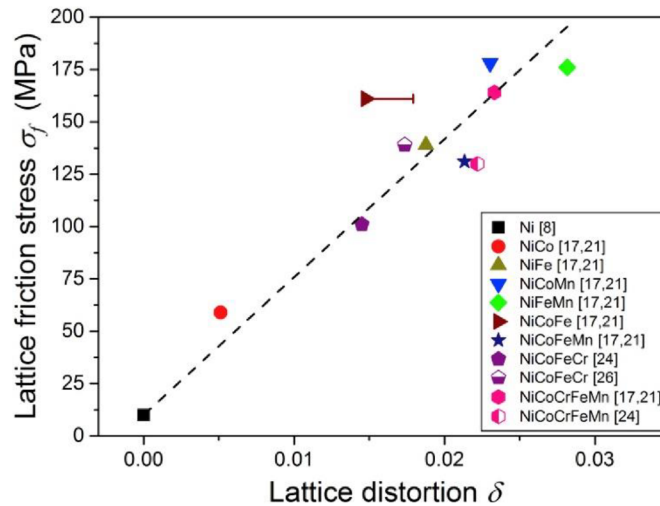
4.3.1 Vliv distorze mřížky

Slitiny s vysokou entropií často obsahují prvky s rozdílnou velikostí atomů a různou elektronovou strukturou, to má za následek následné deformace krystalové mříže. Výsledný průměrný rozdíl může být i značně redukován uspořádáním, například v situaci, kdy je první koordinační sféra okolo malého atomu obsazena většími atomy, případně velký atom malými [30]. Toto však ukazuje vliv lokálního chemického uspořádání na velikost vzdáleností mezi atomy [44]. Ke zpevnění tuhého roztoku dochází vlivem elastických interakcí mezi lokálními napětovými poli atomů a dislokacemi. Velikost interakční síly dislokací f_m roste se zvyšujícím se rozdílem velikostí atomů δ_a pomocí molárního zlomku c , a rozdílem ve smykovém modulu atomů δ_G podle rovnice [45]:

$$f_m = Gb^2\delta = Gb^2(\delta_G + \beta\delta_a), \quad (4.21)$$

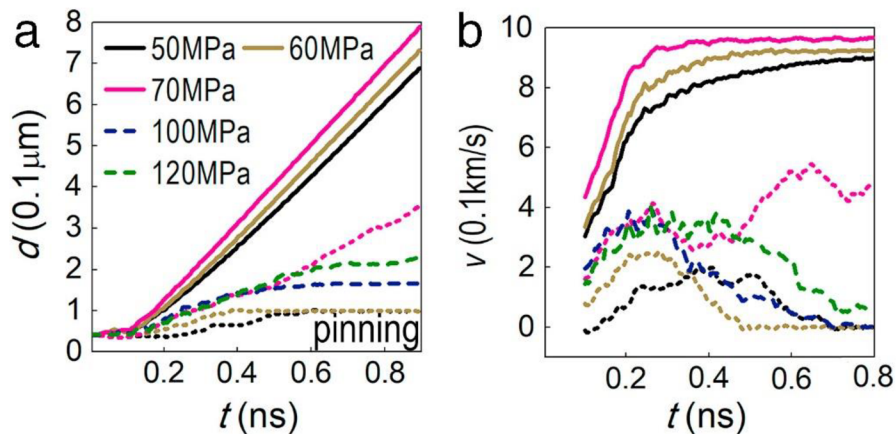
$$\delta_a = \left(\frac{1}{a}\right) \frac{da}{dc}. \quad (4.22)$$

Kde G je modul pružnosti ve smyku, b je velikost Burgersova vektoru a β je konstanta popisující o jaký typ dislokace se jedná, obvyklé hodnoty pro šroubovou dislokaci jsou 2 až 4 a pro hranovou dislokaci 16 a větší. Např. pro slitinu TaNbHfZrTi pak výsledek ukazoval dominantní příspěvek rozdílů modulů pružnosti ve smyku 647 MPa a příspěvek rozdílu velikostí atomů 221 MPa za rozdílu atomů $\delta_{a_{ij}} = 0,09 \text{ \AA}$. An a kol. [46] se pokusili vytvořit slitinu HfNbTaTiV za účelem maximalizace rozdílů velikosti atomů a tím zvýšení vlivu tření na dislokace, za účelem získu vyšší houževnatosti bez ztráty pevnosti způsobené oddálením se od ekvatomárního složení. Výsledný rozdíl velikostí atomů pro novou slitinu je dle rovnice (4.22) $\delta_a = 5,97 \%$. Výsledné parametry a vlastnosti ze zkoušky v tlaku jsou v porovnání se slitinou HfNbTaTiZr výrazně vyšší. Zhao a Nieh [47] porovnali vliv rozdílů velikosti atomů pro několik slitin na bázi Ni. Při porovnání dat pro 5 prvkovou Cantor slitinu a 3 prvkovou FeNbNi potvrzují, že nejde brát v úvahu pouze zvýšení počtu prvků jako ukazatel vyšších rozdílů mřížkových parametrů, ale parametr δ_a . Dále ve své práci uvažují vliv křivosti dislokace způsobené různými atomy, která zvyšuje Peierlsovo napětí pro pohyb dislokace a dává lineární závislost se zvyšujícím se parametrem δ_a pro zkoumané FCC slitiny viditelnou na obrázku 12.



Obrázek 12 závislost Peierlesova napětí na mřížkové distorzi [47]

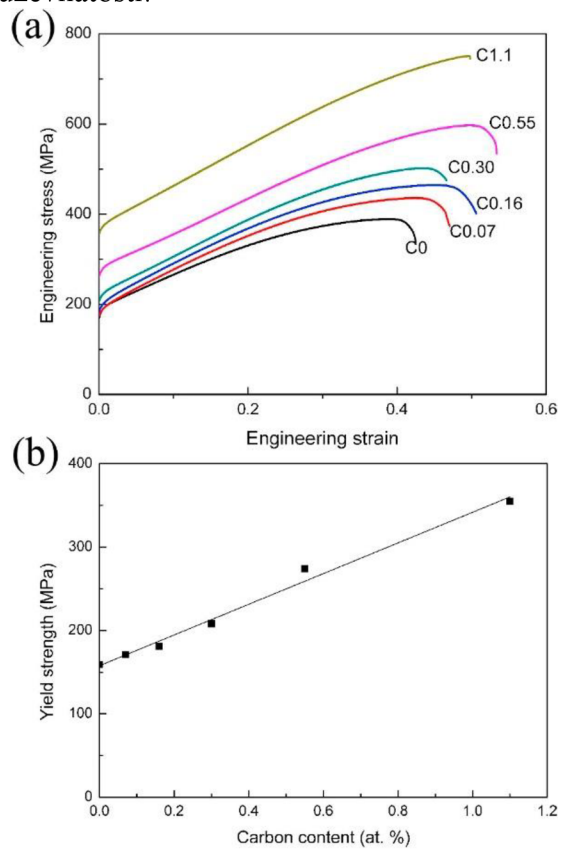
Modelování pohybu dislokací je možné pomocí kombinovaných metod molekulární dynamiky a Monte Carlo. Wang a kol. [48] navrhli model meta-atomové molekulární dynamiky založený na principu několika materiálových konstant jako např. mřížkový parametr, povrchová energie, elastické moduly atd., které následně určují chování materiálu. Takto by dvě slitiny se stejnými konstantami měly mít stejné deformační chování, tímto je však vyloučen jakýkoliv vliv různosti prvků. Složení slitiny je pak nahrazeno sestavou meta-atomů s jedním mezi-atomárním potenciálem. Pro zahrnutí různosti prvků je možné zavést škálovací faktor vkládající lokální rozdíly energie systému. Ze simulací získali pro vyšší distorzi mřížky větší rozptyl velikostí dislokací a vyšší Misesova napětí. Rychlost šíření dislokací je taktéž ovlivněna, kdy pro ideální mřížku dosahuje po krátkém zrychlení konstantní rychlost, ale pro vyšší distorze dochází k pomalejšímu šíření, a navíc skokovým změnám v rychlosti šíření viditelných na obrázku 13.



Obrázek 13 šíření dislokace, a) ideální mřížka, b) mřížka s vysokou distorzi [48]

Další možností zvýšení mřížkových distorzí je intersticiální zpevnění slitin [49]. Přidáním intersticiálních prvků může být dosaženo změny energie vrstevné chyby, a dále přispívat k lokálním distorzím mřížky, jež ještě více zvyšují interakční síly dislokací. Navíc u dvofázových slitin může dojít k ovlivnění fázové stability a zintenzivnění TWIP nebo TRIP efektů. Ve slitině může dojít i k tvorbě nanokarbidů, které dále blokuji pohyb dislokací a přidávají se jako další zpevňující jev. Pro slitinu $Fe_{40,4}Ni_{11,3}Mn_{34,8}Al_{7,5}Cr_6$ [50] byl dokonce zpevňující jev C výrazně vyšší, než je u TWIP ocelí, 184 MPa/at.% C oproti 26–42 MPa/at.% C. Intersticiální C byl u této slitiny navíc schopný změnit dislokační strukturu při zatěžování, kde zvýšením třecího napětí dislokací je zamezeno tvorbě buněčné struktury dislokací a tvoření

Taylorových mřížek a shlukování do dislokačních mikrovazeb, jež umožňuje zvýšení pevnosti se simultánním zvýšením houževnatosti.

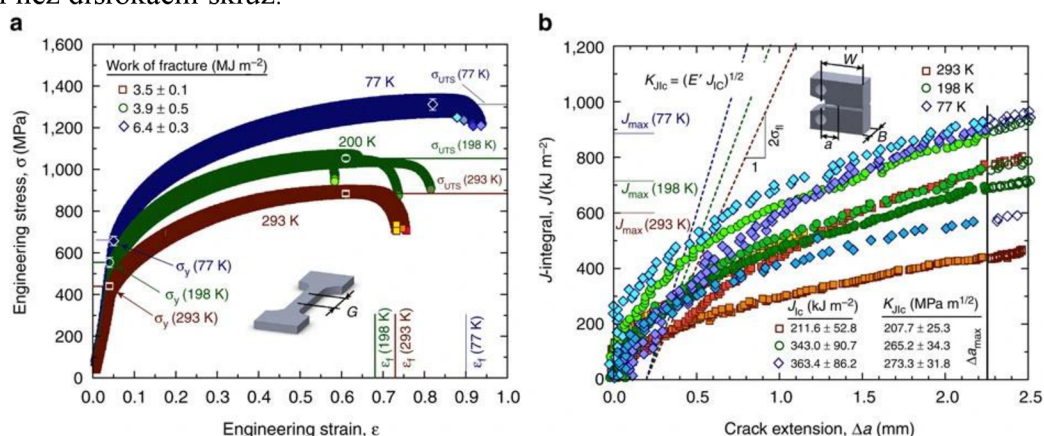


Obrázek 14 a) tahový diagram pro různé urovně dopování C pro slitinu $Fe_{40,4}Ni_{11,3}Mn_{34,8}Al_{7,5}Cr_6$
b) závislost meze kluzu na množství C ve slitině [50]

5. Slitina CoCrNi

5.1 Mechanické vlastnosti

Jedná se o slitinu vycházející z Cantor slitiny se stabilní FCC mřížkou za pokojové teploty. Zaujala svými skvělými pevnostními a lomovými vlastnostmi za snížených teplot, které překonávají většinu známých slitin. Taktéž díky vysokému obsahu Cr a Ni má vysokou korozivzdornost, kdy v korozním prostředí dochází ke tvorbě oxidů na bázi Cr [51]. Zlepšení mechanických vlastností oproti Cantor slitině je způsobeno vyšším obsahem Cr, tedy vyššími mřížkovými distorzemi a tím vyššímu zpevnění tuhého roztoku. Mechanické vlastnosti jsou také pozitivně ovlivněny tvorbou nanodvojčat a takto deformací vzniklá fáze HCP slouží jako bariéra pro kluz dislokací. Slitina dosahuje meze kluzu při 77 K až 657 MPa a meze pevnosti 1311 MPa. Tahové diagramy pro různé teploty jsou viditelné na obrázku 15 [3]. Další předností je lomová houževnatost, která dosahuje na CT tělesech $K_{JIC} = 208 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ pro pokojovou teplotu a $K_{JIC} = 273 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ pro teplotu 77 K pro iniciaci trhliny, a pro trhlinu dlouhou 2 mm až $K_{JIC} = 290 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ pro pokojovou teplotu a $K_{JIC} = 430 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ pro teplotu 77 K. Tyto zkoušky byly provedeny na slitině odlité a následně rekrystalizované a válcované se strukturou s FCC mřížkou a vměstky bohatými na Cr. Zvýšená lomová houževnatost oproti Cantor slitině je částečně způsobena nepřítomnými Mn vměstky, na nichž by se lom inicioval snáze. Vměstky bohaté na Cr však stále působí jako iniciátory lomu v této slitině. Dále pak k vyšší lomové houževnatosti přispívá tvorba nanodvojčat, jelikož slitina má nízkou hodnotu SFE $22 \pm 4 \text{ mJ/m}^2$ [52], $18 \pm 4 \text{ mJ/m}^2$ [53], a s klesající teplotou je dvojčatení energeticky jednodušší než dislokační kluz.



Obrázek 15 a) tahový diagram pro různé teploty pro slitinu CoCrNi

b) závislost velikosti energie na velikosti trhliny při různých teplotách pro slitinu CoCrNi [3]

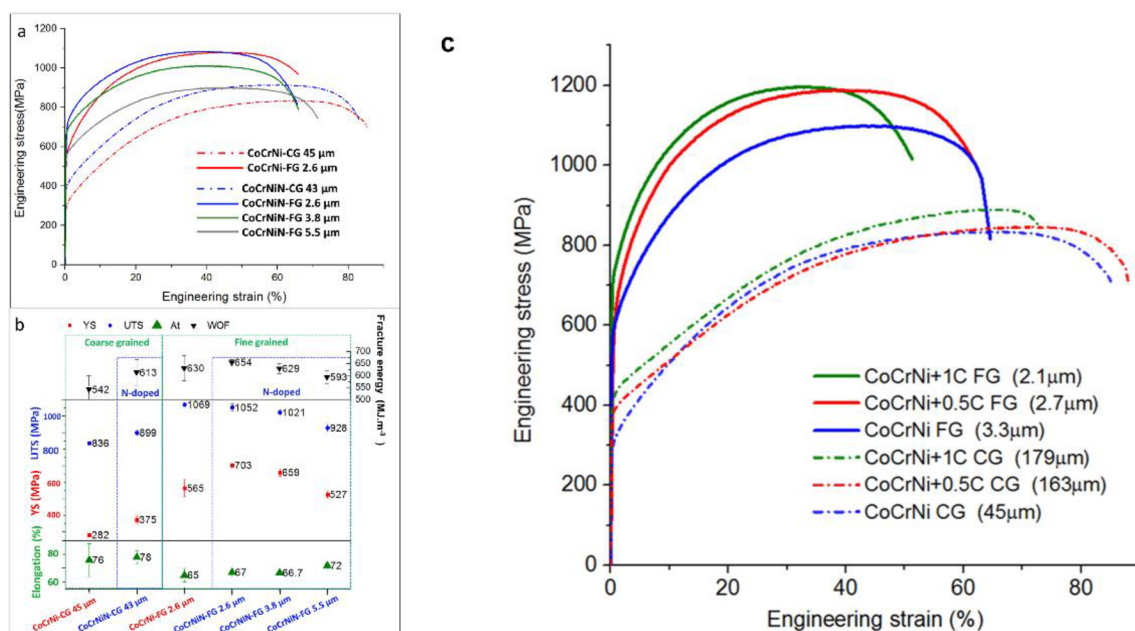
Creepová pevnost slitiny se pohybuje v obdobných hodnotách jako feritické oceli. Deformace probíhá šplháním dislokací, při vzniku σ fáze bohaté na Cr na hranicích zrn v průběhu deformace [54]. Svými creepovými vlastnostmi překonává původní Cantor slitinu, což může být způsobeno nižší hodnotou SFE a případným lokálním chemickým uspořádáním slitiny, jež může ovlivňovat lokální difúzní pohyby v materiálu. To může mít přímý vliv na hlavní mechanismus dislokačního šplhu.

Úpravou složení slitiny je možné získat TRIP efekt i za pokojových teplot. Toho je dosaženo snížením hodnoty SFE zvýšením koncentrace Co na 50 at. %. Tím je dosaženo vytvoření dvoufázové struktury FCC + HCP. Dojde ke snížení meze kluzu a pevnosti oproti původní slitině za zvýšení tažnosti až na 70 % [55].

Použitím technologie práškové metalurgie je pak možno vlastnosti slitiny CoCrNi dále vylepšit a připravit tak například i kompozity s maticí z CoCrNi [56]. Tato metoda také umožňuje lepší možnost kontroly velikosti zrna, avšak po použití SPS (z angl. Spark Plasma Sintering) a kontrolovaném chlazení dochází ke tvorbě vícefázového roztoku s BCC fází

bohatou na Cr tvořící se na hranicích zrn precipitací při ochlazování, a taktéž tvorbě oxidických vměstků. Zde se projevují stále neznámé stabilizační procesy, kdy i po několikahodinovém žhání při vysokých teplotách nemusí dojít ke tvorbě stabilní struktury po odlití. Mechanické vlastnosti vykazují zlepšení oproti odlitým CoCrNi. Mez kluzu dosahuje hodnot pro pokojovou teplotu 652 MPa, což je hodnota dosažená pro odlitou slitinu při kryogenních teplotách. Mez pevnosti dosahuje 1032 MPa. Dochází zde však k úpadku tažnosti, která ze 70 % klesá na 25,9 %. Zpevnění je dáno za vliv jemným zrnům a tvorbou BCC fáze na hranicích zrn, pokles tažnosti je dáván za vliv oxidickým vměstkům a nižší možnosti deformačního zpevnění oproti litému materiálu.

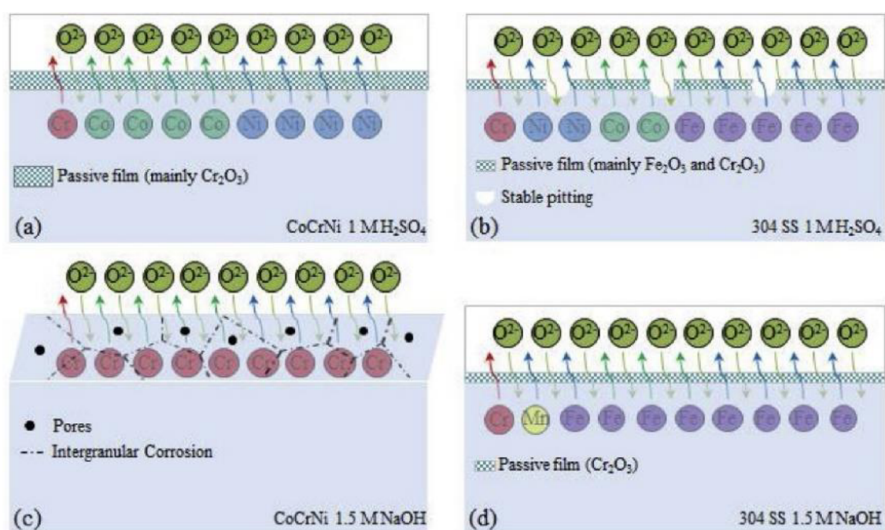
Další možností zlepšení mechanických vlastností této slitiny je intersticiální zpevnění. Toho může být docíleno přidáním například atomů uhlíku nebo dusíku, přičemž oba z těchto prvků se při použití práškové metalurgie dostávají do materiálu jako kontaminace při přípravě materiálu. Dusíková kontaminace se vyskytuje pouze v případě použití N₂ ochranné atmosféry [57]. Uhlíková kontaminace se vyskytuje vždy při použití součástí pro mletí z oceli a v případě použití SPS z uhlíkové formy. Dusík je preferován před uhlíkem [58] díky jeho lepší rozpustnosti a pomalejší kinetice tvorby nitridů. Přidáním 0,5 % N je možné získat 24 až 33 % nárůst meze kluzu, 3 až 7 % nárůst tažnosti a u hrubého zrna i nárůst meze pevnosti. Taktéž je zvýšeno deformační dvojčatění, obzvláště u zrn rovnoběžných s tahovým zatěžováním. Peierlsovo napětí nutné pro pohyb dislokací je zvýšeno dopováním N o 40 MPa. Výsledné hodnoty meze kluzu jsou až 703 MPa, mez pevnosti 1052 MPa při tažnosti 67 %. Při přidání C do CoCrNi dochází ke tvorbě karbidů, převážně M₂₃C₆, ve struktuře. Přidáním 0,5 % C do slitiny s jemnozrnnou strukturou je pak možno získat zvýšení meze kluzu o 5 % a meze pevnosti o 8 %, avšak za poklesu tažnosti o 7 %. Toho je dosaženo zvýšením kritického skluzového napětí ve mřížce a tvorbou karbidů. C v materiálu zpomaluje rekrytalizaci materiálu blokováním interakčního rozhraní, jelikož se ve slitině dostává na hranice zrn. Výsledné hodnoty meze kluzu jsou až 595 MPa, mez pevnosti 1182 MPa za tažnosti 62 % [59]. Dalším možným legujícím prvkem může být bór, který vytváří precipitáty ve struktuře na hranicích zrn [60]. Získaná slitina s 1600 ppm B dosahuje meze kluzu 1350 MPa, mez pevnosti 1480 MPa avšak za ztráty tažnosti na hodnotu 11 % a taktéž snížením deformačního zpevnění materiálu. Precipitáty bóru na hranicích zrn brání růstu zrn a tím umožňují částečnou rekrytalizaci materiálu, taktéž blokují pohyb dislokací a tím přidávají k hodnotám pevnosti.



Obrázek 16 a) tahový diagram pro různé obsahy N a velikosti zrna v CoCrNi b) velikost lomové energie c) tahový diagram pro různé obsahy C a velikosti zrna [58] [59], upraveno

5.2 Korozní odolnost

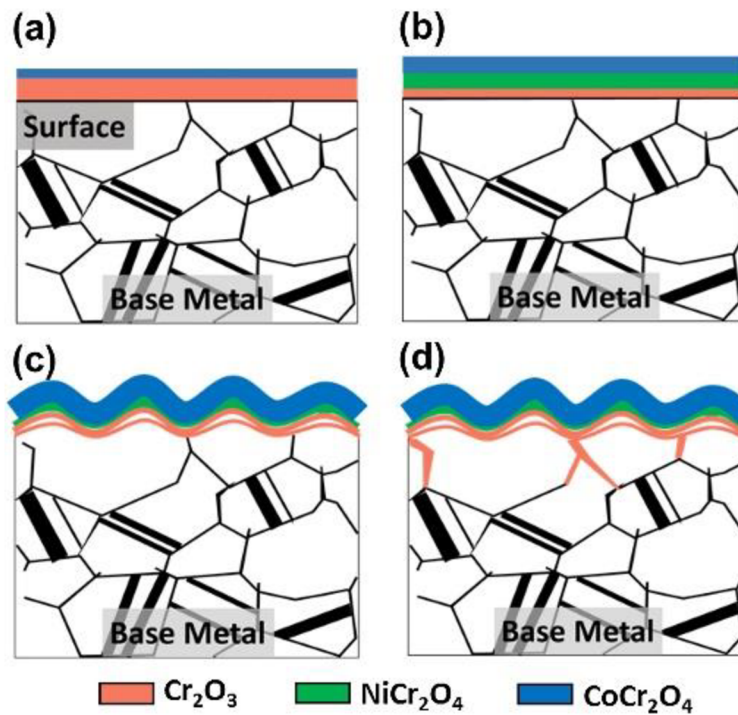
Slitina má vysokou odolnost proti korozi. Ta je způsobená vysokým obsahem Cr ve slitině, kombinovaná se synergickým efektem Ni, obdobně jako v klasických korozivzdorných ocelích [51], [61]. Lepší korozivzdornost oproti původní Cantor slitině je způsobena vyšším obsahem Cr, díky menšímu celkovému počtu prvků. Na povrchu slitiny dochází k tvorbě oxidu Cr_2O_3 , který je vysoce stabilní v neutrálních a kyselých prostředích a odolává i důlkové korozi v přítomnosti chloridových iontů. Oproti korozivzdorné oceli AISI 304 SS vykazuje vyšší odolnost v prostředí H_2SO_4 díky vyššímu obsahu Cr, avšak stále dochází k mírné důlkové korozi. V prostředí NaOH dochází k rozpouštění atomů Cr do prostředí, tvorbě pórů a mezikrystalické korozi, oproti AISI 304 SS je v tomto prostředí korozní odolnost nižší [62]. Schéma napadání materiálu korozi je viditelné na obrázku 17.



Obrázek 17 průběh korozního napadání pro a) CoCrNi v H_2SO_4 , b) 304 SS v H_2SO_4 , c) CoCrNi v NaOH , d) 304 SS v NaOH [62]

Podobně jako mechanické vlastnosti je možné zvýšit korozní odolnost přidáním intersticiálních prvků. Bór však snižuje korozní odolnost, a tak je nevhodný, C zvyšuje náchylnost k tvorbě precipitátů Cr a tak ochuzuje matici o Cr nutný pro tvorbu pasivační vrstvy [63]. Vhodným intersticiálním prvkem je tedy N. Do 0,5 at. % N dále vylepšuje korozní odolnost a zabraňuje tvorbě důlkové koroze v H_2SO_4 . Dusík stabilizuje pasivační oxidy, při korozi reaguje s vodíkovými kationty v blízkosti pasivační vrstvy a tvoří NH_3 , popř. NH_4^+ , a tím redukuje množství H interagujícího s pasivačním oxidem Cr [64]. Přidáním 1,75 at. % N dochází k precipitaci nitridů Cr_2N a CrN , které mimo jiné způsobují omezení růstu zrna a zvýšení dislokační hustoty [63]. Také je dosaženo snížené množství defektů v materiálu a následné snížení rozpadu pasivační vrstvy. Avšak vlivem ochuzení o Cr v okolí precipitovaných nitridů dochází k metastabilní důlkové korozi.

Ačkoliv je slitina primárně předurčována k využití za nízkých teplot, vykazuje i dobrou odolnost proti oxidaci za vysokých teplot. Překonává jak Cantor slitinu, tak AISI 304 SS, vytvořenou tloušťkou oxidační vrstvy po oxidaci za $1100\text{ }^\circ\text{C}$ [65]. Vytvořená vrstva oxidů se skládá z několika oxidů, na rozhraní se základním materiálem vzniká vrstva Cr_2O_3 , která navíc dále chrání materiál před další oxidací. Vrchní část zoxidovaného povrchu se pak skládá z oxidů NiCr_2O_4 a CoCr_2O_4 . Vrstvení tvořených oxidů na materiálu je viditelné na obrázku 18.



Obrázek 18 rozložení vrstev po oxidaci CoCrNi, a) stav po krátké oxidaci, převážně pasivační vrstva, b) tvorba dalších oxidů delším vystavením, c) počátek dekoheze vrstev dlouhým vystavením oxidaci d) růst trhlin v materiálu způsobených dlouhou oxidací [65]

6. Nastavení výpočtů

Pro výpočty byl použit program VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package), ve kterém byla interakce mezi jádry a elektrony popsána s využitím metody projektovaných přidružených vln (PAW). Rozvoj vlnových funkcí valenčních orbitalů do bázevých funkcí byl proveden s využitím rovinných vln s maximální kinetickou energií 450 eV. Brillouinova zóna výpočetní buňky byla popsána sítí k-bodů o velikosti $4 \times 4 \times 4$, nejmenší vzdálenost mezi jednotlivými k-body byla nastavená na $0,15 \text{ \AA}^{-1}$. Pro relaxaci výpočetních buněk s 216 atomy o velikosti $6 \times 6 \times 2$ pro FCC, resp. $6 \times 6 \times 3$ pro HCP, bylo provedeno několik prvotních iontových kroků pouze v Γ -bodě za účelem rychlejší konvergence a snížení výpočetních časů. Popis částečně zaplněných valenčních páso byl proveden pomocí Methfessel-Paxtonovy metody s parametrem $\sigma = 0,1 \text{ eV}$ [66]. Konvergenční kritérium pro totální energii bylo nastaveno na hodnotu 10^{-6} eV . Relaxace byla provedena s pomocí externího nástroje Gadget s konvergenčním kritériem pro působící síly $-1 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$. Pro nastavení výpočtů v této práci bylo využito omezení relaxace některých souřadnic, aby byla zachována FCC a HCP geometrie buňky. Pro FCC mřížku byla zakázána relaxace poměrů délek všech stran a úhlů a byl tedy relaxován pouze objem a pozice atomů. Pro HCP mřížky byla zakázána relaxace pouze pro jeden poměr stran, umožňující tak i relaxaci poměru c/a .

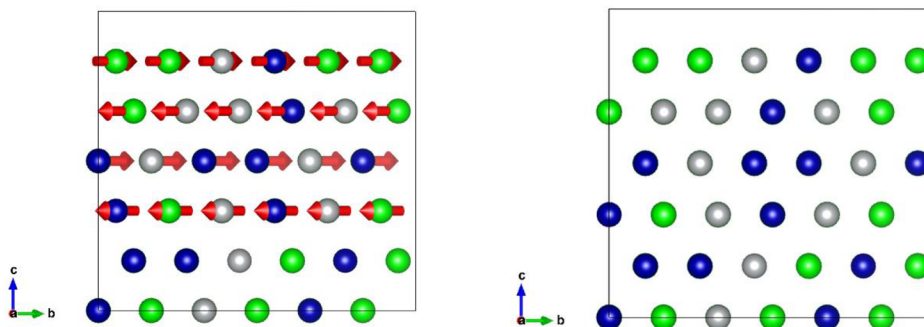
Výpočty byly provedeny jak v nemagnetickém, tak i spinově polarizovaném stavu, avšak díky minimálnímu rozdílu hodnot totální energie byla většina provedena v nemagnetickém stavu, za účelem kratších výpočetních časů. Minimální rozdíly v energii jsou odůvodněny Curieovou teplotou slitiny CoCrNi nižší než 4 K [67]. Pro spin-polarizované výpočty byl nutný původní odhad magnetických momentů, ty byly zvoleny pro Co = 1 \mu B , Ni = $0,5 \text{ \mu B}$. Pro Cr byla situace komplikovanější vzhledem k jeho antiferomagnetickému chování. Hodnoty magnetického spinu Cr byly odhadnuty pomocí skriptu vyhledávajícího vazby Cr-Cr v první koordinační sféře a zadávání jim hodnoty 1 \mu B a -1 \mu B , pokud existovala vazba Cr-Cr, aby bylo dosaženo co největšímu přiblížení se k antiferomagnetickému stavu.

Výpočetní buňky byly generovány metodou SQS, a to o velikosti $6 \times 6 \times 2$ složené z šesti $\{1\ 1\ 1\}$ vrstev pomocí nástroje sqsgenerator [68]. K dosažení stejného tvaru výpočetních buněk pro obě mřížky byla použita FCC buňka popsána v hexagonálních souřadnicích. K dosažení vyšší symetrie vytvořených buněk byla použita směrová optimalizace atomů, jež minimalizuje rozdíly mezi ekvivalentními krystalografickými směry. Totální energie systému je však závislá na velikosti výpočetních buněk. Aby bylo možné porovnat výsledné energie buněk o různých velikostech bylo nutné provést normalizaci výsledné energie na atom, tedy dělením totální energie počtem atomů ve výpočetní buňce.

Hodnoty směšovací entalpie byly získány výpočtem pro jednotlivé čisté prvky v jejich základních strukturách. Jedná se o spin-polarizovaný výpočet pro Co v HCP mřížce s mřížkovými parametry $a = 2,507 \text{ \AA}$ a $c = 4,069 \text{ \AA}$. Dále spin-polarizovaný výpočet pro Cr v BCC mřížce s antiferomagnetickými magnetickými momenty a mřížkovým parametrem $a = 2,883 \text{ \AA}$. Spin-polarizovaný výpočet Ni s FCC mřížkou a parametrem $a = 2,493 \text{ \AA}$. Pro C byl výpočet proveden non-spin-polarizovaný na diamantové struktuře $Fd\bar{3}m$ s parametrem $a = 2,515 \text{ \AA}$. Pro výpočet N byla použita molekula N_2 umístěná do vakua se vzdáleností mezi atomy $1,540 \text{ \AA}$. Výpočet směšovací entalpie pak byl proveden ze získaných energií pro slitinu a čisté prvky dle rovnice (3.39) za využití energie z DFT výpočtů. Pro slitinu bez intersticiálních prvků je atomový zlomek $x_i = 0,33$. Pro intersticiální prvky byl použit atomový zlomek $x_i = 0,0050$ a pro zbytek prvků ve slitině $x_i = 0,3318$.

6.1 Výpočet hodnoty vrstevné chyby

Pro zjištění hodnoty SFE γ_{SF} byly výpočty provedeny na strukturách s FCC a HCP mříží a výpočet γ_{SF} byl proveden dle modelu ANNI (rovnice 3.60). Struktury byly vytvořeny nejprve pro mříž FCC a z těchto mříží dále vytvořena HCP mříž posunutím rovin, a to za účelem zachování co nejbližšího rozložení atomů. Posunutí rovin je viditelné na obrázku 19. Rozložení atomů bylo důležité z několika faktorů. První je zachování co nejvíce stejného nejbližšího okolí pro intersticiální atomy vložené do buněk na ekvivalentní pozice. Druhým faktorem je případná změna uspořádání systému, která by mohla ovlivnit stabilitu celého systému.



Obrázek 19 posunutí rovin z FCC (vlevo) pro vznik HCP vrstvení (vpravo)

6.2 Výpočty vlivu uspořádání

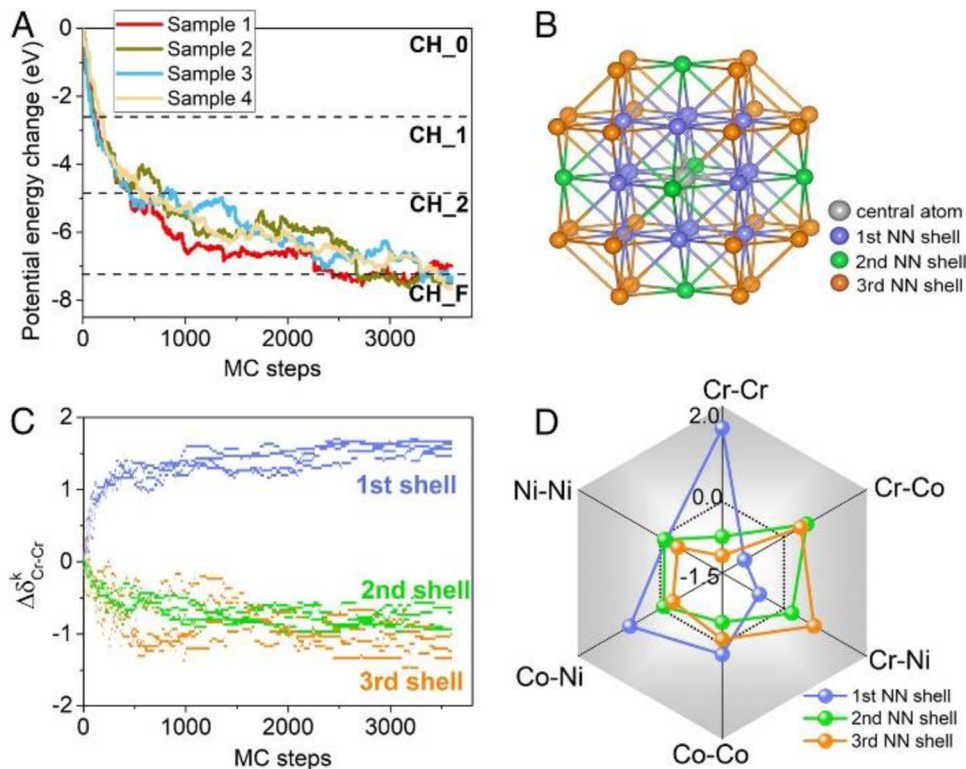
Uspořádání slitin může mít vliv na několik vlastností materiálu. Může ovlivňovat deformační vlastnosti pomocí změn hodnoty SFE. Také může ovlivňovat pohyb dislokací v materiálu, ať už zvýšení energetické bariéry pro skluz nebo modifikací průběhu dislokace materiálem tvořící vyšší křivost dislokační čáry [69].

Míra uspořádání struktur byla hodnocena kritériem $\Delta\delta_{ij}$ použitým Dingem a kol. v [70], která porovnává průměrné možné množství vazeb $N_{0,ij}^k$ mezi dvěma prvky i a j ve struktuře, s reálným počtem těchto dvojic N_{ij}^k v k -té koordinační sféře

$$\Delta\delta_{ij}^k = N_{0,ij}^k - N_{ij}^k. \quad (6.1)$$

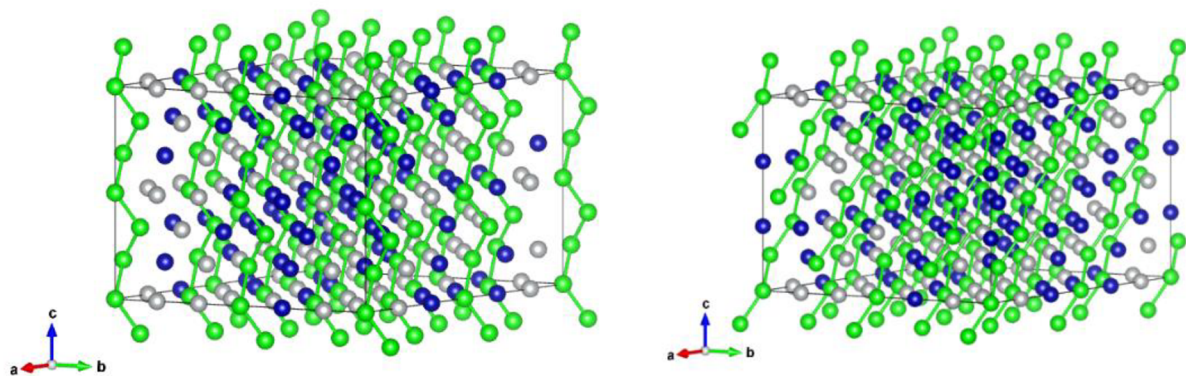
Parametr $N_{0,ij}^k$ pro CoCrNi je rozdílný pro různé koordinační sféry a pro dvojice stejných a různých atomů. Pro první nejbližší sousedy jsou v náhodném uspořádání vždy možné maximálně 4 dvojice stejných atomů a 8 dvojic různých atomů, ty jsou možné ve 3 různých variacích podle středového prvku. S touto úvahou je hodnota $N_{0,ij}^1$ pro atom i stejný jako atom j rovna $4/3$ a pro atom i různý od atomu j rovna $8/3$. Pro druhou koordinační sféru byly hodnoty $N_{0,i=j}^2 = 2/3$ a $N_{0,i\neq j}^2 = 4/3$. Kladné hodnoty parametru značí nižší počet vazeb mezi atomy i a j , naopak záporné hodnoty naznačují vyšší počet dvojic oproti náhodnému uspořádání.

Počet všech možných kombinací vazeb ve struktuře byl zjištěn pomocí modulu AFLOW [71]. Nejprve bylo vytvořeno 7 FCC struktur $6 \times 6 \times 2$ podle SQS s náhodným uspořádáním. Vzhledem k výsledkům z článku [70] bylo následně potřeba vytvořit uspořádané struktury, se snahou minimalizovat počet vazeb Cr-Cr v první koordinační sféře, a naopak maximalizovat jejich počet v druhé koordinační sféře. Optimalizace Cr-Cr vazeb je založena na výsledcích Monte Carlo simulací provedených v [70], ve kterých docházelo k uspořádání a následné stabilizaci FCC mříže oproti stabilní HCP mříži v neuspořádaném systému. V těchto simulacích docházelo k energeticky výhodnému přesunu atomů Cr z prvních koordinačních sfér do druhých koordinačních sfér, jak je viditelné na Obrázku 20 C, kde dochází ke zvýšení parametru $\Delta\delta$, tzn. dochází k úbytku Cr-Cr vazeb ve vzniklé struktuře oproti naprosto náhodné struktuře. Tím je následně možná stabilizace FCC struktury i za teploty 0 K, kde v neuspořádaném systému je stabilní HCP.



Obrázek 20 uspořádání dosažené Monte Carlo simulacemi pro CoCrNi A) změna potenciální energie v závislosti na krocích MC B) naznačení rozložení atomů pro 3 koordinační sféry C) vývoj parametru $\Delta\delta$ v závislosti na krocích D) vykreslení výsledných parametrů $\Delta\delta$ pro výslednou optimalizovanou strukturu [70]

Prvních 7 struktur bylo vytvořeno s náhodným uspořádáním. Aby bylo možné získat vyšší uspořádání bylo nutné použít uspořádané podmřížky pro tvorbu struktur sm2, sm6, sm9, ld2 a ld3. Při nejvyšším dosaženém uspořádání byla získána FCC struktura s parametrem $\Delta\delta_{CrCr}^1 = 0,667$ a $\Delta\delta_{CrCr}^2 = 0$. Tyto struktury tvoří ve slitině řádky Cr-Cr vazeb skrze celou buňku a jsou viditelné na obrázku 21.



Obrázek 21 struktury s 216 atomy s maximálním získaným parametrem $\Delta\delta$, vlevo FCC, vpravo HCP

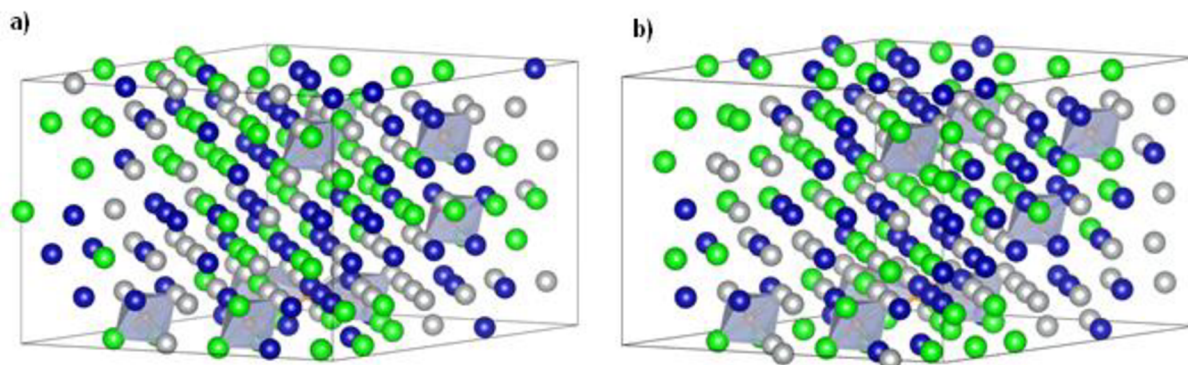
6.3 Výpočty intersticiálních poloh

Pro výpočet energeticky výhodných poloh intersticiálních atomů C a N ve slitině CoCrNi byly využity plně neuspořádané základní buňky o 216 základních atomech, 72 pro každý základní prvek, do nich byl vždy vložen jeden intersticiální atom C, resp. N, v 9 různých pozicích s různými atomy v blízkém okolí. Nejprve byly relaxovány struktury bez intersticiálního prvku a do takto zrelaxovaných buněk umístěny intersticiální atomy. Přidání jednoho intersticiálního atomu odpovídá přibližně 0,5 % molární koncentraci. Pro umístění intersticiálního atomu byly uvažovány pouze oktaedrické pozice [72] získané pomocí modulu

AFLOW [71]. Vybrané intersticiální pozice jsou viditelné v tabulce 1 s poměrem prvků v první koordinační sféře 1NN (z angl. 1st Nearest Neighbour). Intersticiální atomy jsou pak viditelné na Obrázku 22 s naznačením oktaedrického intersticiálního prostoru. Struktura 1:2:3* nemá jako jediná stejné okolí, jedná se o polohu intersticiálního atomu, ve které došlo posunutím rovin ke změně nejbližšího okolí v HCP struktuře. Okolí tohoto intersticiálu je složeno ze 3 atomů Cr a 3 atomů Ni.

Tabulka 1 složení první koordinační sféry pro vložené intersticiální prvky

Označení struktury	Poměr Co:Cr:Ni v 1NN
0	2:1:3
1	1:2:3
2	2:2:2
3	2:3:1
4	0:3:3
5	1:2:3*
6	3:2:1
7	3:1:2
8	0:2:4



Obrázek 22 umístění intersticiálních prvků pro výpočty a) FCC struktury b) HCP struktury, atomy Cr jsou zelené, Co modré a Ni šedé

Výchozí struktura pro vložení intersticiálních atomů byla neuspořádaná, pro další výpočty bez intersticiálního atomu označovaná jako FCC_1, resp. HCP_1. Jejich Warren-Cowleyho parametry uspořádání α [73], [74] jsou viditelné v tabulce 2. Parametr α je definován následovně:

$$\alpha_r = 1 - \frac{P(r; A, B]}{x_A x_B}, \quad (6.2)$$

kde x_A a x_B jsou koncentrace prvků A, resp. B, a $P(r; A, B)$ je pravděpodobnost výskytu atomu B ve vzdálenosti r od atomu A. Warren-Cowleyho parametry byly získány z modulu sqsgenerator [68]. Ideálně neuspořádaná struktura má parametr $\alpha = 0$. V tabulce 2 je viditelné, jak posunutí rovin při tvorbě struktur ovlivní uspořádávání systému až od druhé koordinační sféry.

Tabulka 2 Warren-Cowley parametry uspořádání pro základní struktury bez intersticiálního atomu

Struktura	1NN	2NN	3NN
FCC_1	-0.01042	-0.04167	-0.00405
HCP_1	-0.01042	-0.08681	-0.04861

6.4 Teplotní závislost SFE γ_{SF}

Pro výpočet závislosti SFE γ_{SF} na teplotě byl využit program Gibbs2. Pro získání dat z kvazi-harmonické aproximace byly provedeny výpočty pro struktury FCC_1 bez intersticiálního atomu a poté pro strukturu s okolím 2:1:3 s intersticiálním atomem N pro rozsah objemů od -10 % do 10 % od původního objemu struktury s minimální energií. Výpočty byly provedeny v spin-polarizovaném módu. V programu byl využit Debye-Slaterův model. Výpočet byl proveden pro rozsah teplot 0 až 850 K pro CoCrNi a 0 až 720 K pro CoCrNiN.

7. Výsledky a diskuse

Možnost využití převážně nemagnetických výpočtů potvrzují i získané výsledky pro několik struktur. Tabulka 3 ukazuje rozdíl struktur, pro které byly provedeny výpočty jak v spin-polarizovaném stavu (FM), tak ve stavu nemagnetickém (NM). Rozdíl hodnot směšovací entalpie je vždy menší než 1 kJ/mol, potvrzující tak možnost využití nemagnetických výpočtů bez výrazné chyby získaných výsledků.

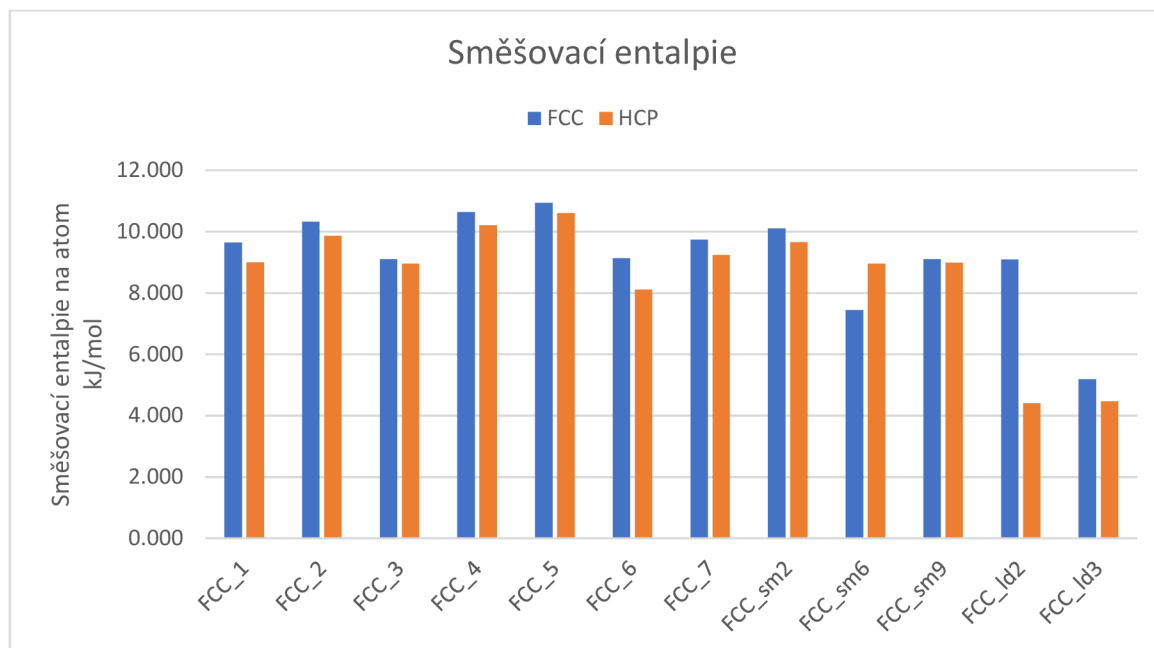
Tabulka 3 rozdíly ve směšovací entalpii pro spin-polarizované a nemagnetické výpočty

	Směšovací entalpie [kJ/mol]		Směšovací entalpie [kJ/mol]
Rozdíl mezi FCC_1 NM a FM	0.89	Rozdíl mezi HCP_1 NM a FM	0.94
Rozdíl mezi FCC_2 NM a FM	0.54	Rozdíl mezi HCP_2 NM a FM	0.95
Rozdíl mezi FCC_3 NM a FM	0.63	Rozdíl mezi HCP_3 NM a FM	0.61

7.1 Vliv uspořádání struktury

Hlavním studovaným parametrem byla hodnota SFE γ_{SF} a směšovací entalpie v závislosti na uspořádání struktury a obzvláště atomů Cr v prvních dvou koordinačních sférách. Ze závěrů práce [70] byla očekávána stabilizace struktur s úbytkem dvojic Cr-Cr v prvních nejbližších sousedech. V jejich práci bylo využitím Monte Carlo simulací dosaženo optimalizace uspořádání struktury do svých energeticky nejvýhodnějších pozic. Při nejvyšším dosaženém uspořádání zde dochází ke stabilizaci FCC struktury v lineární závislosti na parametru uspořádání dvojic Cr-Cr. Tento jev ovlivní i hodnotu γ_{SF} , která stabilizaci FCC struktury oproti HCP struktuře přejde ze záporné v kladnou hodnotu. V této práci je tedy snaha o ověření závislosti stability FCC a HCP struktur na parametru $\Delta\delta_{CrCr}^1$, případně jiných možných dvojic a následného vlivu na hodnotu γ_{SF} .

Struktury s číslem 1 až 7 byly vždy náhodně vytvořeny pomocí modulu sqsgenerator, čemuž odpovídají i jejich hodnoty parametrů uspořádání z velké části blízké 0. Následně vytvořené struktury o 216 atomech jsou vytvořeny za účelem získání co nejvyššího uspořádání Cr, pro buňky sm2, sm6, sm9, ld_2 a ld_3 se jedná o struktury vycházející z uspořádaných menších struktur. Bylo využito jejich Cr uspořádání jako pevných bodů a rozmístění Co a Ni bylo provedeno opět náhodně přes modul sqsgenerator. U těchto struktur už je viditelné výrazné uspořádání atomů Cr, získané hodnoty až $\Delta\delta_{CrCr}^1 = 0,667$ pro struktury FCC_ld3 a $\Delta\delta_{CrCr}^2 = -0,926$ pro struktury FCC_ld_2. Hodnoty parametru uspořádání jsou viditelné v tabulce 4. Parametru $\sum\Delta\delta$ vyjadřuje celkovou úroveň vzdálení struktury od náhodného uspořádání, čím vyšší je, tím více je struktura uspořádaná. Pro takto získané hodnoty uspořádání struktur byl získán velký rozsah hodnot γ_{SF} , od vysokých záporných hodnot až po vysoké kladné hodnoty. Dále je popsán vliv jednotlivých dvojic na směšovací entalpii struktur. Získané směšovací entalpie z nemagnetických výpočtů jsou viditelné na obrázku 23, zde je patrná kladná hodnota směšovací entalpie, ukazující na nestabilitu struktury za 0 K. Stabilita slitiny může tak být za vyšších teplot získána konfigurační entropií nebo vibrační entropií.



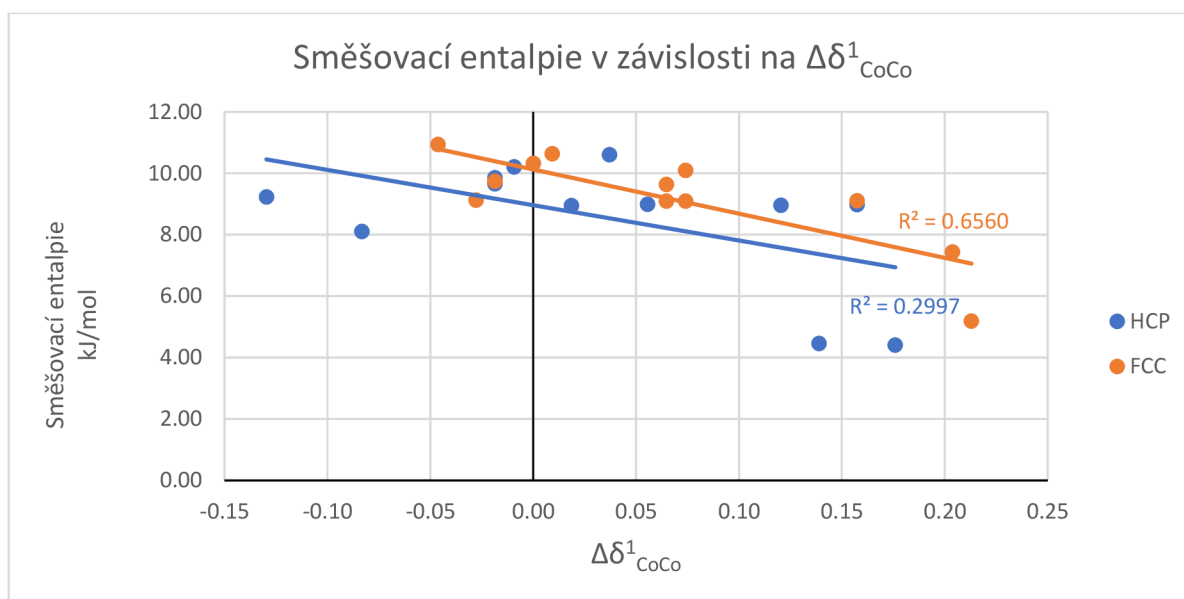
Obrázek 23 získané směšovací entalpie

Tabulka 4 získané parametry uspořádání

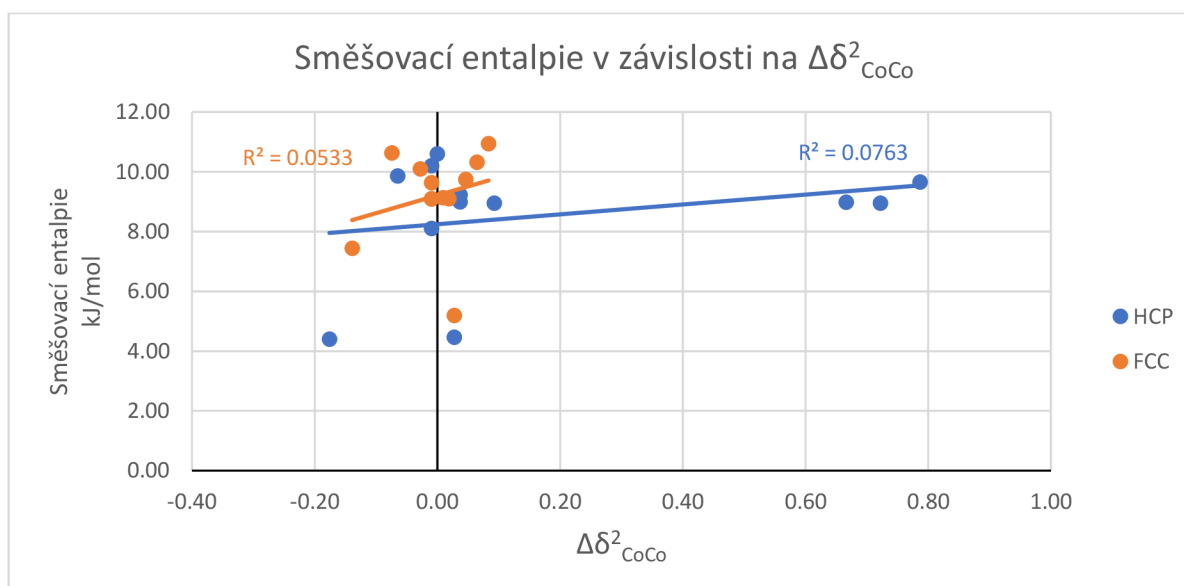
Struktura	$\Delta\delta^1_{\text{CoCo}}$	$\Delta\delta^2_{\text{CoCo}}$	$\Delta\delta^1_{\text{CoCr}}$	$\Delta\delta^2_{\text{CoCr}}$	$\Delta\delta^1_{\text{CoNi}}$	$\Delta\delta^2_{\text{CoNi}}$	$\Delta\delta^1_{\text{CrCr}}$	$\Delta\delta^2_{\text{CrCr}}$	$\Delta\delta^1_{\text{CrNi}}$	$\Delta\delta^2_{\text{CrNi}}$	$\Delta\delta^1_{\text{NiNi}}$	$\Delta\delta^2_{\text{NiNi}}$	$\Sigma\Delta\delta$
FCC_1	0.06	-0.01	-0.06	0.02	-0.06	0.00	-0.02	0.06	0.10	-0.13	-0.02	0.06	0.33
FCC_2	0.00	0.06	0.15	-0.09	-0.15	-0.04	-0.30	-0.04	0.44	0.17	-0.15	-0.06	1.19
FCC_3	0.06	0.02	-0.12	-0.07	-0.01	0.04	0.06	0.05	0.01	-0.02	0.00	-0.01	0.26
FCC_4	0.01	-0.07	0.26	0.04	-0.28	0.11	-0.28	-0.05	0.30	0.06	-0.01	-0.08	1.13
FCC_5	-0.05	0.08	0.26	-0.05	-0.17	-0.12	-0.31	-0.05	0.35	0.14	-0.09	-0.01	1.22
FCC_6	-0.03	0.01	-0.22	0.05	0.28	-0.06	0.01	-0.06	0.20	0.06	-0.24	0.00	0.98
FCC_7	-0.02	0.05	-0.07	-0.03	0.11	-0.06	-0.15	-0.07	0.37	0.18	-0.24	-0.06	0.96
FCC_sm2	0.07	-0.03	-0.29	-0.19	0.14	0.25	0.17	0.17	-0.05	-0.14	-0.05	-0.06	0.76
FCC_sm6	0.20	-0.14	-0.48	0.58	0.07	-0.31	0.50	-0.58	-0.52	0.58	0.22	-0.14	2.00
FCC_sm9	0.16	-0.01	-0.37	0.00	0.06	0.02	0.33	-0.08	-0.30	0.17	0.12	-0.09	1.33
FCC_ld2	0.07	-0.01	-0.25	0.00	0.10	0.02	0.29	-0.05	-0.32	0.09	0.11	-0.06	1.15
FCC_ld3	0.21	0.03	-0.67	0.00	0.24	-0.06	0.67	0.00	-0.67	0.00	0.21	0.03	2.67
HCP_1	0.06	0.04	-0.10	0.03	-0.01	-0.10	0.01	0.06	0.08	-0.16	-0.04	0.13	0.30
HCP_2	-0.02	-0.06	0.16	0.07	-0.12	0.06	-0.25	-0.02	0.34	-0.04	-0.11	-0.01	1.00
HCP_3	0.02	0.09	0.03	-0.18	-0.06	-0.01	-0.03	0.12	0.03	-0.06	0.02	0.04	0.19
HCP_4	-0.01	-0.01	0.26	0.05	-0.24	-0.03	-0.30	-0.06	0.33	0.06	-0.05	-0.02	1.19
HCP_5	0.04	0.00	0.31	0.00	-0.38	0.00	-0.31	-0.06	0.32	0.11	0.03	-0.06	1.39
HCP_6	-0.08	-0.01	-0.23	0.03	0.40	-0.01	0.01	-0.01	0.21	-0.01	-0.31	0.01	1.24
HCP_7	-0.13	0.04	-0.02	-0.02	0.28	-0.06	-0.16	-0.05	0.33	0.11	-0.31	-0.03	1.22
HCP_sm2	-0.02	0.79	-0.20	0.89	0.24	1.54	0.08	1.08	0.04	0.94	-0.14	0.76	0.72
HCP_sm6	0.12	0.72	-0.31	1.39	0.06	1.17	0.33	0.58	-0.36	1.44	0.15	0.69	1.33
HCP_sm9	0.16	0.67	-0.39	1.39	0.07	1.28	0.33	0.58	-0.28	1.44	0.10	0.64	1.33
HCP_ld2	0.18	-0.18	-0.56	0.91	0.21	-0.56	0.59	-0.93	-0.62	0.94	0.20	-0.19	2.37
HCP_ld3	0.14	0.03	-0.67	0.00	0.39	-0.06	0.67	0.00	-0.67	0.00	0.14	0.03	2.67

7.1.1 Dvojice Co-Co

Vliv dvojic Co-Co na entalpii je viditelný na obrázcích 24 a 25. Pro struktury je viditelná spíše nezávislost na hodnotách parametru $\Delta\delta_{CoCo}$. Hodnoty $\Delta\delta_{CoCo}^1 > 0,16$ sice vykazují vliv poklesu entalpie, avšak veškeré předchozí hodnoty parametru se pohybují ve stejném rozsahu získaných entalpií. Je tedy možné říct, že stabilita struktury nezávisí na uspořádání atomů Co v jejich okolí. Ve druhé koordinační sféře je viditelná úplná nezávislost hodnot, ukazující vliv jiných kombinací prvků. Například pro FCC pro hodnotu $\Delta\delta_{CoCo}^2 = 0,02$ a $\Delta\delta_{CoCo}^2 = 0,03$ jsou hodnoty entalpie rozdílné skokově o 4 kJ/mol. Pro HCP strukturu je nezávislost patrná při pohledu na hodnoty entalpie, které jsou převážně v rozsahu 8 – 10 kJ/mol, ačkoliv parametr $\Delta\delta_{CoCo}^2$ dosahuje vysokých hodnot. Je zde také viditelný velký rozdíl mezi parametry uspořádání pro FCC a HCP strukturu v druhé koordinační sféře.



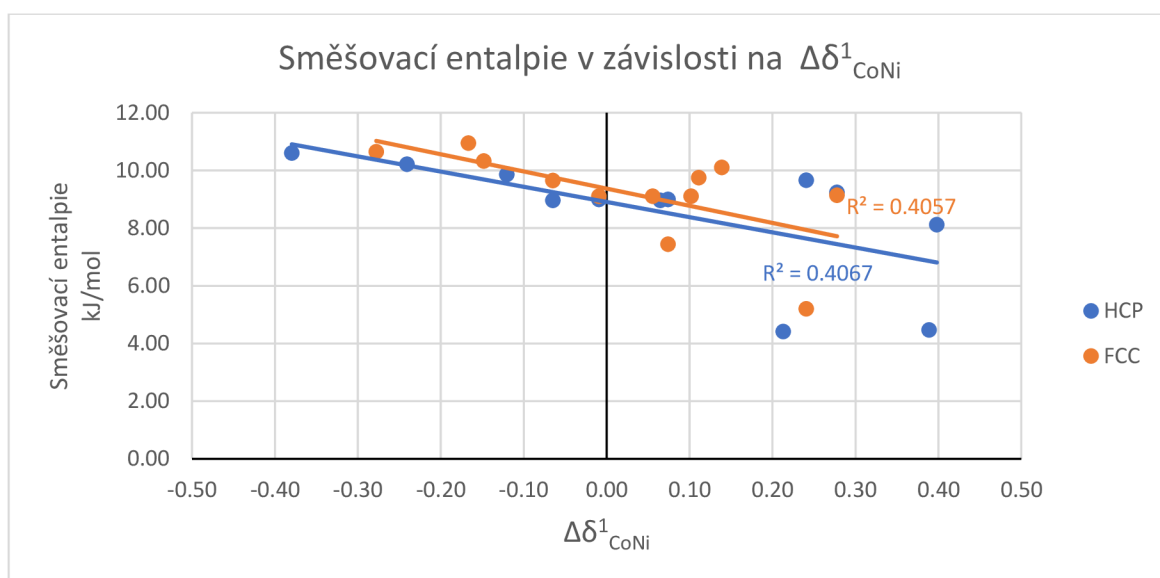
Obrázek 24 závislost směšovací entalpie na dvojicích Co-Co v prvních nejbližších sousedech



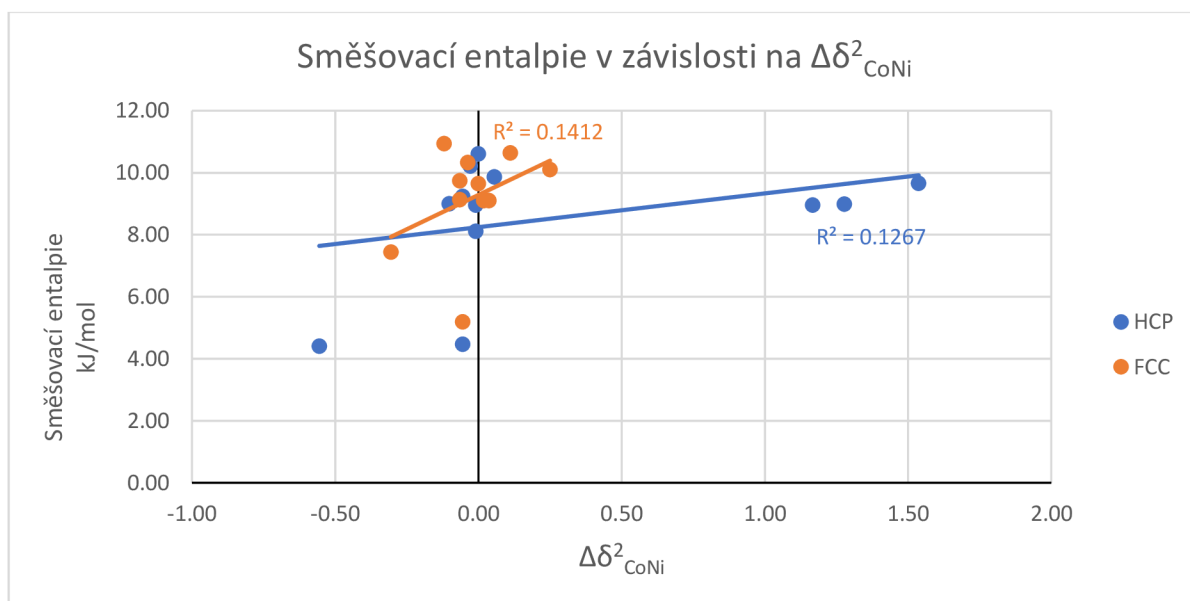
Obrázek 25 závislost směšovací entalpie na dvojicích Co-Co v druhé koordinační sféře

7.1.2 Dvojice Co-Ni

Závislost dvojice Co-Ni na směšovací entalpii je viditelná na obrázcích 26 a 27. Do hodnoty náhodného uspořádání ($\Delta\delta_{CoNi}^1 = 0$) se s ubývajícími dvojicemi Co-Ni ve strukturách snižuje entalpie se zvyšujícím se parametrem, je zde možná jistá závislost. Avšak od vyšší hodnoty parametru je entalpie spíše nezávislá pro obě struktury. Toto naznačuje vyšší vliv jiných kombinací prvků než dvojice Co-Ni. Prudší pokles entalpie pro lineární proložení FCC struktury oproti HCP je způsoben spíše vyšším rozptylem hodnot entalpie pro HCP struktury, nikoli stabilizačním jevem. Nezávislosti odpovídá i jediná struktura FCC_sm6, která je stabilnější než HCP_sm6, se svým parametrem uspořádání $\Delta\delta_{CoNi}^{1-FCC} = 0,07$ a $\Delta\delta_{CoNi}^{1-HCP} = 0,06$, který je v podstatě ekvivalentní se strukturou FCC_sm9 ($\Delta\delta_{CoNi}^{1-FCC} = 0,06$ a $\Delta\delta_{CoNi}^{1-HCP} = 0,07$), ve které je stabilnější HCP struktura. Druhá koordinační sféra nevykazuje v podstatě žádnou závislost energie na parametru uspořádání. Tato skutečnost může dále napovídat i na minimální vliv první koordinační sféry, jelikož závislost by musela v nějakém ohledu být promítnuta i v další koordinační sféře.



Obrázek 26 závislost směšovací entalpie na dvojicích Co-Ni v první koordinační sféře



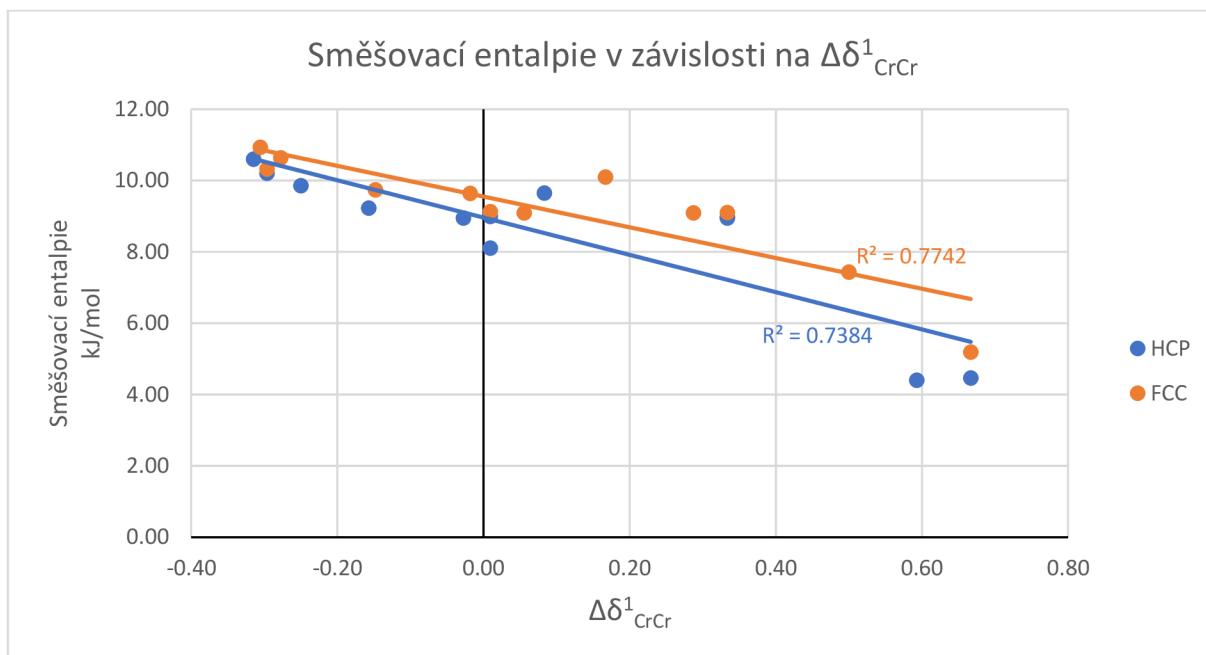
Obrázek 27 závislost směšovací entalpie na dvojicích Co-Ni v druhé koordinační sféře

7.1.3 Dvojice Cr-Cr

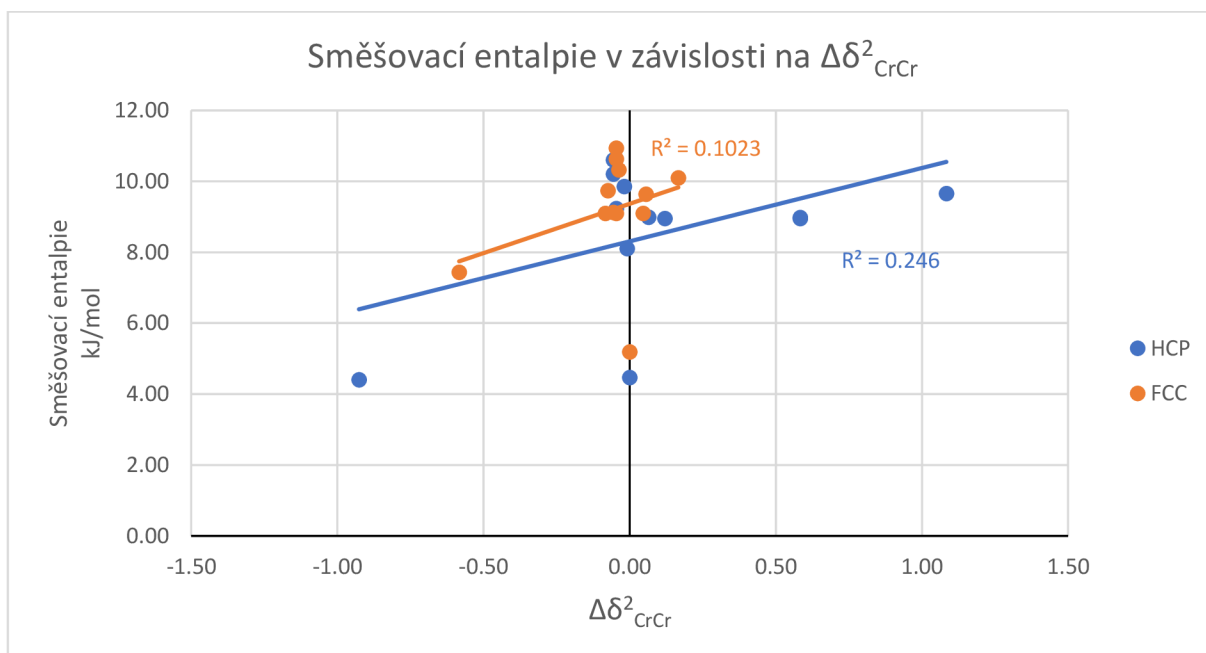
Dvojice Cr-Cr by měly mít nejvyšší vliv na stabilitu struktur. Jejich závislosti jsou viditelné na obrázcích 28 a 29. Pro první koordinační sféru je viditelná jasná závislost směšovací entalpie pro obě struktury. Čím méně je atomů Cr ve svých prvních nejbližších sousedech, tím nižší je získaná entalpie struktury. Tím se tedy potvrzuje jeden z výsledků od Dinga a kol. [70]. Cr tedy preferuje nebyť v první koordinační sféře jiného Cr a je pro něj energeticky výhodnější být ve vzdálenější. Avšak je také viditelné rychlejší klesání entalpií HCP struktur nenaznačující stabilizaci FCC struktury se zvyšujícím se parametrem uspořádání dosaženou v literatuře [70], [75]. Úbytek dvojic Cr-Cr v první koordinační sféře může být dáván za vliv magnetické frustraci, jelikož atomy Cr se snaží být antiferomagnetické [76]. Avšak zde se vyskytuje závislost entalpie i při nemagnetických výpočtech, naznačující možný vliv elektronové struktury.

Pokles hodnoty entalpie HCP struktury sice není tak lineární s vyššími hodnotami parametru $\Delta\delta_{CrCr}^1$, avšak i pro nejvyšší hodnoty $\Delta\delta_{CrCr}^1 = 0,67$ získané ve strukturách ld_3 je stabilnější HCP struktura. Jediná struktura FCC_sm6, ve které došlo ke stabilizaci FCC struktury oproti HCP má hodnotu $\Delta\delta_{CrCr}^{1-FCC} = 0,50$ a odvozená HCP_sm6 $\Delta\delta_{CrCr}^{1-HCP} = 0,33$. Tato stabilizace bude tedy závislá na vícero jevech než jen na uspořádání první koordinační sféry v FCC struktuře. Při pohledu na druhou koordinační sféru (obrázek 29) je možné vidět mírnou závislost. Zde je viditelné, že pro jedinou stabilnější FCC strukturu je hodnota $\Delta\delta_{CrCr}^{2-FCC} = -0,58$, která se výrazně liší od ostatních získaných FCC struktur. Avšak pro odvozenou HCP strukturu je parametr $\Delta\delta_{CrCr}^{2-HCP} = 0,58$, tedy výrazně rozdílný a méně výhodný pro atomy Cr. Ve druhé koordinační sféře je však velmi nízký rozptyl hodnot pro FCC struktury, zatímco pro HCP je vyšší. U HCP struktur je tak možné pozorovat mírnou závislost poklesu entalpie s přibýváním těchto dvojic, avšak i zde je velký počet parametrů blízkých 0. Předpokladem, že by měly atomy Cr preferovat právě pozice ve svých druhých koordinačních sférách, tím pádem by mělo docházet ke snižování entalpie s negativním parametrem pro obě struktury. Tato závislost zde však tak výrazná není, v podstatě pouze pro FCC strukturu FCC_sm6, ale je třeba vzít v potaz, že hodnoty parametru jsou velmi malé a neliší se tolik od náhodného uspořádání. Při pohledu na struktury FCC_sm6 a HCP_sm6 a na průběh proložení HCP struktur je tedy možné, že u ještě více uspořádaných struktur by se tato závislost vyskytovat mohla.

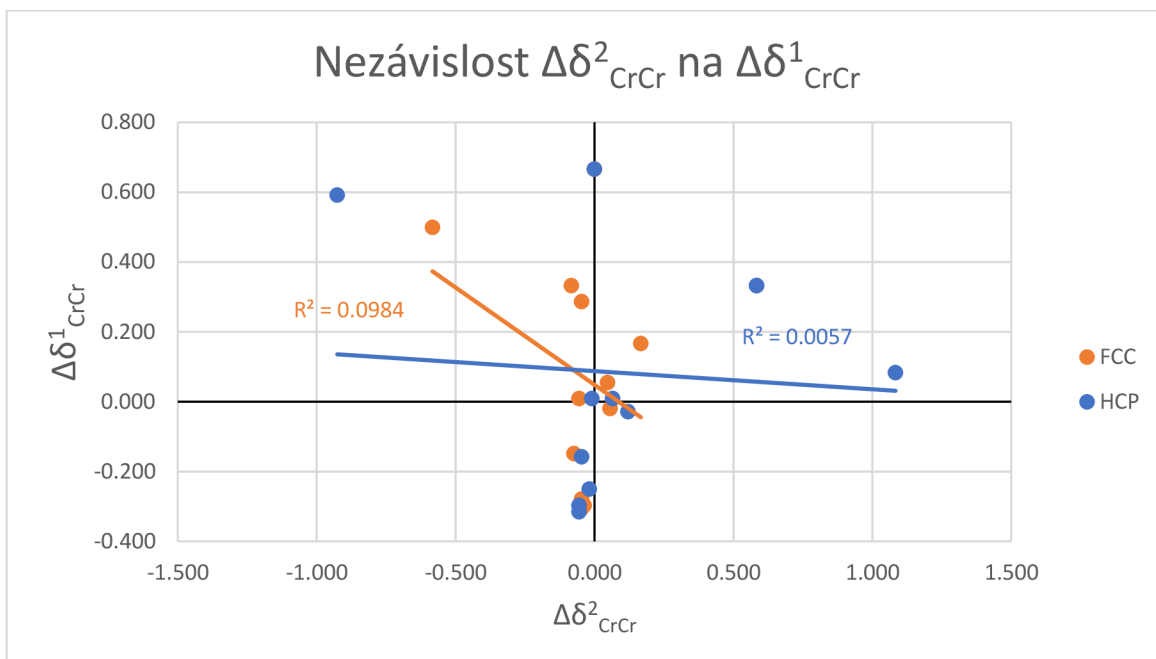
V porovnání s první koordinační sférou se ukazuje, že ačkoliv může dojít k úbytku dvojic Cr-Cr v prvních nejbližších sousedech, nemusí se ekvivalentně obohacovat druhé koordinační sféry o tyto dvojice. Tato nezávislost dvou parametrů je viditelná na obrázku 30, kde jsou porovnány parametry uspořádání pro HCP i FCC strukturu. Zde je viditelné, že pro parametry $\Delta\delta_{CrCr}^{1-FCC} = 0,333$ a $\Delta\delta_{CrCr}^{1-FCC} = -0,157$ je získaná hodnota $\Delta\delta_{CrCr}^2$ velmi podobná. Toto bude jeden z hlavních rozdílů výsledků oproti práci v článku [70], kde díky optimalizaci struktury pomocí metody Monte Carlo docházelo pro struktury k závislému přesunu Cr z první do druhé koordinační sféry, jak je viditelné na obrázku 20. Pro výpočty v této práci se alespoň projevuje určitá závislost ostatních dvojic v první koordinační sféře ve dvojici s atomem Cr. Když dojde ke zvýšení parametru $\Delta\delta_{CrCr}^1$, musí logicky dojít ke snížení ostatních parametrů nahrazením Cr atomu jiným prvkem. Tím pádem i pro tyto ostatní dvojice obsahující Cr vznikne závislost energie, která je však provázaná s parametrem $\Delta\delta_{CrCr}^1$.



Obrázek 28 závislost směšovací entalpie na dvojicích Cr-Cr v první koordinační sféře

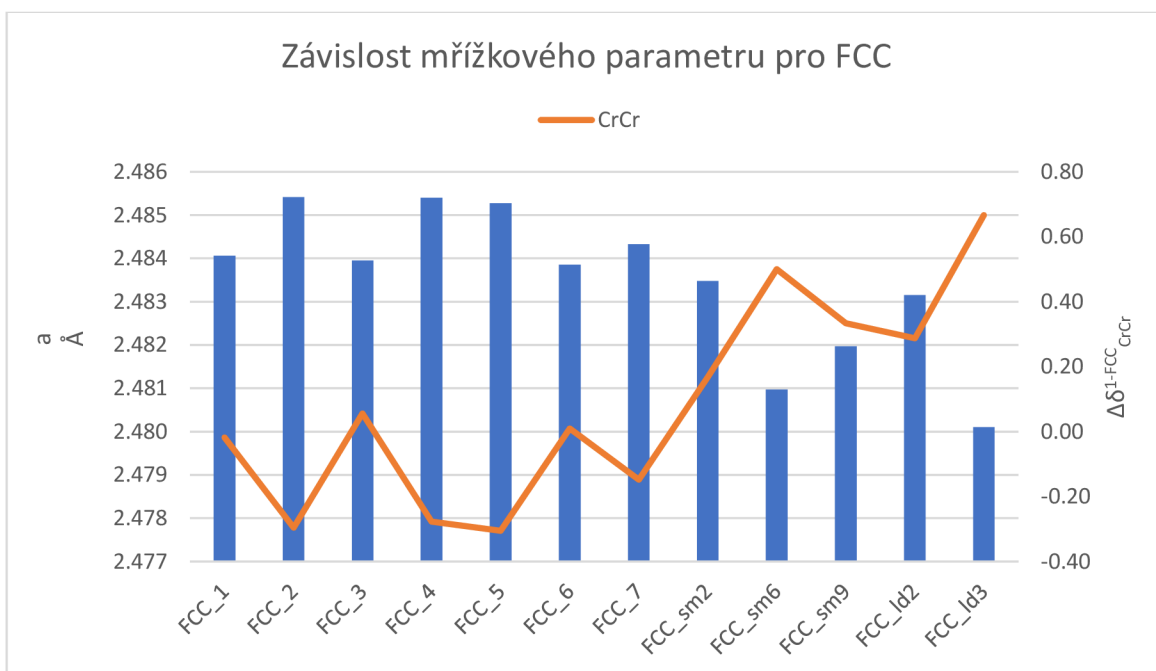


Obrázek 29 závislost směšovací entalpie na dvojicích Cr-Cr v druhé koordinační sféře



Obrázek 30 nezávislost parametrů uspořádání v první a druhé koordinační sféře

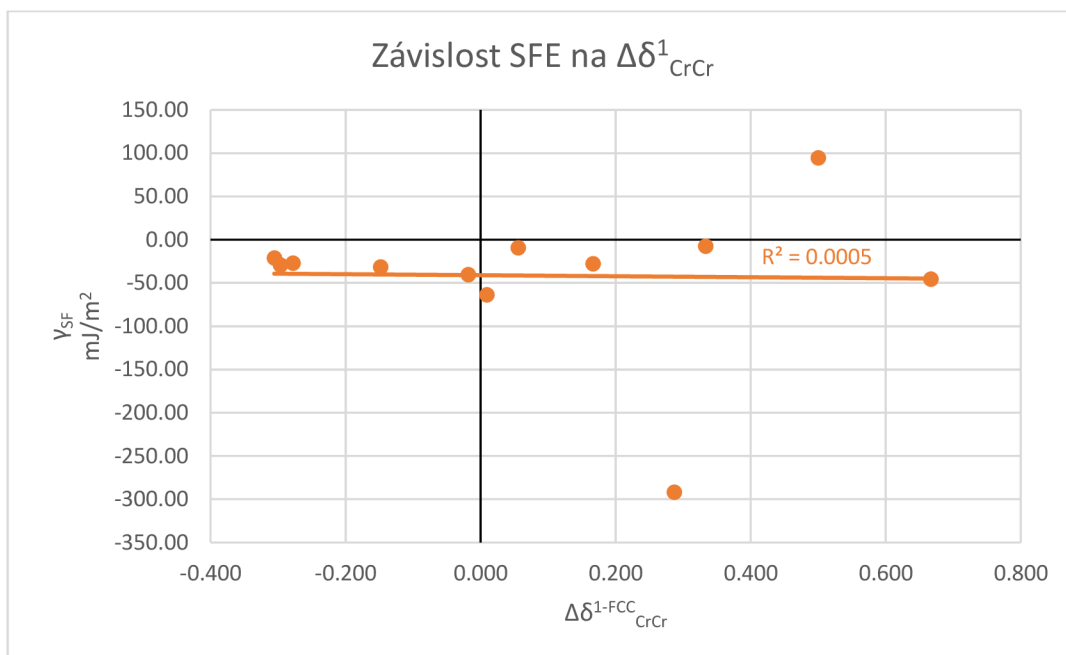
Získané mřížkové parametry relaxovaných struktur, viditelné na obrázku 31, také vykazují závislost na parametru uspořádání dvojic Cr-Cr. Se stoupajícím parametrem uspořádání $\Delta\delta_{CrCr}^1$, tzn. čím méně těchto dvojic je ve struktuře, tím menší je získaný mřížkový parametr. To může být částečně způsobeno menšími atomovými poloměry ostatních dvou prvků oproti Cr (1,35 Å oproti 1,40 Å).



Obrázek 31 získané mřížkové parametry a jejich závislost na dvojicích Cr-Cr v FCC strukturách

Na rozdíl od výsledků v práci Dinga a kol. [70] se pro vypočítané uspořádané slitiny neprojevuje závislost na parametru uspořádání pro hodnotu γ_{SF} jak je viditelné na obrázku 32. Hodnota γ_{SF} se převážně pohybuje v rozsahu od -7 do -50 mJ/m². Jediné hodnoty mimo tento rozsah jsou extrémně odlišné, tzn. $\gamma_{SF} = -291,8$ mJ/m² a $\gamma_{SF} = 94,8$ mJ/m², které taktéž nenaznačují závislost γ_{SF} na uspořádání v FCC struktuře, jelikož jsou obě pro kladné hodnoty

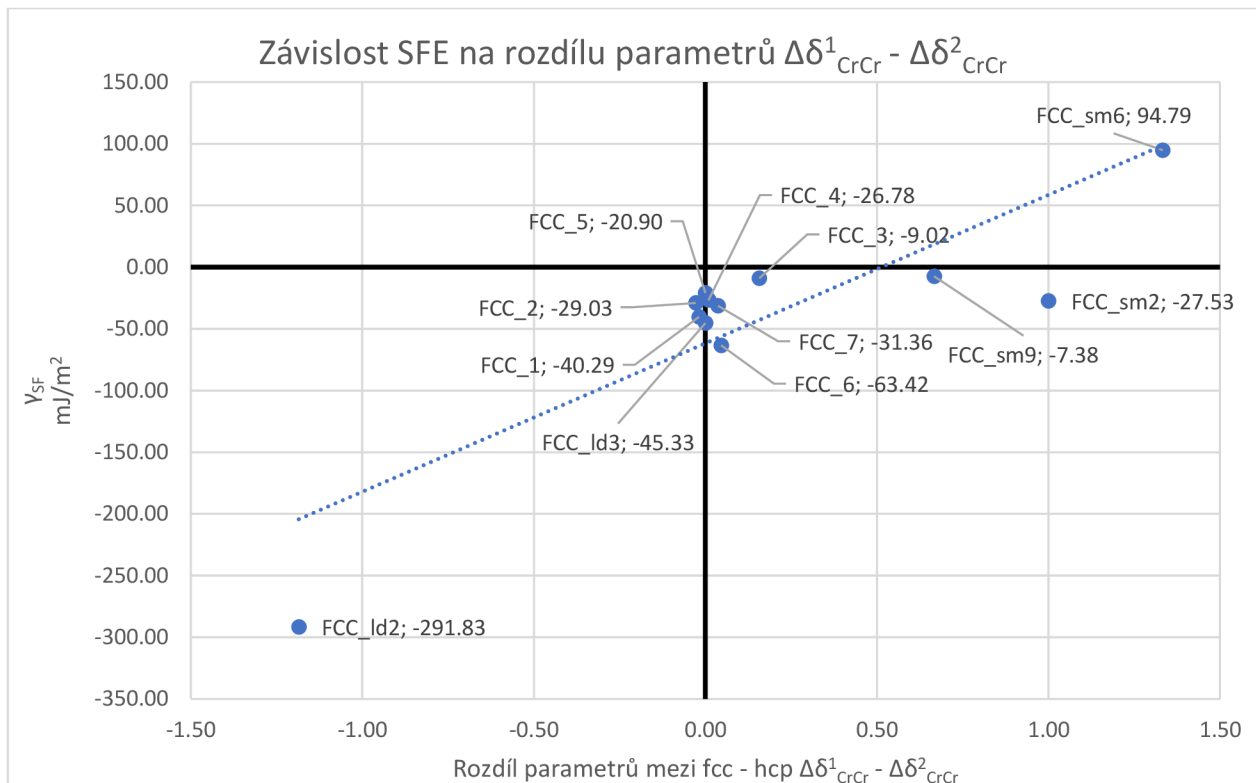
parametru uspořádání. I při pohledu na hodnoty pod $\gamma_{SF} = -50 \text{ mJ/m}^2$ je viditelné, že hodnota γ_{SF} vyloženě nestoupá s jakoukoli závislostí.



Obrázek 32 hodnota SFE γ_{SF} v závislosti na dvojicích Cr-Cr v FCC strukturách

Díky výše zmíněnému rozdílu v použitých metodách je tedy nutné pro struktury neoptimalizované metodou Monte Carlo porovnávat parametry v obou strukturách, nikoli používat parametr pouze pro FCC struktury, jako tomu je v případě [70]. Entalpie tedy bude záviset i na tom, jak moc se od FCC struktury bude lišit odvozená HCP ve svých parametrech uspořádání. Posunutím rovin může dojít ke zvýšení uspořádání nebo jeho snížení. Poté může docházet i při vysokém parametru $\Delta\delta_{CrCr}^1$ pro FCC mřížku stále k vyšší stabilitě HCP, jelikož zde může být parametr $\Delta\delta_{CrCr}^1$ pro HCP strukturu ještě vyšší. Také díky nezávislosti parametrů pro první a druhou koordinační sféru (Obrázek 30) u neoptimalizovaných buněk je nutné brát v potaz obě hodnoty, nikoli pouze pro první koordinační sféru. Úvahou, že atomy Cr preferují druhou koordinační sféru před první, by měl být parametr $\Delta\delta_{CrCr}^1$ co nejvyšší a $\Delta\delta_{CrCr}^2$ co nejzápornější. Je možné tedy říct, že FCC struktura bude stabilnější, pokud bude kladnější hodnota rozdílu $\Delta\delta_{CrCr}^{1-FCC} - \Delta\delta_{CrCr}^{2-FCC}$ a hodnota rozdílu $\Delta\delta_{CrCr}^{1-HCP} - \Delta\delta_{CrCr}^{2-HCP}$ naopak zápornější. Dále je možné udělat rozdíl těchto získaných rozdílů a popsat jím podobnost vytvořených struktur. Vložení jej do závislosti s hodnotou γ_{SF} je možné ukázat jasný vliv na rozdílnosti FCC a od nich odvozených HCP struktur. Tato závislost je viditelná na obrázku 33. U struktur FCC_sm6 a HCP_sm6 je viditelná stabilizace FCC struktury, avšak to při velmi velkém rozdílu obou struktur. Pro tyto struktury jsou získané parametry uspořádání pro FCC $\Delta\delta_{CrCr}^{1-FCC} = 0,5$ a $\Delta\delta_{CrCr}^{2-FCC} = -0,083$ a pro HCP $\Delta\delta_{CrCr}^{1-HCP} = 0,333$ a $\Delta\delta_{CrCr}^{2-HCP} = 0,583$. Zde je tedy opět viditelný vliv i druhých koordinačních sfér, jelikož jejich velký rozdíl pro obě struktury způsobuje tak vysokou hodnotu γ_{SF} . V FCC je dosaženo výhodných parametrů pro atomy Cr pro obě koordinační sféry, zatímco pro HCP je získán pouze výhodný parametr pro první koordinační sféru. Ve druhé koordinační sféře je parametr kladný a s relativně vysokou hodnotou, což dle úvahy a výsledku, způsobuje nižší stabilitu struktury. Opačným extrémním případem jsou struktury FCC_ld2 a HCP_ld2, které dosahují velmi záporné hodnoty γ_{SF} , tzn. vysoce stabilní HCP oproti FCC. Je to struktura s parametry $\Delta\delta_{CrCr}^{1-FCC} = 0,287$ a $\Delta\delta_{CrCr}^{2-FCC} = -0,046$ pro FCC strukturu a $\Delta\delta_{CrCr}^{1-HCP} = 0,593$ a $\Delta\delta_{CrCr}^{2-HCP} = -0,926$ pro HCP strukturu. Zde je tedy patrné, že HCP struktura má mnohem výhodnější parametry uspořádání atomů Cr oproti FCC v obou koordinačních sférách, což se projevuje i na hodnotě γ_{SF} . Struktury

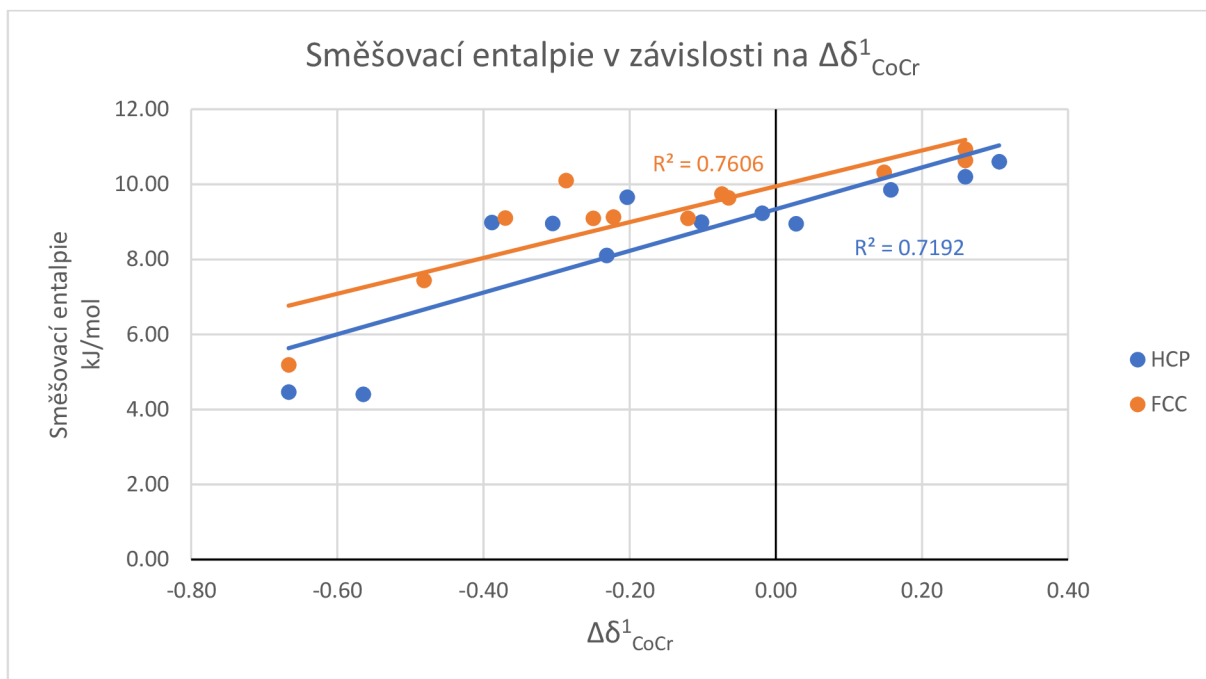
FCC_ld3 a HCP_ld3 mají ekvivalentní uspořádání Cr, nejvyšší parametr pro první koordinační sféru ze všech studovaných struktur $\Delta\delta_{CrCr}^1 = 0,667$ a s parametrem pro druhou koordinační sféru $\Delta\delta_{CrCr}^2 = 0$. Jsou tedy na rozdíl od dvou výše zmíněných struktur podobné, avšak i s nejvyšším získaným parametrem uspořádání Cr v první koordinační sféře zde nedochází ke stabilizaci FCC struktury. Hodnota $\gamma_{SF} = -45,3$ mJ/m² je dokonce velmi podobná hodnotě pro struktury FCC_1, kde $\gamma_{SF} = -40,3$ mJ/m². Struktury FCC_1 a HCP_1 byly získány pomocí modulu sqsgenerator [68] a mají tak velmi nízké parametry uspořádání pro Cr $\Delta\delta_{CrCr}^{1-HCP} = 0,009$, $\Delta\delta_{CrCr}^{2-HCP} = 0,065$, $\Delta\delta_{CrCr}^{1-FCC} = -0,019$ a $\Delta\delta_{CrCr}^{2-FCC} = 0,056$. Získaný rozdíl mezi těmito strukturami je pouze ve výsledné entalpii, která je nižší pro FCC_ld3 a ukazuje tak vyšší stabilitu této struktury.



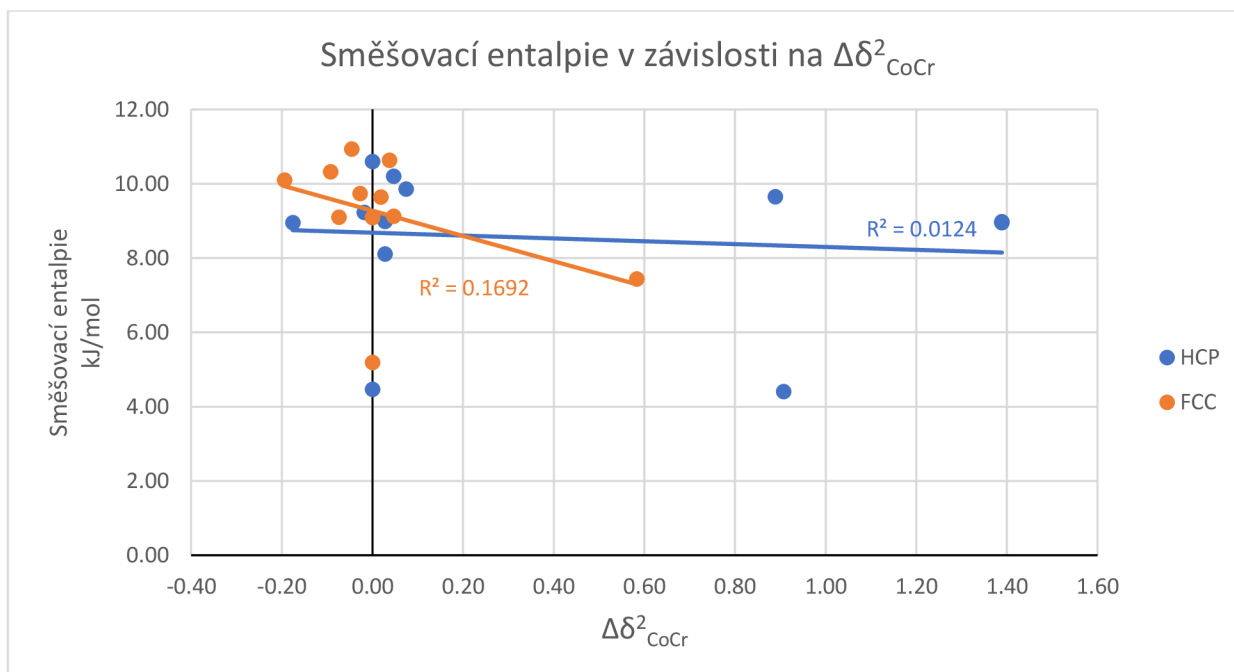
Obrázek 33 závislost SFE γ_{SF} na kombinovaném parametru uspořádání

7.1.4 Dvojice Co-Cr

Pro dvojice Co-Cr jsou závislosti v prvních nejbližších sousedech. Ukazuje se pro obě struktury snížení směšovací entalpie s vyšším počtem těchto dvojic. Jedná se však o závislost svázanou k atomům Cr, jelikož ekvivalentně doplňují růst parametru pro dvojice Cr-Cr, tedy úbytek atomů Cr v první koordinační sféře. Závislost je však velmi podobná pro obě struktury, tím vylučuje možnost stabilizace FCC na úkor HCP fáze pomocí optimalizace těchto dvojic ve struktuře. V druhé koordinační sféře již žádná závislost na těchto dvojicích není, navíc obdobně jako dvojice Cr-Cr je i zde velmi malý rozsah hodnot pro FCC strukturu.



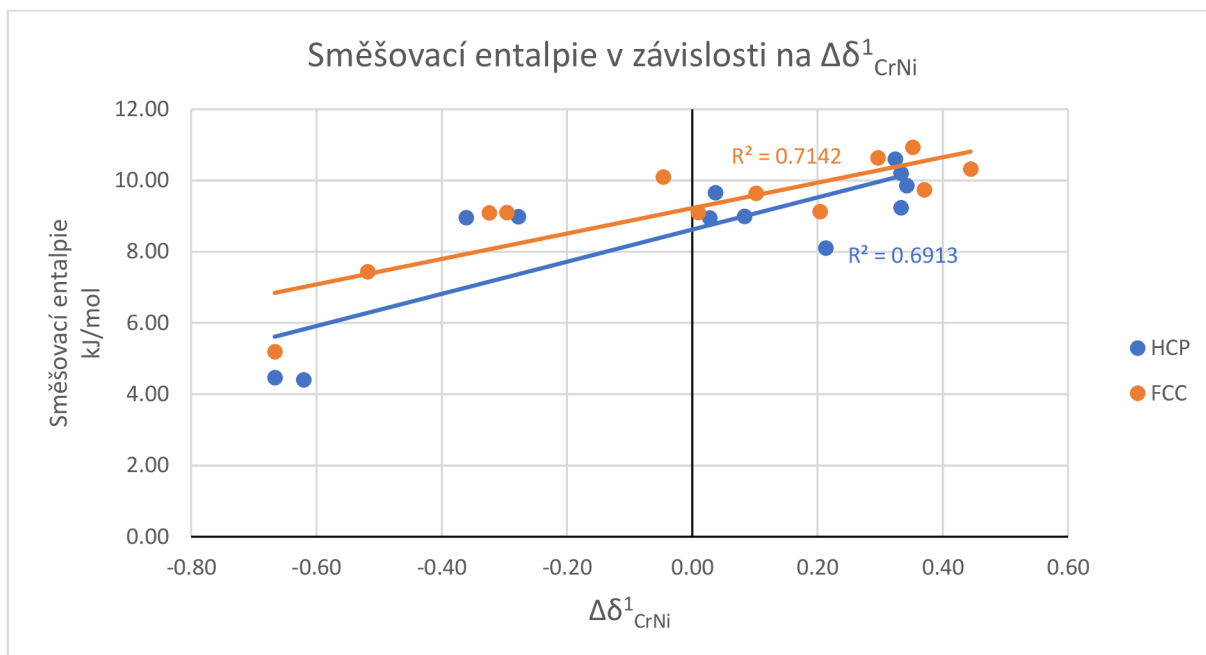
Obrázek 34 závislost směšovací entalpie na dvojcích Co-Cr v první koordinační sféře



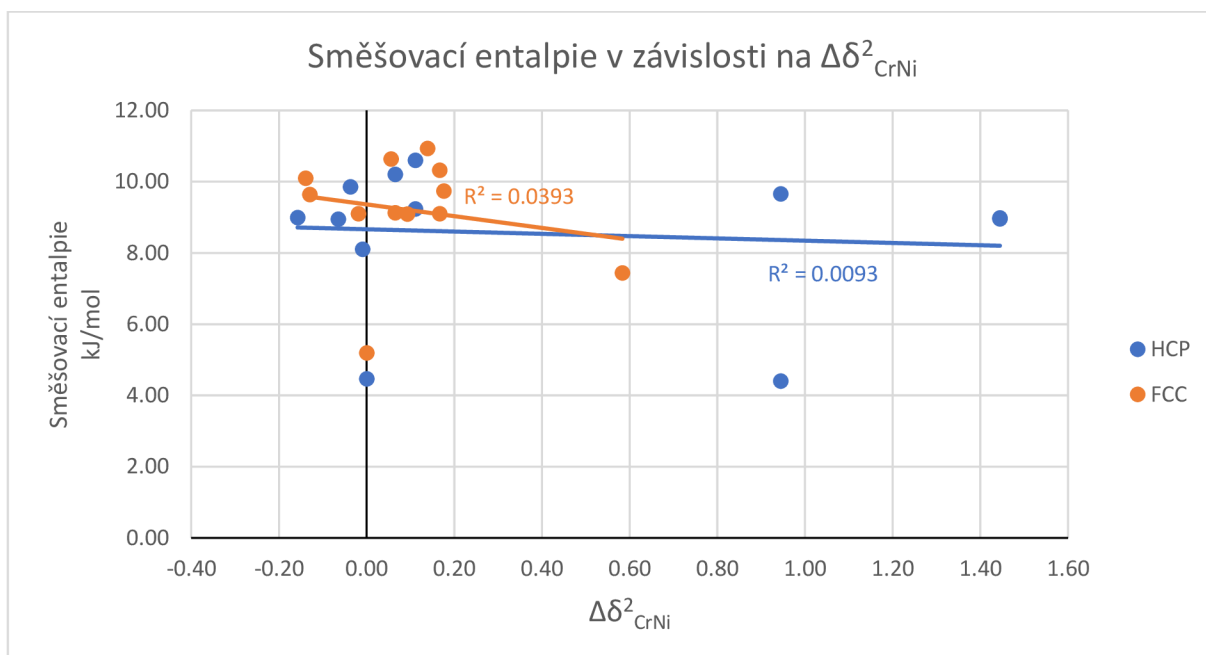
Obrázek 35 závislost směšovací entalpie na dvojcích Co-Cr v druhé koordinační sféře

7.1.5 Dvojice Cr-Ni

Pro dvojice Cr-Ni je v první koordinační sféře viditelná závislost obdobná s dvojcí Co-Cr. Směšovací entalpie klesá s přibývajícím počtem vazeb, což je opět možné vysvětlit vyššími parametry uspořádání dvojic Cr-Cr. Dochází k obsazování první koordinační sféry v okolí atomu Cr prvky jiného typu. Také zde není žádná výrazná stabilizace FCC struktury oproti HCP struktuře. V druhé koordinační sféře se závislost směšovací entalpie na tomto parametru nenachází. Například hodnoty entalpie pro dvě struktury s ekvivalentním parametrem $\Delta\delta_{CrNi}^2 = 0,94$ jsou různé, 9,66 kJ/mol a 4,41 kJ/mol.



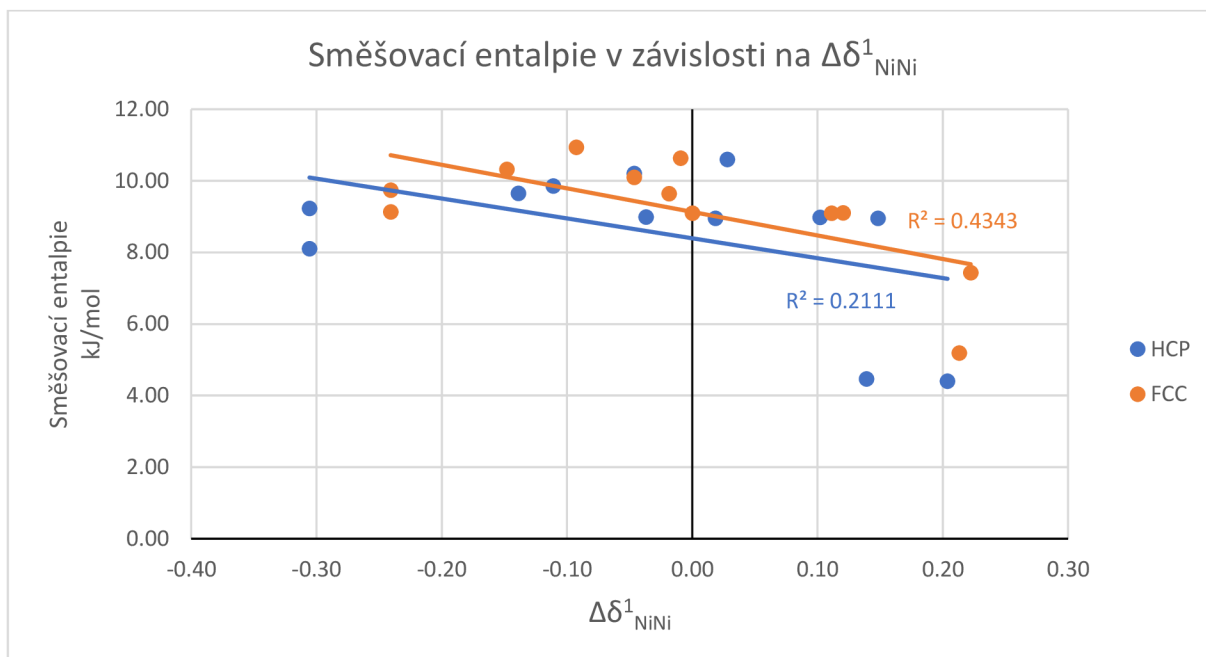
Obrázek 36 závislost směšovací entalpie na dvojicích Cr-Ni v první koordinační sféře



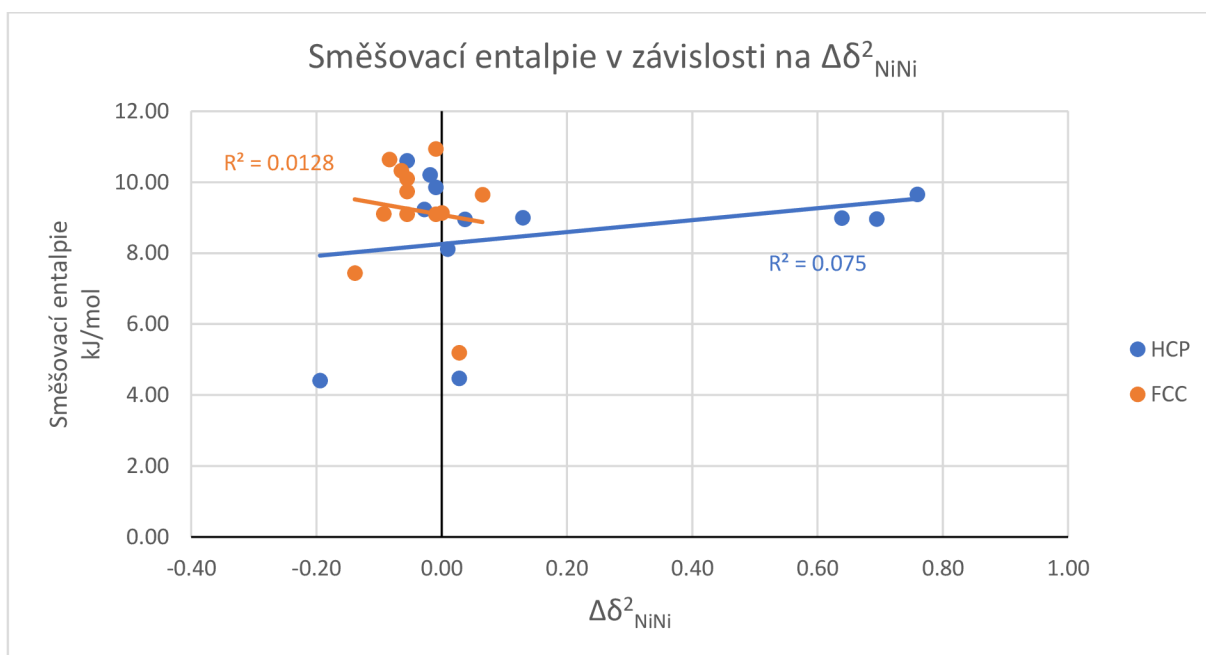
Obrázek 37 závislost směšovací entalpie na dvojicích Cr-Ni v druhé koordinační sféře

7.1.6 Dvojice Ni-Ni

Poslední možná dvojice ve slitině CoCrNi jsou dva atomy Ni. V první koordinační sféře je směšovací entalpie opět nezávislá na parametru uspořádání pro obě struktury. Ukazuje se zde sice rychlejší pokles entalpie pro FCC strukturu, ale ta je způsobená spíše nezávislostí parametru uspořádání, která je výraznější pro HCP strukturu. Pro druhou koordinační sféru platí to stejné, hodnoty entalpie jsou nezávislé na uspořádání dvojic Ni-Ni. Je v nich však viditelný rozdíl mezi FCC a z nich odvozenými HCP strukturami, jelikož rozsah hodnot parametru uspořádání pro HCP je mnohem vyšší než pro FCC.



Obrázek 38 závislost energie na atom na dvojicích Ni-Ni v první koordinační sféře

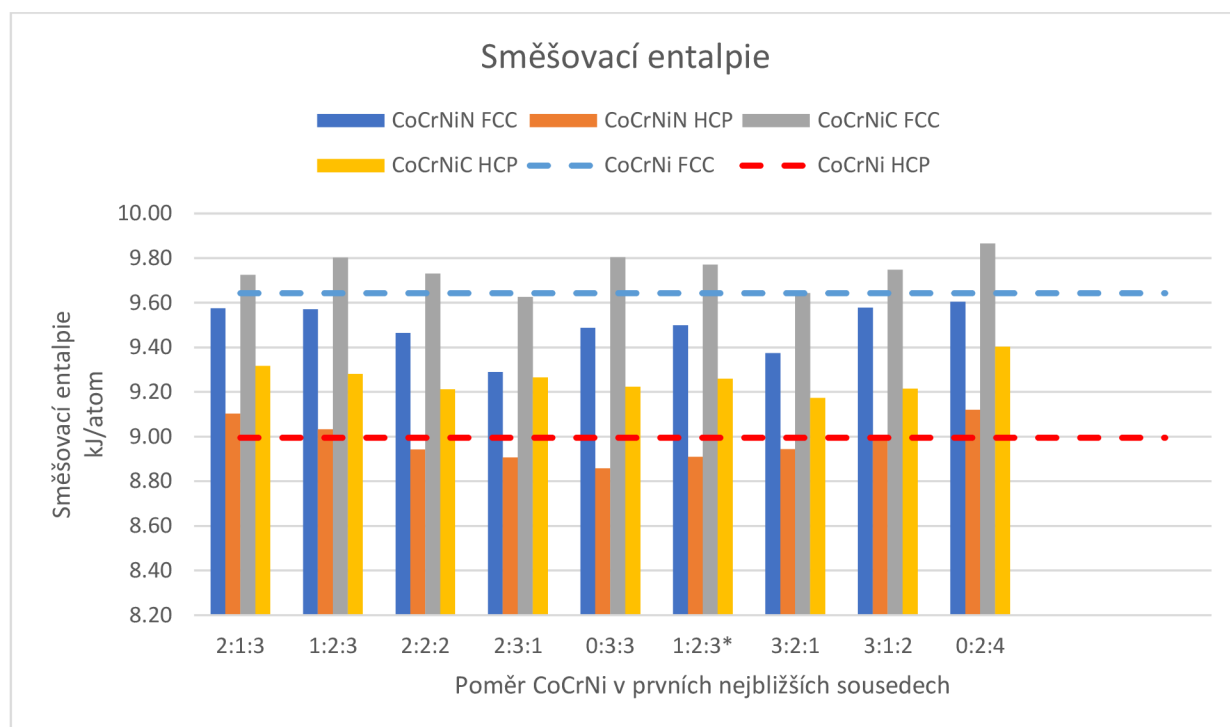


Obrázek 39 závislost energie na atom na dvojicích Ni-Ni v druhé koordinační sféře

7.2 Výpočty poloh intersticiálních atomů

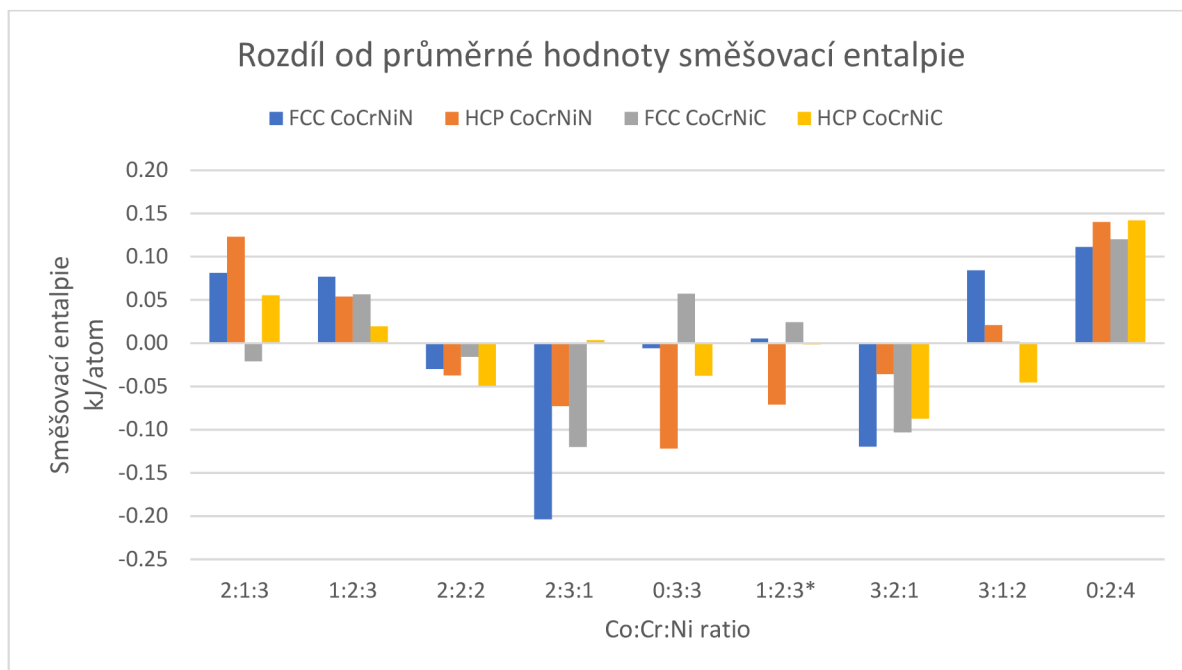
Vliv intersticiálního atomu na hodnotu SFE γ_{SF} v závislosti na jeho okolí byl získán z 9 různých pozic ve struktuře označené jako FCC_1 s parametry uspořádání $\Delta\delta_{CrCr}^{1-FCC} = -0,02$ a $\Delta\delta_{CrCr}^{1-HCP} = 0,01$. Neuspořádaná struktura byla použita k zamezení ovlivnění výsledků uspořádáním struktur na krátkou vzdálenost. Směšovací entalpie neuspořádané původní buňky odpovídala pro stabilnější HCP strukturu oproti FCC struktuře za 0 K. Porovnání získaných směšovacích entalpií struktur s intersticiálními atomy je viditelné na obrázku 40, kde čárkované čáry vyznačují hodnoty entalpií pro původní struktury bez intersticiálních atomů. V FCC mřížce N vždy snižuje směšovací entalpii oproti původní struktuře bez intersticiálního atomu,

zatímco C ji až na jeden případ zvyšuje. U HCP struktur C vždy zvyšuje směšovací entalpii, ale N někdy mírně zvyšuje a jindy snižuje. To by odpovídalo vyšší snaze C o tvorbu karbidů a nižší snahu o tvorbu nitridů intersticiálního N v CoCrNi pozorovanou v práci [58].



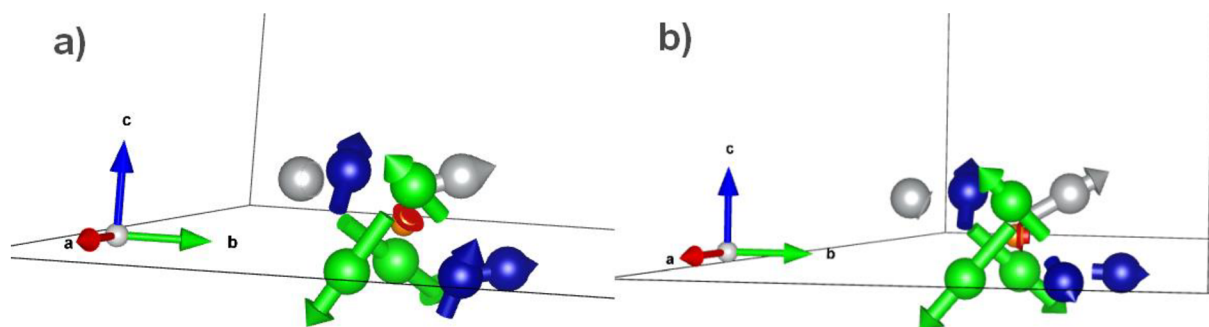
Obrázek 40 porovnání směšovací entalpie struktur s intersticiálními prvky

Po přidání intersticiálních atomů zůstává HCP stabilní strukturou s nižší hodnotou směšovací entalpie. Pro FCC strukturu byla vždy nejstabilnější struktura 2:3:1 s okolím intersticiálního atomu 2 Co, 3 Cr, 1 Ni. Pro HCP struktury s dusíkem byla nejstabilnější struktura 0:3:3 s okolím obsahujícím 3 Cr a 3 Ni, zatímco s uhlíkem byla nejstabilnější struktura 3:2:1 s okolím intersticiálního atomu 3 Co, 2 Cr a 1 Ni. Nejméně stabilní struktura byla vždy struktura 0:2:4 pro okolí 2 Cr a 4 Ni atomů, která měla ve všech případech nejvyšší hodnoty směšovací entalpie. Dusík vykazuje vyšší závislost entalpie na okolí oproti uhlíku. Tento jev je dobře viditelný na obrázku 41, kde je ukázán rozdíl směšovací entalpie oproti průměrné hodnotě získané směšovací entalpie struktur s intersticiálními atomy. Struktury s atomem dusíku mají větší rozptyl mezi jednotlivými hodnotami pro různá okolí oproti strukturám s přidaným uhlíkem a také vyšší hodnotu jejich průměrné odchylky oproti uhlíkovým strukturám (0,077kJ/mol pro N v porovnání s 0,053kJ/mol pro C).



Obrázek 41 porovnání rozdílů směšovací entalpie struktur od průměrné hodnoty směšovací entalpie

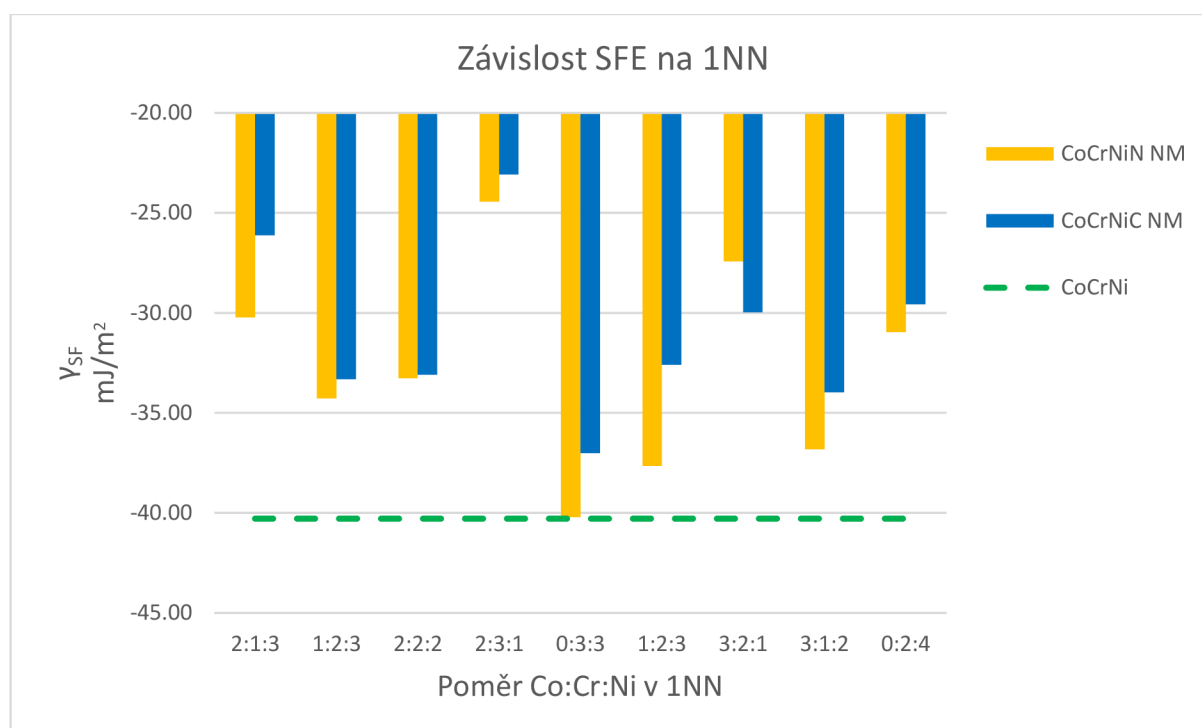
Přidáním intersticiálních atomů došlo k mírnému nárůstu mřížkového parametru v porovnání s původní strukturou. U obou prvků dojde k průměrnému zvýšení o 0,003 Å. Stejná hodnota zvýšení parametru může být způsobena velmi podobnými atomovými poloměry obou intersticiálních prvků, tzn. 0,65 Å pro N a 0,70 Å pro C. Vzdálenosti okolních atomů od intersticiálního atomu se také navýšily o podobnou hodnotu pro oba prvky. Pro C došlo k navýšení v průměru o 0,121 Å a pro N dosahovala tato hodnota 0,116 Å. Posunutí okolních atomů směrem od intersticiálních je viditelné na obrázku 42. Je pozorovatelné vyšší posunutí směrem od intersticiálního atomu pro atomy Cr oproti atomům Co, ale v HCP struktuře dochází i k výraznějšímu posunu atomu Ni oproti v FCC struktuře.



Obrázek 42 ukázka posunutí okolních atomů od intersticiálu pro okolí 2:3:1, modré jsou atomy Co, zelené jsou atomy Cr a šedé jsou atomy Ni, a) FCC s atomem N, b) HCP s atomem N

Hodnota γ_{SF} pro nemagnetickou strukturu bez intersticiálního atomu vypočítaná podle ANNI modelu je rovna $-40 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, hodnota odpovídá hodnotám γ_{SF} získaným jak v [70] pro neuspořádané struktury, tak pro rozsah hodnot získaných v [21]. Pro spin-polarizovanou strukturu je $\gamma_{SF} = -43 \text{ mJ/m}^2$, což odpovídá minimálnímu rozdílu energií a ukazuje možnost využití nemagnetických výpočtů. Na obrázku 43 je viditelná závislost hodnoty γ_{SF} na okolí intersticiálních atomů. Přidáním intersticiálního prvku dochází ke zvýšení γ_{SF} ve všech případech. Vliv dusíku na γ_{SF} je mírnější, jeho průměrné zvýšení dosahuje hodnoty $7,5 \text{ mJ/m}^2$. Uhlík měl vliv na výraznější, v průměru zvýšil hodnotu o $9,3 \text{ mJ/m}^2$. Nejvíce je mírný vliv N

patrný pro strukturu 0:3:3, s 3 atomy Cr a 3 atomy Ni v okolí, kde se hodnota v podstatě neliší od původní struktury bez intersticiálních prvků. Nejvyšší vliv na hodnotu γ_{SF} byl pro struktury 2:3:1 s okolím 2 atomů Co, 3 atomů Cr a 1 atomu Ni, ve kterém došlo ke zvýšení až na hodnotu $\gamma_{SF} = -24,4 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ pro atom dusíku, a $-23 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ pro atom uhlíku. Vliv atomů Co v okolí intersticiálního atomu je minimální, ale vliv atomů Ni a Cr je výrazný, obzvláště pro intersticiální atom N. Porovnáním hodnot γ_{SF} je pozorovatelné zvýšení hodnoty pro vyšší počet Cr atomů v okolí, pokud je v okolí málo atomů Ni atomy, jako tomu je například u struktury s nejvyšší hodnotou γ_{SF} s okolím 2:3:1 v porovnání se strukturou 3:2:1. Kombinace vysokého počtů Cr a Ni v okolí vytvoří strukturu s nejnižší hodnotou γ_{SF} . Závislost C na okolním počtu Cr byla pozorována i pro Cantor slitinu v práci [72]. Také je možné pozorovat ekvivalentní hodnotu γ_{SF} pro oba intersticiální prvky – 33 mJ/m^2 pro ekvivalentní zastoupení okolních prvků.

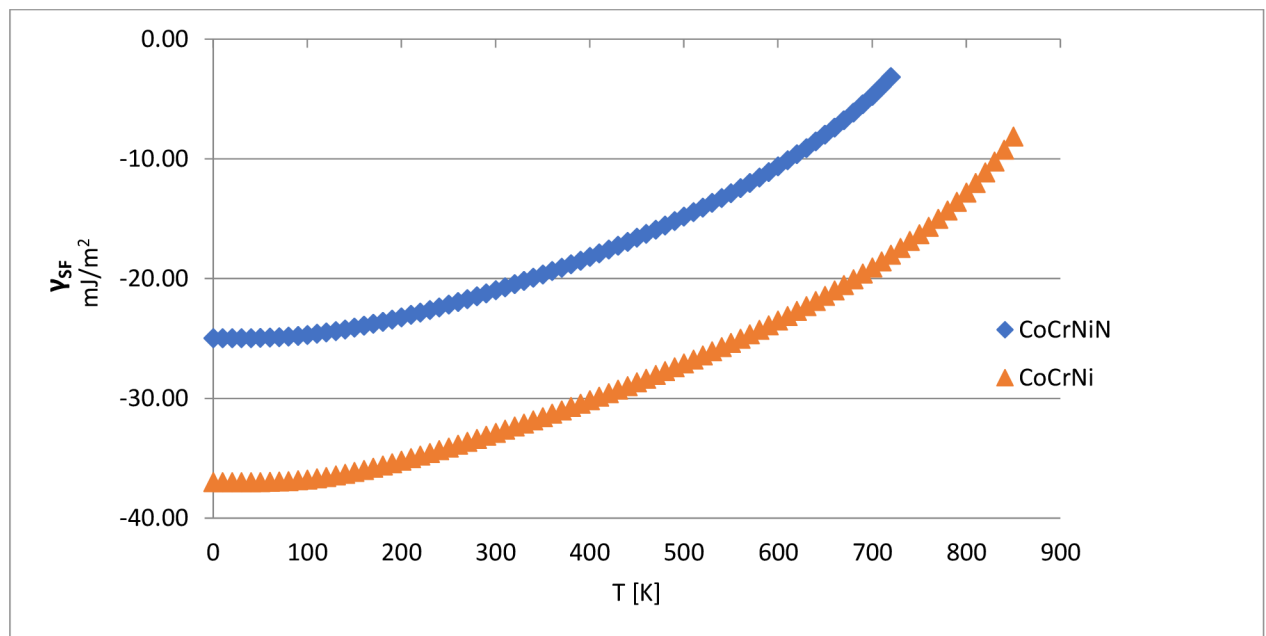


Obrázek 43 vliv okolí intersticiálního atomu na SFE γ_{SF}

7.3 Teplotní závislost SFE γ_{SF}

Získané teplotní závislost SFE γ_{SF} jsou viditelné na obrázku 44. Byly provedeny pro strukturu FCC_1 a pro strukturu s intersticiálním atomem s okolím 2:1:3. Odpovídají postupné stabilizaci FCC struktury se stoupající teplotou. V nastaveném teplotním rozsahu není dosaženo kladné hodnoty γ_{SF} narozdíl např. od [21] kde dochází k přechodu γ_{SF} do kladných hodnot při teplotě 350 K. Hodnota $d\gamma/dT$ je pro obě vypočítané struktury velmi podobná, $0,033 \text{ mJ/m}^2/\text{K}$ pro CoCrNi a $0,034 \text{ mJ/m}^2/\text{K}$ pro CoCrNiN, což odpovídá nižšímu stoupání hodnoty oproti [21]. Jelikož jsou pro obě struktury hodnoty velmi podobné, neukazuje to na výrazné ovlivnění závislosti přidáním intersticiálního atomu. Jediné ovlivnění je v původní hodnotě γ_{SF} , při 0 K, která je vyšší a tím by mělo být dosaženo kladné hodnoty γ_{SF} za nižších teplot oproti struktuře bez intersticiálního atomu. Je však nutno vzít v potaz jinou metodu výpočtů a jinou velikost výpočetní buňky. V této práci byla provedena nejjednodušší aproximace Debye-Slaterovou metodou, která nemusí dávat správný poměr $d\gamma/dT$. Přesnější hodnotu by bylo možné získat výpočtem fononové hustoty stavů. Také je třeba brát v potaz náhodné uspořádání původních struktur. Jak bylo popsáno v předchozí kapitole, uspořádání na krátkou vzdálenost může mít

výrazný vliv na hodnotu γ_{SF} , a tím zvýšit výchozí hodnotu pro výpočty a se stejným poměrem $d\gamma/dT$ dosáhnout kladné hodnoty za nižších teplot. Výpočty programem Gibbs2 jsou také velmi závislé na použitých vstupních datech energie v závislosti na objemu.



Obrázek 44 teplotní závislost SFE γ_{SF} pro plně neuspořádané struktury FCC_1 a do nich vložený intersticiální atom do pozice 2:1:3

8. Závěr

Využitím ab initio DFT výpočtů byly získány energie vrstevných chyb a směšovací entalpie pro různě uspořádané struktury slitiny CoCrNi. Byla zjištěna závislost stability struktur na uspořádání Cr ve slitině. Jasná závislost byla pozorována pro uspořádání dvojic Cr-Cr v prvních nejbližších sousedních atomech, kde byl získán pokles směšovací entalpie s poklesem počtu těchto dvojic ve slitině. Dále i závislost na druhé koordinační sféře, ve které je naopak preferován vyšší výskyt těchto dvojic. Zde je závislost mnohem mírnější než pro první koordinační sféru, ale není zanedbatelná. Mírná závislost však může být způsobena získanými relativně malými hodnotami parametru uspořádání. Další mírné závislosti jiných dvojic byly také pozorovány, avšak se jedná o druhotný jev dvojic Cr-Cr, jelikož docházelo k jejich nahrazování dvojicemi Cr-Co a Cr-Ni.

Vzhledem k způsobu tvorby struktur byl popsán vliv jejich rozdílnosti v uspořádání. Ačkoliv HCP struktury vychází z FCC struktur, může pouze posunutím rovin dojít k velkému vlivu na uspořádání ve struktuře. To může mít za následek i získání stabilnější FCC struktury na úkor HCP, avšak za podmínky velmi výhodných parametrů uspořádání pro Cr v FCC struktuře a nevýhodných pro HCP strukturu, v této práci získán pouze v jediném případě. Nebyla však potvrzena stabilizace FCC mřížky pro slitinu CoCrNi způsobená vysokým uspořádáním struktury pro první koordinační sféru dvojic Cr-Cr v FCC struktuře. I pro vysoké hodnoty parametru uspořádání byla stabilnější HCP mřížka. To je v tomto případě objasněno rozdílem v postupu [70], jelikož v případě struktur v této práci nebylo dosaženo takové optimalizace struktury, jako při použití Monte Carlo metody. Pro struktury v této práci nebylo snižování počtu Cr-Cr dvojic v první koordinační sféře doprovázeno zvyšováním jejich počtu v druhých koordinačních sférách.

Dále byl studován vliv intersticiálních prvků C a N na stabilitu slitiny. Jejich přidání do struktury vždy způsobilo zvýšení hodnoty energie vrstevné chyby. Nárůst mřížkového parametru pro oba prvky byl v podstatě stejný díky jejich velmi podobnému atomovému poloměru. Byl zjištěn nižší vliv přidání N na energii vrstevné chyby oproti přidání C. Nejvyšší vliv na energii vrstevné chyby byl pozorován pro oktaedrickou pozici tvořenou 2 atomy Co, 3 atomy Cr a 1 Ni. Vliv atomů Co v okolí na hodnotu energie vrstevné chyby byl minimální, zatímco vliv atomů Ni a Cr v okolí byl výrazný, obzvláště pro atom N. Atom C nebyl tak závislý na svém okolí, což ukazují i rozdíly energie od průměrné hodnoty.

Teplotní závislost energie vrstevné chyby byla získána pomocí programu Gibbs2. Vykazuje očekávané stoupání hodnoty energie se stoupající teplotou, avšak nedosahuje kladných hodnot ukazujících očekávanou stabilitu FCC mřížky v nastaveném teplotním intervalu. Nejbližší kladné hodnotě SFE je struktura s vloženým intersticiálním N, která se v 700 K blíží 0. Tento rozdíl může být způsoben použitou aproximací pro vibrační příspěvek k entropii a případně malým rozsahem objemů použitých při výpočtu.

9. Seznam použité literatury

- [1] CANTOR, B. Multicomponent high-entropy Cantor alloys: In Press. *Progress in Materials Science* [online]. 2020, , 100754 [cit. 2021-05-18]. ISSN 00796425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2020.100754
- [2] YEH, J.-W., S.K. CHEN, S.J. LIN et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2004, **6**(5), 299-303 [cit. 2021-05-18]. ISSN 1438-1656. Dostupné z: doi:10.1002/adem.200300567
- [3] GLUDOVATZ, B., A. HOHENWARTER, K. THURSTON et al. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures. *Nature Communications* [online]. 2016, **7**(1), 10602 [cit. 2021-05-18]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms10602
- [4] TADMOR, E. a R. MILLER. *Modeling Materials: Continuum, Atomistic and Multiscale Techniques*. 1. New York: Cambridge University Press, 2011. ISBN 978-0-521-85698-0.
- [5] KURTH, S., M.A.L. MARQUES a E.K.U. GROSS. Density-Functional Theory. *Encyclopedia of Condensed Matter Physics* [online]. Elsevier, 2005, , 395-402 [cit. 2021-05-19]. ISBN 9780123694010. Dostupné z: doi:10.1016/B0-12-369401-9/00445-9
- [6] PERDEW, J., K. BURKE a M. ERNZERHOF. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*. 1996, **77**(18), 3865-3868. ISSN 0031-9007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865
- [7] BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*. 1994, **50**(24), 17953-17979. ISSN 0163-1829. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.50.17953
- [8] BLÖCHL, P.E., C. FÖRST a J. SCHIMPL. Projector augmented wave method: ab initio molecular dynamics with full wave functions. *Bulletin of Materials Science* [online]. 2003, **26**(1), 33-41 [cit. 2021-05-18]. Dostupné z: <https://www.ias.ac.in/public/Volumes/boms/026/01/0033-0041.pdf>
- [9] MONKHORST, H. a J. PACK. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*. 1976, **13**(12), 5188-5192. ISSN 0556-2805. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.13.5188
- [10] ZELLER, R. Spin-Polarized DFT Calculations and Magnetism. *NIC series: Computational Nanoscience: Do It Yourself!* [online]. 2006, **31**, 419-445 [cit. 2021-05-18]. ISSN 3-00-017350-1. Dostupné z: <http://www.fz-juelich.de/nic-series/volume31>
- [11] BLÖCHL, P.E. *Projector-Augmented Wave Method: An introduction* [online]. Clausthal University of Technology Germany, 2003 [cit. 2021-05-24]. Dostupné z: https://th.fhi-berlin.mpg.de/th/meetings/FHIImd2003/Dtalks/FHI-WS2003-L12-Blöchl-The_Projector-Augmented-Wave_Method.pdf
- [12] FEYNMAN, R. P. Forces in Molecules. *Physical Review*. 1939, **56**(4), 340-343. ISSN 0031-899X. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRev.56.340
- [13] NOVÁK, M., J. VACKÁŘ a R. CIMRMAN. Evaluating Hellmann–Feynman forces within non-local pseudopotentials. *Computer Physics Communications* [online]. 2020, **250**, 107034 [cit. 2021-05-18]. ISSN 00104655. Dostupné z: doi:10.1016/j.cpc.2019.107034

- [14] KRESSE, G. a D. JOUBERT. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*. 1999, **59**(3), 1758-1775. ISSN 0163-1829. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.59.1758
- [15] VOGTENHUBER, D. *VASP Lectures and presentations: Basics III: Ionic Relaxation, Stress & Cell Shapes, Phonons and Molecular Dynamics* [online]. Vienna, 2006 [cit. 2021-05-19]. Dostupné z: https://www.vasp.at/wiki/index.php/Lectures_and_presentations
- [16] BUČKO, T., J. HAFNER a J. ÁNGYÁN. Geometry optimization of periodic systems using internal coordinates. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 2005, **122**(12), 124508 [cit. 2021-05-18]. ISSN 0021-9606. Dostupné z: doi:10.1063/1.1864932
- [17] KITTEL, Ch. *Úvod do fyziky pevných látek*. 1. vydání. Praha: Academia, 1985.
- [18] NATH, P., J. PLATA, D. USANMAZ et al. High-throughput prediction of finite-temperature properties using the quasi-harmonic approximation. *Computational Materials Science* [online]. 2016, **125**, 82-91 [cit. 2021-05-18]. ISSN 09270256. Dostupné z: doi:10.1016/j.commatsci.2016.07.043
- [19] OTERO-DE-LA-ROZA, A. a V. LUAÑA. Gibbs2: A new version of the quasi-harmonic model code. I. Robust treatment of the static data. *Computer Physics Communications* [online]. 2011, **182**(8), 1708-1720 [cit. 2021-05-18]. ISSN 00104655. Dostupné z: doi:10.1016/j.cpc.2011.04.016
- [20] OTERO-DE-LA-ROZA, A., D. ABBASI-PÉREZ a V. LUAÑA. Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation. *Computer Physics Communications* [online]. 2011, **182**(10), 2232-2248 [cit. 2021-05-18]. ISSN 00104655. Dostupné z: doi:10.1016/j.cpc.2011.05.009
- [21] ZHAO, S., G. STOCKS a Y. ZHANG. Stacking fault energies of face-centered cubic concentrated solid solution alloys. *Acta Materialia* [online]. 2017, **134**, 334-345 [cit. 2021-05-18]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2017.05.001
- [22] IKEDA, Y., B. GRABOWSKI a F. KÖRMANN. Ab initio phase stabilities and mechanical properties of multicomponent alloys: A comprehensive review for high entropy alloys and compositionally complex alloys. *Materials Characterization* [online]. 2019, **147**, 464-511 [cit. 2021-05-18]. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2018.06.019
- [23] ZUNGER, A., S.H. WEI, L. FERREIRA et al. Special quasirandom structures. *Physical Review Letters*. 1990, **65**(3), 353-356. ISSN 0031-9007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.65.353
- [24] SOTO, A., A. SALGADO a E. NIÑO. Thermodynamic analysis of high entropy alloys and their mechanical behavior in high and low-temperature conditions with a microstructural approach - A review. *Intermetallics* [online]. 2020, **124**, 106850 [cit. 2021-05-18]. ISSN 09669795. Dostupné z: doi:10.1016/j.intermet.2020.106850
- [25] STEURER, W.. Single-phase high-entropy alloys – A critical update. *Materials Characterization* [online]. 2020, **162**, 110179 [cit. 2021-05-18]. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2020.110179
- [26] GEORGE, E., D. RAABE a R. RITCHIE. High-entropy alloys. *Nature Reviews Materials* [online]. 2019, **4**(8), 515-534 [cit. 2021-05-18]. ISSN 2058-8437. Dostupné z: doi:10.1038/s41578-019-0121-4
- [27] YE, Y.F., Q. WANG, J. LU et al. High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today* [online]. 2016, **19**(6), 349-362 [cit. 2021-05-19]. ISSN 13697021. Dostupné z: doi:10.1016/j.mattod.2015.11.026

- [28] LUAN, H.W., Y. SHAO, J.F. LI et al. Phase stabilities of high entropy alloys. *Scripta Materialia* [online]. 2020, **179**, 40-44 [cit. 2021-05-18]. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2019.12.041
- [29] GAO, M.C., C. ZHANG, P. GAO et al. Thermodynamics of concentrated solid solution alloys. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* [online]. 2017, **21**(5), 238-251 [cit. 2021-05-18]. ISSN 13590286. Dostupné z: doi:10.1016/j.cossms.2017.08.001
- [30] MIRACLE, D.B. a O.N. SENKOV. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia* [online]. 2017, **122**, 448-511 [cit. 2021-05-18]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2016.08.081
- [31] CALVO-DAHLBORG, M. a S.G.R. BROWN. Hume-Rothery for HEA classification and self-organizing map for phases and properties prediction. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2017, **724**, 353-364 [cit. 2021-05-18]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2017.07.074
- [32] YANG, X. a Y. ZHANG. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2012, **132**(2-3), 233-238 [cit. 2021-05-18]. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2011.11.021
- [33] TROPAREVSKY, M., J. MORRIS, P. KENT et al. Criteria for Predicting the Formation of Single-Phase High-Entropy Alloys. *Physical Review X* [online]. 2015, **5**(1), 011041 [cit. 2021-05-18]. ISSN 2160-3308. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevX.5.011041
- [34] MORRIS, J., M.C. TROPAREVSKY, L. SANTODONATO et al. Predicting phase behavior in high entropy and chemically complex alloys. *Materials Characterization* [online]. 2020, **170**, 110719 [cit. 2021-05-18]. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2020.110719
- [35] LEDERER, Y., C. TOHER, K. VECCHIO et al. The search for high entropy alloys: A high-throughput ab-initio approach. *Acta Materialia* [online]. 2018, **159**, 364-383 [cit. 2021-05-18]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2018.07.042
- [36] QI, J., A. CHEUNG a S. POON. High Entropy Alloys Mined From Binary Phase Diagrams. *Scientific Reports* [online]. 2019, **9**(1), 15501 [cit. 2021-05-18]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-019-50015-4
- [37] DĄBROWA, J. a M. DANIELEWSKI. State-of-the-Art Diffusion Studies in the High Entropy Alloys. *Metals* [online]. 2020, **10**(3), 347 [cit. 2021-05-18]. ISSN 2075-4701. Dostupné z: doi:10.3390/met10030347
- [38] DĄBROWA, J., M. ZAJUSZ, W. KUCZA et al. Demystifying the sluggish diffusion effect in high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2019, **783**, 193-207 [cit. 2021-05-18]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2018.12.300
- [39] DIVINSKI, S., A. POKOEV, N. ESAKKIRAJA et al. A Mystery of "Sluggish Diffusion" in High-Entropy Alloys: The Truth or a Myth?. *Diffusion Foundations* [online]. 2018, **17**, 69-104 [cit. 2021-05-18]. ISSN 2296-3642. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/DF.17.69
- [40] BEKE, D.L. a G. ERDÉLYI. On the diffusion in high-entropy alloys. *Materials Letters* [online]. 2016, **164**, 111-113 [cit. 2021-05-18]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2015.09.028
- [41] VAIDYA, M., K. PRADEEP, B. S. MURTY et al. Radioactive isotopes reveal a non sluggish kinetics of grain boundary diffusion in high entropy alloys. *Scientific Reports* [online]. 2017, **7**(1), 12293 [cit. 2021-05-18]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-017-12551-9

- [42] VAIDYA, M., K.G. PRADEEP, B.S. MURTY et al. Bulk tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys. *Acta Materialia* [online]. 2018, **146**, 211-224 [cit. 2021-05-19]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2017.12.052
- [43] GEORGE, E.P., W.A. CURTIN a C.C. TASAN. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms. *Acta Materialia* [online]. 2020, **188**, 435-474 [cit. 2021-05-18]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2019.12.015
- [44] OH, H., D. MA, G. LEYSON et al. Lattice Distortions in the FeCoNiCrMn High Entropy Alloy Studied by Theory and Experiment. *Entropy* [online]. 2016, **18**(9), 321 [cit. 2021-05-19]. ISSN 1099-4300. Dostupné z: doi:10.3390/e18090321
- [45] SENKOV, O.N., J.M. SCOTT, S.V. SENKOVA et al. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2011, **509**(20), 6043-6048 [cit. 2021-05-18]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2011.02.171
- [46] AN, Z., S. MAO, Y. LIU et al. A novel HfNbTaTiV high-entropy alloy of superior mechanical properties designed on the principle of maximum lattice distortion. *Journal of Materials Science & Technology* [online]. 2021, **79**, 109-117 [cit. 2021-05-18]. ISSN 10050302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2020.10.073
- [47] ZHAO, Y.Y. a T.G. NIEH. Correlation between lattice distortion and friction stress in Ni-based equiatomic alloys. *Intermetallics* [online]. 2017, **86**, 45-50 [cit. 2021-05-18]. ISSN 09669795. Dostupné z: doi:10.1016/j.intermet.2017.03.011
- [48] WANG, P., Y. WU, J. LIU et al. Impacts of atomic scale lattice distortion on dislocation activity in high-entropy alloys. *Extreme Mechanics Letters* [online]. 2017, **17**, 38-42 [cit. 2021-05-18]. ISSN 23524316. Dostupné z: doi:10.1016/j.eml.2017.09.015
- [49] LI, Z., C. TASAN, H. SPRINGER et al. Interstitial atoms enable joint twinning and transformation induced plasticity in strong and ductile high-entropy alloys. *Scientific Reports* [online]. 2017, **7**(1), 40704 [cit. 2021-05-19]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep40704
- [50] WANG, Z., I. BAKER, Z. CAI et al. The effect of interstitial carbon on the mechanical properties and dislocation substructure evolution in Fe_{40.4}Ni_{11.3}Mn_{34.8}Al_{7.5}Cr₆ high entropy alloys. *Acta Materialia* [online]. 2016, **120**, 228-239 [cit. 2021-05-19]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2016.08.072
- [51] SHANG, X., Z. WANG, F. HE et al. The intrinsic mechanism of corrosion resistance for FCC high entropy alloys. *Science China Technological Sciences* [online]. 2018, **61**(2), 189-196 [cit. 2021-05-18]. ISSN 1674-7321. Dostupné z: doi:10.1007/s11431-017-9114-1
- [52] LAPLANCHE, G., A. KOSTKA, C. REINHART et al. Reasons for the superior mechanical properties of medium-entropy CrCoNi compared to high-entropy CrMnFeCoNi. *Acta Materialia*. 2017, **128**, 292-303. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2017.02.036
- [53] LIU, S.F., Y. WU, H.T. WANG et al. Stacking fault energy of face-centered-cubic high entropy alloys. *Intermetallics*. 2018, **93**, 269-273. ISSN 09669795. Dostupné z: doi:10.1016/j.intermet.2017.10.004
- [54] XIE, D., R. FENG, P. LIAW et al. Tensile creep behavior of an equiatomic CoCrNi medium entropy alloy. *Intermetallics* [online]. 2020, **121**, 106775 [cit. 2021-05-18]. ISSN 09669795. Dostupné z: doi:10.1016/j.intermet.2020.106775

- [55] DENG, H.W., M.M. WANG, Z.M. XIE et al. Enhancement of strength and ductility in non-equiatomic CoCrNi medium-entropy alloy at room temperature via transformation-induced plasticity. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2021, **804**, 140516 [cit. 2021-05-18]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2020.140516
- [56] MORAVCIK, I., J. CIZEK, Z. KOVACOVA et al. Mechanical and microstructural characterization of powder metallurgy CoCrNi medium entropy alloy. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2017, **701**, 370-380 [cit. 2021-05-18]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2017.06.086
- [57] MORAVCIK, I., A. KUBICEK, L. MORAVCIKOVA-GOUVEA et al. The Origins of High-Entropy Alloy Contamination Induced by Mechanical Alloying and Sintering. *Metals* [online]. 2020, **10**(9), 1186 [cit. 2021-05-18]. ISSN 2075-4701. Dostupné z: doi:10.3390/met10091186
- [58] MORAVCIK, I., H. HADRABA, L. LI et al. Yield strength increase of a CoCrNi medium entropy alloy by interstitial nitrogen doping at maintained ductility. *Scripta Materialia* [online]. 2020, **178**, 391-397 [cit. 2021-05-19]. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2019.12.007
- [59] MORAVCIK, I., V. HORNIK, P. MINÁRIK et al. Interstitial doping enhances the strength-ductility synergy in a CoCrNi medium entropy alloy. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2020, **781**, 139242 [cit. 2021-05-19]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2020.139242
- [60] SHI, Y., Y.D. WANG, S. LI et al. Mechanical behavior in boron-microalloyed CoCrNi medium-entropy alloy studied by in situ high-energy X-ray diffraction. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2020, **788**, 139600 [cit. 2021-05-18]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2020.139600
- [61] QIU, Y., S. THOMAS, M. GIBSON et al. Corrosion of high entropy alloys. *Npj Materials Degradation* [online]. 2017, **1**(1), 15 [cit. 2021-05-18]. ISSN 2397-2106. Dostupné z: doi:10.1038/s41529-017-0009-y
- [62] WANG, J., W. LI, H. YANG et al. Corrosion behavior of CoCrNi medium-entropy alloy compared with 304 stainless steel in H₂SO₄ and NaOH solutions. *Corrosion Science* [online]. 2020, **177**, 108973 [cit. 2021-05-18]. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2020.108973
- [63] FENG, H., H. LI, X. WU et al. Effect of nitrogen on corrosion behaviour of a novel high nitrogen medium-entropy alloy CrCoNiN manufactured by pressurized metallurgy. *Journal of Materials Science & Technology* [online]. 2018, **34**(10), 1781-1790 [cit. 2021-05-18]. ISSN 10050302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2018.03.021
- [64] MORAVCIK, I., N. PEIGHAMBARDUST, A. MOTALLEBZADEH et al. Interstitial nitrogen enhances corrosion resistance of an equiatomic CoCrNi medium-entropy alloy in sulfuric acid solution. *Materials Characterization* [online]. 2021, **172**, 110869 [cit. 2021-05-18]. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2020.110869
- [65] AGUSTIANINGRUM, M., U. LEE a N. PARK. High-temperature oxidation behaviour of CoCrNi medium-entropy alloy. *Corrosion Science* [online]. 2020, **173**, 108755 [cit. 2021-05-18]. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2020.108755
- [66] METHFESSEL, M. a A. PAXTON. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*. 1989, **40**(6), 3616-3621. ISSN 0163-1829. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.40.3616
- [67] JIN, K., B. SALES, G. STOCKS et al. Tailoring the physical properties of Ni-based single-phase equiatomic alloys by modifying the chemical complexity. *Scientific Reports*

- [online]. 2016, **6**(1), 20159 [cit. 2021-05-19]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep20159
- [68] NÖGER, D. *A command line tool written in Python/Cython for finding optimized SQS structures*. GitHub. Dostupné také z: <https://github.com/dnoeger/sqsgenerator>. Verze z 13. dubna 2019.
- [69] WU, Y., F. ZHANG, X. YUAN et al. Short-range ordering and its effects on mechanical properties of high-entropy alloys. *Journal of Materials Science & Technology* [online]. 2021, **62**, 214-220 [cit. 2021-05-18]. ISSN 10050302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2020.06.018
- [70] DING, J., Q. YU, M. ASTA et al. Tunable stacking fault energies by tailoring local chemical order in CrCoNi medium-entropy alloys. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2018, **115**(36), 8919-8924 [cit. 2021-05-18]. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.1808660115
- [71] CURTAROLO, S., W. SETYAWAN, G. HART et al. AFLOW: An automatic framework for high-throughput materials discovery. *Computational Materials Science* [online]. 2012, **58**, 218-226 [cit. 2021-05-21]. ISSN 09270256. Dostupné z: doi:10.1016/j.commatsci.2012.02.005
- [72] IKEDA, Y., I. TANAKA, J. NEUGEBAUER et al. Impact of interstitial C on phase stability and stacking-fault energy of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Physical Review Materials* [online]. 2019, **3**(11), 113603 [cit. 2021-05-18]. ISSN 2475-9953. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevMaterials.3.113603
- [73] COWLEY, J. M. An Approximate Theory of Order in Alloys. *Physical Review*. 1950, **77**(5), 669-675. ISSN 0031-899X. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRev.77.669
- [74] COWLEY, J. M. Short-Range Order and Long-Range Order Parameters. *Physical Review*. 1965, **138**(5), 1384-1389. ISSN 0031-899X. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRev.138.A1384
- [75] TAMM, A., A. AABLOO, M. KLINTENBERG et al. Atomic-scale properties of Ni-based FCC ternary, and quaternary alloys. *Acta Materialia* [online]. 2015, **99**, 307-312 [cit. 2021-05-19]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2015.08.015
- [76] WALSH, F., R. RITCHIE a M. ASTA. *Interdependence of Magnetic and Chemical Short-Range Order in the CrCoNi Multi-Principal Element Alloy: preprint* [online]. [cit. 2021-05-19]. arXiv:2004.09086v1. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/340805608_Interdependence_of_Magnetic_and_Chemical_Short-Range_Order_in_the_CrCoNi_Multi-Principal_Element_Alloy

10. Seznam použitých zkratek a symbolů

Zkratka	Význam
HEA	Slitiny s vysokou entropií,
MEA	Slitiny se střední entropií,
VEC	Konfigurace valenčních elektronů
TWIP	Jev plasticity vyvolané dvojčatěním
TRIP	Jev transformací vyvolané plasticity
AHSS	Pokročilé vysokopevné oceli
SFE	Energie vrstevné chyby
ANNI	Isingův model nejbližších sousedů, axial nearest neighbour Ising model
ANNNI	Isingův model druhých nejbližších sousedů, axial next nearest neighbour Ising model
SPS	Spark plasma sintering
LDA	Lokální aproximace elektronové hustoty
GGA	Zobecněná aproximace gradientu elektronové hustoty
PAW	Projektované přídružené vlny
DFT	Teorie funkcionálu hustoty
SD	Metoda největšího spádu
CG	Metoda konjugovaného gradientu
SQS	Speciální kvazi-náhodné struktury
LO	Podélné optické vlny
TO	Příčné optické vlny
LA	Podélné akustické vlny
TA	Příčné akustické vlny
VASP	Program pro DFT, Vienna Ab-initio Simulation Package
NN	Nejbližší sousedé (nearest neighbour)
NM	Nemagnetické nastavení výpočtů
FM	Spin-polarizované výpočty