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

AB INITIO VÝPOČTY FÁZOVÉ STABILITY VÍCESLOŽKOVÝCH SLITIN

AB INITIO STUDY OF PHASE STABILITY OF MULTICOMPONENT ALLOYS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE — Ing. Ondřej Fikar

AUTHOR

ŠKOLITEL — Ing. Martin Zelený, Ph.D.

SUPERVISOR

BRNO 2024

Abstrakt

Ab initio metody jsou metody vycházející z ryze teoretických poznatků kvantové fyziky, které lze použít k predikci fyzikálních, chemických, mechanických a mnohých dalších vlastností materiálů. Vzhledem k rapidnímu nárůstu dostupnosti výpočetních zdrojů v posledních desetiletích se stala teoretická predikce vlastností nedílnou součástí designu nových materiálů. Tato práce se zaměřuje na teoretickou predikci fázové stability a rozpustnosti tuhých roztoků. *Ab initio* výpočty byly provedeny na základě teorie funkcionálu hustoty s využitím projektovaných přidružených vln a teplotní závislosti termodynamických veličin byly získány pomocí fononových výpočtů a Monte Carlo simulací. Pozornost je v této práci věnována několika slitinám zejména na bázi hliníku, stříbra a hořčíku, které byly zkoumány za účelem zjištění spolehlivosti predikce rozpustnosti v pevné fázi. Výpočet stability tuhých roztoků byl proveden vícekrát různými metodami se zahrnutím různých příspěvků k celkové energii jednotlivých soustav za účelem určení vlivu jednotlivých příspěvků a metod na přesnost predikce. Rozpustnosti jsou porovnány s experimentálními daty, které byly zprostředkovány metodou CALPHAD.

Abstract

Ab initio methods are based on purely theoretical findings of quantum physics that can be used to predict among others physical, chemical and mechanical properties of materials. Due to rapid increase in accessibility of computational resources in the recent decades the theoretical prediction of material properties became an integral part of materials design. This work is focused on theoretical prediction of phase stability and solubility of solid solutions. *Ab initio* calculations based on Density Functional Theory were performed using Projector-Augmented Waves method and thermal dependencies of thermodynamic quantities were obtained using phonon calculations and Monte Carlo simulations. Attention is paid to alloys mainly based on aluminium, silver and magnesium, which were investigated in order to assess the reliability and precision of theoretical predictions of solubility in the solid state. Phase stability of solid solutions was evaluated multiple times including different energy contributions and using various methods in order to determine the influence of each contribution and method on the prediction accuracy. Calculated solubilities are compared with experimental data provided using the CALPHAD method.

Klíčová slova

ab initio, fázová stabilita, stabilita tuhých roztoků, křivky rozpustnosti, fononové výpočty, cluster expansion, Monte Carlo simulace, strojové učení, force-field potenciál

Key words

ab initio, phase stability, solid solutions stability, solubility curves, phonon calculations, cluster expansion, Monte Carlo simulations, machine learning, force-field potentials

Bibliografická citace

FIKAR, Ondřej. *Ab initio výpočty fázové stability vícesložkových slitin* [online]. Brno, 2024 [cit. 2024-02-19]. Dostupné z: https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/154809. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Martin Zelený

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracoval samostatně a veškeré literární zdroje jsem řádně citoval.

V Brně dne: …… ……..……...

Ing. Ondřej Fikar

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval svému školiteli Ing. Martinovi Zelenému, Ph.D. za důsledné a trpělivé vedení této dizertační práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Pavlu Papežovi za užitečné rady a plodné diskuze.

Tato práce vznikla za podpory projektů č. FSI-S-20-6313 – „Teoretické modelování rozpustnosti v tuhých roztocích“, FSI-S-23-8225 – „Tvorba meziatomových potenciálů pro popis pokročilých materiálů metodou strojového učení“, GA22-22187S „Teoretické a experimentální studium soustavy Al-Ge-Mg-Sn s využitím nové 3. generace dat při termodynamickém modelování metodou CALPHAD“ a GA18-25660J „Complex theoretical and experimental determination of the advanced thermoelectric Ag-Pb-Sn-Te and Pb-Se-Sn-Te systems“.

Obsah

1 Úvod ... 8
2 Termodynamika ... 9
3 Ab initio metody ... 13
3.1 Schrödingerova rovnice ... 13
3.2 Bornova-Oppenheimerova aproximace ... 14
3.3 Teorie funkcionálu hustoty ... 15
3.4 VASP ... 17
4 ATAT ... 19
4.1 Cluster expansion metoda ... 19
4.2 Základní popis ... 19
4.3 Monte Carlo simulace ... 20
5 Strojové učení a force field potenciály ... 24
6 Fonony ... 27
6.1 Kmity jednoatomových mřížek ... 27
6.2 Phonopy ... 29
6.3 Kvazi-harmonická aproximace ... 31
7 CALPHAD ... 34
7.1 Termodynamické databáze ... 36
8 Cíle práce ... 39
9 Výsledky ... 40
9.1 Konvergenční testy a výsledky DFT výpočtů pro čisté prvky ... 40
9.2 Fononové výpočty pro čisté prvky ... 43
9.3 DFT výpočty pro tuhé roztoky bohaté na Ag, Au, Al a Ge ... 50
9.4 Teplotní závislosti termodynamických veličin pro rovnovážné objemy ... 59
9.5 Kvazi-harmonická aproximace ... 63
9.6 Model ideální rozpustnosti ... 66
9.7 Soustava Ge-Mg-Sn ... 75
9.8 Cluster expansion a Monte Carlo simulace ... 83
9.9 Strojové učení a force field potenciály ... 87
10 Závěr ... 89
11 Seznam použitých zdrojů ... 91
12 Přílohy ... 101
13 Seznam publikací a aktivit autora ... 112

1 Úvod

Pro návrh nových materiálů je zásadní znalost fázových diagramů. Součástí fázových diagramů jsou i křivky rozpustnosti, které v závislosti na teplotě určují maximální rozpustnost přísadových prvků v tuhých roztocích. Křivky rozpustnosti jsou důležité například z důvodu možnosti navrhnout takové složení materiálu, aby při provozních podmínkách byla jeho struktura výhodná pro danou aplikaci. Dalším zásadním důsledkem existence křivek rozpustnosti je možnost precipitace vytvrzujících fází, které mohou mít významný vliv na zlepšení mechanických vlastností materiálů. Z hlediska zmíněného návrhu materiálů je tedy posouzení rozpustnosti a následná konstrukce případných křivek rozpustnosti velmi výhodné. Experimentální vyhodnocení rozpustnosti je také samozřejmě možností, ale v případě komplexnějších slitin více prvků nebo slitin velmi drahých kovů, je díky dostupnosti výpočetních zdrojů praktičtější teoretická predikce.

Pro hodnocení fázové stability slitin lze s výhodou využít poznatků termodynamiky, která se zabývá přeměnami energie a rovnovážnými stavy. Přestože termodynamika popisuje vztahy mezi veličinami na základě experimentů a pozorování reálných makroskopických vzorků, je možné její zákony aplikovat i na soustavy obsahující pouze jednotky atomů, a proto je jí věnována první kapitola této práce. [1] Z pohledu designu materiálů je také důležitá metoda CALPHAD [2], která modeluje teplotní závislosti hodnoty Gibbsovy energie jednotlivých fází na základě hodnot termodynamických veličin získaných z experimentálních měření. Na základě Gibbsovy energie je následně možné zhodnocení rovnovážných stavů v reálných soustavách. Metoda CALPHAD je velmi silným nástrojem pro predikci fázových rovnovah i v chemicky velmi komplexních systémech, díky čemuž je jeho použití při výzkumu materiálů a modelování jejich vlastností velice rozšířené.

Ab initio metody neboli kvantově mechanické výpočty elektronové struktury, dokáží velice spolehlivě predikovat mnohé vlastnosti materiálů, aniž by vyžadovaly jakákoli experimentální data. Jediným vstupem je typ atomů a jejich uspořádání v prostoru, a tedy je možné předpovědět vlastnosti materiálu pouze na základě chemického složení. *Ab initio* metody dokáží poskytnout spolehlivé výsledky jak pro teplotu 0 K, tak i pro reálné teploty, ale z pohledu výpočetní náročnosti stále ještě nejsou výpočty při reálných teplotách proveditelné, což tento problém značně komplikuje. Pro predikci rozpustnosti tuhých roztoků je ale aspoň některé teplotně závislé energetické příspěvky nutné zahrnout, takže ty je třeba vypočítat pomocí dalších pokročilých teoretických metod, které dostatečně přesně aproximují reálné chování, ale jsou méně výpočetně náročné. Z tohoto důvodu je řešení fázové stability krystalických struktur v jednotlivých soustavách při reálných teplotách pomocí *ab initio* metod prováděno spíše výjimečně. [3,4] Hlavním cílem této práce je predikce fázové stability tuhých roztoků v různých chemických soustavách a objasnění faktorů, které ovlivňují její přesnost.

2 Termodynamika

Termodynamika se zabývá empirickým, resp. fenomenologickým popisem transformace energie, kdy využívá zejména měření fyzikálních veličin k získání a odhalení zákonů, podle kterých se tyto transformace řídí na makroskopické úrovni. Zanedbává tedy existenci jednotlivých částic, které hmotu tvoří, a pouze popisuje to, jak se hmota chová. Např. při zahřátí plynu dojde z pohledu termodynamiky k jeho expanzi/zvýšení tlaku (v závislosti na vnějších podmínkách), které se řídí stavovou rovnicí, ale nevysvětluje mechanismus, kterým k této změně dojde.

Fyzikální veličiny, které se v termodynamice využívají, se dělí na intenzivní a extenzivní – extenzivní veličiny (např. objem, vnitřní energie atd.) jsou závislé na velikosti systému, zatímco intenzivní veličiny (např. teplota, tlak nebo měrné veličiny jako hustota a další) jsou na velikosti systému nezávislé.

Termodynamika stojí na čtyřech základních zákonech, které se týkají teploty, vnitřní energie, entropie a chování látek v blízkosti teploty absolutní nuly. Nultý zákon termodynamiky pouze formálně zavádí pojem teploty. První zákon termodynamiky říká: „*Vnitřní energie systému U vzroste, dodá-li mu okolí teplo Q a klesne, vykoná-li systém práci W.*“ [5] Matematicky je první zákon termodynamiky formulován jako:

$$dU = \delta Q - \delta W \tag{1}$$

V této formulaci je zahrnuta skutečnost, že přestože oba členy na pravé straně jsou diferenciální formy, změna vnitřní energie má charakter totálního diferenciálu. Jinými slovy rozdíl dvou veličin, jejichž změna mezi dvěma stavy závisí i na cestě mezi nimi, závisí už pouze na počátečním a konečném stavu.

Druhý zákon termodynamiky zavádí pojem entropie a týká se vratných a nevratných dějů. Jedna z jeho formulací zní: „*Teplo nemůže při styku dvou těles různých teplot samovolně přecházet z tělesa chladnějšího na těleso teplejší.*“ [6]. Pro všechny samovolné děje tedy platí:

$$dS = \frac{1}{T}\delta Q \tag{2}$$

Zde vystupuje změna entropie opět jako totální diferenciál, zatímco změna tepla na pravé straně je diferenciální formou. Převrácená hodnota absolutní teploty v rovnici tedy plní funkci integračního faktoru pro teplo.

Důsledkem druhého zákona termodynamiky pro případ izolovaného systému je

$$\Delta S \geq 0, \tag{3}$$

kdy v případě vratných dějů se entropie systému nemění, zatímco u nevratných dějů vždy roste.

Třetí zákon termodynamiky říká: „*Při absolutní nulové teplotě je entropie čisté látky pevného nebo kapalného skupenství rovna nule.*“ [6] To mimo jiné znamená, že není možné reálnou látku konečným procesem ochladit až na teplotu absolutní nuly.

V prvním zákoně termodynamiky vystupuje práce, kterou systém vykoná. K tomu může dojít dvěma různými způsoby. Systém může buď změnit svůj objem, nebo vykonat chemickou práci. Objemová práce závisí na tlaku v systému a samozřejmě na velikosti změny objemu. Chemická práce je součinem chemického potenciálu a změny množství částic v systému. Ze druhého zákona termodynamiky lze vyjádřit dodané teplo a následně můžeme zapsat vnitřní energii ve formě tzv. termodynamické identity:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \tag{4}$$

V takto zapsané formě jsou proměnnými, nebo také termodynamickými souřadnicemi S, V a N. V závislosti na tom, které veličiny zvolíme jako souřadnice lze úpravou rovnice 4 zavézt další termodynamické veličiny – volná (Helmholtzova) energie F, entalpie H, Gibbsova energie (Gibbsův potenciál) G a velký kanonický potenciál Ω. Pro Helmholtzovu energii je úprava názorně provedena:

$$dU(S,V,N) = TdS - pdV + \mu dN \;/\; -d(TS) \tag{5}$$

$$dU - d(TS) = -SdT - pdV + \mu dN \tag{6}$$

$$dF(T,V,N) = d(U - TS) = -SdT - pdV + \mu dN \tag{7}$$

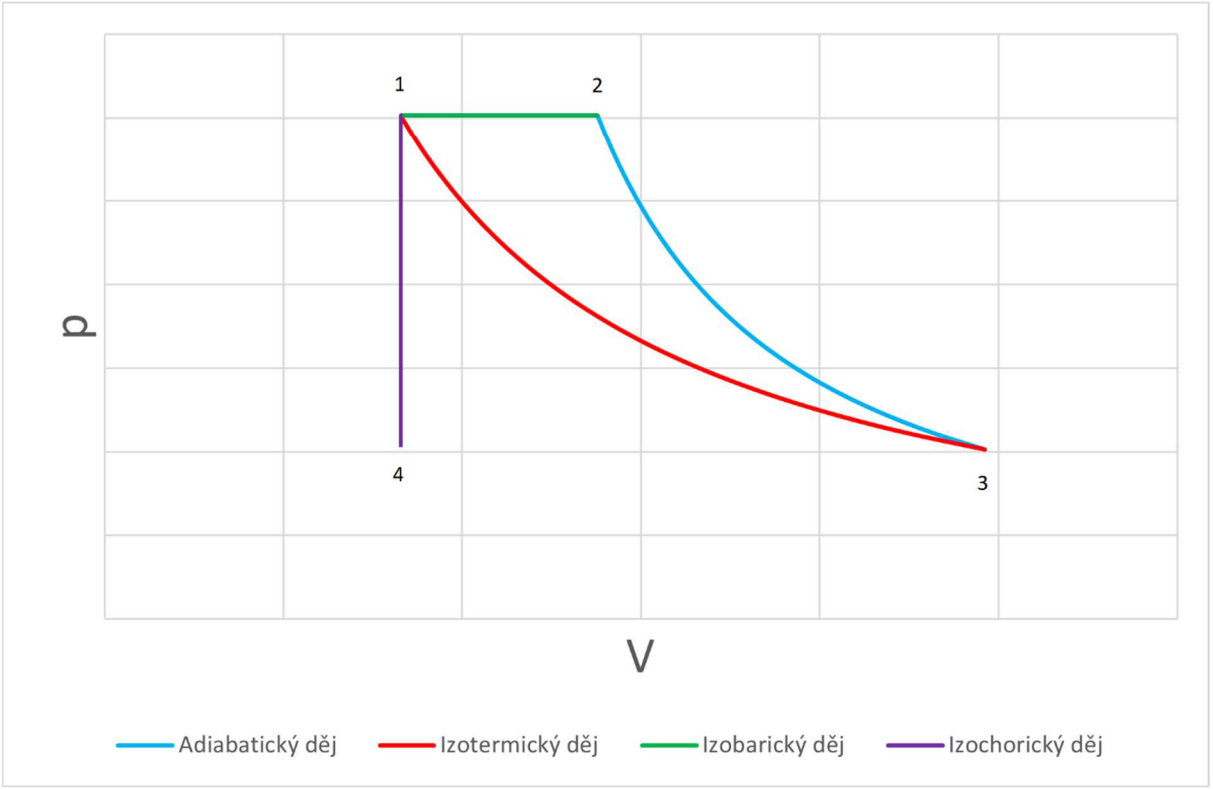
Ostatní veličiny jsou odvozeny analogicky; stejně tak je v následujících rovnicích uvedeno, jak se liší od původní vnitřní energie.

$$dH(S,p,N) = d(U + pV) = TdS + Vdp + \mu dN \tag{8}$$

$$dG(T,p,N) = d(U - TS + pV) = -SdT + Vdp + \mu dN \tag{9}$$

$$d\Omega(T,V,\mu) = d(U - TS - \mu N) = -SdT - pdV - Nd\mu \tag{10}$$

Z hlediska termodynamiky je také zajímavé prozkoumat několik speciálních případů, které výpočet jednotlivých veličin výrazně zjednoduší. Protože jsou změny všech těchto veličin totální diferenciály, a tedy jejich změna mezi dvěma stavy není závislá na cestě mezi nimi, lze díky tomu nahradit reálné děje jedním nebo více výpočetně jednoduššími ději, které splňují podmínky zmíněných speciálních případů. Mezi speciální případy patří izobarické, izochorické, izotermické, adiabatické děje, volná expanze a děje kruhové. Pro tyto případy budu uvažovat uzavřené termodynamické systémy, takže chemická práce u nich bude vždy nulová.



Obrázek 1: Příklady adiabatického, izotermického, izobarického a izochorického děje

Izochorické děje probíhají při konstantním objemu. V Obrázku 1 je příklad izochorického děje naznačen fialovou úsečkou mezi stavy 1-4. Protože je dle definice objem konstantní, nemůže systém konat práci $p\mathrm{d}V$. Z prvního zákona termodynamiky pak přímo vyplývá, že změna vnitřní energie systému je rovna dodanému teplu:

$$dU = TdS = T\frac{1}{T}\delta Q = \delta Q \tag{11}$$

$$\Delta U = Q \tag{12}$$

Adiabatické děje jsou takové, u kterých je dodané teplo $Q = 0$ viz modrá křivka na Obrázku 1. Změna vnitřní energie je poté závislá pouze na práci vykonané systémem

$$\Delta U = -W \tag{13}$$

Zde je velice zajímavé, že totální diferenciál by měl být roven (až na znaménko) diferenciální formě. Z toho tedy vyplývá, že veškerá práce, kterou může soustava vykonat při dodržení podmínek adiabatického děje se nutně chová jako totální diferenciál. Adiabatická práce je tedy jakýmsi speciálním případem objemové práce.

U cyklických dějů počáteční i koncový bod splývají, a tedy změna vnitřní energie po proběhnutí celočíselného počtu cyklů se nezmění. Dosazením do prvního zákona termodynamiky získáme:

$$Q = W \tag{14}$$

Při volné expanzi systém dochází po otevření přepážky k postupnému zaplnění celého prostoru, aniž by plyn samotný vykonával práci nebo mu bylo dodáváno teplo. Protože tedy Q = W = 0, musí být nutně nulová i změna vnitřní energie.

$$\Delta U = 0 \tag{15}$$

Izobarické děje probíhají při konstantním tlaku. V Obrázku 1 je příklad izobarického děje naznačen mezi stavy 1 a 2 zelenou úsečkou. V takovém případě nelze vnitřní energii nijak zjednodušit. Existuje ale jiná veličina, kterou podmínka konstantního tlaku významně zjednoduší, a tou je entalpie viz výše.

$$\Delta H = Q \tag{16}$$

Izotermické děje probíhají pří konstantní teplotě viz červená křivka v Obrázku 1. Podobně jako u izobarických dějů nelze v tomto případě zjednodušit přímo vnitřní energii, ale v tomto případě je vhodná volná (Helmholtzova) energie, protože její změna závisí mj. na změně teploty.

$$\Delta F = -p\Delta V \tag{17}$$

V závislosti na tom, kterou veličinu fixujeme jako konstantní, lze zjednodušit různé termodynamické potenciály (v případě každé konstantní veličiny lze vybírat z více potenciálů, které jsou na její změně závislé), čehož lze s výhodou využít např. při návrhu experimentů apod.

3 Ab initio metody

Ab initio (z lat. od počátku) metody, někdy také nazývané metody z prvních principů jsou založené čistě na teoretických znalostech fyzikálních zákonů a typicky do nich nevstupují žádná empirická data. Pro výpočet energie soustavy je zásadní teorie funkcionálu hustoty (density functional theory – DFT), která vychází z kvantové fyziky – konkrétně byla odvozena ze Schrödingerovy rovnice, jejímž řešením lze energii soustavy získat. [7]

3.1 Schrödingerova rovnice

Schrödingerova rovnice popisuje chování a časový vývoj vlnové funkce kvantově-mechanické soustavy. Protože odvození teorie funkcionálu hustoty uvažuje rovnovážné stavy, které jsou dle definice v čase neměnné, lze vycházet ze stacionárního tvaru Schrödingerovy rovnice pro mnohočásticovou soustavu:

$$H\Psi_\xi = E_\xi \Psi_\xi, \tag{18}$$

kde H je operátor, tzv. hamiltonián, E_ξ jsou energetické hladiny odpovídající hamiltoniálnu H a Ψ_ξ je vlnová funkce mnohočásticové soustavy pro ξ-tou energetickou hladinu. Vlnová funkce Ψ závisí na prostorových souřadnicích všech částic, ze kterých se skládá zkoumaná soustava. Hamiltonián popisuje energetické příspěvky od vzájemných interakcí všech částic. Mezi tyto příspěvky patří kinetická energie elektronů, kinetická energie jader atomů, Coulombovské odpuzování každého páru elektronů a každého páru jader a Coulombovské přitahování každé dvojice elektron-jádro. V tomto pořadí jsou energetické příspěvky uvedeny v rovnici (19). [7,8]

$$H = T^{el} + T^{n} + V^{el} + V^{n} + V^{en} \tag{19}$$

$$T^{el} = -\sum_{i}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2, \tag{20}$$

$$T^{n} = -\sum_{I}^{N_n} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2, \tag{21}$$

$$V^{el} = \frac{1}{2} \sum_{i}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|}, \tag{22}$$

$$V^{n} = \frac{1}{2} \sum_{I}^{N_n} \sum_{J \neq I}^{N_n} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\boldsymbol{R}_I - \boldsymbol{R}_J|}, \tag{23}$$

$$V^{en} = -\sum_{i}^{N_e} \sum_{I}^{N_n} \frac{Z_I e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_I|}. \tag{24}$$

V rovnicích (19)-(24) označuje ħ redukovanou Planckovu konstantu, e elementární náboj, m_e hmotnost elektronu, N_e počet elektronů, N_n počet atomových jader, ε_0 permitivitu vakua, M_I hmotnost I-tého jádra a Z_I jeho protonové číslo.

Protože je v případě vícečásticových systémů vzájemná interakce částic komplexní a nelze energetické příspěvky interakcí zjednodušit pouze jako součet interakcí dvojic částic, není možné pro složité soustavy nalézt analytické řešení Schrödingerovy rovnice. Přesný tvar energetického příspěvku vícečásticových interakcí není známý, ale je možné ho zavést alespoň přibližně rozšířením Hamiltoniánu o tzv. výměnný a korelační potenciál. [8]

Numerické řešení Schrödingerovy rovnice přímo je již možné, ale protože je mimořádně výpočetně náročné, byly za účelem efektivnějšího využití výpočetního času a možnosti řešení složitějších soustav vyvinuty různé aproximace, které výpočet zjednodušují, ale zachovávají dostatečně přesně fyzikální podstatu výpočtu. Zásadní význam mají Bornova-Oppenheimerova aproximace, která od sebe odděluje pohyb elektronů a jader, a teorie funkcionálu hustoty, která nahrazuje jednotlivé elektrony tzv. elektronovou hustotou, čímž výrazně redukuje počet proměnných ve výpočtu, zejména při velkém množství částic v soustavě. [8]

3.2 Bornova-Oppenheimerova aproximace

V roce 1927 dokázali Max Born a Robert Oppenheimer, že energie vibrací jader atomů, jejich rotace a pohybu elektronů jsou úměrné mocninám čtvrté odmocniny z podílu hmotnosti elektronu a průměrné hmotnosti jádra. Energii kvantové soustavy pak lze zapsat jako:

$$W = V_n^{(0)} + \sqrt[4]{\frac{m_e}{M_I}}^{2} W_{ns}^{(2)} + \sqrt[4]{\frac{m_e}{M_I}}^{4} W_{nsr}^{(4)} + \cdots, \tag{25}$$

kde $V_n^{(0)}$ značí minimální hodnotu energie molekuly v klidu, $W_{ns}^{(2)}$ označuje vibrační energii jader atomů a $W_{nsr}^{(4)}$ energii jejich rotace. [9] V prvních třech členech rozvoje vystupují jednotlivé energie odděleně, zatímco jejich provázání by bylo patrné až u členů vyšších řádů. Protože je $\sqrt[4]{\frac{m_e}{M_I}} \ll 1$ jsou příspěvky s vyššími mocninami velmi malé a je možné je zanedbat, a tedy považovat pohyby elektronů a jader za nezávislé. Toto zanedbání členů vyšších řádů v rovnici (25) je podstatou Bornovy-Oppenheimerovy aproximace. [9]

Podobně jako řešení Schrödingerovy rovnice, i Bornova-Oppenheimerova aproximace hledá tzv. základní elektronový stav („electronic ground state“), neboli takové rozmístění elektronů v prostoru, které má nejnižší možnou hodnotou energie. Důsledkem Bornovy-Oppenheimerovy aproximace je zjednodušení hamiltoniánu z rovnice (19), protože kinetická energie nepohybujících se jader je nulová a energie jejich elektrostatické interakce je konstantní pro dané prostorové uspořádání, takže ji lze považovat za příspěvek do vnějšího potenciálu. [7,8,10]

Hamiltonián poté můžeme zapsat:

$$H = T^{el} + V^{el} + V^{en} \tag{26}$$

$$H = -\sum_{i}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i}^{N_e}\sum_{j\neq i}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} - \sum_{i}^{N_e}\sum_{I}^{N_n} \frac{Z_I e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_I|}, \tag{27}$$

Protože Bornova-Oppenheimerova aproximace považuje jádra atomů za statická, dají se hodnoty energie získané na základě Hamiltoniánu z rovnice (27) považovat za minimální energii dané konfigurace atomů v prostoru při teplotě T = 0 K. Bornovu-Oppenheimerovu aproximaci lze použít i pro konečné teploty, ale je nutné vycházet z obecnějšího hamiltoniánu, který bere v úvahu i rychlost pohybu jader.

3.3 Teorie funkcionálu hustoty

Zásadním přínosem teorie funkcionálu hustoty je výrazné snížení výpočetní náročnosti ve srovnání s řešením soustavy Schrödingerových rovnic pro mnohočásticovou soustavu, protože výrazně redukuje počet proměnných, které se ve výpočtu vyskytují. Namísto jednotlivých elektronů, ze kterých má každý tři prostorové souřadnice, počítá s elektronovou hustotou $\rho(\mathbf{r})$, která už je funkcí pouze tří proměnných. Je zřejmé, že čím více elektronů se v soustavě vyskytuje, tím větší rozdíl nahrazení elektronovou hustotou přinese. [8]

Teorie funkcionálu hustoty stojí na dvou teorémech – existenčním a variačním, které v roce 1964 dokázali Pierre Hohenberg a Walter Kohn [26]. Existenční teorém pouze říká, že všechny vlastnosti soustavy včetně její vlnové funkce jsou jednoznačně určeny její elektronovou hustotou. Podle variačního teorému, odpovídá energie soustavy základnímu elektronovému stavu právě pro jediný tvar elektronové hustoty. Z toho přímo vyplývá, že lze nalézt minimální energii soustavy pouze variací její elektronové hustoty. [11]

Na základě existenčního a variačního teorému byly ze Schrödingerovy rovnice odvozeny Kohnovy-Shamovy rovnice (29), které se od ní liší tvarem Hamiltoniánu a popisem vlnové funkce. Zatímco ve Schrödingerově rovnici vystupuje mnohočásticová vlnová funkce, v případě Kohnových-Shamových rovnic se jedná o soustavu rovnic pro jednoelektronové orbitaly ψ_i. Tyto jednoelektronové orbitaly jsou považovány za neinteragující, zatímco vzájemná interakce elektronů je do výpočtu vnesena díky jednotlivým členům Hamiltoniánu. Elektronová hustota je poté vyjádřena součtem všech těchto orbitalů:

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{i} |\psi_i(\boldsymbol{r})|^2 \tag{28}$$

V upraveném Hamiltoniánu opět vystupují jednotlivé příspěvky energie – kinetická energie neinteragujících elektronů, interakce elektronů s „vnějším“ konstantním potenciálem (zahrnuje náboj atomových jader), vzájemné ryze Coulombovské odpuzování elektronů a výměnný a korelační potenciál $V_{xc}(\boldsymbol{r})$. Dále byl ve tvaru rovnice (30) z Kohnových-Shamových rovnic odvozen vztah pro energii interagujícího nehomogenního elektronového plynu ve statickém vnějším efektivním potenciálu. [12]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + V(\boldsymbol{r}) + \int \frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}' + V_{xc}(\boldsymbol{r})\right]\psi_i = \epsilon_i\psi_i \tag{29}$$

$$\begin{aligned} E(\rho(\boldsymbol{r})) &= \sum_{i=1}^{N}\epsilon_i - \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}' \\ &+ \int \rho(\boldsymbol{r})[\,\epsilon_{xc}\big(\rho(\boldsymbol{r})\big) - \mu_{xc}(\rho(\boldsymbol{r}))]d\boldsymbol{r}, \end{aligned} \tag{30}$$

kde μ_{xc} je výměnný a korelační příspěvek k chemickému potenciálu rovnoměrného elektronového plynu o hustotě ρ a ε_{xc} je výměnná a korelační energie jednoho elektronu takového elektronového plynu. [11]

Jak už bylo zmíněno, pro výměnnou a korelační energii není exaktní vztah známý a je nutné ji zavést pouze přibližně. Způsobů vyjádření této energie existuje několik – například lokální aproximace hustoty (LDA; local density approximation), aproximace pomocí gradientu hustoty (GGA; generalised gradient approximation) nebo přístupy založené na aproximaci náhodné fáze (RPA; random phase approximation). V této práci byla výměnná a korelační energie aproximována metodou GGA [13], podle které E_{xc} závisí jak na elektronové hustotě, tak i na jejím gradientu:

$$E_{xc}^{GGA} = E_{xc}^{GGA}\big(\rho(\boldsymbol{r}), \nabla\rho(\boldsymbol{r})\big) = \int d^3r f(\rho(\boldsymbol{r}), \nabla\rho(\boldsymbol{r})), \tag{31}$$

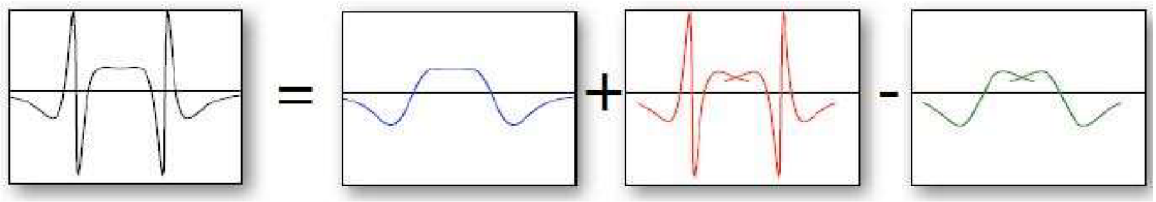
díky čemuž lépe popisuje i případy, kdy se elektronová hustota lokálně výrazně mění.

GGA aproximaci je možné zavést různě podle tzv. parametrizace, kterou je popsána funkce $f(\rho(\boldsymbol{r}), \nabla\rho(\boldsymbol{r}))$ v rovnici (31). Některé parametrizace jsou semi-empirické, některé čistě teoretické – v rámci této práce je pro všechny DFT výpočty využita parametrizace podle Perdewa, Burkea a Ernzerhofa, která je obecně nejpoužívanější pro kovové a krystalické materiály. [14]

Pro výpočet pomocí soustavy Kohnových-Shamových rovnic je důležitý rozvoj jednoelektronových orbitalů do vhodných bázových funkcí. Protože se v krystalických látkách atomy periodicky opakují, je pro ně zvykem jako bázové funkce používat rovinné vlny. Použití úplných vlnových funkcí pro popis orbitalů je ale problematické, kvůli jejich velmi výrazné oscilaci okolo atomových jader. [15]

Jedním z možných popisů bázových funkcí jsou projektované přidružené vlny („Projector Augmented Waves“, PAW) [16], které využívají superpozice částečných pravých vlnových funkcí a funkce pseudovlnové. Částečné pravé vlny lokálně přesně odpovídají úplné vlnové funkci, kterou lze přibližně složit z těchto parciálních vln.

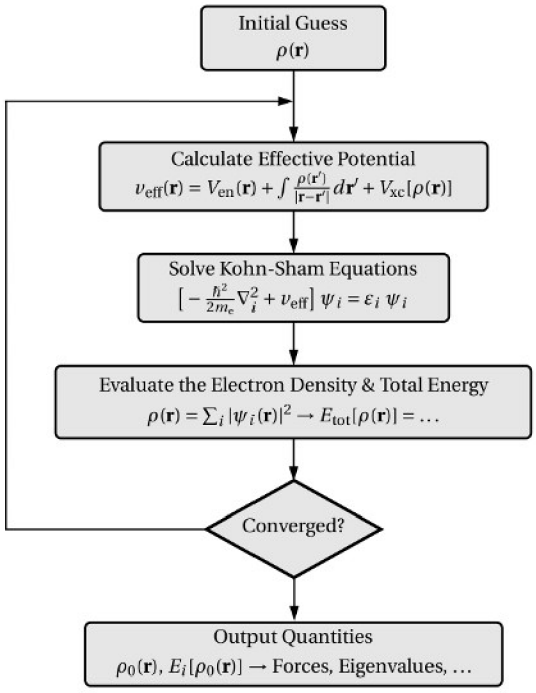
Účelem pseudovlnové funkce je potom korekce superpozice do tvaru odpovídajícího úplné vlnové funkci. Metoda PAW byla použita pro všechny DFT výpočty v této práci a graficky je její podstata znázorněna na Obrázku 2. [16]



Obrázek 2: Úplná vlnová funkce pro molekulu Cl_2 (černá), parciální pravé vlnové funkce (červená) a parciální pseudovlnová funkce (zelená).[15]

3.4 VASP

Pro výpočty založené na teorii funkcionálu hustoty byl v této práci použit program VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [17–19], vyvinutý týmem Georga Kresseho. Tento programový balíček vychází z variačního teorému a hledá takovou elektronovou hustotu, pro kterou bude totální energie zkoumané soustavy minimální. Řešení Kohnových-Shamových rovnic probíhá pomocí tzv. self-konzistentního cyklu, jehož schéma je zobrazeno na Obrázku 3. Nejprve se vytvoří prvotní odhad elektronové hustoty na základě typu atomů a jejich pozic v prostoru. Následně se vyhodnotí efektivní vnější potenciál působící na elektrony a vyřeší se Kohnovy-Shamovy rovnice. Ze získaných vlnových funkcí se následně vypočítá nový tvar elektronové hustoty a z něj totální energie soustavy. Protože je v každém kroku hodnota energie přesnější, stačí cyklus opakovat, dokud není splněna konvergenční podmínka výpočtu, tedy dokud výsledná hodnota totální energie nedosáhne požadované přesnosti.



Obrázek 3: Schéma self-konzistentního cyklu pro řešení Kohnových-Shamových rovnic. Upraveno. [20]

Pro spuštění výpočtu programem VASP je nutné zadat všechny důležité vstupní informace, mezi které patří prostorová konfigurace atomů a PAW potenciály pro všechny prvky ve zkoumané soustavě a soubor se vstupními parametry výpočtu. Vstupní parametry a jejich hodnoty ovládají nepřeberné množství nastavení a mají vliv na přesnost a průběh výpočtu. Parametry a jejich hodnoty jsou vysvětleny v [13]. Hodnoty parametrů pro jednotlivé výpočty jsou uvedeny v části Výsledky.

4 ATAT

4.1 Cluster expansion metoda

Metoda cluster (*angl. shluk*) expansion vychází ze statistické fyziky, přičemž základem jejího odvození je aproximace partiční funkce soustavy mocninnou řadou. Původně byla tato aproximace odvozena pro plynné soustavy [21]. Tato metoda při studiu pevných látek obvykle využívá model podle [22] a kombinuje *ab initio* přístup s matematickým modelem, který na základě DFT výpočtů energie pro několik různých konfigurací atomů v rámci jedné krystalové mřížky dokáže s relativně dobrou přesností odhadnout energii dalších konfigurací.

Protože tento model vychází pouze z jednotlivých „clusterů“ s DFT výpočty, je samozřejmé, že spolehlivost odhadovaných hodnot energie je zaručená pouze v případě dostatečně podobných konfigurací. Proto je součástí cluster expansion metody rozhodovací algoritmus, který posuzuje spolehlivost odhadu energie každé nové konfigurace a v případě, že spolehlivost není zaručena, je pro danou konfiguraci proveden DFT výpočet. Jedním z výstupů cluster expansion metody je ECI meziatomový potenciál (z angl. Effective Cluster Interaction). Energie dané konfigurace $E(\sigma)$ je vyhodnocena jako součet tzv. clusterů na základě ECI potenciálu jako:

$$E(\sigma) = \sum_{\alpha} m_{\alpha} J_{\alpha} \langle \prod_{i \in \alpha'} \sigma_i \rangle, \tag{32}$$

kde α označuje jednotlivé clustery, J_α je ECI potenciál odpovídající příslušnému clusteru, m_α je násobnost clusteru neboli počet symetricky ekvivalentních clusterů α' a σ_i určuje jakým atomem jsou obsazeny jednotlivé pozice krystalové mřížky (např. u binárních slitin nabývá hodnot +1 nebo -1). Detailnější popis a rozšíření na soustavy o více prvcích lze nalézt v [23]. Protože obvykle stačí k dostatečně přesnému popisu jedné krystalové struktury dané binární slitiny řádově pouze desítky hodnot ECI potenciálů [24], je výpočet hodnoty totální energie libovolné konfigurace atomů podle rovnice (32) výpočetně velice nenáročný, zejména v porovnání s DFT výpočty.

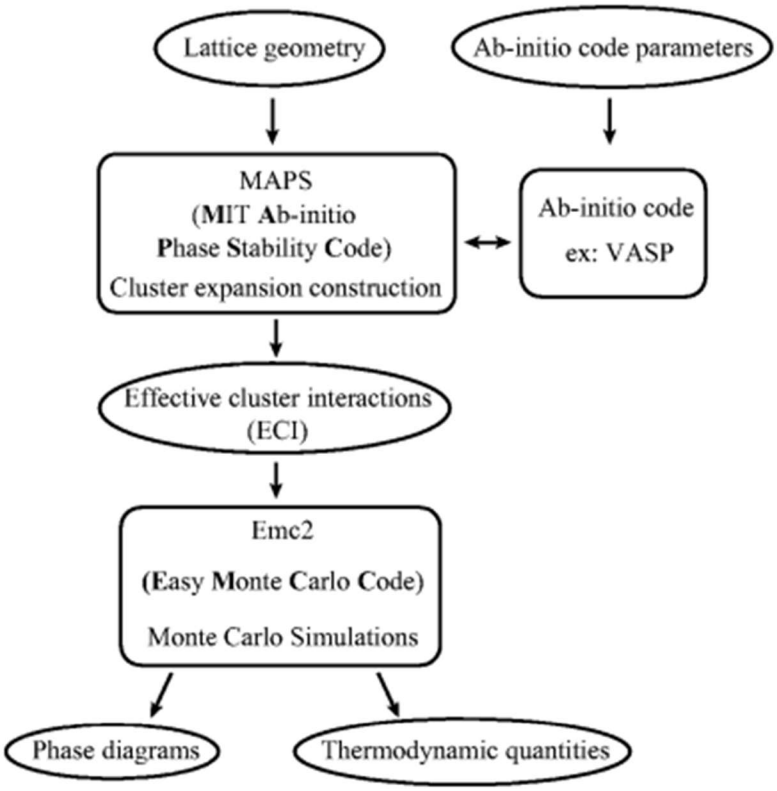
Protože se jedná o extrapolační metodu, je vhodné odhady využívat např. pro orientační porovnání stability konfigurací a tvorbu tzv. convex hullu, ale pro přesnější výpočty například tvorného tepla apod. je třeba vycházet přímo z DFT výpočtů [25].

4.2 Základní popis

V rámci této práce byla použita implementace cluster expansion metody v rámci Alloy Theoretic Automated Toolkit (ATAT) [24,26,27], který sdružuje několik algoritmů užitečných pro automatizaci konstrukce ECI potenciálů a jejich následného použití. Jeho dvěma hlavními částmi jsou MIT Ab-initio Phase Stability (MAPS) [26] a Easy Monte Carlo 2 (EMC2) [27]. MAPS na základě vstupní geometrie zajišťuje mimo jiné dvě věci: určuje nejvhodnější konfiguraci atomů k rozšíření datového souboru a vybírá z něj nejvhodnější známé clustery pro generování ECI, přičemž tyto procesy nevyžadují nic jiného než právě krystalovou strukturu a chemické složení zkoumaného systému.

Dalším krokem je provedení DFT výpočtu na základě konfigurací vygenerovaných pomocí MAPS. K tomu je třeba propojit ATAT s některým z programů, které jsou na tyto výpočty určené a v případě této práce to byl opět VASP. Na základě uživatelského nastavení je vygenerována sada vstupních souborů pro VASP a provedena relaxace atomových pozic i objemu dané konfigurace a poté vyhodnocena její totální energie.

Poté, co jsou zjištěny totální energie dostatečného počtu konfigurací, je možné na ně fitovat hodnoty ECI potenciálu. V rámci programu ATAT je toto fitování prováděno podle Collonyho a Williamse [28]. Schematicky je fungování hlavních částí softwaru ATAT zobrazeno na Obrázku 4. Protože je tento program schopný na základě dalších generovaných konfigurací zlepšovat a zpřesňovat sadu ECI potenciálů, jedná se efektivně o relativně základní metodu strojového učení, ale v rámci této práce bude tento pojem používán v souvislosti s implementací strojového učení v programu VASP – viz následující kapitola.



Obrázek 4: Schéma fungování ATAT [24]

4.3 Monte Carlo simulace

Monte Carlo simulace jsou velice širokou skupinou algoritmů, které se používají zejména pro účely optimalizace, numerické integrace a vzorkování jevů se známým rozdělením pravděpodobnosti. Všechny Monte Carlo simulace jsou založené na generování velkého množství náhodných možných stavů soustavy a z tohoto velkého množství vzorků dochází ke statistickým závěrům o vlastnostech a chování simulované soustavy.

Díky meziatomovým potenciálům (např. force field potenciály nebo ECI) je možné vyhodnotit totální energii soustavy i o mnoha tisících či více atomech velice rychle, a tedy je možné v rámci Monte Carlo přístupu náhodně vygenerovat velké množství různých atomových konfigurací a najít mezi nimi tu energeticky nejvýhodnější. Další časté využití je na základě původně náhodné konfigurace modelovat rovnovážné fázové složení náhodnou výměnou sousedních atomů, přičemž se do dalšího kroku přijmou pouze výměny, které vedou ke snížení celkové energie soustavy.

Jednou ze základních Monte Carlo metod je například Metropolisův algoritmus [29], který při minimalizaci energie uvažuje i náhodné lokální fluktuace energie související s teplotou. Při simulaci jsou do dalšího kroku přijímány nejen výměny atomů, které vedou přímo ke snížení energie, ale i náhodně vybrané výměny atomů, které vedou ke zvýšení energie. Tento výběr probíhá na základě rozložení pravděpodobnosti, že k takovému náhodnému přeskoku dojde. Pravděpodobnost $W(i \rightarrow j)$ změny z konfigurace *i* na *j* lze popsat jako:

$$W(i \rightarrow j) = \frac{1}{e^{-\frac{(E_j - E_i)}{k_B T}} + 1} \tag{33}$$

Po vyhodnocení pravděpodobnosti $W(i \rightarrow j)$ na základě energie obou stavů a uvažované teploty je vygenerováno náhodné číslo z intervalu (0, 1) a nová konfigurace *j* je přijata, pokud je toto číslo menší nebo rovno *W*.

V této práci byla využita implementace Monte Carlo metody v programu ATAT [24,26,27], která systematickým vzorkováním přes zadaný rozsah chemického složení a teploty popisuje tvar energetické plochy dané soustavy, na jejímž základě lze mimo jiné zjistit tvar fázového diagramu.

ATAT cílí na co možná největší stupeň automatizace, jak procesu zjištění ECI potenciálů, tak i následného provedení Monte Carlo simulací za účelem vypočítání termodynamických vlastností soustavy, případně vytvoření jejího fázového diagramu. Proto je nutné redukovat množství uživatelských zásahů potřebných pro zaručení platných výsledků, které jsou pro Monte Carlo simulace typické. Jedná se zejména o zjištění vstupních parametrů simulace, kontrola během simulace, že nedošlo k neočekávané fázové transformaci a následné zpracování dat pro vytvoření fázového diagramu.

Z podstaty Monte Carlo simulací vyplývá, že musí provést velké množství kroků a v každém z nich vyhodnotit požadované vlastnosti. Protože dochází během každé simulace ke změnám energie v soustavě, je nutné zajistit, aby simulace provedla dostatek kroků a nastala v soustavě rovnováha. K tomu dojde, když rozdíl průměrné hodnoty sledované termodynamické veličiny klesne pod požadovanou přesnost výpočtu *p*, kterou určí uživatel. Pokud zároveň na intervalu kroků, kde je simulace v rovnováze, splňuje variance (rozptyl) hodnoty sledované termodynamické veličiny *Q* rovnici (34), lze prohlásit, že bylo dosaženo přesnosti *p* se spolehlivostí α.

$$\mathrm{Var}(\bar{Q}) \leq \left(\frac{p}{z_\alpha}\right)^2, \tag{34}$$

kde z_α je kritická hodnota související s požadovanou spolehlivostí α. Obě dvě tyto kritéria kód EMC2 automaticky sleduje a simulaci při jejich splnění ukončí. Poslední zásadní faktor ovlivňující přesnost Monte Carlo simulace je velikost simulační buňky. Tento parametr je v rámci zachování možnosti univerzálního použití tohoto kódu ponechán v rukou uživatele. [26]

Mimo zajištění dostatečné přesnosti kontroluje EMC2 ještě v průběhu každé simulace, zda nedošlo k neočekávané fázové transformaci. K tomu využívá faktu, že dojde-li s měnící se teplotou či rozdílem chemických potenciálů k fázové transformaci, dojde i k relativně výrazné změně v termodynamických veličinách jako je energie soustavy, chemické složení nebo parametr uspořádání. Detekce fázových transformací tedy probíhá tak, že se na základě známých hodnot těchto termodynamických veličin zkonstruuje jejich polynomická závislost na teplotě (popř. chemickém parametru), následně se na základě polynomu extrapoluje hodnota těchto veličin pro následující hodnotu teploty, a nakonec se porovnají s hodnotami získanými z Monte Carlo simulace. Pokud se odhadovaná a simulovaná hodnota statisticky významně liší, došlo pravděpodobně k fázové transformaci. [24]

Modul EMC2 implementuje semi-grandkanonický soubor, ve kterém je konstantní celkový počet atomů, zatímco jejich druh (respektive koncentrace jednotlivých prvků) se může měnit v závislosti na hodnotě rozdílu chemického potenciálu jednotlivých prvků $\Delta\mu$, který je spolu s teplotou jednou z vnějších (zadaných) podmínek simulace. Výhodou tohoto přístupu je, že pro libovolný rozdíl chemických potenciálů bude simulovaná struktura konvergovat do jednofázového rovnovážného stavu, tedy do stavu, ve kterém nefiguruje energetický příspěvek fázového rozhraní.

Hodnota termodynamického potenciálu $\Phi(\beta, \Delta\mu)$ vztažená na jeden atom popisující semi-grandkanonický soubor má tvar [27]:

$$\Phi(\beta, \Delta\mu) = -\frac{1}{\beta N}\ln\left(\sum_i \exp\left(-\beta N(E_i - \Delta\mu x_i)\right)\right), \tag{35}$$

kde E_i a x_i jsou vnitřní energie (vztažená na jeden atom) a chemické složení stavu i, $\beta = 1/k_B T$, přičemž k_B je Boltzmannova konstanta a T termodynamická teplota. S Helmholtzovou energií je tento termodynamický potenciál svázán vztahem $F = \Phi + \Delta\mu x$.

Na základě tzv. nízkoteplotního (LTE, „low temperature expansion“) [30] pro uspořádanou fázi α a vysokoteplotního rozvoje (HTE, „high temperature expansion“) [31] pro neuspořádanou fázi γ lze zjistit závislosti termodynamického potenciálu Φ na teplotě a rozdílu chemických potenciálů. V bodech, kde se tyto křivky protínají lze zjistit rovnovážné chemické složení obou fází jako:

$$x^{\alpha} = -\frac{\partial \Phi^{\alpha}(\beta, \Delta\mu)}{\partial \Delta\mu} \tag{36}$$

$$x^{\gamma} = -\frac{\partial \Phi^{\gamma}(\beta, \Delta\mu)}{\partial \Delta\mu} \tag{37}$$

V případě, kdy je jediným cílem Monte Carlo simulací konstrukce fázového diagramu, je z výpočetního hlediska výhodné pouze postupovat po fázových hranicích namísto vyhodnocování energiové plochy přes celou oblast stability jednotlivých fází. Prakticky se k tomu využívá toho, že pokud jsou dvě fáze v rovnováze, jsou jejich hodnoty termodynamického potenciálu Φ shodné. Závislost chemického potenciálu μ na reciproké teplotě β lze poté z rovnice $\beta\Phi^{\alpha} = \beta\Phi^{\gamma}$ diferenciací a následnou úpravou odvodit [27]:

$$\frac{d\mu}{d\beta} = \frac{E^{\gamma} - E^{\alpha}}{\beta(x^{\gamma} - x^{\alpha})} - \frac{\mu}{\beta}. \tag{38}$$

Rovnice (35) určuje, o kolik se musí změnit chemický potenciál $d\mu$, pokud dojde ke změně reciproké teploty $d\beta$, aby zůstala zachována energetická ekvivalence obou fází.

5 Strojové učení a force field potenciály

Jak již bylo zmíněno, pro modelování materiálů na atomární úrovni jsou jedním z důležitých nástrojů také meziatomové potenciály, díky kterým lze energii soustavy vypočítat za zlomek výpočetního času ve srovnání s DFT. Mimo ECI potenciálů uvedených v předchozí kapitole jsou pro tuto práci důležité tzv. force field potenciály. Metody, které je využívají, vycházejí z předpokladu, že potenciální energii U soustavy N atomů lze vyjádřit jako součet energetických příspěvků od každého atomu. Energie jednotlivých atomů je potom vypočítána na základě jejich okolí, tedy typu a vzdálenosti ostatních atomů. [32]

$$U = \sum_{i=1}^{N} U_i \tag{39}$$

Potenciální energie atomu *i* je poté funkcionálem pravděpodobnostní hustoty $\rho_i(\boldsymbol{r})$, která udává pravděpodobnost výskytu dalšího atomu v okolí atomu *i* na pozici $\boldsymbol{r}$:

$$U_i = \mathrm{F}(\rho_i(\boldsymbol{r})) \tag{40}$$

Pravděpodobnostní hustota výskytu atomu je určena pomocí tzv. delta funkce $g(\boldsymbol{r})$ jako:

$$\rho_i(\boldsymbol{r}) = \sum_{j=1}^{N} f_{cut}(r_{ij}) g(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_{ij}) \,;\, g(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{atom}}} \exp\left(-\frac{|\boldsymbol{r}^2|}{2\sigma_{atom}^2}\right), \tag{41}$$

kde f_{cut} je tzv. cut-off funkce, která zanedbává atomy ve větší vzdálenosti než maximální uvažované (jeden ze vstupních parametrů simulace) a r_{ij} je vzdálenost atomů *i* a *j*.

Meziatomové potenciály se nejčastěji využívají v tzv. molekulární dynamice neboli simulacích pohybu atomů. Kvalita simulací molekulární dynamiky je silně závislá na přesnosti použitých výpočetních metod pro zjištění sil působících na atomy a následný výpočet změny jejich polohy z pohybového zákona. Nejpřesnější možností je *ab initio* molekulární dynamika (AIMD), která v každém kroku simulace provádí kvantově-mechanický DFT výpočet elektronové struktury. Protože jsou DFT výpočty velmi náročné na výpočetní zdroje, je použití AIMD velmi omezené na malé simulační buňky a/nebo simulace o nízkém počtu kroků. Proto jsou často nahrazovány právě meziatomovými potenciály, které za cenu nižší přesnosti velmi výrazně zjednoduší a zrychlí výpočet energie soustavy.

Meziatomové potenciály je možné konstruovat buď na základě experimentálních měření, *ab initio* výpočtů anebo kombinace obojího. Tvorba souborů meziatomových potenciálů je ale proces velmi zdlouhavý a náročný, který vyžaduje mnoho zkušeností. Jedním ze způsobů, jak tvorbu souborů parametrů pro meziatomové potenciály usnadnit a urychlit je pomocí strojového učení. [13]

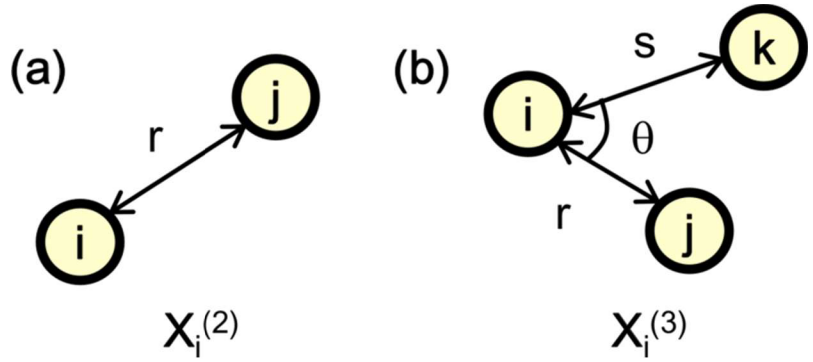
Do programového balíčku VASP byl v roce 2020 (verze 6.1) implementován modul pro generování force field meziatomových potenciálů využívající strojové učení. Učení

probíhá za běhu AIMD simulace, přičemž výsledky jejích jednotlivých kroků jsou používány jako podklad pro strojové učení. Protože v případě force field potenciálů jsou brány v úvahu nejen párové interakce, ale i interakce trojic atomů, zahrnuje popis okolí atomu nejen vzdálenost a typ atomů okolních, ale i úhly, které s jednotlivými dvojicemi okolních atomů svírá. K popisu těchto interakcí slouží radiální a úhlový deskriptor $\rho_{ij}^{(2)}$, respektive $\rho_{ij}^{(3)}$. [33]

$$\rho_{ij}^{(2)}(r) = \frac{1}{4\pi}\int \rho_i(r\hat{\boldsymbol{r}})d\hat{\boldsymbol{r}}, \tag{42}$$

$$\rho_{ij}^{(3)}(r,s,\theta) = \iint d\hat{\boldsymbol{r}}d\hat{\boldsymbol{s}}\delta(\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}} - \cos\theta)\sum_{j=1}^{N}\sum_{k\neq j}^{N}\rho_{ik}(r\hat{\boldsymbol{r}})\rho_{ij}(s\hat{\boldsymbol{s}}), \tag{43}$$

kde r a s značí délky vektorů $\boldsymbol{r}$ a $\boldsymbol{s}$; $\hat{\boldsymbol{r}}$ a $\hat{\boldsymbol{s}}$ značí příslušné jednotkové vektory a θ úhel, který svírají – viz Obrázek 5.



Obrázek 5: Schéma dvou- a tříatomové interakce [13]

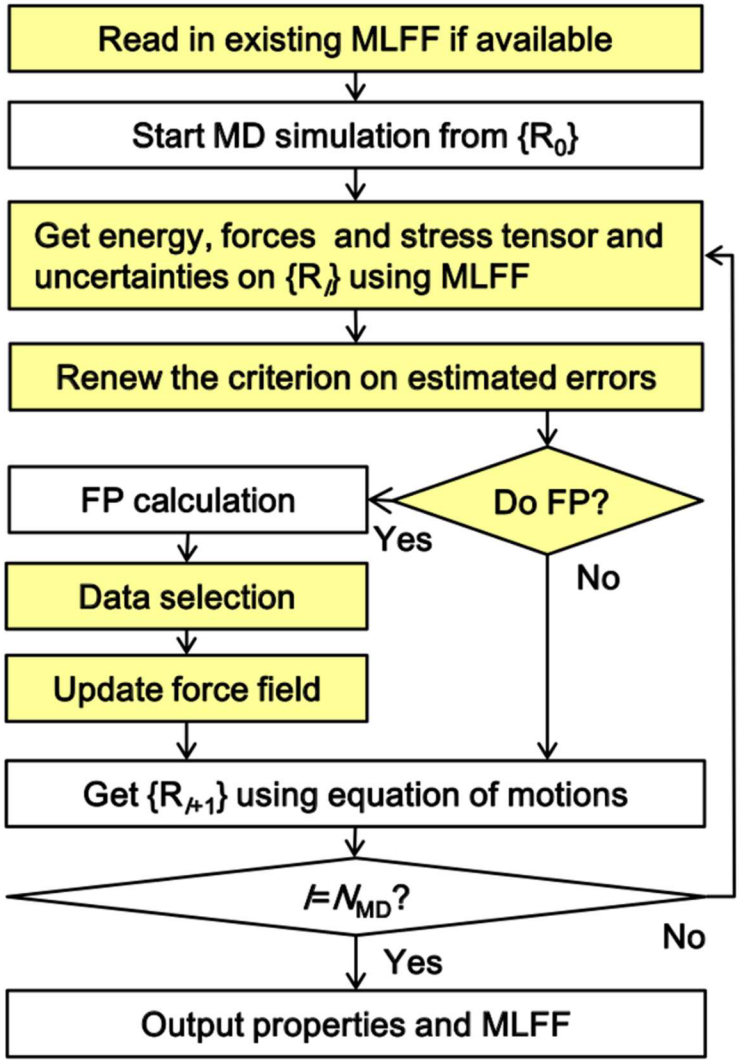
Pravděpodobnostní hustotu lze také rozepsat pomocí tzv. bázových funkcí:

$$\rho_i(\boldsymbol{r}) = \sum_{l=1}^{L_{max}}\sum_{m=-l}^{l}\sum_{n=1}^{N_R^l} c_{nlm}^i \chi_{nl}(r) Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{r}}), \tag{44}$$

kde c_{nlm}^i jsou expanzní koeficienty, $\chi_{nl}(r)$ značí radiální (párové) bázové funkce a $Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{r}})$ jsou sférické harmonické funkce. Indexy n, l a m jsou radiální, úhlová a magnetická kvantová čísla. Analogicky je možné do rozvoje bázových funkcí rozepsat i radiální a úhlový deskriptor. Během strojového učení dochází k určování právě těchto expanzních koeficientů pro jednotlivá okolí atomů. [33]

Samotný průběh strojového učení je znázorněn na Obrázku 6. Na začátku AIMD simulace jsou vyhodnoceny energie, působící síly, tenzor napětí a odhad chyby na základě force field potenciálu (pokud je již nějaký k dispozici). V dalším kroku se rozhoduje na základě odhadu chyby, jestli je nutné provést *ab initio* výpočet. Pokud je odhad chyby malý, použijí se výsledky z force field potenciálu k vypočítání pozic atomů pro další krok. Pokud je odhad chyby příliš velký, je proveden DFT výpočet a na základě jeho výsledků upraven soubor parametrů force field potenciálu tak, aby spolehlivě (s malou chybou) aproximoval energii a síly pro aktuální konfiguraci atomů. Po upravení

pozic atomů se cyklus opakuje tak dlouho, dokud neproběhne uživatelem zadaný počet kroků simulace. [13]



Obrázek 6: Schéma průběhu strojového učení [13]

Přestože kroky, které vyžadují DFT výpočet jsou výpočetně velmi náročné, je tento způsob konstrukce force field potenciálů relativně efektivní, protože jak se v průběhu simulace potenciál zdokonaluje, jsou DFT výpočty nutné méně a méně často. Mimo to probíhá strojové učení přímo na základě velmi přesných DFT výpočtů, takže výsledný soubor parametrů pro danou soustavu popisuje velmi přesně (alespoň pro konfigurace, na kterých probíhalo učení) kvantově-mechanické interakce. [13]

6 Fonony

6.1 Kmity jednoatomových mřížek

Fonony jsou sdružené kmity atomů kolem rovnovážných poloh v krystalografické mřížce, které mají zásadní vliv mj. na tepelnou a elektrickou vodivost nebo rozptyl neutronů při interakci s krystalem.

Pro odvození uvažujme pružné kmitání krystalu s prostou kubickou primitivní buňkou, které přísluší jeden atom. Šíří-li se vlna v jednom ze směrů [100], [110] nebo [111], pohybují se všechny atomové roviny ve fázi, a tedy lze jejich výchylku z rovnovážné polohy popsat jedinou souřadnicí u_s, čímž se problém stává jednorozměrným. V takovém případě je síla působící na rovinu s způsobená vychýlením roviny s o vzdálenost d úměrná rozdílu výchylek $u_{s+d} - u_s$:

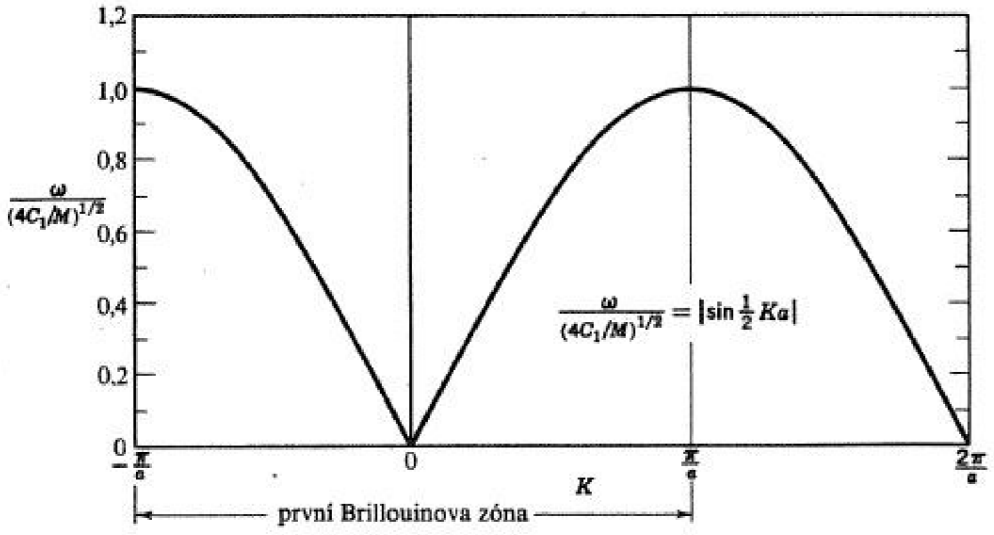
$$F_s = \sum_d C_d(u_{s+d} - u_s), \tag{45}$$

kde C_d je silová konstanta mezi rovinami odpovídající vzdálenosti d vztažená k jednomu atomu, která se typicky liší pro příčné a podélné vlny. Poté můžeme pro atom o hmotnosti m vyjádřit pohybovou rovnici jako:

$$m\frac{d^2u_s}{dt^2} = \sum_d C_d(u_{s+d} - u_s) \tag{46}$$

Na základě pohybové rovnice lze odvodit vztah mezi frekvencí ω a vlnovým vektorem $\boldsymbol{q}$ neboli takzvaný disperzní zákon (někdy též nazývaný pásová struktura), jehož průběh je graficky znázorněn na Obrázku 7.

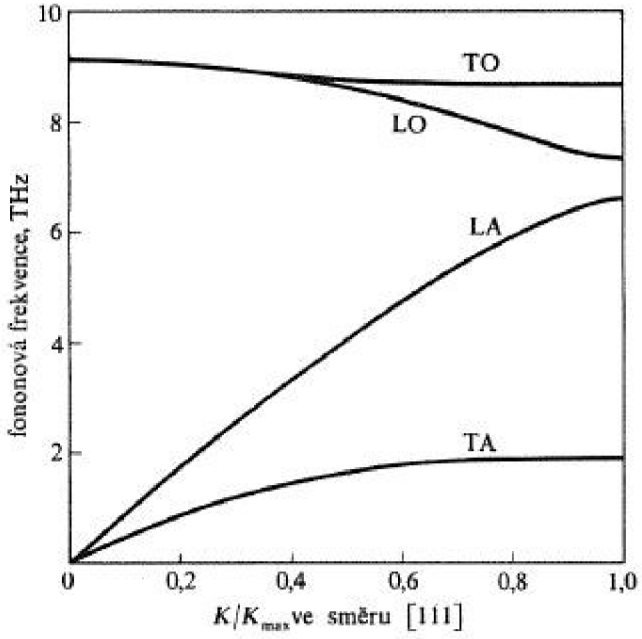
$$\omega^2 = \frac{2}{m}\sum_{d>0} daC_d[1 - \cos(p\boldsymbol{q}a)] \tag{47}$$



Obrázek 7: Závislost frekvence ω na vlnovém vektoru **k** (disperzní zákon). [34]

Pro pružné vlny jsou fyzikálně významné pouze vlnové vektory ležící uvnitř první Brillouinovy zóny, protože všechny ostatní jsou z hlediska informace o šíření vlny s některým vektorem ležícím uvnitř této zóny ekvivalentní. Toto je důsledkem periodicity krystalu. [34]

U krystalů, které obsahují více než jeden atom v primitivní buňce, je fononové disperzní spektrum odlišné od krystalů s jediným atomem v primitivní buňce. Pro každý mód kmitání (podélný a příčný) má disperzní zákon dvě větve, optickou a akustickou. Optické větvi odpovídá pohyb atomů proti sobě, zatímco akustické větvi odpovídá pohyb atomů ve fázi. Lze tedy rozlišit podélný a příčný optický a podélný a příčný akustický mód. Tyto módy jsou zobrazeny na Obrázku 8. [34]

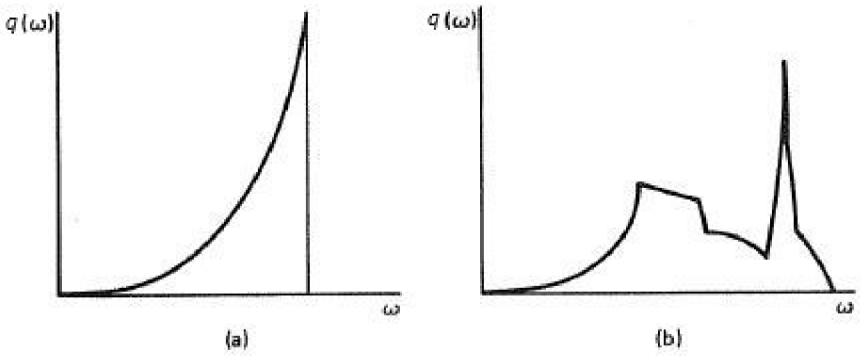


Obrázek 8: Fononová pásová struktura ve směru [1 1 1] pro germanium při teplotě 80 K. [34]

Fononová hustota stavů $g(\omega)$ vyjadřuje počet módů vibrace fononů příslušných jednotlivým frekvencím. Její výpočet probíhá podle rovnice (48). [34]

$$g(\omega) = \frac{1}{N}\sum_{\lambda} \delta(\omega - \omega(\boldsymbol{q})) \tag{48}$$

kde N je počet atomů v základní buňce a $\omega(\boldsymbol{q})$ je závislost fononové frekvence na vlnovém vektoru $\boldsymbol{q}$. Průběh fononové hustoty stavů pro zjednodušený Debyeův model a pro reálný krystal jsou zobrazeny na Obrázku 9.



Obrázek 9: Příklad fononové hustoty stavů *g(ω)* pro a) Debyeův model a b) reálný krystal. [34]

6.2 Phonopy

Pro výpočet fononových disperzních spekter a následný výpočet teplotních závislostí energetických příspěvků k Helmholtzově a Gibbsově energii byl v této práci použit program Phonopy [35]. Tento program rozděluje vibrační příspěvek k volné energii na část kinetickou a část potenciální, přičemž se soustředí zejména na potenciální energii. Potenciální energii W lze rozepsat vzhledem k atomovým výchylkám do tvaru uvedeného v rovnici (44). Základem výpočtů pomocí Phonopy je vychýlení některých atomů superbuňky o vzdálenost Y a následný výpočet sil působících v jeho důsledku na všechny atomy superbuňky. Počet výchylek, které je pro konkrétní strukturu nutné spočítat silně závisí na její symetrii. Tato metoda se v anglických zdrojích označuje jako „finite dissplacement method“. Je důležité zdůraznit, že výpočty sil působících na atomy a elektronové hustoty jsou počítány „externě“ buď pomocí DFT nebo meziatomových potenciálů. Program Phonopy následně zpracuje výsledky ze všech struktur s výchylkami a na jejich základě aproximuje energetické příspěvky při teplotách vyšších než 0 K. [36]

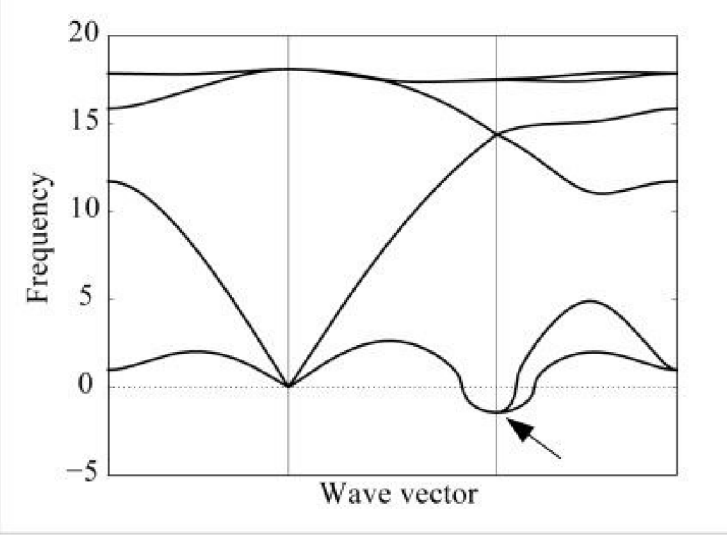
$$W = \Phi_0 + \sum_A \sum_i \Phi_i(A) Y_i(A) + \frac{1}{2} \sum_{AB} \sum_{ij} \Phi_{ij}(A,B) Y_i(A)\, Y_j(B) + \frac{1}{3!} \sum_{ABC} \sum_{ijk} \Phi_{ijk}(A,B,C) Y_i(A) Y_j(B) Y_k(C) + \cdots \tag{49}$$

$\Phi_0,\ \Phi_i, \Phi_{ij}, \Phi_{ijk}$ označují silové konstanty nultého až třetího řádu a A, B, C rovnovážné polohy atomů v základní buňce. Považujeme-li atomová jádra za harmonické oscilátory, můžeme v rovnici (49) zanedbat členy třetího a vyšších řádů a tato aproximace se proto nazývá harmonická. Pro zvýšení výpočetní efektivity je harmonická aproximace řešena ve tvaru tzv. dynamických matic:

$$\mathrm{D}(\boldsymbol{q})\boldsymbol{w}(\boldsymbol{q},s) = [\omega(\boldsymbol{q},s)]^2\boldsymbol{w}(\boldsymbol{q},s), \tag{50}$$

kde D je dynamická matice, $\boldsymbol{w}$ je vlastní vektor („eigenvector“), ω je frekvence kmitání, $\boldsymbol{q}$ je vlnový vektor a s označuje index pásu („band index“).

V některých případech se může stát, že pro určité vlnové vektory je řešení rovnice (50) $\omega^2 < 0$. V takové situaci je zřejmé, že hodnota frekvence leží v oboru imaginárních čísel, tedy uvažovaný harmonický oscilátor s takovou frekvencí kmitat nemůže a mluví se o tzv. imaginárním módu kmitání. Imaginární frekvence mohou vypovídat o nějaké chybě ve výpočtu (např. nedostatečná přesnost vypočtených sil působících na vychýlené atomy) nebo vstupních datech. Stejně tak mohou být způsobeny dynamickou nestabilitou krystalové struktury, nebo indikují fázovou transformaci. Na Obrázku 10 je znázorněn příklad imaginárního módu kmitání. [36]



Obrázek 10: Příklad imaginárního módu kmitání. [36]

Na základě znalosti závislosti frekvence kmitání na jeho vlnovém vektoru je dále vypočtena teplotní závislost vibračního příspěvku Helmholtzovy volné energie $F_{vib}\ (T)$, vibrační entropie $S_{vib}\ (T)$ a tepelné kapacity při konstantním objemu $c_V\ (T)$ podle rovnic (51–53). Vibrační příspěvek obsahuje tzv. „zero point vibrational energy“. [37]

$$F_{vib}(T) = \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{q},s}\hbar\omega(\boldsymbol{q},s) + k_B T\sum_{\boldsymbol{q},s}\ln[1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{q},s)}{k_B T}\right)] \tag{51}$$

$$S_{vib}(T) = -k_B\sum_{\boldsymbol{q},s}\ln\left[1-\exp(-\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{q},s)}{k_B T}\right] - \frac{1}{T}\sum_{\boldsymbol{q},s}\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{q},s)}{\exp\left(\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{q},s)}{k_B T}\right)-1} \tag{52}$$

$$c_V(T) = \sum_{\boldsymbol{q},s}k_B\left[\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{q},s)}{k_B T}\right]^2\frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{q},s)}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{q},s)}{k_B T}\right)-1\right]^2} \tag{53}$$

Elektronový příspěvek k Helmholtzově energii je také možné vypočítat pomocí programu Phonopy, kde výpočet elektronové energie $E_{el}(V)$ a elektronové entropie $S_{el}(V)$ probíhají podle rovnic (54) a (55), ve kterých je Fermiho distribuční funkce $f_i(V)$ určena rovnicí (56), ve které ε_i označuje jednotlivé energetické hladiny a ε_{max} je energie Fermiho hladiny.

$$E_{el}(V) = \sum_i f_i(V)\epsilon_i(V) \tag{54}$$

$$S_{el}(V) = -k_B \sum_i \{f_i(V) \ln f_i(V) + [1 - f_i(V)] \ln[1 - f_i(V)]\} \tag{55}$$

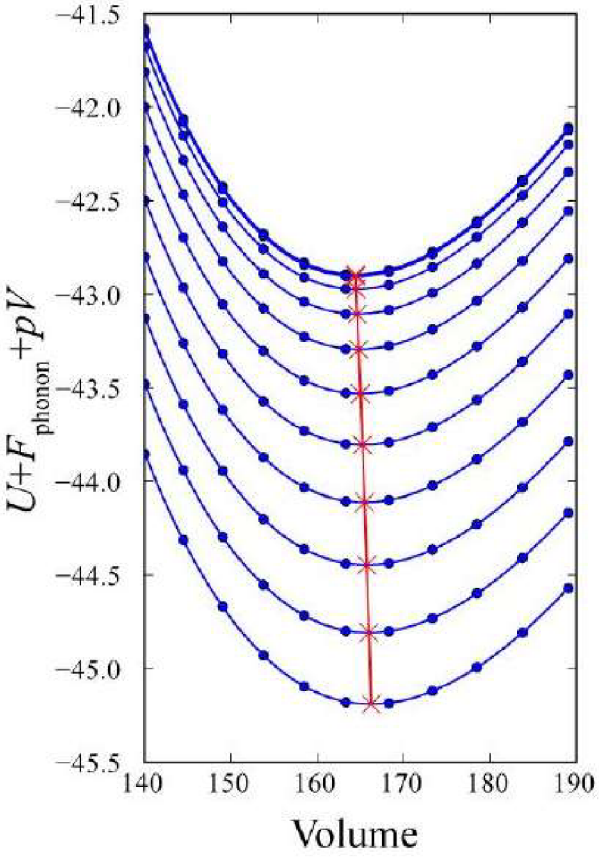
$$f_i(V) = \left\{1 + \exp\left[\frac{\epsilon_i(V) - \varepsilon_{max}(V)}{T}\right]\right\}^{-1} \tag{56}$$

V programu Phonopy probíhají výpočty veličin závislých na teplotě v intervalu 0 až 1000 K, a to diskrétně pro každých 10 K. Toto výchozí nastavení bylo pro tuto práci dostatečné, protože křivky rozpustnosti téměř ve všech zkoumaných soustavách nedosahují tak vysokých teplot. Některé ze zkoumaných prvků a tuhých roztoků mají dokonce teplotu tání menší než 1000 K ale výskyt kapalné fáze v takových soustavách nebyl brán v úvahu. V teplotním rozsahu, kde je na základě experimentálních dat očekávána kapalná fáze je tedy porovnávána energie dvou hypotetických tuhých fází, které jsou v daném teplotním rozsahu metastabilní.

6.3 Kvazi-harmonická aproximace

Za účelem zjištění Gibbsovy energie zkoumaných soustav byla využita tzv. kvazi-harmonická aproximace („quasi-harmonic approximation“; QHA), která pomocí harmonických aproximací pro několik různých objemů blízkých rovnovážnému přibližně popisuje anharmonické chování krystalických látek. Pro každý objem je nutné spočítat teplotní závislost vibrační Helmholtzovy energie $F_{vib}(T)$ a následně jsou proloženy Helmholtzovy energie pro různé objemy a konstantní teplotu a na základě tohoto proložení je pro každou teplotu zjištěn objem, pro který je energie minimální. Tímto je do energie efektivně zahrnuta objemová teplotní roztažnost. Kvazi-harmonická aproximace probíhá obecně podle rovnice (57). Grafická reprezentace výpočtu QHA je znázorněna na Obrázku 11, kde modré body značí vypočtené hodnoty Helmholztzovy energie pro daný objem, modré křivky je spojují při konstantní teplotě a červené křížky vyznačují objem odpovídající minimu Helmholtzovy energie pro jednotlivé teploty, a tedy v rámci QHA Gibbsově energii pro tyto teploty. [36,37]

$$G(T,p) = \min_V [U(V) + F_{vib}(T,V) + pV] \tag{57}$$



Obrázek 11: Příklad grafického výstupu výpočtu QHA. Modré body značí vypočtené hodnoty Helmholtzovy energie pro daný objem, modré křivky spojují Helmholtzovy energie mezi různými objemy při konstantní teplotě a červené křížky vyznačují objem odpovídající minimální (Gibbsově) energii pro danou teplotu. [36]

Protože jsou v tuto chvíli již jsou vysvětleny všechny metody pro výpočet jednotlivých energetických příspěvků, následuje pro přehlednost shrnutí těchto příspěvků a jejich termodynamického významu. Jednotlivé energetické příspěvky jsou důležité zejména pro výpočet energie na základě modelu ideální rozpustnosti (rovnice 77).

Totální energie odpovídá vnitřní energii při teplotě 0 K a je získána pomocí DFT výpočtů.

$$U(0) = E_{tot} \tag{58}$$

Na základě fononových výpočtů byly vypočítány vibrační vnitřní energie $U_{vib}(T)$ a vibrační entropie $S_{vib}(T)$ pomocí programu Phonopy. Zahrnutím těchto příspěvků k totální energii lze následně aproximovat volnou Helmholtzovu energii $F(T)$ jako:

$$F(T) = U(T) - TS(T) = (E_{tot} + U_{vib}(T)) - TS_{vib}(T) \tag{59}$$

Dalším velmi významným jevem z pohledu teplotní závislosti energie v reálných soustavách je teplotní roztažnost. V důsledku vibračního pohybu atomů se s rostoucí teplotou zvětšuje mřížkový parametr, a tedy nelze pro vyšší teploty vycházet pouze z jeho rovnovážné hodnoty při 0 K. Pro zahrnutí teplotní roztažnosti byla použita implementace kvazi-harmonické aproximace v programu Phonopy. Protože nyní již teplotní závislost energie zahrnuje různé objemy, ale uvažuje konstantní tlak, lze ji chápat jako volnou Gibbsovu energii $G(T)$, přičemž:

$$G(T,V) = U(0,V_0) + F_{vib}(T,V) + pV(T) \tag{60}$$

Monte Carlo simulace využívají k odhadu energie meziatomové potenciály založené čistě na totálních energiích různých konfigurací při teplotě 0 K. Z pohledu termodynamiky jde tedy o metodu založenou na hodnotách vnitřní energie $U(0)$ (viz rovnice 58), která vlivy teploty aproximuje jinými způsoby, například na základě statistické pravděpodobnosti přijetí nové konfigurace W (rovnice (33)), která je na teplotě závislá.

7 CALPHAD

Metoda CALPHAD (CALculation of PHAse Diagrams) je jednou z možností, jak využít poznatky z termodynamiky a úspěšně predikovat chování komplexních (vícesložkových) soustav na základě znalostí jednodušších podsystémů. Úplným základem této metody je čistě matematický model, který ale reflektuje fyzikální podstatu termodynamických vztahů díky tomu, že bere v úvahu experimentální výsledky. Díky tomu, že je termodynamika univerzálně platnou teorií, je možné tento přístup rovnocenným způsobem využít pro hledání rovnovážných stavů v rámci mnoha různých oborů od geologie, přes chemické a procesní inženýrství, až po jadernou technologii. [2] Protože jde o metodu založenou na matematickém modelu, která vyžaduje práci se spoustou dat, využívá se pro ni počítačový software, ve kterém je matematické jádro implementováno. Mezi nejpoužívanější programy pro tyto účely patří ThermoCalc, Pandat nebo FactSage. Typickým využitím této metody je výpočet (a grafický výstup) fázových diagramů, zejména pro slitiny kovů, popřípadě další typy rovnovážných výpočtů.

Ústřední myšlenkou, které metoda CALPHAD využívá, je skutečnost, že energie soustavy je v rovnovážném stavu minimální. Program si tedy nejprve načte z databáze informace o zkoumané soustavě, následně na základě těchto dat vypočítá energiovou plochu v závislosti na teplotě a chemickém složení, a nakonec hledá fázi s minimální energií pro jednotlivé oblasti v souřadnicích teplota – chemické složení.

Mezi nejdůležitější veličiny z pohledu této metody patří Gibbsova energie G, entalpie H a tepelná kapacita při konstantním tlaku c_p, protože byla původně zavedena pro vzorky kovových slitin, které byly nejčastěji zkoumány při atmosférickém tlaku.

$$G = H - TS;\ H = U + pV \tag{61}$$

Tepelná kapacita je obecně definována jako teplo Q, které je třeba dodat, aby se zvýšila teplota dané látky o δT. [2] Proto je po dosazení z druhého zákona termodynamiky tepelná kapacita při konstantním tlaku rovna derivaci entalpie podle teploty a tepelná kapacita při konstantním objemu je rovna derivaci vnitřní energie podle teploty.

$$C = \frac{Q}{\delta T};\ c_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p;\ c_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V \tag{62}$$

Vedle této teoretické definice je pro tepelnou kapacitu v rámci CALPHAD metody důležitý i empirický vztah [2]:

$$C = a + bT + cT^{-1} + dT^{-2}, \tag{63}$$

kterým lze hodnoty tepelné kapacity aproximovat, přičemž koeficienty a – d jsou reálná čísla a závisí na konkrétní slitině, resp. jsou pro daný materiál charakteristické.

Další důležitou veličinou je takzvaná směšovací entalpie, která pro případ konstantního tlaku určuje teplo, které je vyvinuto, popřípadě spotřebováno, při vytvoření slitiny nebo chemické sloučeniny z výchozích látek. Směšovací entalpie se značí ΔH^0. Pro reakci,

která probíhá při dvou různých teplotách T_1, T_2 lze pomocí Hessova a Kirchhoffova zákona snadno odvodit vztah mezi směšovacími entalpiemi $\Delta H_1^0, \Delta H_2^0$ na těchto teplotách jako [2]:

$$\Delta H_2^0 = \Delta H_1^0 + \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \tag{64}$$

Tento vztah reflektuje známou skutečnost, že hodnoty energie nelze v rámci termodynamiky vyčíslit přesně, ale je možné pouze porovnávat energii jednoho stavu vůči stavu jinému. Jinými slovy v celkové hodnotě energie se (v důsledku toho, že zákony termodynamiky mluví o změnách energie, a ne přímo o jejich hodnotách) vyskytuje neznámá integrační konstanta. Protože lze vyčíslovat energie pouze jako rozdíl mezi různými stavy, zavádí se v termodynamice takzvaný standardní stav, vůči kterému se změna energie počítá. Obvykle se za referenční stav uvažuje teplota T = 298,15 K a tlak p = 101325 Pa. [2] Vztah entalpií můžeme tedy zapsat jako:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298,15}^0 + \int_{298,15}^{T} c_p dT, \tag{65}$$

přičemž $\Delta H_{298,15}^0$ je tabulková hodnota pro danou reakci.

Podobně jako pro směšovací entalpie potřebujeme získat vztah pro závislost změny entropie během reakce v závislosti na teplotě při které probíhá. Dosazením za změnu entropie dle definice tepelné kapacity c_p získáme:

$$dS = \frac{c_p}{T} dT \tag{66}$$

$$\Delta S = S_T - S_{T_0} = \int_{T_0}^{T} \frac{c_p}{T} dT \Rightarrow S_T = S_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \frac{c_p}{T} dT, \tag{67}$$

přičemž S_{T0} je opět referenční hodnota entropie. V tomto případě by bylo možné vztáhnout entropii k T = 0 K a integrovat v mezích od 0 do sledované teploty T, protože ze třetího zákona termodynamiky S_0 = 0 J/K. Protože ale v případě směšovacích entalpií je obvykle volen standardní stav T = 298,15 K je třeba v rámci zajištění porovnatelnosti obou veličin volit referenční stav u obou veličin stejný, a tedy:

$$S_T = S_{298,15} + \int_{298,15}^{T} \frac{c_p}{T} dT \tag{68}$$

Termodynamické soustavy, jak již bylo zmíněno dříve, se nacházejí v rovnovážném stavu v případě, kdy je jejich energie minimální. U tohoto tvrzení je ale důležité specifikovat o jakou konkrétní energii se jedná. K porovnání energetické bilance různých stavů se používají tzv. volné energie, které vyjadřují část energie, která v soustavě přebývá nad rámec energie nutné pro to, aby se daná soustava mohla ve zkoumaném stavu vyskytovat. Zejména se jedná o energii spojenou s tepelným

pohybem jednotlivých atomů. Mezi volné energie patří Gibbsova G a Helmholtzova F – soustavy s konstantním tlakem jsou v rovnovážném stavu, pokud je jejich Gibbsova energie minimální, zatímco soustavy o konstantním objemu jsou v rovnováze, pokud je jejich Helmholtzova energie minimální.

Z hlediska porovnání energie mezi dvěma stavy je zvykem tento rozdíl určit odečtením počáteční hodnoty od finální hodnoty energie, tedy:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) \quad (69)$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = (U_2 - U_1) - T(S_2 - S_1) \quad (70)$$

Je-li změna volné energie definována tímto způsobem, musí pro samovolné děje nutně platit:

$$\Delta G < 0 \ (\Delta F < 0), \quad (71)$$

protože samovolné děje vždy míří směrem k rovnovážnému stavu.

Jinými slovy podmínkou pro to, aby daný děj začal probíhat samovolně, je (v případě soustavy s konstantním tlakem) celkové snížení Gibbsovy energie $\Delta G < 0$. V reálném světě tato podmínka ale nestačí, protože soustava musí vždy ještě překonat tzv. kinetickou bariéru dodáním aktivační energie daného děje. V rámci metody CALPHAD je dnes již možné studovat i nerovnovážné soustavy, u kterých je nutné brát v úvahu nejen termodynamiku, ale i kinetiku příslušných dějů. Těmto případům se ale nebudu v této práci věnovat z důvodu jejich komplexního charakteru.

Dosazením do rovnice pro Gibbsovu energii získáme:

$$G_T = \Delta H^0_{298,15} + \int_{298,15}^{T} c_p dT - T\left(S_{298,15} + \int_{298,15}^{T} \frac{c_p}{T} dT\right) \quad (72)$$

Význam tohoto tvaru Gibbsovy energie leží zejména v důsledcích pro experimentální praxi – všechny členy na pravé straně je možné velmi přesně experimentálně měřit (případně pro ně existují tabelované hodnoty), a tedy umožňují relativně snadně určit změnu Gibbsovy energie jednotlivých dějů. Mezi nejdůležitější takové děje z pohledu slitin kovů patří tvorba intermetalických fází a uspořádaných nebo neuspořádaných tuhých roztoků.

7.1 Termodynamické databáze

Protože je metoda CALPHAD vystavěna na čistě matematickém základě, je nutné, aby jí byly veškeré informace, které jsou z hlediska termodynamiky důležité, o zkoumaných systémech poskytnuty jako jakési „ingredience“ z vnějšího zdroje. Takovým zdrojem jsou termodynamické databáze, jejichž cílem je „přeložit“ experimentálně naměřené výsledky (diskrétní data) do jazyka matematického modelu (spojité teplotní závislosti).

Základem každé databáze je popis čistých prvků, konkrétně teplotní závislost Gibbsovy energie všech prvků, pro které je daná databáze vytvořena. Protože je celá metoda

založena na porovnávání energií a zároveň energie čistých prvků ovlivňují hodnoty energie všech fází, ve kterých se tyto prvky vyskytují, je výhodné vycházet ze stejných energií čistých prvků napříč databázemi, aby byly vzájemně kompatibilní. Pokud by například byly publikovány dvě termodynamické databáze pro soustavy Fe-C a Fe-N a každá z nich využívala jinou teplotní závislost G_{Fe}(T), tak nebude možné jejich spojením správně popsat ternární soustavu Fe-C-N. V takovém případě by bylo nutné jednu z databází „od nuly“ vytvořit znovu pro druhou teplotní závislost Gibbsovy energie Fe, a tím modely sjednotit.

Protože je běžnou praxí využívat publikované termodynamické databáze při popisu soustav vyšších řádů, je žádoucí, aby všichni vycházeli ze stejných Gibbsových energií čistých prvků. Za tímto účelem se v minulosti zformovala skupina SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) [38], která vytvořila popis všech čistých prvků, na kterém je dále možné budovat navzájem kompatibilní databáze. Pro čistý prvek A je teplotní závislost molární Gibbsovy energie ${}_AG_m$(T) popsána relativně ke standardnímu referenčnímu stavu („SRS“), a to ve tvaru:

$$ {}_AG_m(T) - {}_AH_m^{SRS} = a + bT + cT\ln(T) + \sum_n d_n T^n, \tag{73} $$

kde a, b, c a d_n jsou koeficienty z oboru reálných čísel a n zahrnuje sadu celých čísel, které jsou získány interpolací experimentálně naměřených hodnot. H_m^{SRS} je tabulková hodnota entalpie daného prvku ve standardním stavu. [38]

Další nutnou součástí termodynamické databáze je definice jednotlivých fází, které se mohou ve zkoumané soustavě vyskytnout. K tomu se obvykle vychází z experimentálně zjištěných binárních a ternárních rovnovážných fázových diagramů. Mezi fáze patří například tavenina, intermediální fáze nebo tuhé roztoky, které se obvykle označují podle jejich krystalové struktury. V soustavách, u kterých je žádoucí zkoumat i metastabilní rovnováhy (typickým případem jsou oceli) je nutné samozřejmě popsat i metastabilní fáze a při výpočtu je následně nutné stabilní fázi manuálně vyřadit z výpočtu, a tím odhalit metastabilní rovnováhu.

Každá fáze je definována počtem tzv. podmřížek a jejich obsazením, tedy musí být určeno jaké složky (čisté prvky, nebo intermediální fáze) se v konkrétních podmřížkách mohou vyskytnout. V případech, kdy je pro popis fáze zapotřebí více než jedna podmřížka, je také nutné specifikovat, v jakém poměru jsou počty atomových pozic jednotlivých podmřížek. Tímto způsobem lze modelovat velmi komplexní struktury díky myšlenému rozdělení na části, ve kterých se nacházejí pouze určité typy atomů. Mimo to v případě potřeby je možné u jednotlivých fází definovat i další příspěvky ke Gibbsově energii, například příspěvky od magnetismu, ale přítomnost těchto příspěvků závisí na konkrétním systému.

Poslední a zásadní součástí termodynamických databází jsou interakční parametry mezi jednotlivými složkami ve všech fázích. Interakční parametry popisují, jak se chování daných složek liší od ideálního modelu míšení. Molární Gibbsova energie směsi dvou

fází je v rámci této metody vypočítána pomocí Redlichova-Kisterova polynomu podle následující rovnice. [2]

$$G_m(T) = \sum_i X_i^0 G_i(T) + RT \sum_i X_i \ln X_i + \sum_i \sum_{j>i} X_i X_j \left(\sum_\nu {}^\nu L_{ij} (X_i - X_j)^\nu \right) \tag{74}$$

V této rovnici značí X_i a X_j molární zlomek složek i a j a ${}^\nu L_{ij}$ označuje interakční parametr mezi složkami i a j ν-tého řádu. Řád interakčního parametru ovlivňuje zejména oblast složení, ve kterém má daný parametr největší vliv na Gibbsovu energii. První člen této rovnice odpovídá lineární kombinaci Gibbsových energií čistých složek, druhý člen popisuje konfigurační entropii a třetí člen zahrnuje souhrnně rozdíl experimentálně naměřené energie od ideálního chování. V anglické literatuře se tento člen označuje „excess Gibbs free energy“. Pro zahrnutí závislosti na tlaku nebo příspěvku k energii od magnetismu je nutné přidat do této rovnice další členy. [2]

Protože ostatní části databáze jsou již předem známé anebo se věnují teoretickému ideálnímu chování, je úkol tvorby termodynamické databáze v podstatě zejména problémem hledání interakčních parametrů mezi složkami v jednotlivých fázích. K tomuto mají počítačové programy obvykle modul, který na základě zadání experimentálních výsledků a řádech parametrů, které očekáváme, že budou pro daný systém důležité, dokáže optimalizovat hodnoty jednotlivých parametrů (obvykle) pomocí metody nejmenších čtverců. Situaci ale komplikuje skutečnost, že výběr parametrů a jejich řádu pro optimalizaci není triviální ani v případě binárních systému. O to komplikovanější je to u systémů ternárních, takže je pro to nejcennější předchozí zkušenost a jistý „cit“.

Ve chvíli, kdy máme v databázi vše od popisu čistých prvků po interakční parametry zaneseno, je již samotný výpočet jednoduchý. Pro zadané rozsahy konstantních i proměnných veličin (typicky T, x_i) se vyčíslí Gibbsovy energie všech fází z dané databáze a následně se vyhodnotí, které fáze (nebo směsi fází) mají v jednotlivých oblastech Gibbsovu energii minimální. Nakonec stačí tyto výsledné oblasti pouze vynést do diagramu. Grafický výstup je samozřejmě také součástí každého programu pro metodu CALPHAD.

V současné době je výrazná pozornost v rámci tvorby termodynamických databází věnována rozšíření aplikovatelnosti metody i pod pokojovou teplotu, která byla typickým limitem tzv. databází druhé generace. Pro tvorbu databází třetí generace [39–41], které právě přesně popisují termodynamické veličiny až do teploty 0 K a obsahují fyzikálně přesnější modely se s výhodou často používají výsledky ab initio výpočtů kvůli vysoké náročnosti experimentálního zkoumání termodynamické rovnováhy při velmi nízkých teplotách. Příklady několika již publikovaných termodynamických popisů třetí generace lze nalézt například v [42–44]. V rámci této práce byly využity pro porovnání s výsledky databáze druhé generace.

8 Cíle práce

Hlavním cílem dizertační práce je studium fázové stability tuhých roztoků při teplotě 0 K a při reálných teplotách vycházející z čistě teoretických ab initio výpočtů založených na teorii funkcionálu hustoty a dalších metodách, které na jejich výsledky navazují, jako jsou například fononové výpočty nebo tzv. Cluster Expansion a Monte Carlo simulace. Jednotlivé cíle dizertační práce jsou:

- Výpočet křivek rozpustnosti na základě fononových výpočtů ve vybraných soustavách a jejich srovnání s dostupnými experimentálními výsledky.
- Vytvoření efektivních „ECI“ potenciálů na základě Cluster Expansion pro vybrané soustavy a provedení Monte Carlo simulací za účelem získání křivek rozpustnosti i touto metodou.
- Získání force field meziatomových potenciálů z výpočtu ab initio molekulární dynamiky pro vybrané soustavy a jejich použití pro fononové výpočty a následné vyhodnocení křivek rozpustnosti. Posouzení vhodnosti použití těchto potenciálů pro větší superbuňky, než ze kterých byly získny.
- Srovnání výsledné vypočítané rozpustnosti na základě harmonické a kvazi-harmonické aproximace, Monte Carlo simulací a force field potenciálů.
- Použití výsledků pro optimalizaci termodynamických databází metodou CALPHAD platných i pro velmi nízké teploty.

9 Výsledky

9.1 Konvergenční testy a výsledky DFT výpočtů pro čisté prvky

Pro všechny prvky zkoumaných slitin byly provedeny konvergenční testy jednotlivých parametrů výpočtu, aby byla zajištěna jejich dostatečná přesnost. Z hlediska přesnosti DFT výpočtů jsou stěžejní tři parametry. Hodnota cut-off energie E_{cut}, neboli maximální hodnota energie rovinných vln, které jsou ještě brány v úvahu, hustota mřížky tzv. ***k***-bodů popsaná jejich vzájemnou vzdáleností v 1. Brillouinově zóně v reciprokém prostoru „*k*-spacing" a parametr σ popisující chování elektronové hustoty v těsném okolí Fermiho hladiny. V souvislosti s parametrem σ je nutné nastavit ještě parametr *ismear*, který rozhoduje o tom, jakým způsobem je řešena částečná obsazenost energetických hladin kolem Fermiho hladiny. Pro relaxace v kovových materiálech se doporučují hodnoty 1 nebo 2 odpovídající Mathfesselově-Paxtonově [45] metodě prvního, respektive druhého řádu, pro výpočty polovodičů se doporučují hodnoty 0 nebo -5 odpovídající Gaussovu rozdělení, respektive tzv. tetraedrové metodě s Blöchlovými korekcemi a pro exaktní výpočty elektronové hustoty stavů je také doporučena hodnota -5 [13].

S rostoucí hodnotou parametru E_{cut} a klesajícími hodnotami *k*-spacing a σ se zvyšuje přesnost výpočtu totální energie, která postupně konverguje k jedné teoreticky přesné hodnotě, ale zároveň roste i výpočetní náročnost. Z tohoto důvodu je pro každý prvek nutno nejdříve nalézt vhodné hodnoty těchto parametrů, aby byla zajištěna dostatečná přesnost výsledků, ale nedocházelo k plýtvání výpočetními zdroji. Hodnoty těchto parametrů byly voleny tak, aby chyba výpočtu energie pro základní (konvenční) buňku pro každý prvek byla menší než 10^{-6} eV. Zvolené parametry jsou uvedeny v Tabulce 1.

S použitím těchto parametrů byla provedena tzv. relaxace mřížkových parametrů pro všechny prvky. Relaxací se rozumí energetická optimalizace pozic atomů a objemu základní buňky, během které je nalezen rovnovážný objem, respektive rovnovážné hodnoty mřížkových parametrů. Rovnovážné mřížkové parametry jsou uvedeny v Tabulce 2.

Prvek	E_{cut} **[eV]**	***k*-spacing [Å^{-1}]**	σ **[eV]**	**Krystalová mřížka**	***ismear* [-]**
Ag	500	0,05	0,1	*fcc*	1
Al	600	0,05	0,1	*fcc*	1
Au	500	0,1	0,1	*fcc*	1
Ge	600	0,1	0,01	*fcc*[*]	0
Mg	400	0,05	0,1	*hcp*	1
Pb	500	0,05	0,1	*fcc*	1
Sn_DIA	400	0,05	0,05	*fcc*[*]	0
Sn_BCT	400	0,1	0,05	*bct*	0
Zn	500	0,15	0,1	*hcp*	1

Tabulka 1: Zvolené hodnoty parametrů DFT výpočtů pro jednotlivé prvky.

[*] tzv. diamantová struktura – fcc mřížka s dvouatomovou bází, kdy jsou atomy báze od sebe vzdáleny $\frac{1}{4}[a, a, a]$

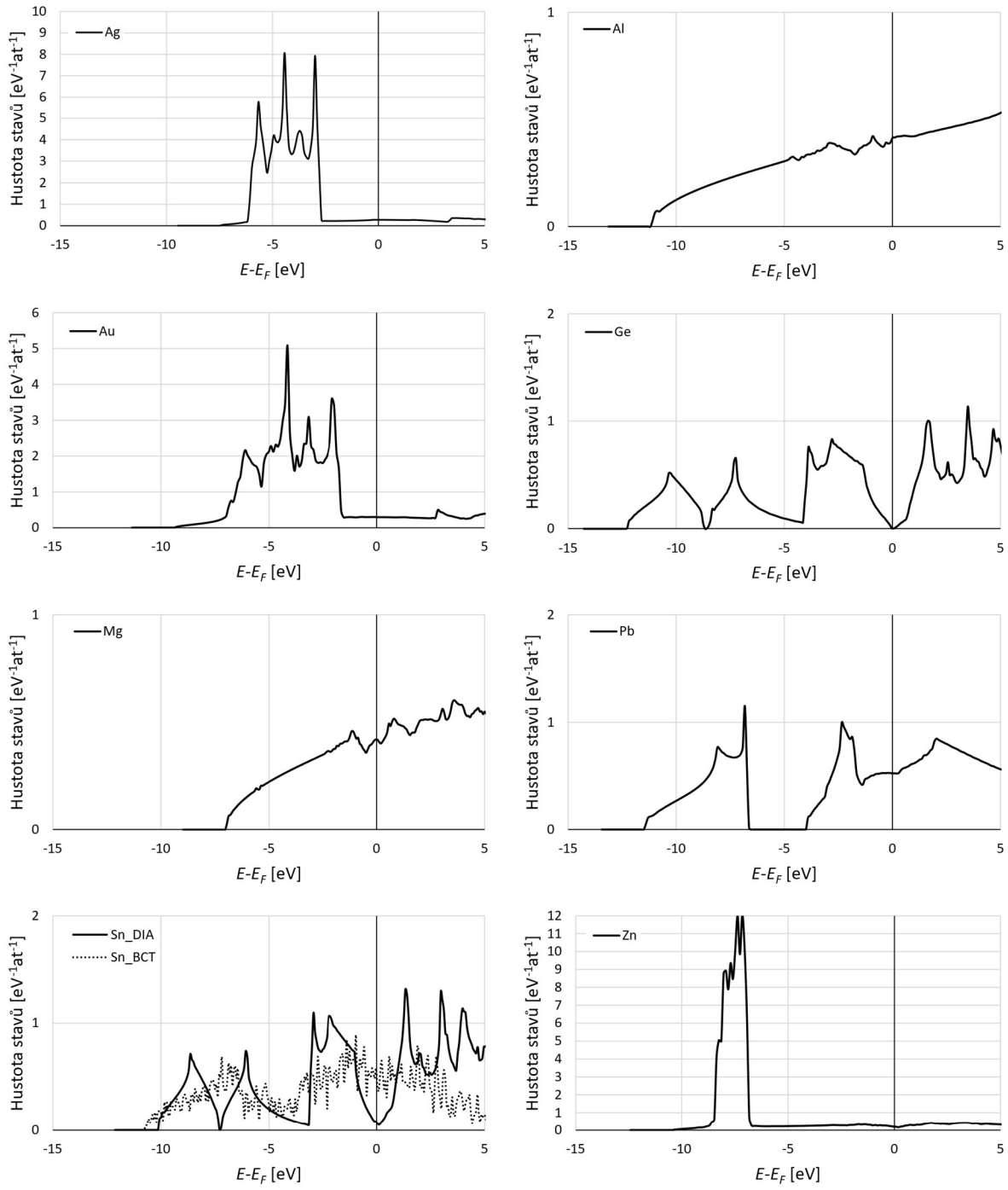
Porovnání výsledných hodnot totální energie a mřížkových parametrů je pro všechny čisté prvky s dalšími publikovanými DFT výsledky uvedeno v Tabulce 2. Stejně tak je tato tabulka doplněna o experimentální hodnoty mřížkových parametrů. Experimentální hodnoty byly vždy korigovány na 298 K.

Prvek	***a(c)* [Å]**		
	Tato práce	**DFT [46]**	**Experiment (298 K)**
Ag	4,149	4,10	4,086 [47]
Al	4,043	4,04	4,050 [48]
Au	4,156	4,17	4,078 [47]
Ge	5,783	5,67	5,658 [49]
Mg	3,203 (5,127)	3,17 (5,14)	3,202 (5,200) [50]
Pb	5,031	4,99	4,95 [51]
Sn-DIA	6,652	6,57	6,491 [52]
Sn-BCT	5,949 (3,206)	5,88 (3,20)	5,831 (3,182) [53]
Zn	2,664 (4,913)	2,61 (4,87)	2,659 (4,937) [54]

Tabulka 2: Vypočtené hodnoty mřížkových parametrů čistých prvků spolu s publikovanými DFT a experimentálními daty.

Z výsledků v Tabulce 2 je zřejmé, že shoda s dalšími DFT výpočty i s experimentálními daty je velmi dobrá, a to zejména v případě mřížkových parametrů, u kterých je průměrná odchylka od DFT výpočtů 0,88 % a od experimentálních hodnot 0,77 %.

Na základě parametrů uvedených v Tabulce 1 (kromě parametru *ismear*) a mřížkových parametrů uvedených v Tabulce 2 byly pro všechny čisté prvky provedeny výpočty elektronové hustoty stavů. Tyto výpočty byly provedeny s nastavením *ismear* = -5 podle doporučení v dokumentaci programu VASP. Výsledné elektronové hustoty stavů jsou vyobrazeny v Obrázku 12, přičemž energetické hladiny jsou vždy vyneseny vůči Fermiho energii E_F, která označuje nejvyšší obsazenou energetickou hladinu.

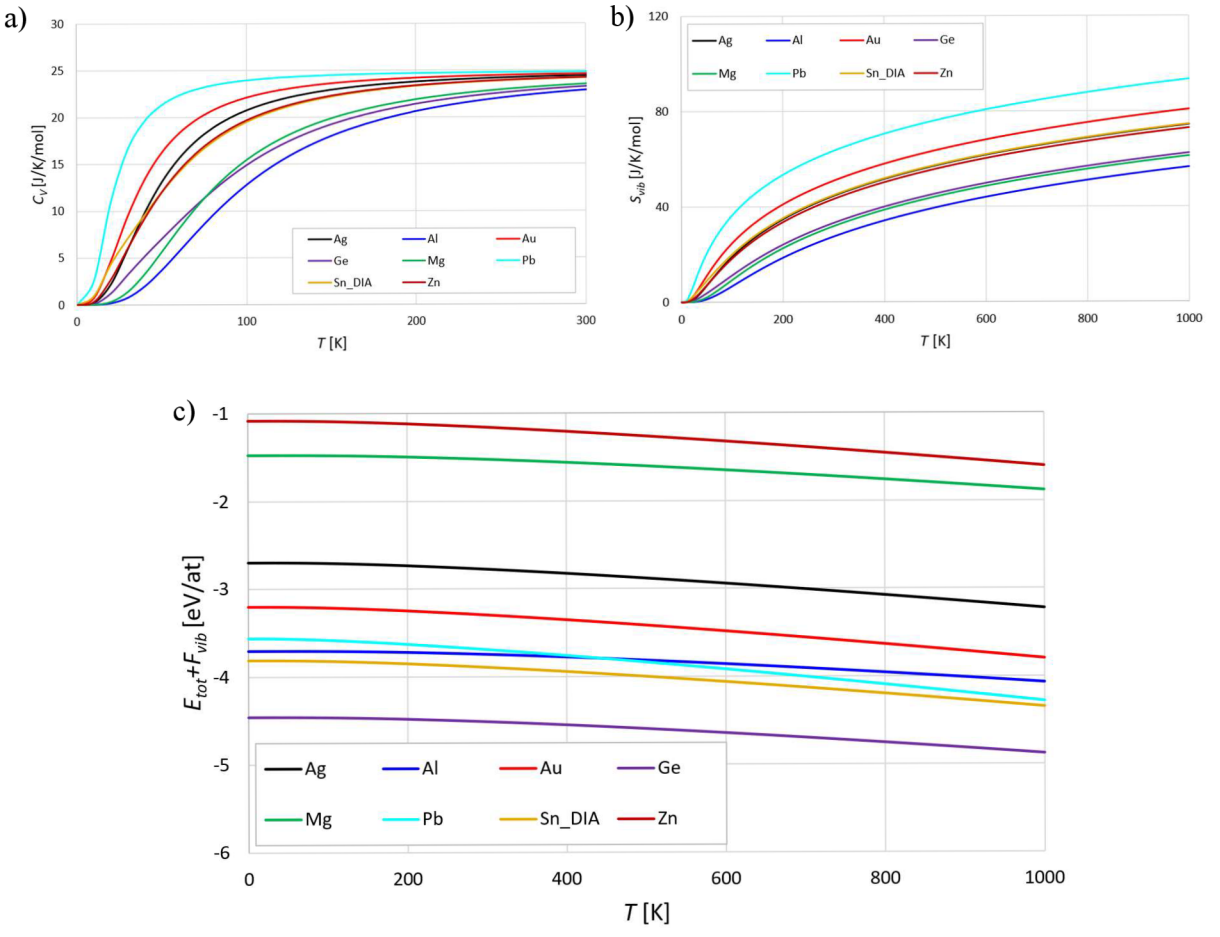


Obrázek 12: Elektronové hustoty stavů čistých prvků. Hodnota 0 na ose x označuje pro každý prvek příslušnou Fermiho energii E_F.

9.2 Fononové výpočty pro čisté prvky

Pro všechny čisté prvky byly provedeny výpočty harmonické aproximace (viz kapitola 6). Pro výpočet pomocí Phonopy byly využity superbuňky obsahující 125 atomů pro fcc prvky a 128 atomů pro prvky se stabilní hcp nebo diamantovou strukturou. Superbuňky byly konstruovány z primitivní buňky fcc jako 5x5x5, u ostatních struktur, které mají v primitivní buňce dva atomy, byla velikost superbuňky 4x4x4. Nutnost používat pro fononové výpočty superbuňky vychází z podstaty dříve zmíněné Finite Displacement Method, ve které se používá vychýlení jednotlivých atomů v dokonalém krystalu ke zjištění tuhosti vazeb a následnému výpočtu vibračních frekvencí atomů v různých krystalografických směrech, a tedy je nutné, aby tyto vychýlené atomy od sebe byly dostatečně daleko a navzájem se neovlivňovali kvůli periodickým okrajovým podmínkám DFT výpočtů.

Z hlediska termodynamiky jsou výstupem harmonické aproximace teplotní závislosti vnitřní energie, tepelné kapacity při konstantním objemu, vibrační entropie a vibrační volná energie. Jelikož se jedná o výpočet vycházející z konstantního objemu, je v této práci vibrační volná energie značena F_{vib} a nazývána Helmholtzovou. Výsledné teplotní závislosti jednotlivých termodynamických veličin jsou zobrazeny na Obrázku 13.



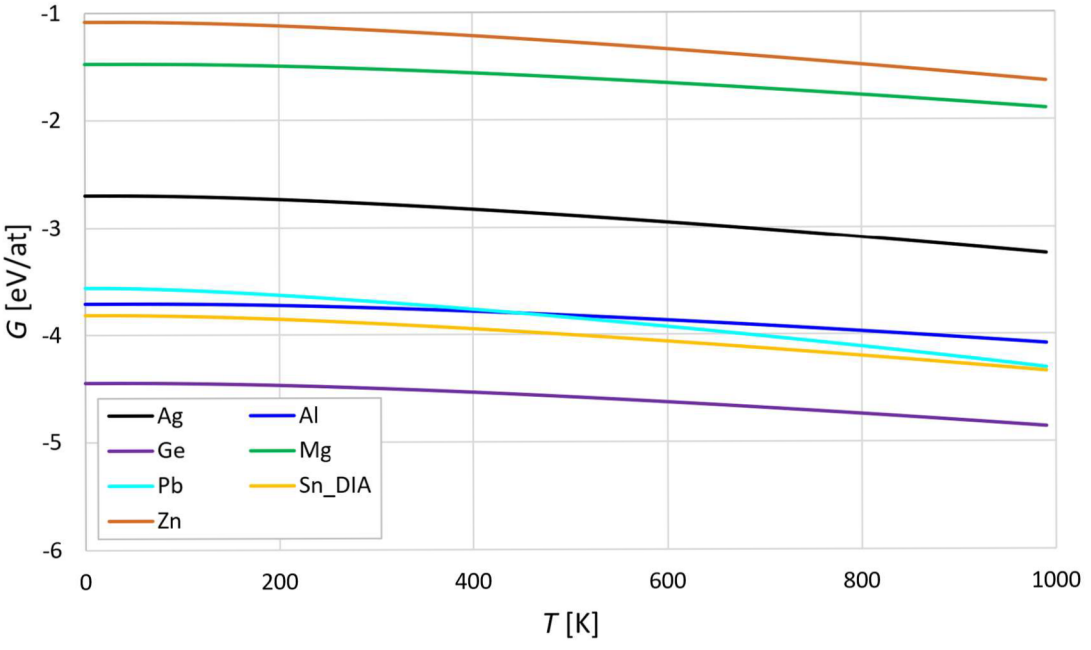
Obrázek 13: Teplotní závislosti tepelné kapacity při konstantním objemu (a), vibrační entropie (b) a součtu vibrační Helmholtzovy energie s totální energií jednotlivých prvků (c) pro všechny čisté prvky.

V Obrázku 13 c) je zobrazena závislost vibrační Helmholtzovy energie, která je v souladu s rovnicí 59 součtem totální energie, vibrační vnitřní energie a vibračního entropického členu příslušných prvků. Toto zobrazení bylo zvoleno jednak proto, že pro popsání teplotní závislosti energie daného prvku jsou oba příspěvky nezbytné a také proto, že v další části této práce bude praktické součet v této formě použít pro posouzení energetické bilance tuhých roztoků.

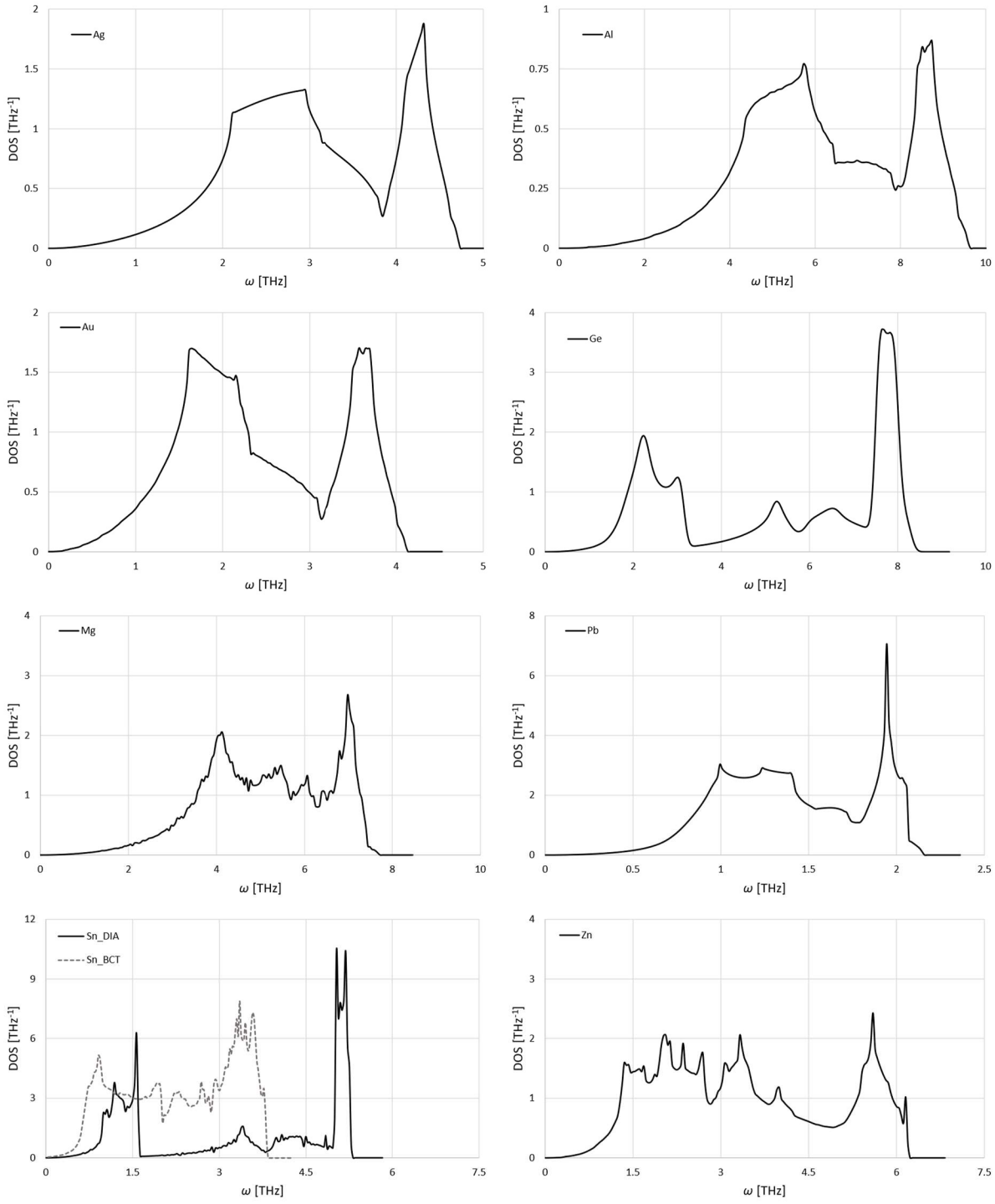
Mimo termodynamických veličin lze na základě harmonické aproximace spočítat fononová spektra a fononové hustoty stavů. Fononové hustoty stavů čistých prvků jsou zobrazeny v Obrázku 15. Fononová spektra čistých prvků jsou zobrazena v Příloze 1.

Pro všechny prvky s výjimkou zlata byly následně provedeny výpočty kvazi-harmonické aproximace. Jediné dva binární systémy obsahující zlato, které jsou vhodné pro tuto práci, jsou Ag-Au a Au-Ge. Ag-Au je systém s úplnou rozpustností [55], takže z pohledu zkoumání tuhé rozpustnosti v závislosti na teplotě se zde nic nemění. Au-Ge je eutektický systém s částečnou rozpustností germania ve zlatě [56], takže je pro tuto práci vhodný, ale v zájmu šetření výpočetními zdroji nebyla kvůli jediné vhodné soustavě QHA pro zlato řešena.

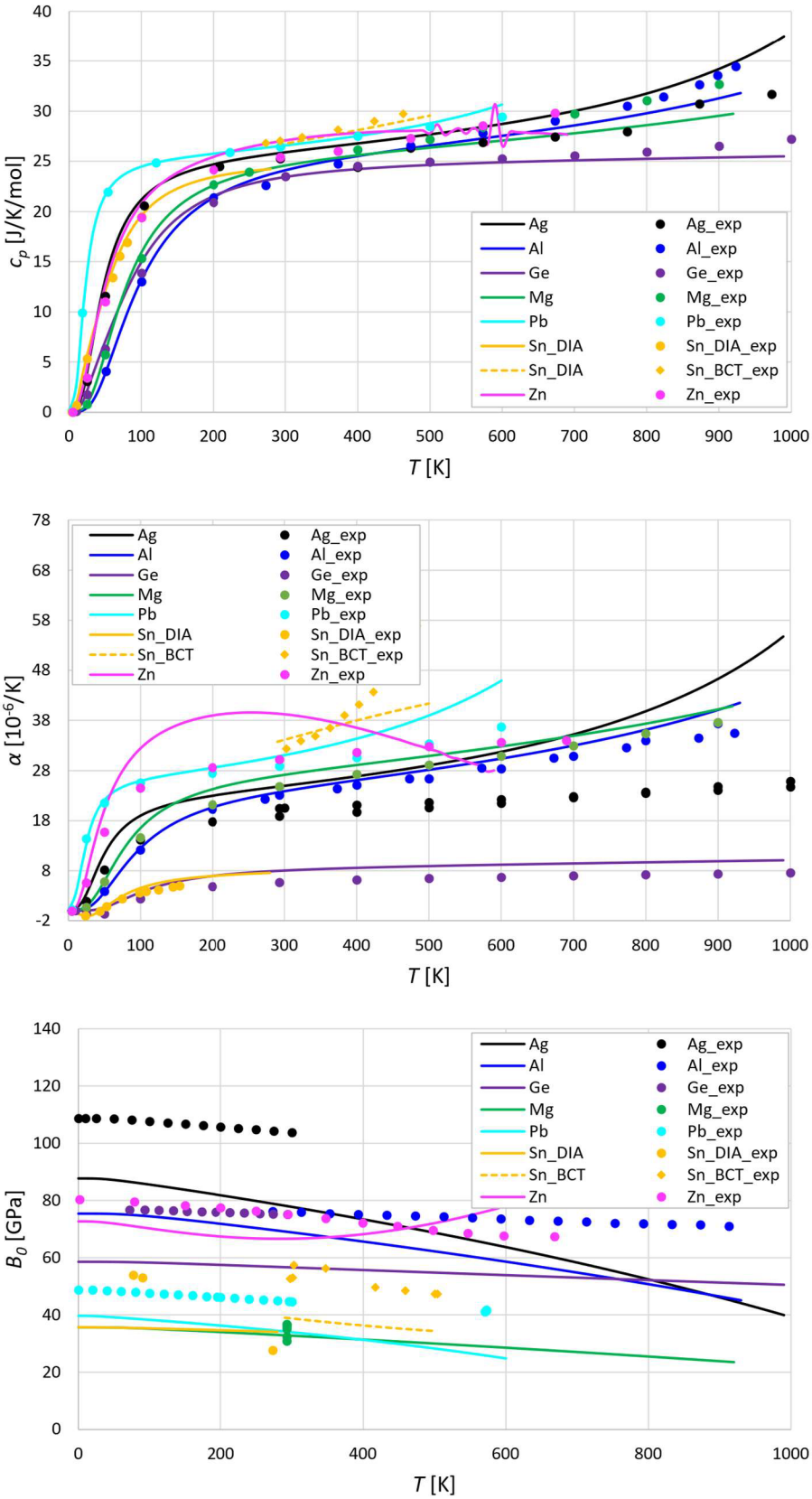
Na základě kvazi-harmonické aproximace je možné získat hned několik veličin v závislosti buď na teplotě nebo na objemu. Mezi ty patří například teplotní závislosti modulu objemové roztažnosti $B_0(T)$, tepelné kapacity při konstantním tlaku $c_p(T)$, Gibbsovy volné energie $G(T)$ a teplotní roztažnosti $\alpha(T)$, nebo objemové závislosti Helmholtzovy volné energie, vibrační entropie a tepelné kapacity při konstantním objemu. Z pohledu hodnocení fázové stability je pro tuto práci důležitá zejména teplotní závislost Gibbsovy energie, která je pro jednotlivé prvky zobrazena v Obrázku 14.



Obrázek 14: Teplotní závislost Gibbsovy energie čistých prvků v jejich stabilních krystalových strukturách.



Obrázek 15: Fononové hustoty stavů všech zkoumaných čistých prvků.

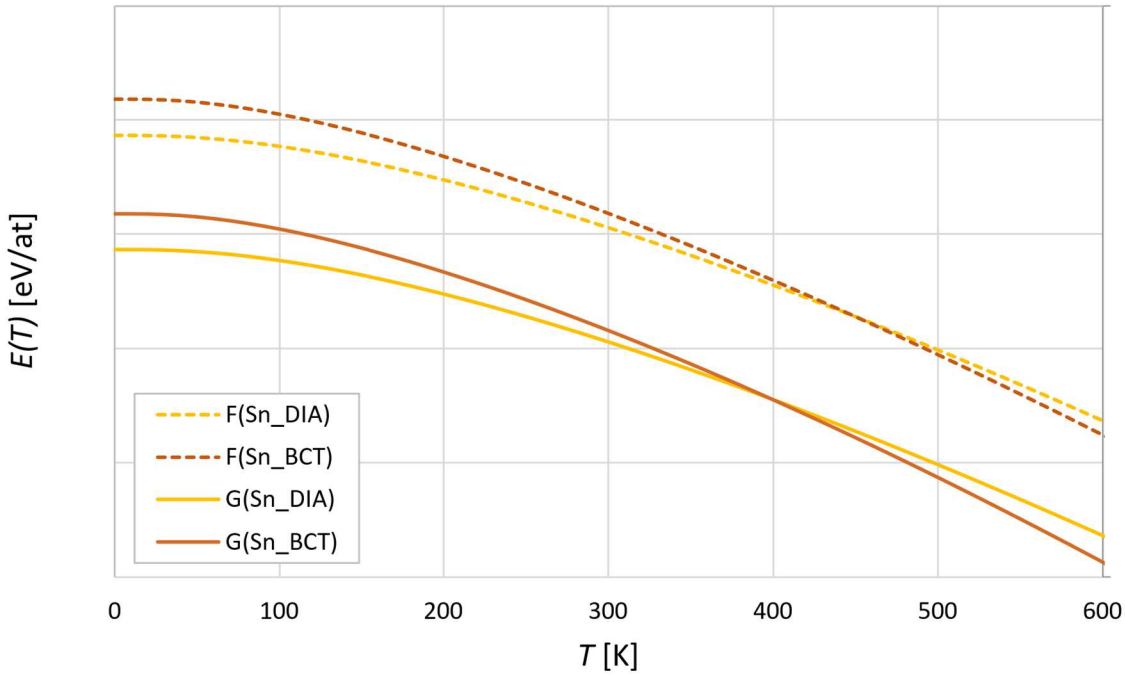


Obrázek 16: Vypočítané teplotní závislosti tepelné kapacity při konstantním tlaku $c_p(T)$ (nahoře), teplotní roztažnosti $\alpha(T)$ (uprostřed) a modulu objemové roztažnosti $B_0(T)$ (dole) doplněné o experimentální data [57–74].

Za účelem ověření výsledků kvazi-harmonické aproximace jsou porovnány teplotní závislosti tepelné kapacity při konstantním tlaku $c_p(T)$, koeficientu teplotní roztažnosti $\alpha(T)$ a modulu objemové roztažnosti $B_0(T)$ v Obrázku 16 s publikovanými daty pro jednotlivé čisté prvky. Koeficienty teplotní roztažnosti $\alpha(T)$ byly porovnávány s daty dostupnými v [57,59]. Experimentální hodnoty tepelné kapacity při konstantním tlaku byly přejaty z [58] a hodnoty modulu objemové roztažnosti z [60–77].

Pro porovnání vypočtených výsledků s experimentálními daty je nutné zdůraznit několik skutečností. Výpočty QHA byly provedeny vždy v teplotním rozsahu 0 – 990 K, ale ne všechny zkoumané prvky v celém tomto teplotním rozsahu mají stejnou krystalovou strukturu jako je jejich stabilní mřížka při 0 K. U cínu dochází k fázové transformaci z diamantové struktury na tetragonální při teplotě 286,2 K [59]. Při vyšších teplotách je tedy diamantová struktura v metastabilním stavu. Stejně tak mnohé ze zkoumaných prvků mají teplotu tavení nižší než 990 K – pouze stříbro a germanium zůstávají při této teplotě v pevném stavu [59]. Z pohledu výpočtů QHA není problém vypočítat jednotlivé veličiny i při teplotách, ve kterých se příslušná fáze nachází v metastabilním stavu, ale z pohledu porovnání s experimentálními daty je reálné chování materiálů samozřejmě nutné vzít v úvahu. Proto jsou v Obrázku 16 vypočítané teplotní závislosti vykresleny jen do experimentální hodnoty teploty tavení.

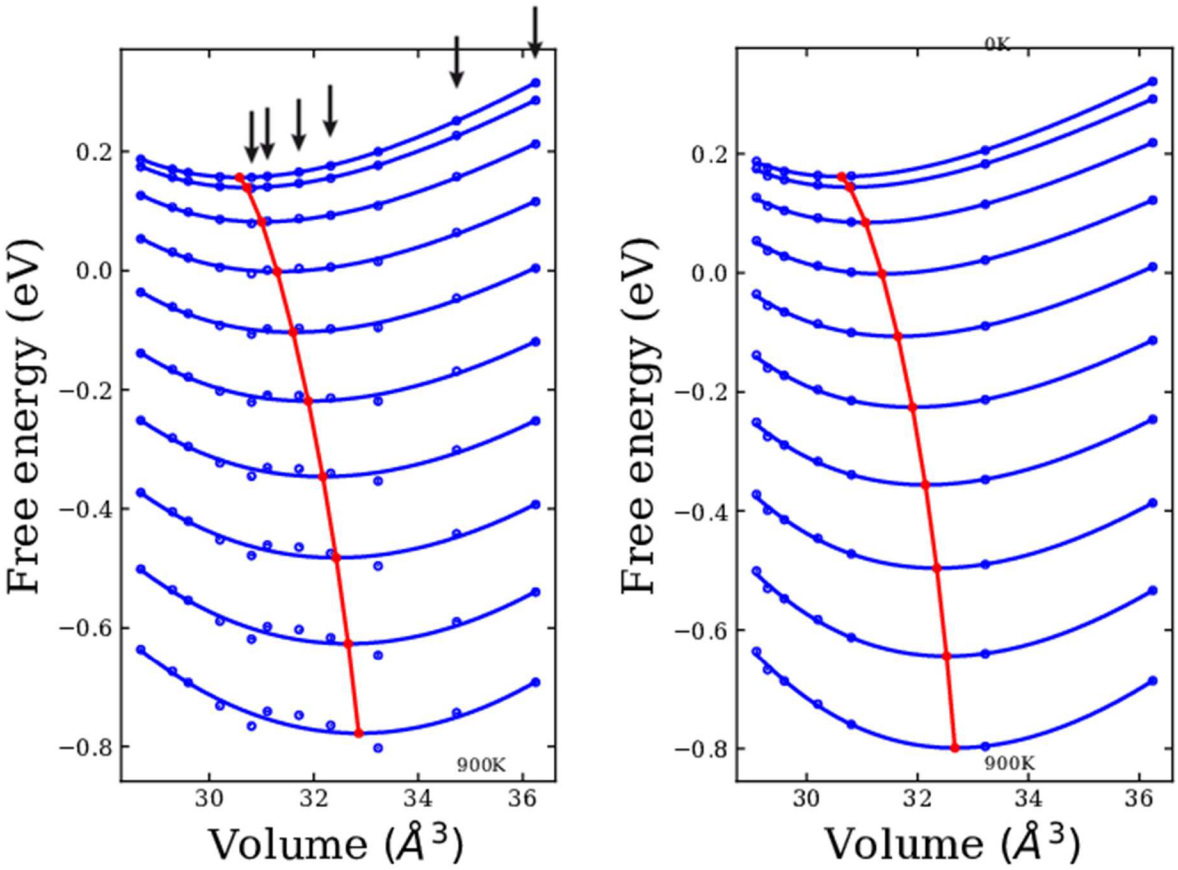
Dále, protože se ve studovaném teplotním rozsahu reálně vyskytuje cín ve dvou různých krystalových mřížkách, byl výpočet kvazi-harmonické aproximace proveden pro obě. Z Obrázku 17, na kterém jsou vyneseny teplotní závislosti Helmholtzovy a Gibbsovy energie pro cín v diamantové i tetragonální struktuře, je zřejmé, že harmonická i kvazi-harmonická aproximace kvalitativně správně předpovídá, že k této fázové transformaci dojde. Vypočítaná teplota, kdy ke stabilizaci dojde, je 448,5 K pro Helmholtzovu a 400,8 K pro Gibbsovu energii, zatímco experimentální teplota fázové transformace je 286,2 K [59]. Předchozí publikované výpočty využívající podobné metody došly k teplotě fázové transformace 311 ± 25 K [78] a 310 K [79]. Na základě závěrů [78] lze říci, že příčina větší odchylky od experimentální teploty v této práci je způsobena větším rozdílem v totálních energiích obou struktur, na kterých je výsledek teploty fázové transformace silně závislý. Tato odchylka je považována za přijatelnou a pro cín jsou tedy v Obrázku 16 nad experimentální teplotou fázového přechodu vyobrazeny vypočítané i experimentální hodnoty pro prostorově středěnou tetragonální krystalovou strukturu. Je tedy zřejmé, že v případě cínu je z pohledu stabilizace vysokoteplotní fáze velmi důležitý energetický vliv teplotní roztažnosti zahrnutý v Gibbsových energiích.



Obrázek 17: Teplotní závislost Helmholtzovy a Gibbsovy energie pro cín v diamantové a tetragonální struktuře.

Z Obrázku 16 vyplývá, že výsledky vypočtené tepelné kapacity při konstantním tlaku $c_p(T)$ odpovídají experimentálním datům takřka dokonale. Mírně horší je shoda výpočtů s koeficientem teplotní roztažnosti $\alpha(T)$, a to zejména v případě zinku. Napříč všemi prvky výsledky z kvazi-harmonické aproximace teplotní roztažnost lehce nadhodnocují, přičemž odchylka se zvětšuje s rostoucí teplotou. Při teplotách těsně nad absolutní nulou je shoda výpočtu s experimenty opět výborná – QHA velice dobře popisuje i oblast záporných hodnot teplotní roztažnosti pro oba prvky se stabilní diamantovou strukturou (Ge, Sn). Největší odchylka od experimentálních dat se vyskytuje v případě zinku a stříbra. Tato odchylka může být u stříbra způsobena například použitým PBE potenciálem, protože obdobnou metodou, ale s použitím LDA potenciálu, byly získány hodnoty teplotní roztažnosti ve velmi dobré shodě s experimentem. [80] V případě vypočteného modulu objemové roztažnosti předpovídá kvazi-harmonická aproximace u všech zkoumaných prvků konzistentně nižší hodnoty, než vykazují experimenty.

Během výpočtu kvazi-harmonické aproximace pro zinek se u všech objemů větších než V_0 kromě 110 % V_0 objevily ve výsledcích i záporné neboli imaginární frekvence vibrací, přičemž tyto objemy jsou vyznačeny v Obrázku 18 (vlevo), který dokládá, že přítomnost imaginárních frekvencí v jednotlivých harmonických aproximacích má negativní vliv na výsledek vibračního energetického příspěvku, a tato chyba se pak přenáší i do QHA. Jelikož se nepodařilo pro u zmíněných objemů problém odstranit, byla použita QHA na základě užšího výběru harmonických aproximací tak, že objemy obsahující tuto chybu nebyly brány v úvahu – viz Obrázek 18 (vpravo). Toto řešení není optimální, ale vede k přijatelně přesným hodnotám tepelné kapacity při konstantním tlaku $c_p(T)$ a modulu objemové roztažnosti $B_0(T)$ – viz Obrázek 16. Teplotní závislost teplotní roztažnosti $\alpha(T)$ je na výsledky citlivější, a tedy by bylo nutné problém s imaginárními frekvencemi odstranit pro získání lepší shody s experimenty.



Obrázek 18: Výpočet kvazi-harmonické aproximace pro Zn na základě všech vypočítaných objemů s vyznačenými objemy vedoucími k imaginárním frekvencím kmitání (vlevo) a na základě vybraných sedmi objemů (vpravo).

9.3 DFT výpočty pro tuhé roztoky bohaté na Ag, Au, Al a Ge

Tuhé roztoky byly v rámci této práce modelovány s použitím tzv. superbuněk, čímž se rozumí větší buňky obsahující větší množství atomů získané opakováním primitivní nebo konvenční buňky dané struktury v prostoru. Protože se ve většině zkoumaných soustav (Ag-Ge, Al-Ge, Au-Ge, Ag-Pb, Ag-Ge, Ge-Al) pohybuje maximální rozpustnost v pevné fázi řádově v jednotkách procent [81–92], byly struktury tuhých roztoků zvoleny tak, aby jejich chemické složení odpovídalo také řádově jednotkám procent. Větší rozpustnost je experimentálně pozorována u soustav Ag-Zn, Al-Zn a Ag-Au, ve které je rozpustnost dokonce úplná [90–93]. Naopak prakticky nulová rozpustnost i na teplotě tavení jednotlivých prvků je pozorována v soustavě Al-Pb [94].

Pro slitiny na bázi zlata, stříbra a hliníku byly vytvořeny superbuňky opakováním konvenční fcc buňky v prostoru, zatímco pro slitiny na bázi germania byla superbuňka vytvořena opakováním konvenční buňky diamantové struktury. Jednotlivé superbuňky použité pro modelování tuhých roztoků jsou spolu s jejich počty atomů a chemickým složením uvedeny v Tabulce 3. Protože některé superbuňky obsahují víc než jeden atom přísadového prvku, je nutné brát v úvahu i vzájemnou pozici těchto atomů. Z tohoto důvodu byly pro buňky v soustavě Al-Ge bohaté na hliník provedeny výpočty pro více různých atomových konfigurací, aby mohlo být zhodnoceno, která z nich je energeticky nejvýhodnější, popřípadě zda tyto konfigurace neovlivňují výsledky fononových výpočtů. V případě superbuňky bohaté na germanium obsahující dva atomy hliníku již byla použita konfigurace pouze jediná. Dále pro vyhodnocení energetické bilance tuhých roztoků v těchto soustavách stačí většinou znalost energie čistých prvků a tuhých roztoků, protože se zde nenachází žádná stabilní intermediální fáze. Jedinou výjimkou v tomto směru je soustava Ag-Zn, ve které se stabilní intermediální fáze vyskytují, takže je zde nutné vyhodnotit energetickou bilanci vůči tzv. convex hullu – viz dále.

Velikost superbuňky	Počet atomů	Počet atomů přísadového prvku	Chemické složení [%]
2x2x1[†]	16	1	6,25
2x2x2	32	1 (2)	3,125 (6,25)
2x2x2[‡]	64	1 (2)	1,56 (3,125)
3x3x3	108	1 (2)	0,926 (1,85)
4x4x4[†]	256	3 (8)	1,17 (3,125)
6x6x6[†]	864	27	3,125

Tabulka 3: Superbuňky použité pro modelování tuhých roztoků bohatých na Ag, Al, Au a Ge.

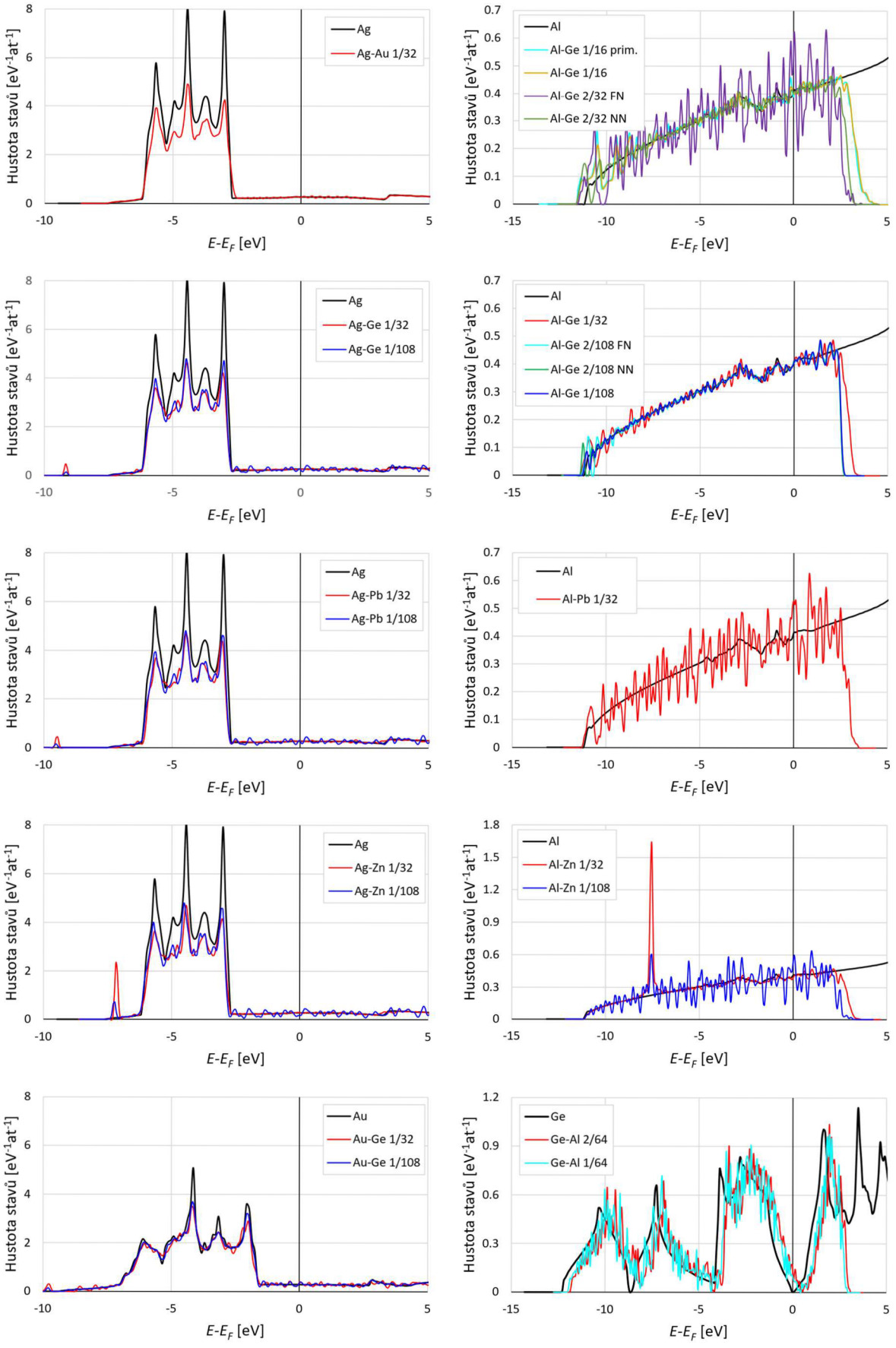
Všechny tuhé roztoky jsou v této práci považovány za substituční. V rámci zachování přehlednosti budou v této práci jednotlivé tuhé roztoky označovány následovně: A-B X/Y, přičemž A označuje majoritní prvek, B označuje prvek přísadový a X a Y jsou počet atomů přísadového prvku, respektive celkový počet atomů v superbuňce, které výsledky odpovídají. Například tedy tuhý roztok s označením „Al-Ge 1/32“

[†] Superbuňky použité pouze u slitiny Al-Ge; buňka o 16 atomech vytvořena z primitivní i konvenční fcc buňky
[‡] diamantová struktura

obsahuje jeden atom germania a třicet jedna atomů hliníku ve dvaatřiceti atomové superbuňce. Dále v případě superbuněk obsahujících dva atomy přísadového prvku jsou značeny jednotlivé konfigurace podle toho, jak vzdálené jsou navzájem tyto dva atomy v rámci superbuňky – pokud jsou to nejbližší sousedé, bude struktura značena „NN“ (z angl. nearest neighbour), pokud jsou atomy v druhé nejbližší možné vzdálenosti, bude značena 2NN a tak dále. Pro odlišení mezní situace, kdy jsou od sebe přísadové atomy vzdáleny nejvíce, jak daná superbuňka (včetně periodických okrajových podmínek) umožňuje, budou takové struktury značeny „FN“ (z angl. furthest neighbour).

Protože DFT výpočty využívají periodických okrajových podmínek, je důležité zdůraznit, že jednoduché modely tuhých roztoků obsahující jeden nebo dva atomy přísadového prvku jsou efektivně vnímány jako uspořádaná struktura, ve které je přísadový atom vždy na stejné pozici. Tento nedostatek je možné částečně eliminovat použitím větší buňky, ve které bude při stejném chemickém složení větší množství přísadových atomů, čímž lze vytvořit více randomizované okolí atomů. Z důvodu vysoké výpočetní náročnosti DFT výpočtů ale není tento přístup praktický. Větší buňky (256 a 864 atomů) byly vytvořeny pouze pro výpočty pomocí force field potenciálů, které jsou výrazně méně výpočetně náročné.

Vzhledem k tomu, že všechny modely tuhých roztoků obsahují velice malé množství přísadových prvků, nebyly pro jednotlivé struktury opakovány výpočty konvergenčních kritérií, ale místo toho byly vždy použity hodnoty parametrů z Tabulky 1 odpovídající majoritnímu prvku. S tímto nastavením byly provedeny relaxace objemu a atomových pozic ve všech superbuňkách, a tak získány jejich rovnovážné objemy V_0, pro které byly následně provedeny výpočty totální energie a elektronových hustot stavů. Lze očekávat, že ani totální energie, ani elektronová hustota stavů (vztaženy na jeden atom struktury) se s přidáním přísadových prvků pouze v jednotkách atomárních procent příliš nezmění.



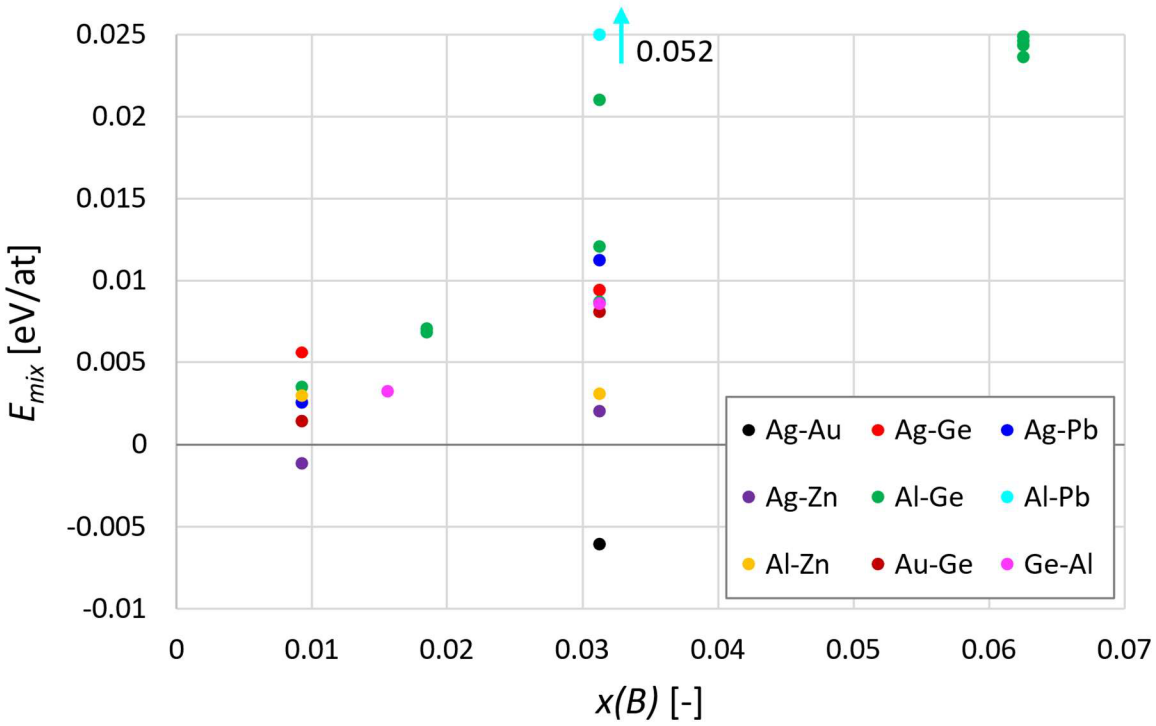
Obrázek 19: Vypočtená elektronová hustota čistých prvků a všech studovaných tuhých roztoků.

Elektronové hustoty stavů na Obrázku 19 potvrzují, že tvarem se skutečně od čistých prvků příliš neliší, přesně podle zmíněného očekávání. V některých případech (Al-Ge 2/32 FN a Al-Pb 1/32) jsou oscilace hustoty stavů kolem hodnot pro čistý hliník relativně výrazné, ale i přesto jejich tvar velice dobře kopírují. Výraznější rozdíl v elektronové hustotě je viditelný u tuhých roztoků obsahujících zinek, u kterých se objevuje výrazný peak na energetické hladině přibližně –7,5 eV (opět vůči Fermiho hladině). Přítomnost tohoto peaku lze vysvětlit na základě tvaru elektronové hustoty pro čistý zinek, u kterého je většina obsazených stavů koncentrována v rozmezí –8,5 až –6,6 eV – viz Obrázek 12, a tedy je tento peak přímým důsledkem přítomnosti zinku v tuhém roztoku. Tomuto odpovídá i velikost tohoto peaku, který se v obou případech s rostoucím obsahem zinku zvětšuje.

Na základě totálních energií tuhých roztoků a příslušných čistých prvků byly následně pro všechny zkoumané tuhé roztoky vyhodnoceny směšovací energie při teplotě 0 K podle rovnice:

$$E_{mix}^{AB}(0) = E_{tot}^{AB} - (x_A E_{tot}^{A} + x_B E_{tot}^{B}), \qquad (75)$$

kde x_A a x_B označují obsah jednotlivých prvků v tuhém roztoku, E_{tot}^{AB} jeho totální energii a E_{tot}^{A} a E_{tot}^{B} označují totální energie čistých prvků. Totální energie v rovnici (75) jsou vždy vztaženy na jeden atom, aby bylo možné jejich hodnoty porovnat pro různé superbuňky obsahující různé množství atomů. Hodnoty směšovací energie pro všechny tuhé roztoky jsou vyneseny v Obrázku 20 a v Tabulce 4. V případě soustavy Ag-Zn byly energie porovnávány vůči convex hullu – viz dále v této kapitole.



Obrázek 20: Směšovací energie E_{mix}^{AB} všech studovaných tuhých roztoků při T = 0 K.

V Příloze 2 jsou zobrazeny binární rovnovážné diagramy pro všechny soustavy zmiňované v této podkapitole, které byly modelovány metodou CALPHAD na základě termodynamických parametrů publikovaných v [56,95–100]. Popis Gibbsovy energie čistých prvků byl převzat z [38]. Tyto rovnovážné diagramy jsou zde uvedeny pro snadnější porovnání prezentovaných výsledků a dostupné všeobecné informace o zkoumaných soustavách.

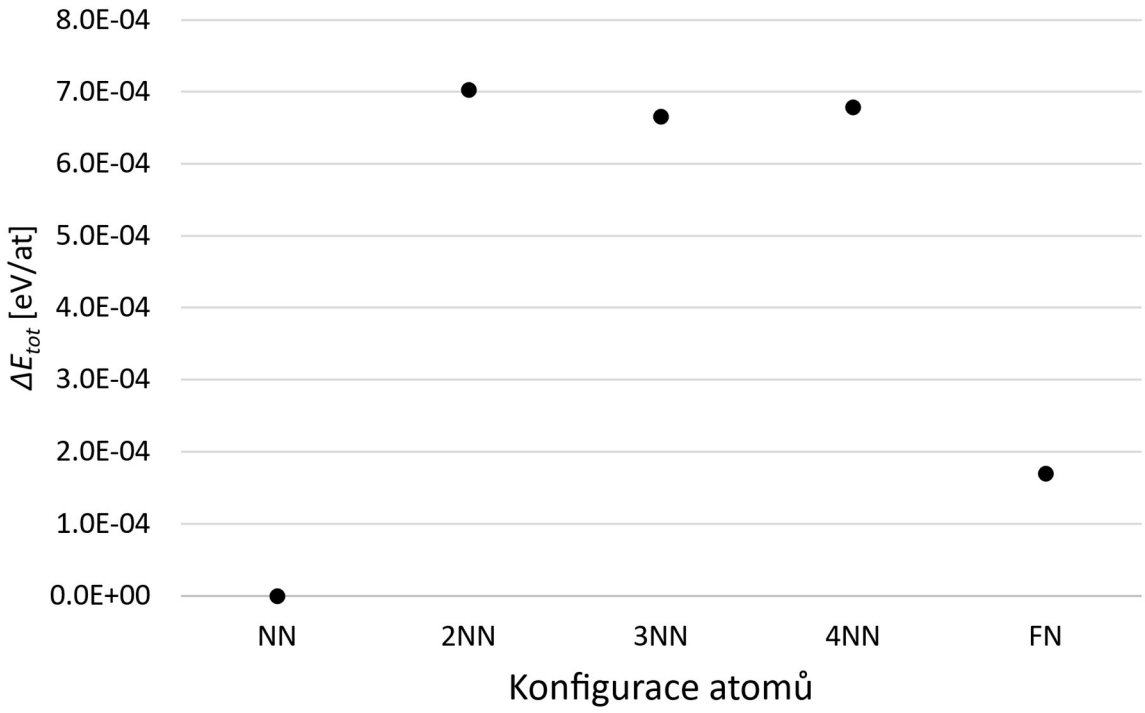
Směšovací energie vyšly kladné pro všechny tuhé roztoky s výjimkou Ag-Au 1/32 a Ag-Zn 1/108. Protože totální energie odpovídají teplotě T = 0 K, znamená to, že při této teplotě jsou pouze tyto dva tuhé roztoky energeticky výhodnější než směs čistých prvků. V soustavě Ag-Au se experimentálně vyskytuje úplná rozpustnost [55], čemuž záporná směšovací energie tuhého roztoku zcela odpovídá. Ostatní soustavy mají rozpustnost omezenou, která se s klesající teplotou snižuje – u většiny z nich je rozpustnost při teplotě 0 K nulová, což ale neplatí u soustavy Ag-Zn. Z dosavadních termodynamicky zaměřených studií této soustavy, např. [98,101], není zřejmé, jestli při teplotě 0 K zůstane ještě nějaká omezená rozpustnost, nebo zda skutečná křivka rozpustnosti míří do nuly.

V soustavě Al-Pb je naopak experimentálně zjištěna prakticky nulová rozpustnost až do teploty tavení obou prvků [94,100], což vysvětluje výrazně pozitivní hodnotu směšovací energie tuhého roztoku Al-Pb 1/32 – viz Obrázek 20. Protože v soustavách Ag-Au a Al-Pb jsou výpočty v souladu s experimentálními daty, nebyly zkoumány nad rámec výpočtů harmonické aproximace pro dvaatřiceti atomovou buňku.

Výsledky v Obrázku 20 pro soustavu Al-Zn naznačují, že s rostoucím obsahem Zn se směšovací energie tuhých roztoků příliš nemění, zatímco u tuhých roztoků v ostatních soustavách je patrný trend zvyšující se směšovací energie s rostoucí koncentrací přísadového prvku. Z pohledu fázové stability tedy lze říci, že tuhé roztoky obsahující více přísadového prvku jsou méně stabilní než tuhé roztoky s nižší koncentrací.

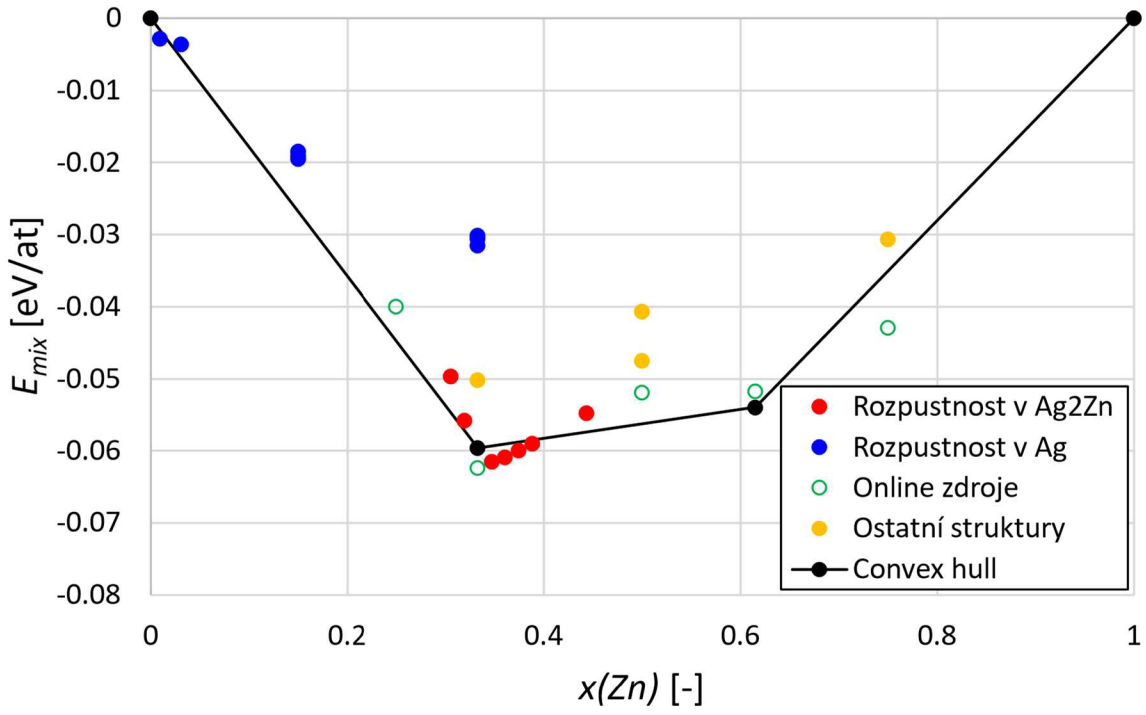
Protože se s rostoucí teplotou tuhé roztoky díky vibračnímu pohybu atomů a příspěvku konfigurační entropie stabilizují [102], lze předpokládat, že čím vyšší je směšovací energie tuhého roztoku při konstantním obsahu přísadového prvku, tím vyšší teplota je zapotřebí pro jeho stabilizaci. Při prozkoumání rovnovážných diagramů jednotlivých soustav a teplot, při kterých se v nich začíná objevovat nezanedbatelná rozpustnost, se ukazuje, že zkoumané soustavy tento trend přibližně reflektují. Tato skutečnost potvrzuje, že již totální energie při teplotě 0 K nestačí ke spolehlivému odhadu hodnot rozpustnosti, ale dostačuje na její přibližné zhodnocení na základě porovnání mezi různými zkoumanými soustavami.

Pro soustavu Al-Ge byly navíc v superbuňce složené ze 106 atomů hliníku a 2 atomů germania vytvořeny různé vzájemné konfigurace těchto dvou atomů, které zahrnují všechny přípustné vzdálenosti v této 108atomové superbuňce. Totální energie všech konfigurací po relaxaci byly vypočítány a z nich následně určeny jejich směšovací energie. Pro zobrazení rozdílů mezi konfiguracemi byla od všech energií odečtena směšovací energie nejstabilnější konfigurace a tento rozdíl je graficky zobrazen na Obrázku 21. Vzhledem k tomu, že rozdíly mezi energiemi jednotlivých konfigurací se pohybují v hodnotách <0,1 meV/at. nelze s jistotou určit, která z možností je nejstabilnější, protože rozdíly pohybují na hranici přesnosti výpočtů. Z možných konfigurací byly pro následné fononové výpočty vybrány superbuňky Al-Ge 2/108 FN, protože vyžaduje menší počet symetricky neekvivalentních výchylek pro harmonickou aproximaci, a Al-Ge 2/108 NN, aby byla brána v úvahu co možná nejrůznější okolí atomů germania.



Obrázek 21: Rozdíly směšovací energie nejstabilnějšího tuhého roztoku Al-Ge 2/108 (NN) od směšovacích energií jednotlivých konfigurací dvou atomů Ge ve 108atomové superbuňce tuhého roztoku Al-Ge 2/108.

Případ soustavy Ag-Zn je v rámci dosud zmíněných tuhých roztoků ojedinělý tím, že se v ní jako jediné vyskytují stabilní intermediální fáze, a to již při teplotě 0 K. Je zřejmé, že pokud je vyhodnocována termodynamická rovnováha v takové soustavě, je nutné brát v úvahu existenci intermediálních fází a energie tuhého roztoku porovnávat vůči energii intermediální fáze a ne vůči čistému prvku tak, jako je to možné u zbývajících soustav. Na základě experimentálních měření jsou při nízkých teplotách stabilní tři intermediální fáze označované ζ (Ag_2Zn), γ (Ag_5Zn_8) a ε ($AgZn_3$), z nichž pro tuto práci a tuhé roztoky Ag-Zn 1/32 a Ag-Zn 1/108 je důležitá zejména fáze ζ. Pro soustavu Ag-Zn byl tedy na základě energií jednotlivých čistých prvků, intermediálních fází a tuhých roztoků zkonstruován convex hull, který je zobrazen na Obrázku 22. Pro lepší přehlednost je zde convex hull vykreslen mezi stechiometrickými intermediálními fázemi a čistými prvky, a to znamená, že struktury ležící nad convex hullem jsou metastabilní, zatímco body ležící pod ním korespondují se strukturami ještě stabilnějšími. Úplný convex hull je uveden v Příloze 3.



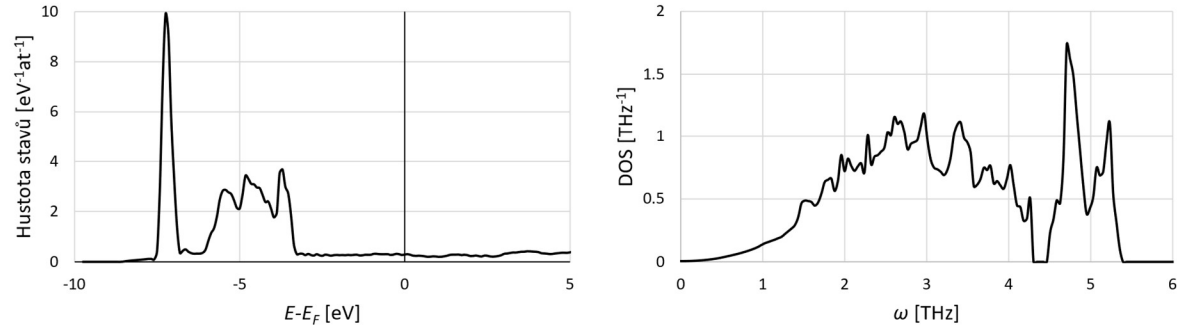
Obrázek 22: Zjednodušený convex hull pro soustavu Ag-Zn doplněný o hodnoty směšovací energie nejstabilnějších krystalových struktur pro některá složení dostupná z [46,103]

Z Obrázku 22 vyplývá, že na teplotě 0 K předpovídají DFT výpočty omezenou rozpustnost zinku v čistém stříbru a stejně tak i ve fázi ζ. V případě rozpustnosti v čistém stříbru lze z výsledků usoudit, že by se rozpustnost zinku při teplotě 0 K měla pohybovat v rozmezí přibližně 1–3 % Zn, ale přesnější predikce bez výpočtu dalších tuhých roztoků není možná. Z pohledu porovnání tohoto výsledku s experimentálními hodnotami je vzhledem k teplotě využit termodynamický popis soustavy Ag-Zn [98,101], protože nejsou dostupná experimentální data pro křivku rozpustnosti pro dostatečně nízké teploty. Jelikož byla optimalizace termodynamických parametrů provedena na základě

experimentálních dat naměřených při relativně vysokých teplotách (500 K a více) je nutné brát v úvahu, že je oblast nízkých teplot produktem těchto parametrů, a tedy spolehlivost hodnot s klesající teplotou může klesat, ačkoli metoda CALPHAD je obvykle při odhadování nízkoteplotního chování relativně spolehlivá [2]. Rozpustnost zinku je tímto modelem určena při 0 K jako 10 % Zn.

V návaznosti na tyto výsledky byla zkoumána podobně i fáze ζ, u které se podle termodynamického modelu vyskytuje rozpustnost od stechiometrického složení 33 % Zn až do přibližně 39 % Zn. Výpočty rozpustnosti při teplotě 0 K jsou v Obrázku 22 vyneseny červenou barvou. Při snižování obsahu zinku v ζ fázi směšovací energie velice rychle roste a dostává se do metastabilního stavu, zatímco rostoucí koncentrace zinku až do přibližně 40 % Zn směšovací energii snižuje, čímž se dostává do oblasti pod zobrazeným convex hullem, a tedy vychází jako stabilní. Vzhledem ke zmíněným limitacím obou porovnávaných metod jsou jejich výsledky jak pro rozpustnost ve stříbru, tak i ve fázi ζ ve velmi dobré shodě s termodynamickým modelem.

Mimo již zmíněných je v Obrázku 22 vyneseno i několik dalších struktur, jejichž formační energie byly v rámci této práce vyhodnoceny, případně hodnoty zveřejněné v databázích shromažďujících DFT výsledky [46,103], které jsou také v dobré shodě s výsledky této práce. Směšovací energie ζ (Ag_2Zn) fáze podle [103] je mírně stabilnější, než v této práci – tento rozdíl je pravděpodobně způsoben tím, že v rámci této práce byla použita novější verze PAW potenciálu pro atomy stříbra. Výraznější rozdíl je ve směšovací energii fáze ε ($AgZn_3$). To je způsobeno tím, že pro ni nebyla úspěšně provedena úplná relaxace, a tedy pro ni vychází vyšší hodnota energie. Jelikož není tato fáze pro řešení rozpustnosti na straně stříbra nezbytná a nepodařilo se opakovaně zjistit příčinu chyby v relaxaci, nebyla jí věnována další pozornost. Na Obrázku 23 jsou pro doplnění zobrazeny elektronová a fononová hustota stavů pro stechiometrickou fázi ζ (Ag_2Zn).



Obrázek 23: Elektronová (vlevo) a fononová (vpravo) hustota stavů pro ζ (Ag2Zn) fázi v soustavě Ag-Zn.

V Tabulce 4 je uveden kompletní seznam všech superbuněk tuhých roztoků, pro které byly provedeny výpočty harmonické aproximace, přičemž superbuňka tuhého roztoku označeného jako „prim“ byla vytvořena z primitivní *fcc* buňky, nikoli z konvenční. Protože z důvodu o jeden řád vyšší výpočetní náročnosti kvazi-harmonické aproximace, byla tato provedena pouze u vybraných tuhých roztoků, které jsou v Tabulce 4 označeny symbolem „×“. Pro kvazi-harmonickou aproximaci byly kvůli zmíněné výpočetní náročnosti vybrány zejména superbuňky obsahující menší počet atomů. Hodnoty směšovací energie v Tabulce 4 odpovídají grafickému znázornění v Obrázku 20.

Tuhý roztok	***x(B)* [%]**	**QHA**	**E_{mix} [meV/at]**
Ag-Au 1/32	3,125		-6,1
Ag-Ge 1/32	3,125	×	9,5
Ag-Ge 1/108	0,926		5,6
Ag-Pb 1/32	3,125	×	11,3
Ag-Pb 1/108	0,926		2,6
Ag-Zn 1/32	3,125	×	13,2
Ag-Zn 1/108	0,926		-2,8
Al-Ge 1/16 prim.	6,25	×	24,6
Al-Ge 1/16	6,25	×	24,3
Al-Ge 2/32 FN	6,25	×	24,9
Al-Ge 2/32 NN	6,25		23,6
Al-Ge 1/32	3,125	×	12,1
Al-Ge 2/108 FN	1,85	×	7,1
Al-Ge 2/108 NN	1,85	×	6,9
Al-Ge 1/108	0,926	×	3,5
Al-Pb 1/32	3,125		52,2
Al-Zn 1/32	3,125	×	3,1
Al-Zn 1/108	0,926		3,0
Au-Ge 1/32	3,125		8,1
Au-Ge 1/108	0,926		1,4
Ge-Al 2/64	3,125		8,6
Ge-Al 1/64	1,17		3,2

Tabulka 4: Seznam všech tuhých roztoků bohatých na Ag, Al, Au a Ge, pro které byl proveden výpočet harmonické aproximace doplněný o jejich směšovacích energie.

9.4 Teplotní závislosti termodynamických veličin pro rovnovážné objemy

Pro superbuňky tuhých roztoků byla na základě metody Finite Displacement Method provedena harmonická aproximace, a následně vyhodnoceny jejich fononové hustoty stavů a teplotní závislosti tepelné kapacity při konstantním objemu c_V, vibrační vnitřní energie U_{vib}, vibrační entropie S_{vib} a volné Helmholtzovy vibrační energie F_{vib} pro jejich příslušné rovnovážné objemy V_0. Stejně jako v případě čistých prvků bylo použito výchozí nastavení programu Phonopy – výpočet pro každých 10 K v rozsahu 0-1000 K. Jak již bylo zmíněno, toto výchozí nastavení bylo vhodné pro všechny studované soustavy, protože na základě jejich experimentálních rovnovážných fázových diagramů se v nich objevuje tavenina již při teplotách nižších než 1000 K, která je z pohledu *ab initio* metod výpočetně příliš náročná, a je tedy v této práci uvažována rovnováha vždy mezi pevnými fázemi. Protože je pro metodu Finite Displacement výpočetně nejnáročnější získat matici silových konstant na základě jednotlivých výchylek a následné vyhodnocení teplotních závislostí TD veličin, není třeba pro každou soustavu rozmezí teplot omezovat podle reálných teplot tavení.

Fononové hustoty stavů jsou vyobrazeny na Obrázku 24, kde jsou stejně jako v případě elektronových hustot stavů vždy uvedeny i hustoty stavů odpovídající příslušnému čistému majoritnímu prvku. Velice podobně jako v případě elektronových hustot stavů je vliv přísadových prvků větší s jejich rostoucí koncentrací, což lze intuitivně očekávat. Výjimku z tohoto tvoří tuhé roztoky hliníku v germaniu, ve kterém přítomnost hliníku hustotu stavů v celém rozsahu frekvencí relativně významně snižuje, přičemž toto snížení je pro obě studovaná složení (1,17 a 3,125 % Ge) téměř totožné.

Teplotní závislost tepelné kapacity při konstantním objemu $c_V(T)$ a vibrační Helmholtzovy energie $F_{vib}(T)$ jednotlivých čistých prvků a tuhých roztoků (superbuněk) jsou zobrazeny v Přílohách 4 a 5, kde, přesně podle očekávání, jsou všechny hodnoty ovlivněny zejména majoritním prvkem v tuhém roztoku. Stejně jako v případě čistých prvků je nutné Helmholtzovu energii vnímat jako součet totální energie z DFT výpočtů a vibračního příspěvku získaného z fononových výpočtů. Pro zhodnocení energetické bilance teplotně závislé Helmholtzovy energie je využit analogický postup jako při hodnocení směšovací energie z totálních energií tuhých roztoků a čistých prvků, a tedy:

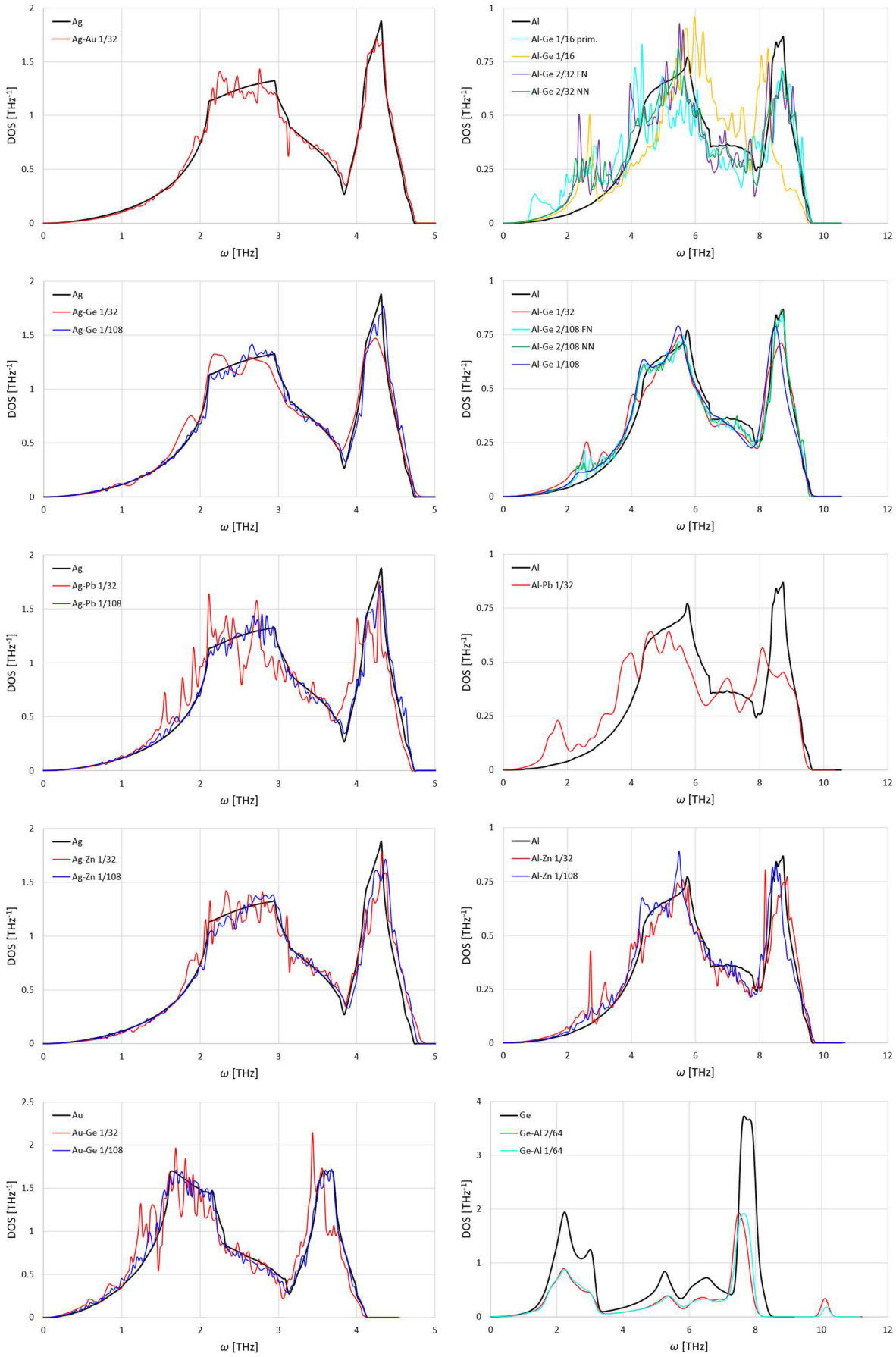
$$F_{mix}^{AB}(T) = F^{AB}(T) - (x_A F^A(T) + x_B F^B(T)). \tag{76}$$

Dosazením z rovnice 59 a následnou úpravou lze směšovací Helmholtzovu energii zapsat jako:

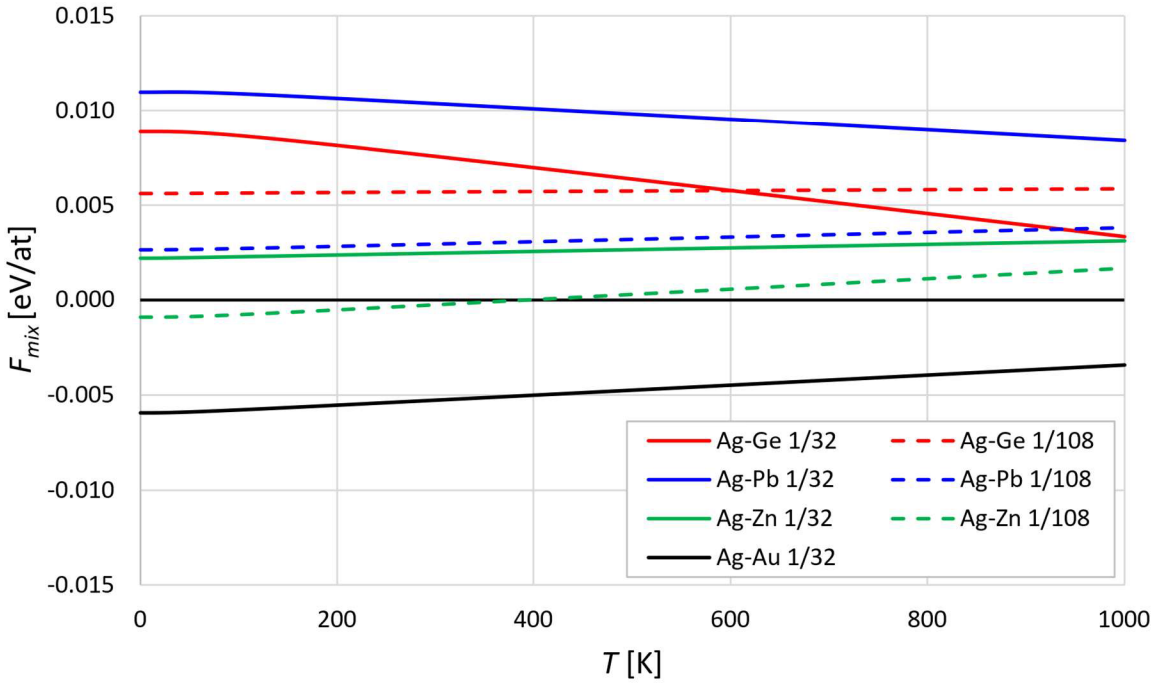
$$F_{mix}^{AB}(T) = \left(E_{tot}^{AB} - (x_A E_{tot}^A + x_B E_{tot}^B)\right) + F_{vib}^{AB} - (x_A F_{vib}^A + x_B F_{vib}^B) \tag{77}$$

$$F_{mix}^{AB}(T) = E_{mix}^{AB}(0) + F_{vib}^{AB}(T) - (x_A F_{vib}^A(T) + x_B F_{vib}^B(T)) \tag{78}$$

Výsledky zpracované podle rovnice 78 jsou graficky znázorněny v Obrázcích 25, 26 a 27. Při teplotách, na kterých je F_{mix}^{AB} kladná, je tuhý roztok méně stabilní než směs čistých prvků, zatímco při teplotách, kdy je F_{mix}^{AB} záporná je tuhý roztok stabilnější.



Obrázek 24: Fononové hustoty stavů zkoumaných tuhých roztoků v Ag, Al, Au a Ge.

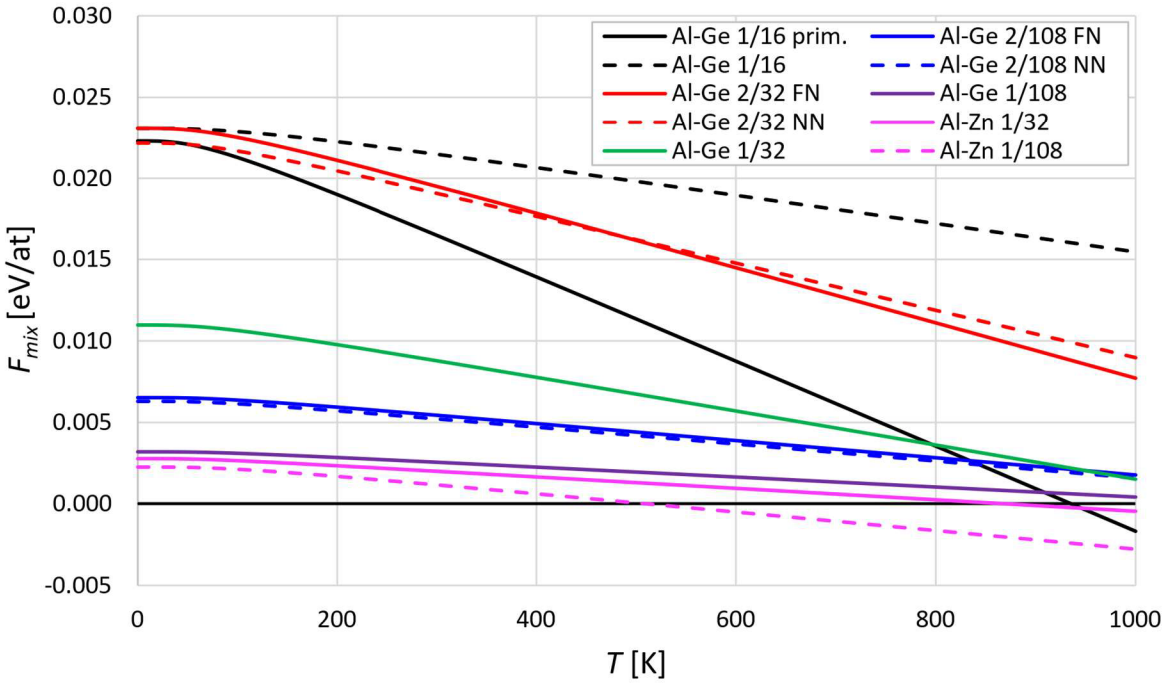


Obrázek 25: Směšovací Helmholtzova energie F_{mix}^{AB} tuhých roztoků v Ag.

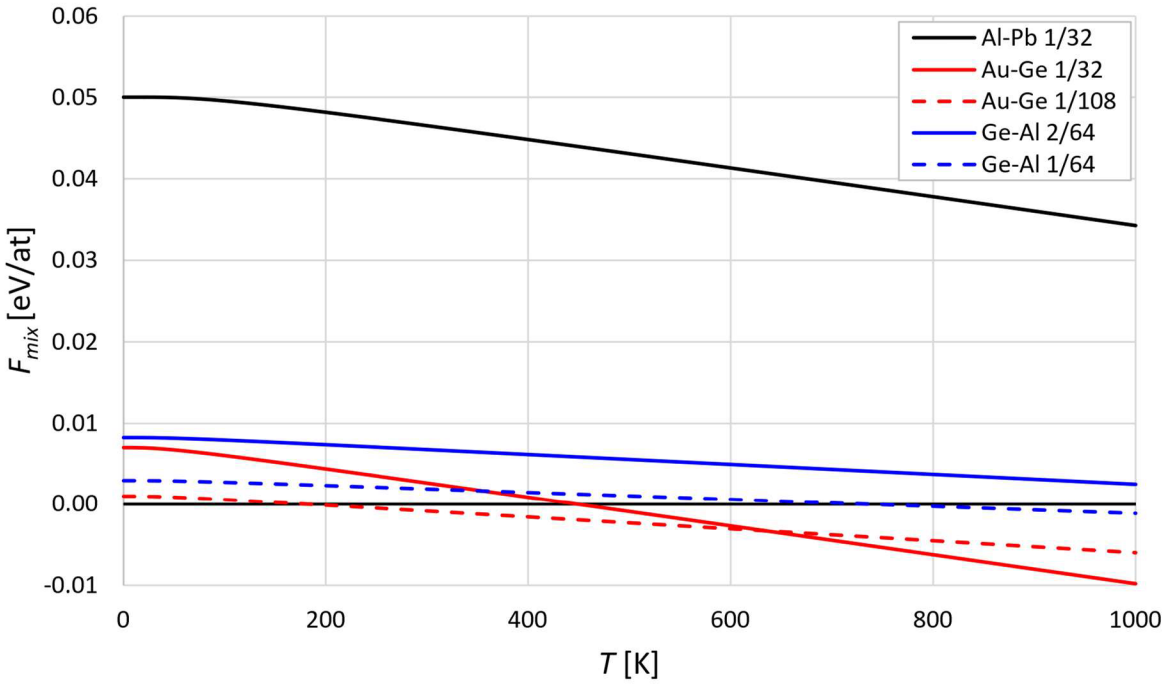
Teplotní závislosti směšovací Helmholtzovy energie pro všechny zkoumané tuhé roztoky v čistém stříbru jsou zobrazeny v Obrázku 25. Ve všech případech se s teplotou mění směšovací Helmholtzova energie F_{mix} velice pozvolna – na teplotním intervalu 0–1000 K je rozdíl pouze v řádu jednotek meV/atom, přičemž u roztoků Ag-Ge 1/32 a Ag-Pb 1/32 dochází s rostoucí teplotou díky vibračnímu energetickému příspěvku k mírné stabilizaci, zatímco u všech ostatních tuhých roztoků v Ag se stabilita mírně snižuje.

V případě zkoumaných tuhých roztoků ve hliníku, zlatě a germaniu jsou s rostoucí teplotou vlivem vibračního příspěvku tuhé roztoky vždy stabilizovány, a to výrazněji než v případě stříbra. Rozdíl na sledovaném teplotním intervalu se zde pohybuje od jednotek po desítky meV/atom viz Obrázky 26 a 27. Nejvýraznější stabilizaci z těchto tuhých roztoků vykazuje Al-Ge 1/16 prim., který je jako jediný modelovaný na základě primitivní buňky *fcc*. Přestože se díky periodickým okrajovým podmínkám DFT výpočtů jedná o geometricky ekvivalentní struktury, nelze vyloučit vliv konstrukce superbuněk na výsledné vibrační energetické příspěvky. V rámci této práce tento vliv nebyl zkoumán, ale jedná se o potenciálně důležité téma, na které by bylo vhodné se zaměřit v navazujícím výzkumu. Zároveň je u fononových výpočtů důležité zajistit dostatečně velkou superbuňku pro výpočet, což u buněk se šestnácti atomy nemusí být splněno, a i to může být příčinou výrazného rozdílu mezi výsledky pro tyto dvě buňky.

Již dříve v této práci bylo ukázáno, že vzájemná vzdálenost dvou atomů germania v superbuňkách tuhých roztoků Al-Ge má na energetickou stabilitu z pohledu DFT výpočtů prakticky zanedbatelný vliv. Teplotní závislosti směšovací Helmholtzovy energie uvedené na Obrázku 26 ukazují, že vzájemná poloha atomů germania výrazně neovlivňuje ani vibrační chování takovýchto struktur (červené a modré křivky).



Obrázek 26: Směšovací Helmholtzova energie tuhých roztoků v Al.



Obrázek 27: Směšovací Helmholtzova energie tuhých roztoků v Au, Ge a tuhého roztoku Al-Pb 1/32.

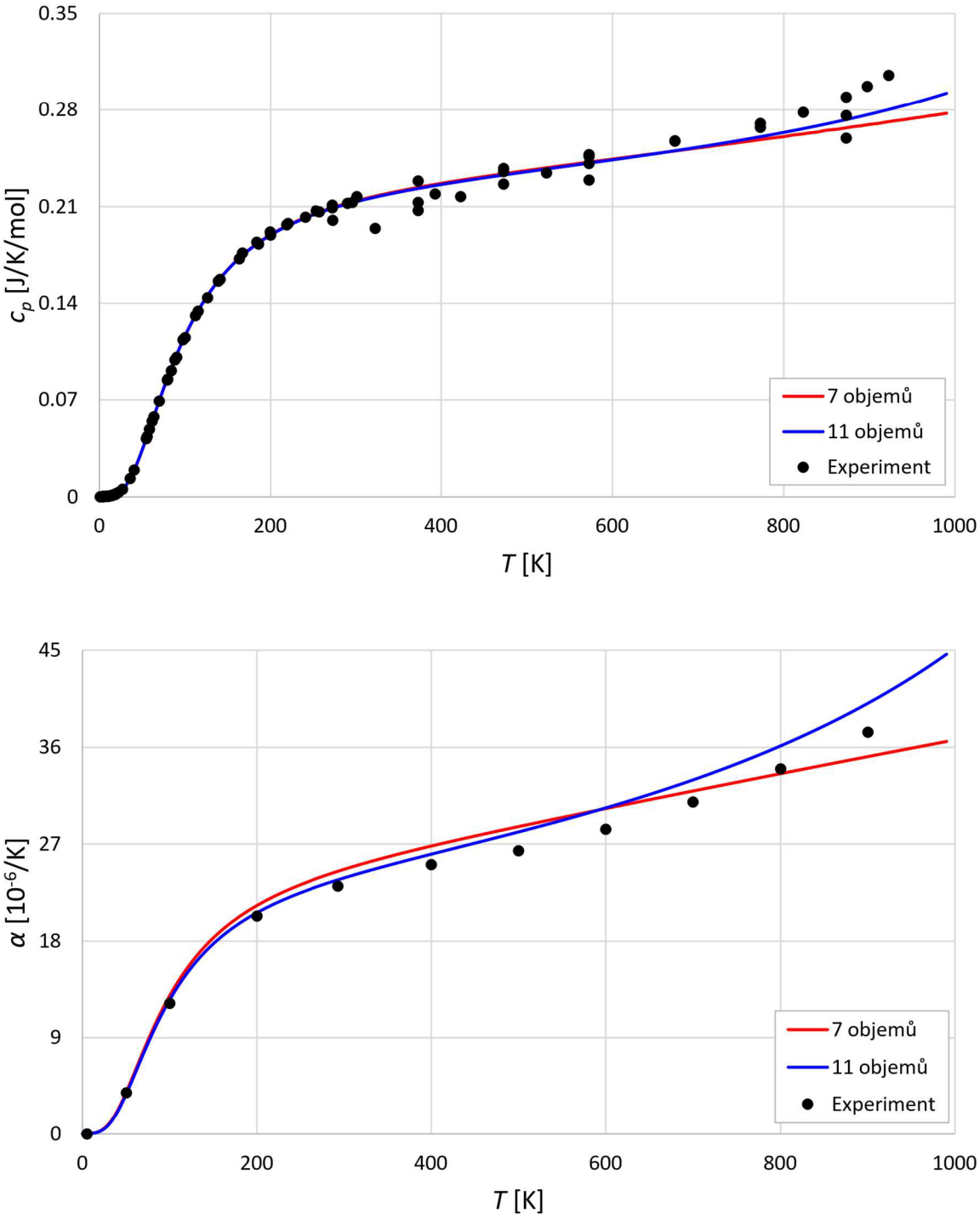
9.5 Kvazi-harmonická aproximace

Pro vybrané tuhé roztoky (viz Tabulka 4) byla vyhodnocena směšovací Gibbsova energie ΔG_{mix}^{AB} s využitím kvazi-harmonické aproximace, která na základě sady několika výpočtů pro různé objemy, zahrnuje nad rámec harmonické aproximace i změnu objemu v závislosti na teplotě. V rámci QHA je využita stavová rovnice podle Vineta [104], kterou Phonopy prokládá závislosti energie na objemu pro všechny zkoumané teploty a následně na takto popsaných E-V křivkách hledá jejich minima, která odpovídají stabilnímu objemu na jednotlivých teplotách. Nakonec je proložením energií odpovídajících všem stabilním objemům na studovaném teplotním rozsahu získána teplotní závislost Gibbsovy energie dané struktury (viz schéma na Obrázku 11). Takto vypočítaná energie nezahrnuje úplně všechny energetické příspěvky, které v reálných soustavách figurují. Není hodnocen např. elektronový příspěvek, který má obvykle nezanedbatelný vliv pouze u soustav s vysokou hustotou stavů na Fermiho hladině [105] nebo příspěvek anharmonicity a přítomnosti vakancí v reálných materiálech, které mají vliv zejména těsně pod teplotou tavení [106].

Protože kvazi-harmonická aproximace využívá prokládání dat jednotlivých harmonických aproximací provedených pro různé objemy, je samozřejmě nutné zajistit, aby okolí rovnovážného objemu bylo dostatečně široké, a tím byla zajištěna dostatečná přesnost výsledků teplotních závislostí jednotlivých veličin. Toto lze demonstrovat na příkladu výpočtů pro čistý hliník, kdy v jednom případě bylo použito pro kvazi-harmonickou aproximaci sedm objemů v rozmezí 98-110 % V_0 a ve druhém případě jedenáct objemů v rozmezí 95-120 % V_0, samozřejmě včetně rovnovážného objemu samotného. Je důležité zdůraznit, že zmíněných sedm harmonických aproximací, které byly použity v obou případech, je identických, takže veškeré rozdíly ve výsledcích jsou způsobeny pouze přítomností vnějších čtyř objemů v interpolaci v rámci kvazi-harmonické aproximace.

Na Obrázku 28 jsou vyneseny výsledné teplotní závislosti tepelné kapacity při konstantním tlaku c_p(T) a koeficientu lineární roztažnost α(T) pro oba výpočty a spolu s nimi i příslušná experimentální data [58,59]. V případě tepelné kapacity c_p(T) jsou výsledky obou kvazi-harmonických aproximací téměř totožné až do teploty ~750 K, od které začíná být shoda s experimentálními daty kvazi-harmonické aproximace s více objemy lepší.

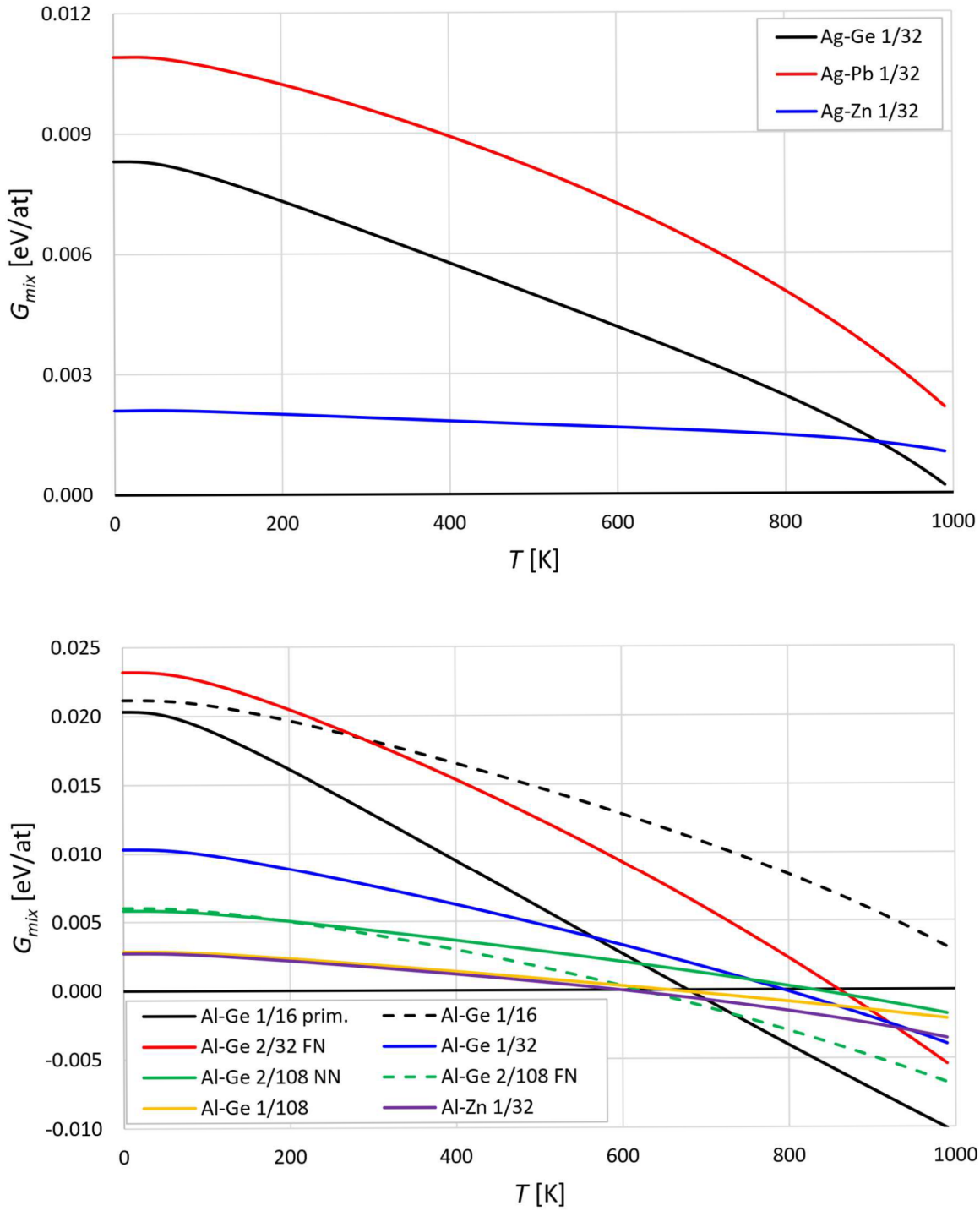
V případě koeficientu lineární teplotní roztažnosti α(T) se už výsledky obou výpočtů liší výrazněji. Z pohledu kvalitativního jsou výsledky kvazi-harmonické aproximace s více objemy v lepší shodě s experimentem než výsledky s pouze sedmi objemy. Naproti tomu z pohledu kvantitativního je shoda s experimentem mírně lepší u výpočtu na základě sedmi objemů. Vzhledem k tomu, že oba výpočty nadhodnocují teplotní roztažnost a rozdíl střední kvadratické chyby obou výpočtů koeficientu roztažnosti je necelých 8 %, lze říci, že kvazi-harmonická aproximace obsahující 11 objemů reprezentuje lépe teplotní závislosti těchto termodynamických veličin, a to zejména v oblasti vyšších teplot.



Obrázek 28: Porovnání výsledků kvazi-harmonické aproximace na základě různých sad objemů (harmonických aproximací) pro čistý hliník s experimentálními daty – tepelná kapacita při konstantním tlaku c_p(T) (nahoře) a koeficient teplotní délkové roztažnosti α(T) (dole). [58,59]

Pro všechny výpočty kvazi-harmonické aproximace bylo na základě tohoto porovnání využito 11 objemů v okolí rovnovážného objemu, a to 95, 97, 98, 100, 102, 103, 105, 107, 110, 115 a 120 % rovnovážného objemu V_0.

Mimo Gibbsovy energie je na základě kvazi-harmonické aproximace možné spočítat teplotní závislosti několika dalších termodynamických veličin, ze kterých jsou pro tuto práci důležité zejména tepelná kapacita při konstantním tlaku a teplotní roztažnost. Výsledné teplotní závislosti Gibbsovy energie tuhých roztoků, tepelné kapacity c_p(T) a teplotní roztažnosti α(T) jsou uvedeny v Příloze 6 – na rozdíl od čistých prvků nebyla nalezena experimentální data pro příslušná složení pro porovnání.



Obrázek 29: Vypočítaná teplotní závislost směšovací Gibbsovy energie ΔG_{mix}^{AB} pro tuhé roztoky ve stříbru (nahoře) a v hliníku (dole).

Jelikož výstupní hodnoty teplotně závislé Gibbsovy energie z programu Phonopy v sobě již zahrnují jak totální energii, tak i vibrační příspěvek k Helmholtzově energii, lze stejně jako v předchozích případech zavést teplotně závislou směšovací Gibbsovu energii $G_{mix}^{AB}(T)$ jako:

$$G_{mix}^{AB}(T) = G^{AB}(T) - \left(x_A G^A(T) + x_B G^B(T)\right), \tag{79}$$

kde $G^{AB}(T), G^A(T)$ a $G^B(T)$ jsou Gibbsovy energie tuhého roztoku, respektive čistých prvků opět vztažené na jeden atom. Výsledné směšovací Gibbsovy energie pro všechny tuhé roztoky, pro které byla kvazi-harmonická aproximace provedena, jsou zobrazeny v Obrázku 29. Z tohoto obrázku vyplývá, že pouze vibrační energetické příspěvky nestačí u tuhých roztoků ve stříbru ke stabilizaci na sledovaném teplotním rozmezí, protože zde zůstávají vždy v kladných hodnotách. Oproti tomu v případě tuhých roztoků v hliníku zůstává mimo stabilní oblast při všech teplotách tuhý roztok pouze jediný, a to kubický Al-Ge 1/16. Také je zde viditelný trend rychlejší stabilizace u tuhých roztoků s vyšším obsahem přísadového prvku. Důsledkem toho je relativně úzký rozsah teplot, na kterých křivky $G_{mix}(T)$ protínají osu teploty, a to i přesto, že s rostoucím obsahem přísadového prvku roste i hodnota G_{mix} při teplotě 0 K. Stejně jako v případě směšovací Helmholtzovy energie, i zde je nutné brát s jistou rezervou výsledky pro šestnácti atomové buňky Al-Ge z důvodu jejich relativně malé velikosti.

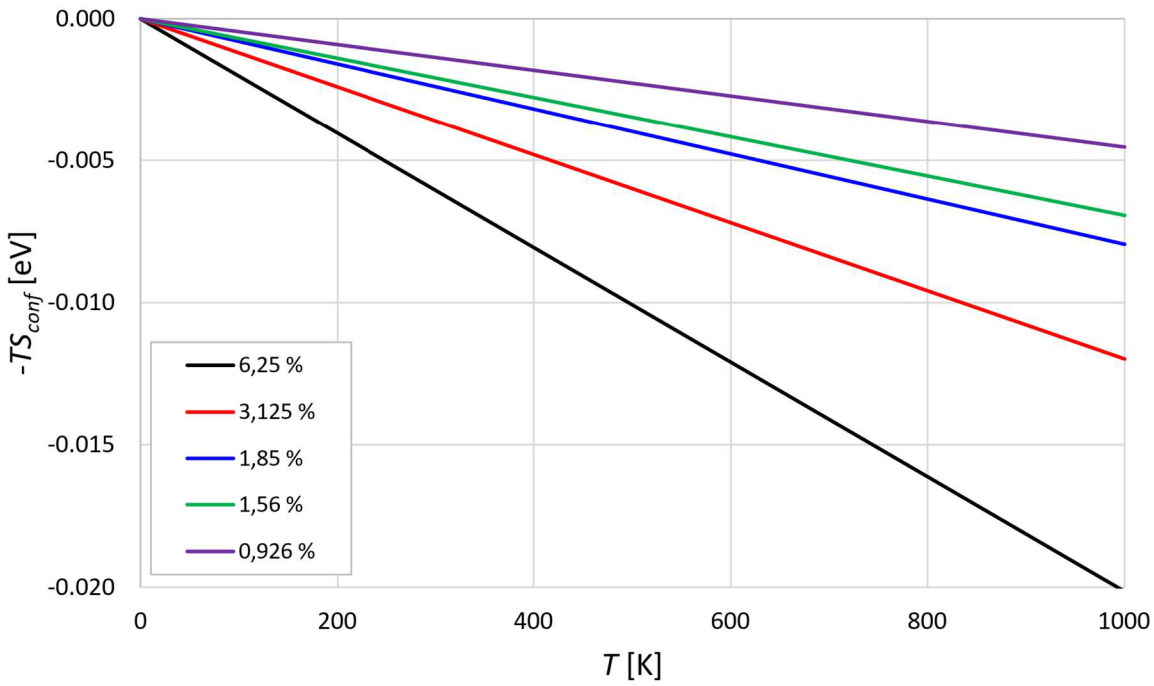
9.6 Model ideální rozpustnosti

Dalším velice důležitým energetickým příspěvkem z pohledu rozpustnosti tuhých roztoků, který zatím nebyl v této práci zmíněn, je konfigurační entropie. V případě ideálních tuhých roztoků, ve kterých je obsazení jednotlivých atomových pozic ve struktuře úplně náhodné, má ideální konfigurační entropie tvar [107]:

$$S_{conf} = -k_B \sum_i x_i \ln(x_i) \tag{80}$$

Protože jsou v této části této práce uvažovány tuhé roztoky za ideální, není konfigurační entropie závislá na jednotlivých prvcích tvořících uvažovanou soustavu, ale pouze na koncentraci těchto prvků v příslušné superbuňce. Stejně tak konfigurační entropie není přímo závislá ani na teplotě, ale její energetický příspěvek se již s teplotou mění, a to proto, že se ve volné energii vyskytuje entropie vždy v tzv. entropickém členu. Tvar konfigurační energie je potom uveden v rovnici (81). Jelikož konfigurační entropie nezávisí na chemickém složení soustavy, je příspěvek pouze v závislosti na obsahu přísadového prvku vynesen na Obrázku 30, a to v teplotním rozsahu 0–1000 K, pro který byly vyhodnoceny ostatní teplotní závislosti TD veličin v rámci této práce. Je zřejmé, že s rostoucím obsahem přísadového prvku se vliv konfigurační entropie zvyšuje. Na sledovaném teplotním rozsahu se v závislosti na obsahu přísadového prvku pohybují hodnoty tohoto energetického příspěvku v jednotkách až desítkách meV/at., což řádově odpovídá změně směšovací Helmholtzovy a Gibbsovy energie.

$$E_{conf}(T) = -TS_{conf} \tag{81}$$



Obrázek 30: Teplotní závislost energetického příspěvku konfigurační entropie pro jednotlivé obsahy přísadových prvků v tuhých roztocích.

Odhadovat rozpustnost v krystalických pevných látkách je ale možné, jak ukázali Asta *et al*. podle rovnice 82. [102,105,108] jen na základě energie bez konfiguračního příspěvku, protože ideální konfigurační příspěvek je zahrnut přímo v exponenciální závislosti rovnice 82. Souvislost mezi volnou energií ideálních tuhých roztoků a jejich rozpustností v závislosti na teplotě byla známa již v polovině minulého století [109], ale v souvislosti s *ab initio* a fononovými výpočty ji využili až právě Asta *et al*., kteří dokázali na soustavách Al-Sc [102,105] a Al-Si [108], že vibrační příspěvky jsou nezbytné pro odhad rozpustnosti. V rámci této práce byla tedy pro odhad rozpustnosti $S^{AB}(T)$ také využívána rovnice:

$$S^{AB}(T) = \exp\left(\frac{E^{IM}(T) - E^{AB}_{mix}(T)}{k_B T}\right) [105], \qquad (82)$$

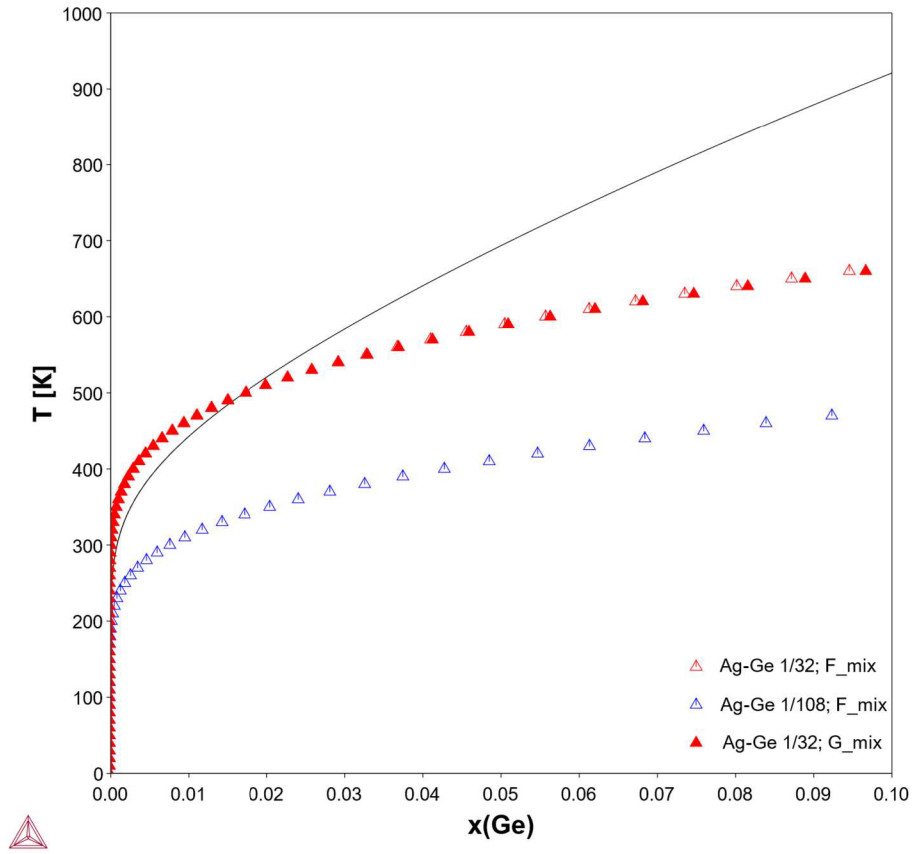
kde k_B je Boltzmannova konstanta, E^{AB}_{mix} označuje směšovací (totální, Helmholtzovu nebo Gibbsovu) energii tuhého roztoku vztaženou na jeden atom přísadového prvku a E^{IM} označuje tvornou energii nejbližší intermediální fáze, se kterou tvoří tuhý roztok rovnováhu. E^{IM} tedy vstupuje do rovnice pouze v případě soustavy Ag-Zn, protože v žádné ze zbývajících soustav se žádné stabilní intermediální fáze nevyskytují, a tedy je tento člen roven nule, protože v těchto případech je uvažována rovnováha s čistým prvkem. Dosazením směšovací energie při 0 K podle rovnice 75 je pro všechny zkoumané soustavy rozpustnost velmi výrazně podhodnocena na celém studovaném teplotním rozsahu (0–1000 K), což přesně potvrzuje závěry Asty *et al*., že je vibrační příspěvek nezbytný. [102]

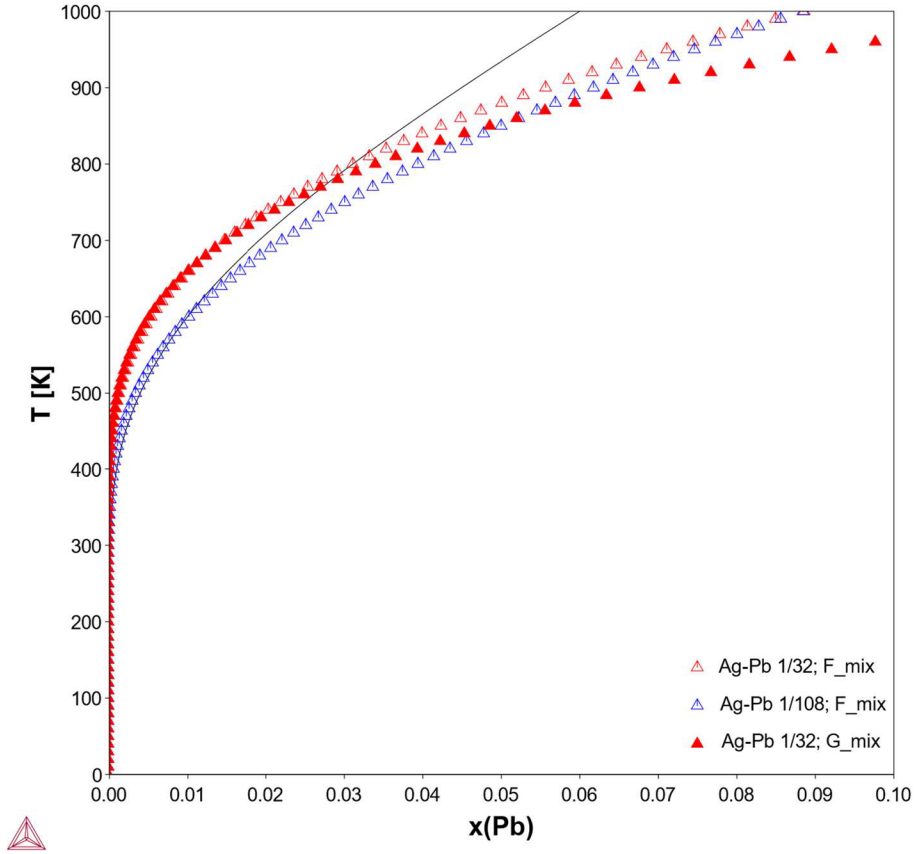
Vliv vibračních teplotních příspěvků je možné do rovnice 82 zahrnout dosazením buď směšovací Helmholtzovy nebo směšovací Gibbsovy energie, jak byly zavedeny dříve, které jsou samy inherentně teplotně závislé. Pro tyto případy byla rozpustnost tedy vyhodnocena diskrétně pro každých 10 K stejně jako teplotně závislé energetické příspěvky. Vzhledem k použité metodice k výpočtu energetických příspěvků a jejich rozdělení na Helmholtzovu a Gibbsovu energii, je možné posoudit i vliv objemové roztažnosti na přesnost predikce podle rovnice 82. Stejně tak si tato práce klade za cíl posouzení vlivu obsahu přísadových prvků v superbuňce a její velikosti na tuto predikci. Na Obrázcích 31-35 jsou vyneseny části binárních rovnovážných diagramů pro všechny zkoumané soustavy kromě Ag-Au doplněné o predikované křivky rozpustnosti podle rovnice 82 na základě směšovací Helmholtzovy a směšovací Gibbsovy energie. Protože bylo pro soustavu Al-Ge provedeno více výpočtů, jsou v tomto případě výsledky pro zachování přehlednosti rozděleny do tří diagramů. V případě tuhého roztoku Ag-Au měla již směšovací energie při 0 K zápornou hodnotu a při zahrnutí vibračního příspěvku se dále snižovala, což odpovídá experimentálně pozorované úplné rozpustnosti. Kvůli exponenciálnímu tvaru rovnice 82 vychází na všech teplotách $S^{AgAu}(T) >> 1$, takže křivku rozpustnosti v diagramu nelze sestrojit.

Ve všech zbývajících případech je výsledek porovnáván s křivkou rozpustnosti získanou metodou CALPHAD na základě publikovaných termodynamických databází [56,95–100], přičemž je vždy zanedbána existence taveniny. Ve všech diagramech je plnou čarou vyznačena křivka rozpustnosti získaná metodou CALPHAD a barevné značky označují rozpustnosti pro jednotlivé teploty vypočítané podle rov. 82.

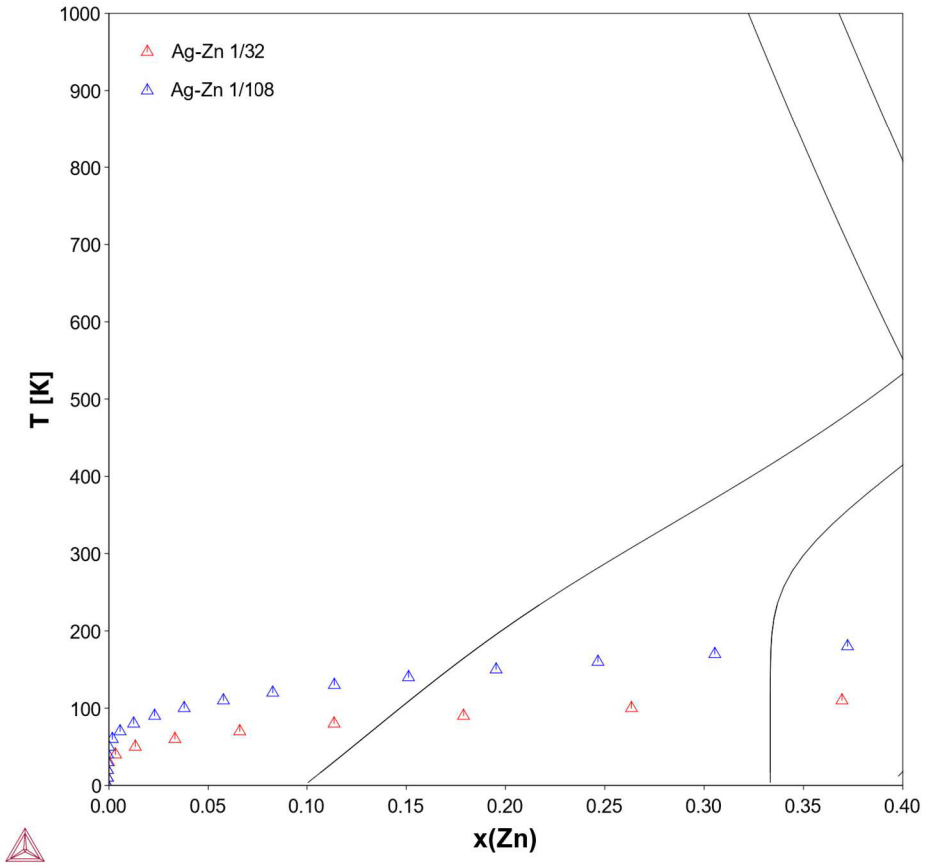
Pro soustavu Ag-Ge výsledky v Obrázku 31 nahoře ukazují, že výpočty rozpustnosti ze dvaatřiceti atomové buňky jsou ve velmi dobré shodě s experimentální křivkou rozpustnosti. Oproti tomu výsledky získané na základě směšovací Helmholtzovy energie pro tuhý roztok Ag-Ge 1/108 rozpustnost nadhodnocují, a to přibližně deseti-násobně. V případě soustavy Ag-Pb jsou výsledky získané na základě obou superbuněk, a to jak ze směšovací Helmholtzovy, tak Gibbsovy energie je predikce rozpustnosti velmi dobrá (Obrázek 31 dole), přičemž nejlepší shoda je u výpočtu ze superbuňky obsahující 108 atomů, který nejen že lépe reflektuje experimentální křivku rozpustnosti v oblasti nízkého obsahu Pb, ale také se od ní pomaleji odklání s rostoucím obsahem Pb.

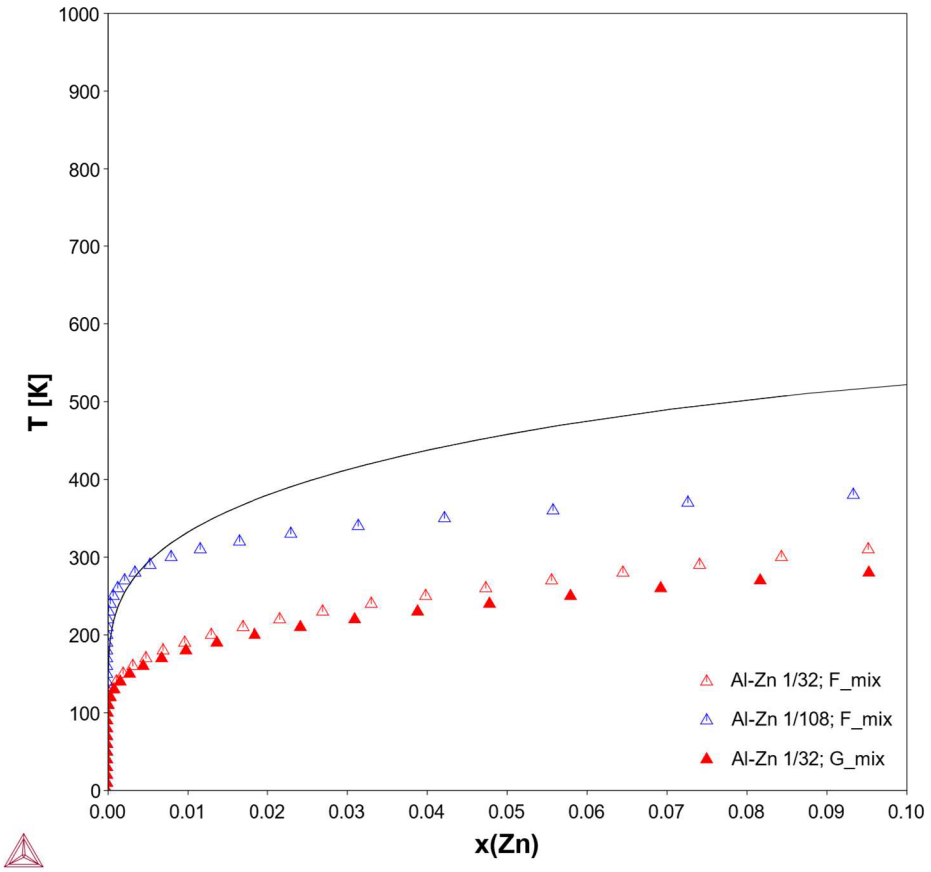
V případě soustavy Ag-Zn (Obrázek 32 nahoře) komplikuje predikci rozpustnosti zejména atypický tvar fázového diagramu Ag-Zn, podle kterého se při teplotě 0 K vyskytuje rozpustnost přibližně 10 % Zn ve stříbru. Z podstaty exponenciální závislosti rovnice 82 bude vždy predikovaná křivka rozpustnosti při teplotách blížících se absolutní nule směřovat také do nuly (za předpokladu, že rozdíl energií je záporný). V důsledku toho není možné tvar diagramu s částečnou rozpustností při 0 K předpovědět. Vzhledem k této zásadní nevýhodě jsou stále výsledky podle rovnice 82 jsou relativně přijatelné, protože reflektují velmi snadnou rozpustnost zinku ve stříbru. Při vyšších teplotách (150-500 K) to ale vede k silnému nadhodnocení rozpustnosti. Pro $\Delta G_{mix}^{AB}(T)$ jsou výsledné hodnoty $S^{AgZn} \doteq 1$ pro všechny sledované teploty.



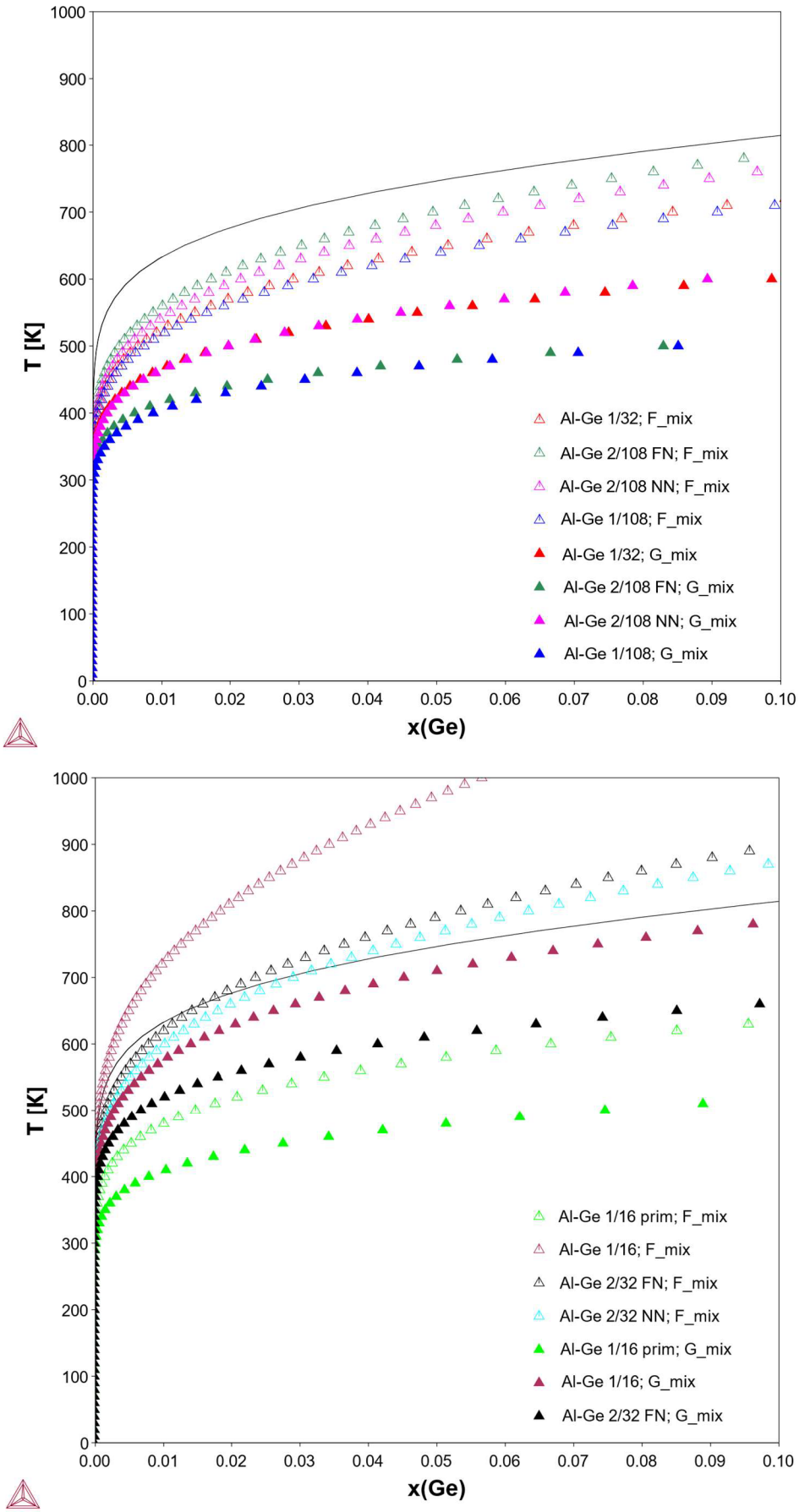


Obrázek 31: Vypočítaná rozpustnost v soustavách Ag-Ge (nahoře, experimentální eutektická teplota: 923 K [96]) a Ag-Pb (dole, exp. eutektická teplota: 576 K [97]).

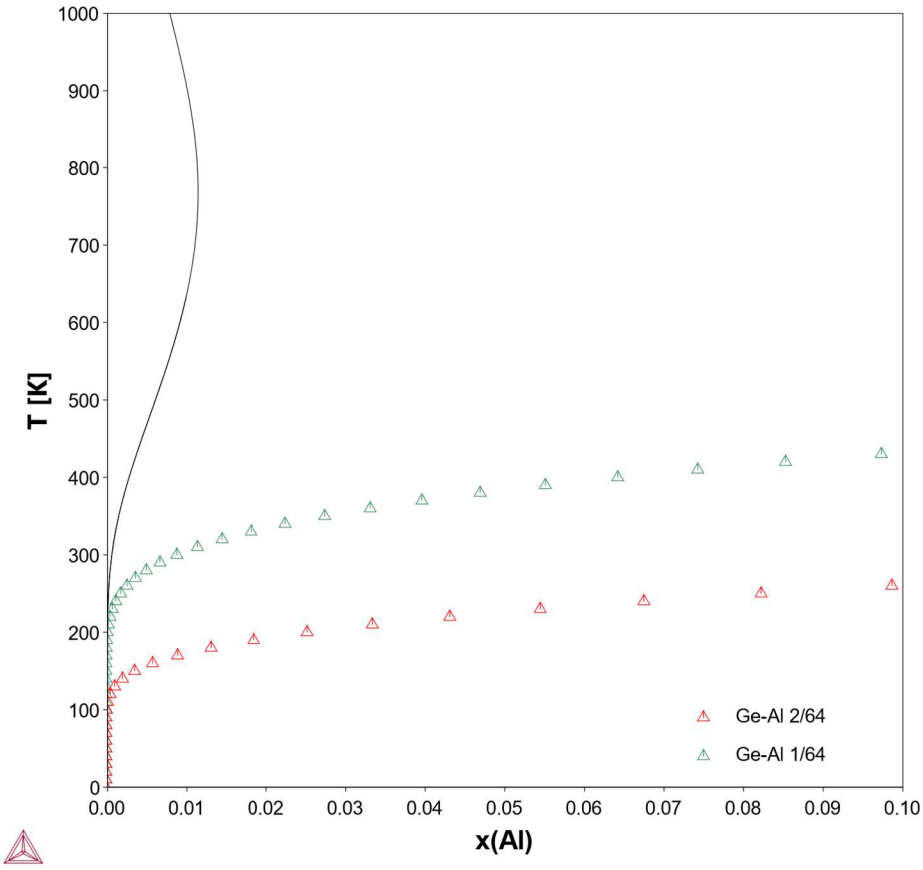


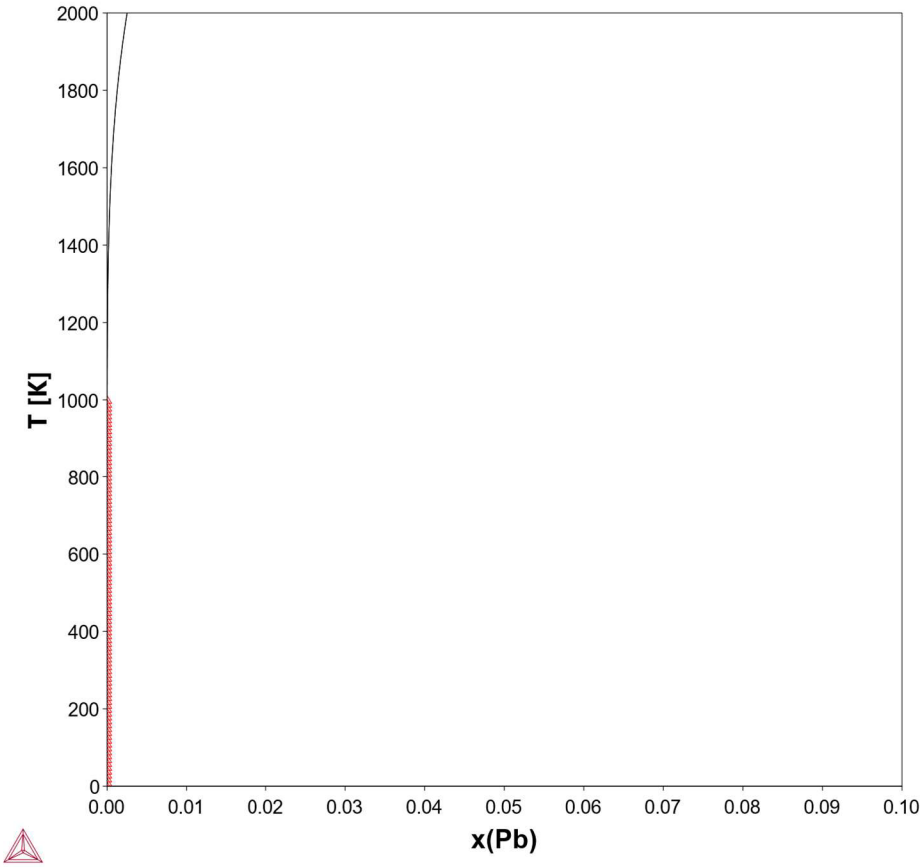


Obrázek 32: Vypočítaná rozpustnost v soustavách Ag-Zn (nahoře) a Al-Zn (dole, exp. eutektoidní teplota: 550 K [110]).

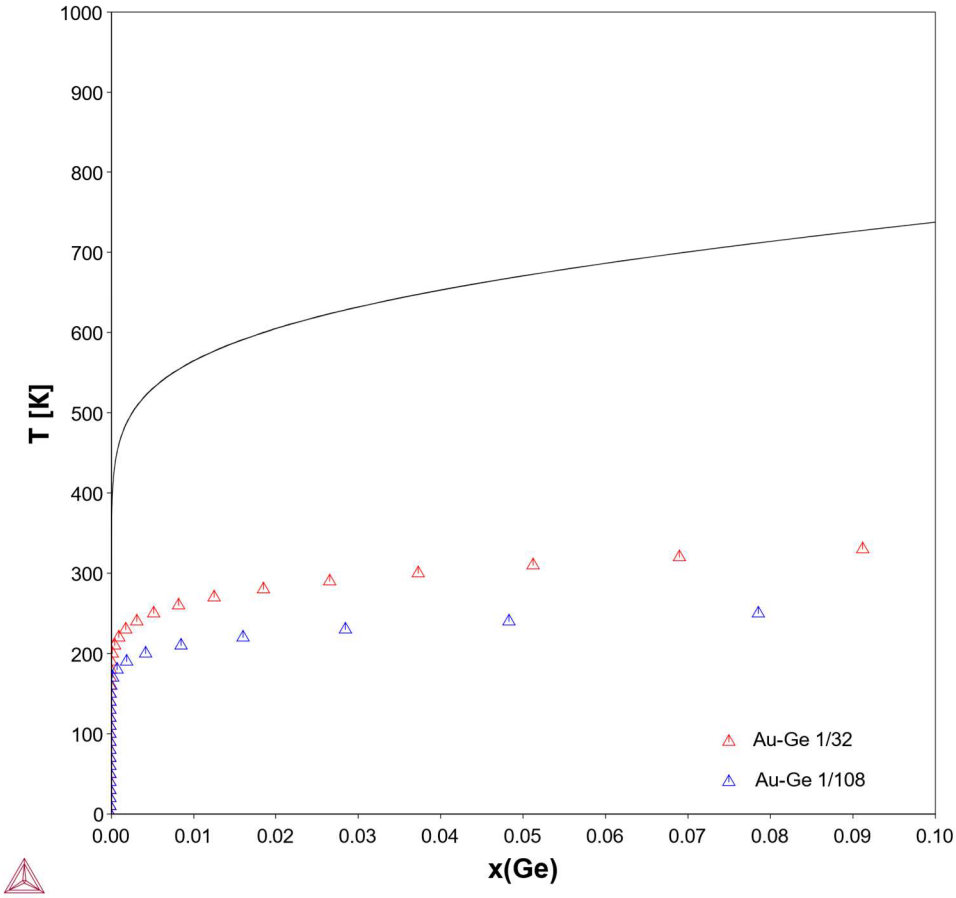


Obrázek 33: Vypočítaná rozpustnost v soustavě Al-Ge (exp. eutektická teplota: 698 K [99]).





Obrázek 34: Vypočítaná rozpustnost v soustavách Ge-Al (nahoře, exp. eutektická teplota: 698 K [99]) a Al-Pb (dole).



Obrázek 35: Vypočítaná rozpustnost v soustavě a Au-Ge (exp. eutektická teplota: 634 K [56]).

U soustavy Al-Zn (Obrázek 32 dole) obě výsledné křivky rozpustnosti vypočítané pro dvaatřiceti atomovou buňku nadhodnocují rozpustnost přibližně patnáctinásobně na celém sledovaném rozsahu chemického složení. Výsledky pro superbuňku obsahující 108 atomů ale již reflektují experimentální tvar křivky rozpustnosti výrazně lépe, přestože s rostoucím obsahem Zn začíná také znatelně rozpustnost nadhodnocovat. Dále v soustavě Al-Pb (Obrázek 34 dole) byla vzhledem k velmi vysoké hodnotě směšovací energie při 0 K vyhodnocena rozpustnost pouze pro dvaatřiceti atomovou superbuňku na základě harmonické aproximace. Tyto výsledky velmi dobře reflektují nulovou rozpustnost olova ve hliníku – na celém teplotním intervalu jsou hodnoty $S^{AlPb} < 10^{-5}$. V Obrázku 35 jsou zobrazeny výsledné křivky rozpustnosti pro soustavu Au-Ge, u které výsledky pro obě dvě superbuňky velmi výrazně nadhodnocují experimentálně zjištěnou rozpustnost.

Poslední zkoumanou soustavou byla Al-Ge, pro níž jsou výsledky vzhledem k počtu zkoumaných superbuněk rozděleny do Obrázků 33 a 34 nahoře. Na straně bohaté na germanium (Obrázek 34 nahoře) výsledky pro obě zkoumané superbuňky opět velmi výrazně rozpustnost nadhodnocují, ačkoli v případě tuhého roztoku Ge-Al 1/64 se alespoň objevuje nezanedbatelná rozpustnost na přijatelně blízké teplotě ve srovnání s experimentálním diagramem (rozdíl ~75 K). Z výsledků pro tuhé roztoky bohaté na hliník (Obrázek 33) vyplývá, že u většiny superbuněk jsou výsledné křivky rozpustnosti

ve velmi dobré shodě s experimentálním diagramem v případě výpočtů založených pouze na harmonické aproximaci. Výjimku tvoří pouze obě šestnácti atomové buňky, přičemž konvenční *fcc* buňka o šestnácti atomech značně podhodnocuje rozpustnost, a naopak primitivní *fcc* buňka o šestnácti atomech ji relativně výrazně nadhodnocuje. Jak již bylo ale zmíněno dříve, buňky obsahující pouze šestnáct atomů mohou být nedostatečně velké pro zajištění spolehlivé přesnosti fononových výpočtů, což navíc podporuje výrazný rozdíl mezi jejich výslednými predikcemi, takže je nutno brát tyto výsledky s jistou rezervou. Mezi zbývajícími superbuňkami lze vypozorovat trend, kdy se zvyšujícím se obsahem germania roste i přesnost predikce rozpustnosti. Jediný tuhý roztok, který tento trend nesplňuje je Al-Ge 1/32. Pokud byla do výpočtu zahrnuta i teplotní roztažnost, a výpočet rozpustnosti tedy proveden na základě směšovací Gibbsovy energie, došlo u všech tuhých roztoků v Al-Ge k relativně výraznému navýšení predikované rozpustnosti, což vedlo k obecně horší shodě s experimentální křivkou rozpustnosti. Zahrnutí teplotní roztažnosti způsobilo v průměru téměř dvanácti násobné zvýšení rozpustnosti podle rovnice 82.

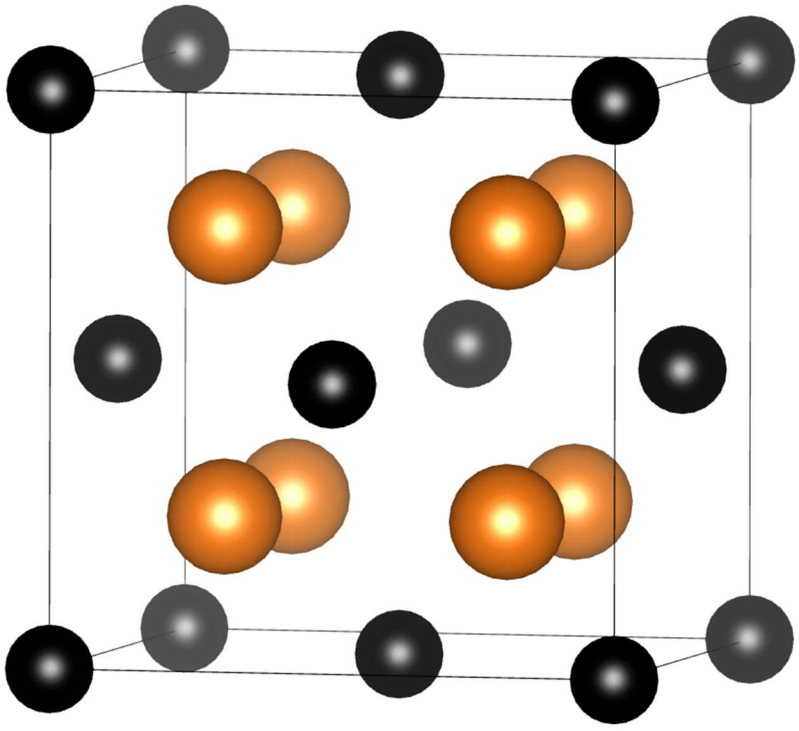
Na základě prezentovaných výsledků v Obrázcích 31-35 lze dojít k závěru, že prezentovaná metoda skutečně dokáže relativně dobře odhadnout rozpustnost v různých binárních soustavách, ačkoli v závislosti na konkrétním chemickém složení má tendenci hodnoty rozpustnosti nadhodnocovat. U všech soustav, kde byla vyhodnocena i směšovací Gibbsova energie G_{mix}, vedlo zahrnutí teplotní roztažnosti do výpočtu vždy ke zvýšení hodnot odhadované rozpustnosti. Vzhledem k tendenci metody rozpustnost nadhodnocovat, lze tohoto faktu využít a vycházet ze směšovací Helmholtzovy energie a díky tomu lze přibližně desetinásobně snížit výpočetní náročnost fononových výpočtů v rámci navazujícího výzkumu.

U některých studovaných soustav – zejména Ag-Ge, Al-Zn a tuhých roztoků v germaniu v soustavě Al-Ge – jsou výsledky závislé také na obsahu přísadového prvku v tuhém roztoku. V případě Ag-Ge je predikována vyšší rozpustnost při nižším obsahu germania, zatímco v případě Al-Zn a Ge-Al jsou hodnoty vypočítané rozpustnosti vyšší pro superbuňky s vyšším obsahem Zn, respektive Al. Méně výrazná je potom závislost na obsahu germania v případě tuhých roztoků v Al, u kterých s rostoucím obsahem germania predikovaná rozpustnost klesá.

9.7 Soustava Ge-Mg-Sn

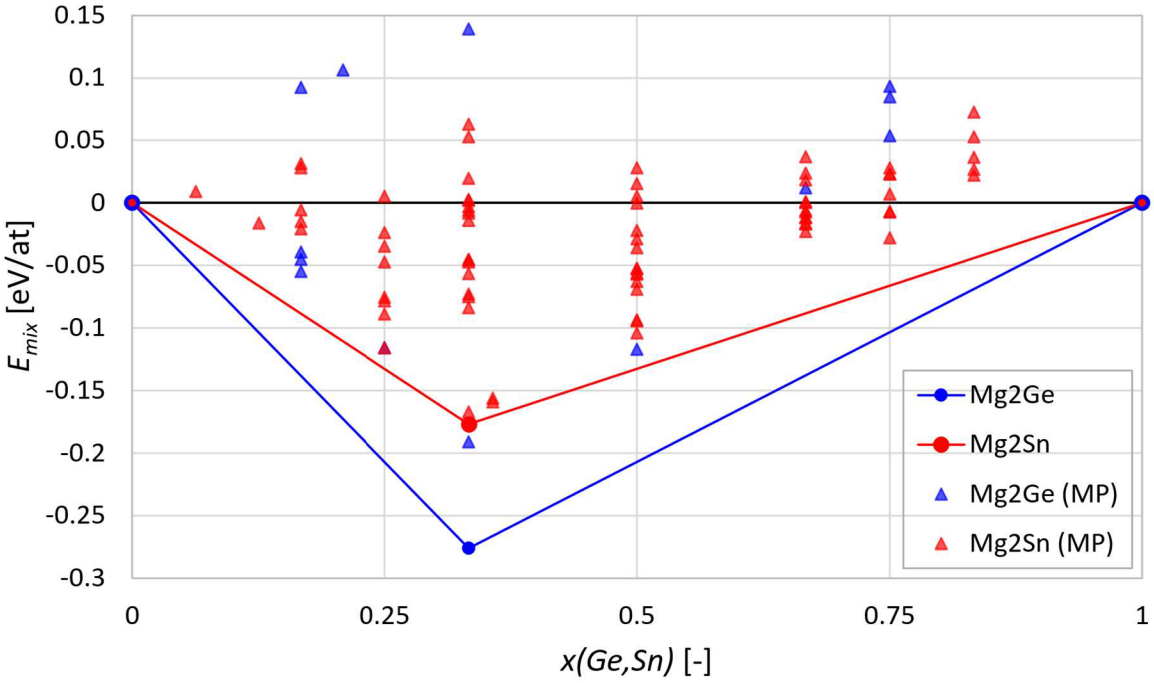
V rámci projektu zaměřeného na studium soustavy Al-Ge-Mg-Sn byla zkoumána fázová stabilita v ternárním subsystému Ge-Mg-Sn, a to zejména za účelem získání hodnot termodynamických veličin v oblasti nízkých teplot a jejich následným použití pro vytvoření termodynamické databáze třetí generace pro tento systém. K tomuto byly použity harmonická a kvazi-harmonická aproximace obdobně jako v případě předchozí části této práce. Pro studium fázové stability této soustavy je stejně jako v předchozích případech nutné znát jak totální energii, tak teplotní závislosti dalších energetických příspěvků čistých prvků tuto soustavu tvořících. Tyto výsledky jsou již v této práci uvedeny v Tabulkách 1-3, Obrázcích 12-17 a Příloze 1. Také je důležité zdůraznit, že pro metodu CALPHAD je nutné pro optimalizaci interakčních parametrů ternárního systému nejdříve dostatečně přesně znát popis pro všechny tři binární subsystémy, ze kterých se skládá. Stejně tak je nutné postupovat i v případě použití *ab initio* metod.

Binární subsystémy (Ge-Mg [99], Ge-Sn [111] a Mg-Sn [112]) byly již v minulosti zkoumány jak experimentálně, tak z pohledu DFT výpočtů (pro teplotu 0 K). Díky online databázím [46,103,113], které shromažďují výsledky DFT výpočtů je k dispozici obrovské množství různých chemických složení a krystalických struktur vypočítaných v rámci každého z těchto tří binárních systémů, a dokonce i několik struktur ternárních. Z dostupných experimentálních a teoretických výsledků je známo, že soustava Ge-Sn neobsahuje žádné intermediální fáze a oba prvky vykazují navzájem téměř nulovou rozpustnost. Zbývající dvě binární soustavy, Ge-Mg a Mg-Sn, obsahují každá jednu intermediální fázi Mg_2Ge, resp. Mg_2Sn. Tyto intermediální fáze krystalizují s kubickou strukturou typu anti-CaF_2 [114], která je zobrazena na Obrázku 36.

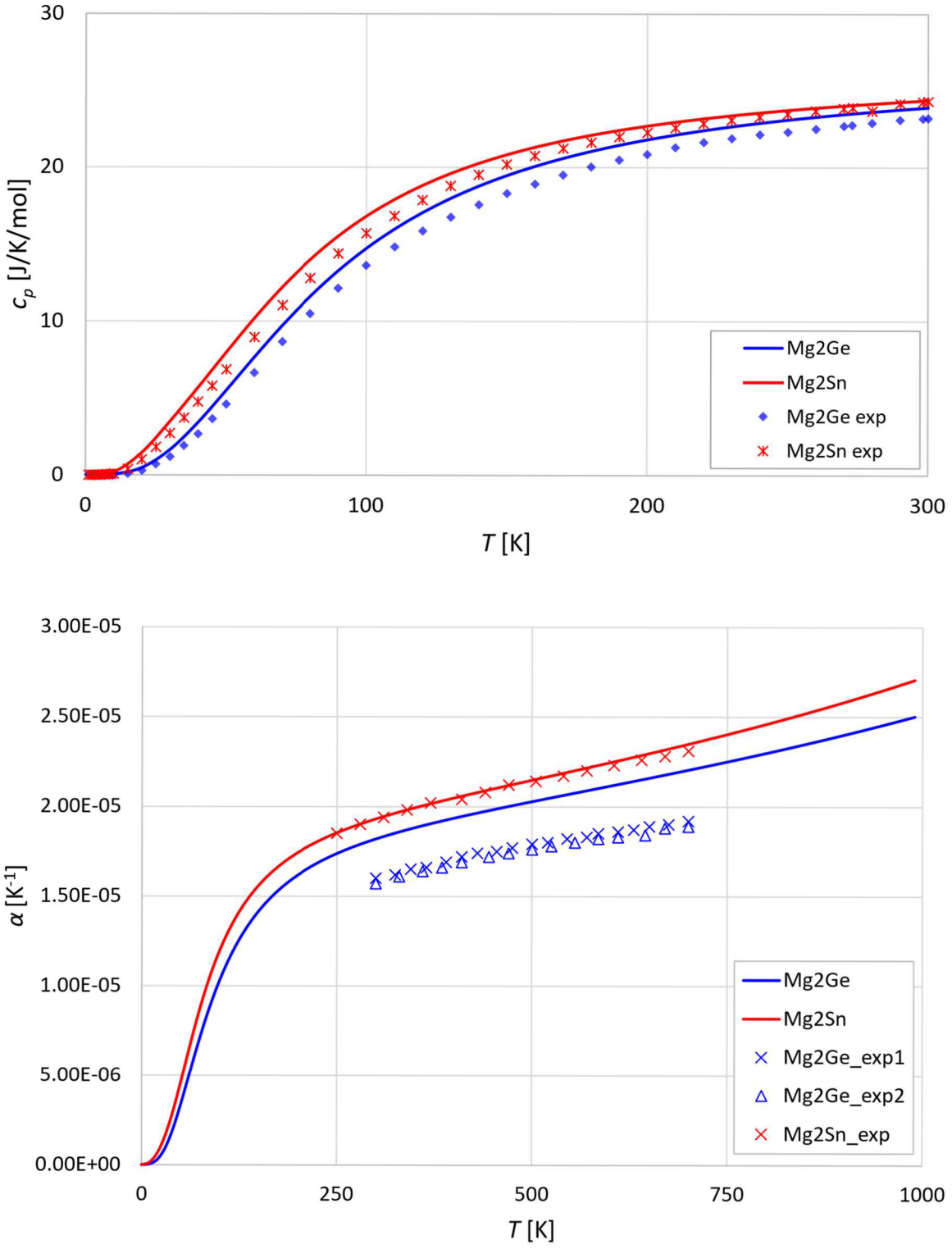


Obrázek 36: Anti-CaF_2 struktura Mg_2Ge a Mg_2Sn. Oranžové atomy reprezentují Mg a černé Ge nebo Sn.

Pro binární soustavy Ge-Mg a Mg-Sn byl na základě dostupných teoretických informací a výpočtů provedených v rámci této práce vyhodnocen convex hull pro každou z nich. Tyto jsou zobrazeny na Obrázku 37, doplněné o směšovací energie dostupné z [46], se kterými jsou výsledky této práce ve velmi dobré shodě. Následně bylo provedeno porovnání výsledných tepelných kapacit při konstantním tlaku $c_p(T)$ [115,116] a teplotní roztažnosti $\alpha(T)$ [114,117] pro obě binární intermediální fáze – viz Obrázek 38. Výsledky pro tepelnou kapacitu jsou ve velmi dobré shodě s experimentálními daty, přestože při nízkých teplotách její hodnoty mírně nadhodnocují, a to zejména v případě Mg_2Ge. Shoda vypočítaných hodnot teplotní roztažnosti s ostatními publikovanými výpočetními daty je takřka dokonalá v případě Mg2Sn. V případě Mg2Ge jsou hodnoty opět nadhodnoceny, a to přibližně o 13-15 %.



Obrázek 37: Convex hull pro soustavy Mg-Ge a Mg-Sn doplněný o směšovací energie struktur dostupných z databáze Materials Project [46].

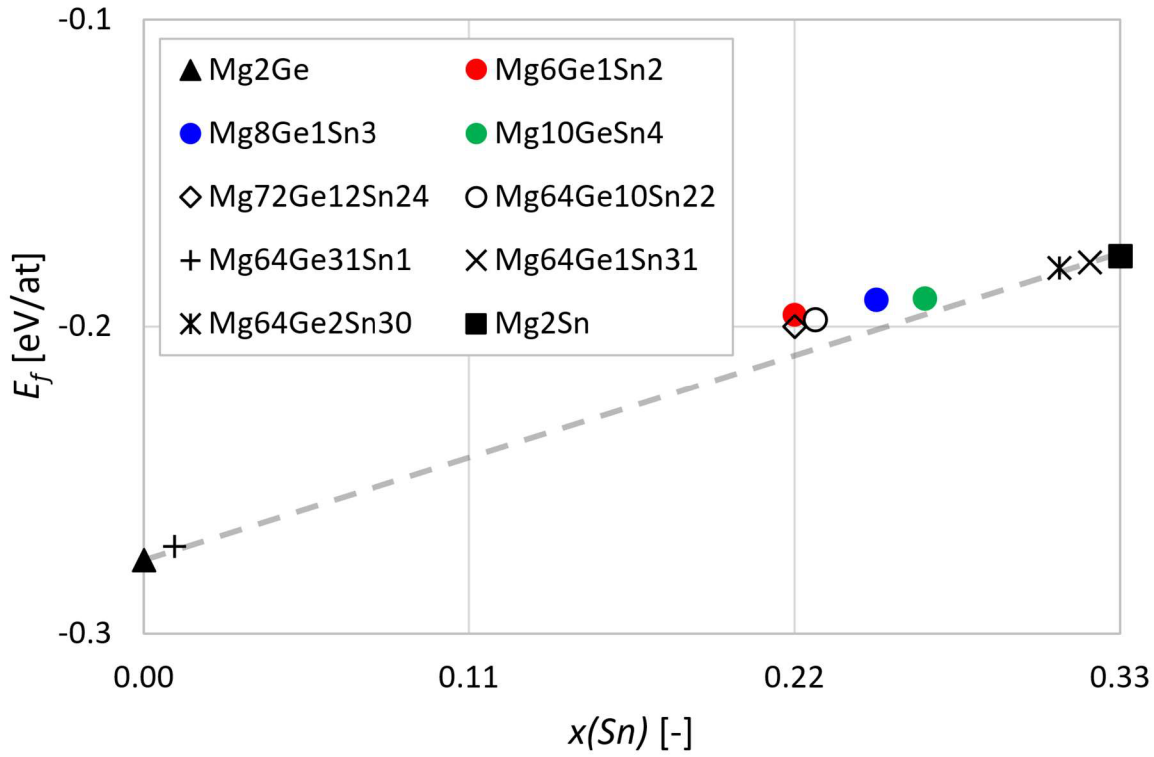


Obrázek 38: Vypočítané teplotní závislosti tepelné kapacity při konstantním tlaku $c_p(T)$ doplněné o experimentální data dostupná z [115,116] (nahoře) a teplotní roztažnosti $\alpha(T)$ doplněné o publikované vypočítané hodnoty dostupné z [114,117] (dole) pro Mg_2Ge a Mg_2Sn.

V rámci zkoumání kvazi-binárního systému Mg_2Ge-Mg_2Sn byly provedeny výpočty jak pro několik stechiometrických intermediálních fází, tak i pro několik tuhých roztoků o různém složení. Tuhé roztoky obsahující více přísadových atomů byly generovány metodou SQS (Special Quasirandom Structures) Všechny zkoumané struktury jsou spolu s hodnotami směšovací energie a ΔE_{hull} uvedeny v Tabulce 5. ΔE_{hull} vyjadřuje, jak vysoko nad convex hullem leží energie dané fáze. V případě tuhých roztoků byla na základě předchozích výsledků provedena pouze harmonická aproximace.

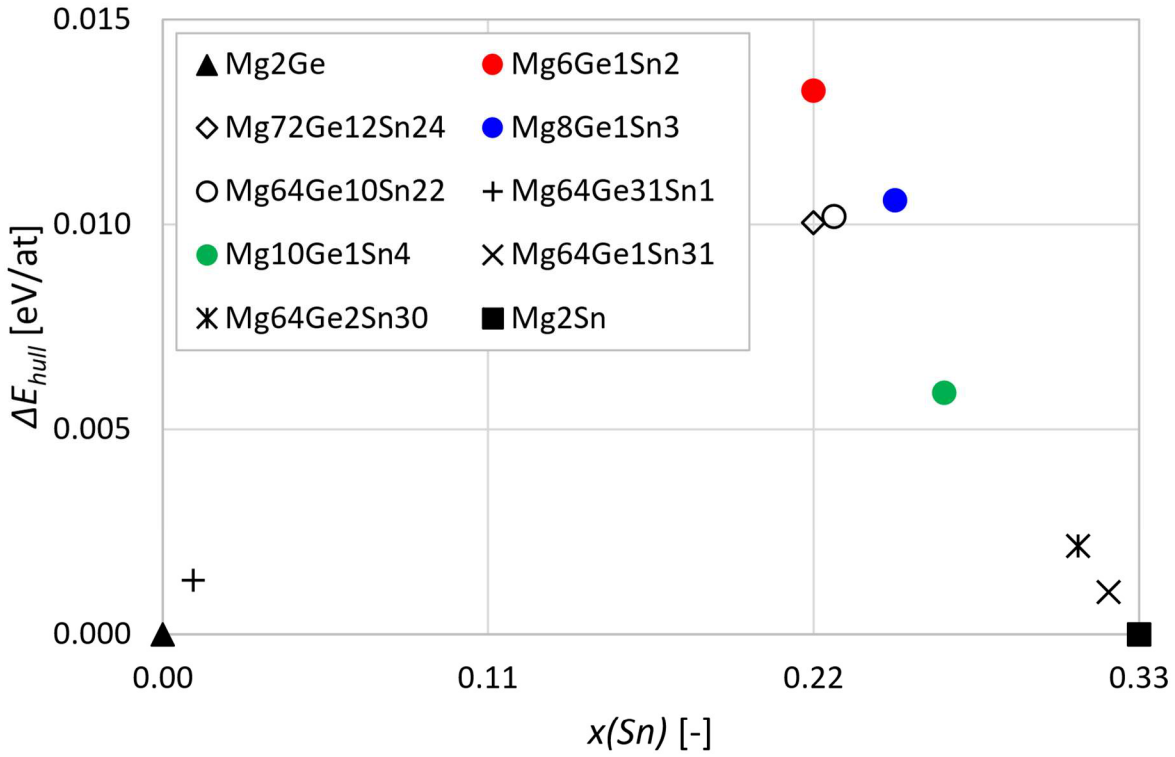
	Chem. složení	***x(Sn)* [-]**	**QHA**	***E*$_{mix}$ [meV/at]**	**ΔE_{hull} [meV/at]**
Intermediální fáze	Mg_2Ge	0	×	-276,1	0
	$Mg_6Ge_1Sn_2$	0,22	×	-196,7	13,2
	$Mg_8Ge_1Sn_3$	0,25	×	-191,1	10,6
	$Mg_{10}Ge_1Sn_4$	0,27		-190,9	5,9
	Mg_2Sn	0,33	×	-176,9	0
Tuhé roztoky	$Mg_{64}Ge_{31}Sn_1$	0,01		-271,7	1,3
	$Mg_{72}Ge_{12}Sn_{24}$	0,22		-199,9	10,1
	$Mg_{64}Ge_{10}Sn_{22}$	0,23		-197,7	10,2
	$Mg_{64}Ge_2Sn_{30}$	0,31		-181,0	2,2
	$Mg_{64}Ge_1Sn_{31}$	0,32		-179,0	1,0

Tabulka 5: Intermediální fáze a tuhé roztoky uvažované v kvazi-binární soustavě Mg2Ge-Mg2Sn.



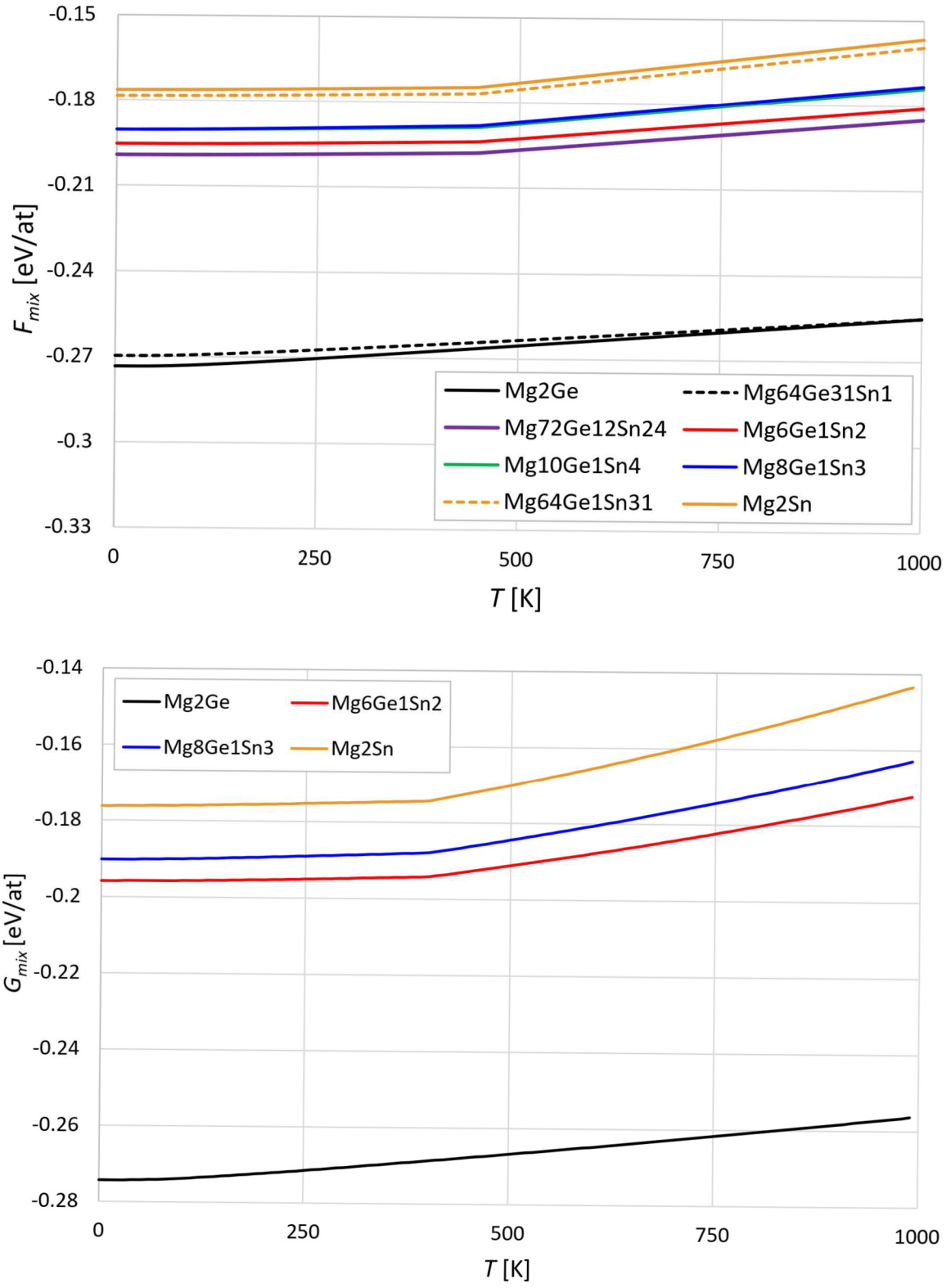
Obrázek 39: Convex hull pro kvazi-binární soustavu Mg_2Ge-Mg_2Sn při teplotě 0 K sestrojený z E_{mix}.

Convex hull sestrojený na základě směšovacích energií pro jednotlivé fáze v této soustavě je zobrazen v Obrázku 39. Vzhledem k tomu, že všechny zkoumané struktury leží v convex hullu v záporných hodnotách ale nad spojnicí Mg_2Ge a Mg_2Sn, nachází se všechny v metastabilní oblasti, což napovídá, že žádná z nich není stabilní při teplotě 0 K. Protože v convex hullu na Obrázku 39 je hranice stability (v obrázku naznačena šedou přerušovanou čarou) závislá na chemickém složení, byla pro další přehlednější zobrazení teplotní závislosti upravena konstrukce convex hullu odečtením energie odpovídající hranici stability o příslušném chemickém složení od energií všech studovaných struktur. Takto upravený convex hull sestrojený na základě ΔE_{hull}, ve kterém je již hranicí stability hodnota 0 nezávisle na složení je zobrazen na Obrázku 40. Následně lze tedy přehledně zobrazit závislost $F_{mix}(T)$ a $G_{mix}(T)$ na teplotě, přičemž záporné hodnoty znamenají stabilitu dané fáze a kladné hodnoty odpovídají stavu metastabilnímu.



Obrázek 40: Convex hull pro kvazi-binární soustavu Mg_2Ge-Mg_2Sn při teplotě 0 K sestrojený z ΔE_{hull}.

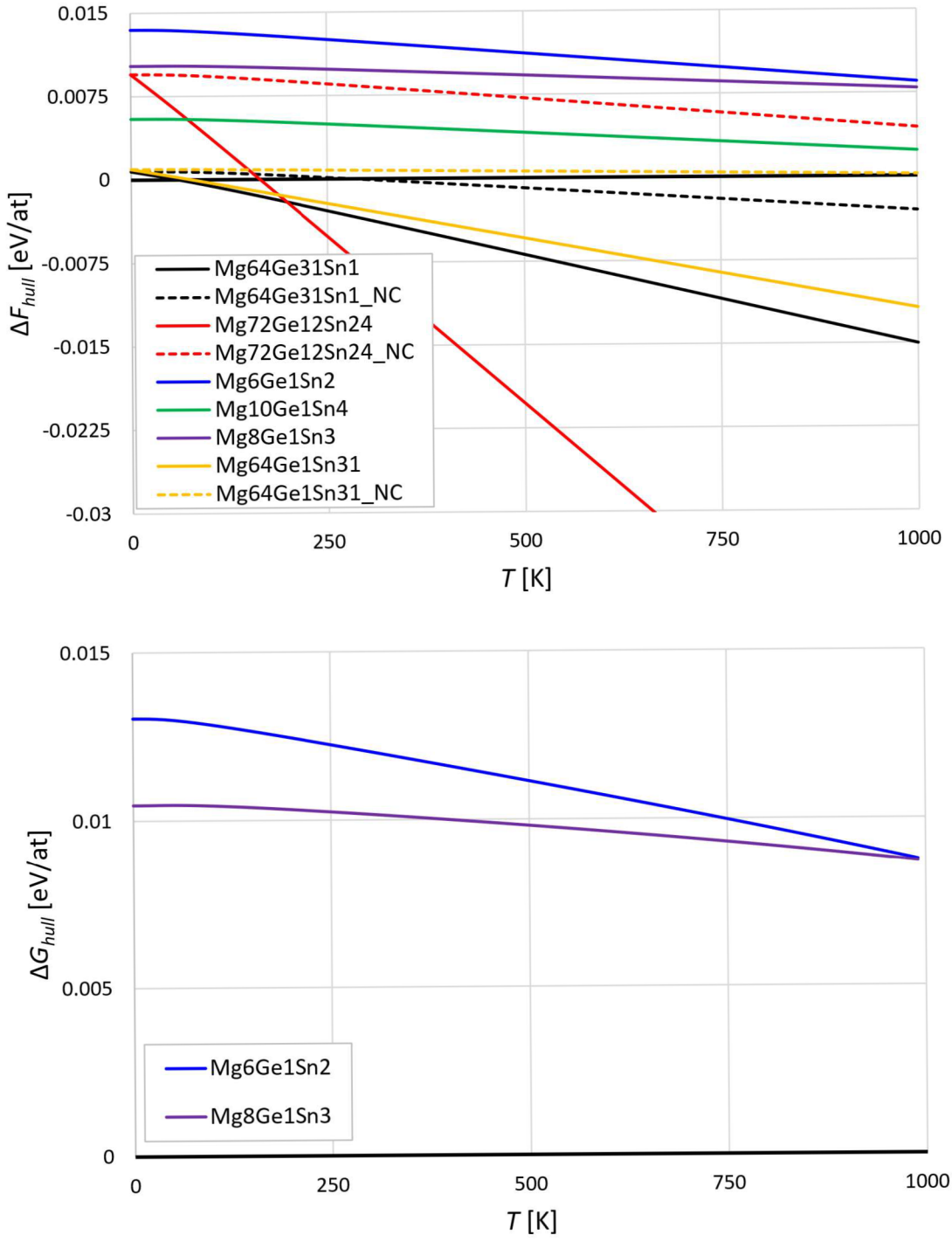
Teplotně závislé směšovací energie (Helmholtzova i Gibbsova) všech těchto struktur s rostoucí teplotou postupně rostou, řádově o desítky meV/at na studovaném teplotním rozsahu, kde ale vždy zůstávají výrazně stabilnější ve srovnání s čistými prvky. Teplotní závislosti směšovací Helmholtzovy (nahoře) a Gibbsovy (dole) energie jsou vyneseny na Obrázku 41. Zlom na křivkách směšovací Helmholtzovy energie (na teplotě 450 K) a směšovací Gibbsovy energie (na teplotě 400 K) souvisí se změnou stabilní struktury čistého cínu z diamantové na tetragonální.



Obrázek 41: Směšovací Helmholtzova (nahoře) a Gibbsova (dole) energie intermediálních fází a tuhých roztoků v kvazi-binární soustavě Mg_2Ge-Mg_2Sn.

Jak bylo již uvedeno dříve v této práci, v případě tuhých roztoků má nezanedbatelný vliv na jejich stabilizaci i konfigurační entropie. Protože jsou binární intermediální fáze isostrukturní a mají jednoznačně oddělenou podmřížku hořčíku a podmřížku germania

a cínu, lze očekávat, že rozpustnost podél kvazi-binární hranice se bude realizovat převážně na podmřížce cínu/germania. Z tohoto důvodu nelze vycházet z ideální konfigurační entropie, protože ta mezi atomovými pozicemi na jednotlivých podmřížkách nerozlišuje. Na rozdíl od předchozí části zde tedy byla konfigurační entropie vypočítána tak, že podmřížka hořčíku byla považována za obsazenou pouze hořčíkem, a tedy se do konfigurační entropie neprojevila a na druhé podmřížce bylo uvažováno ideální míšení cínu a germania.



Obrázek 42: Stabilizace jednotlivých fází s rostoucí teplotou získaná z Helmholtzovy (nahoře) a Gibbsovy (dole) energie. Čárkované teplotní závislosti neuvažují konfigurační entropii.

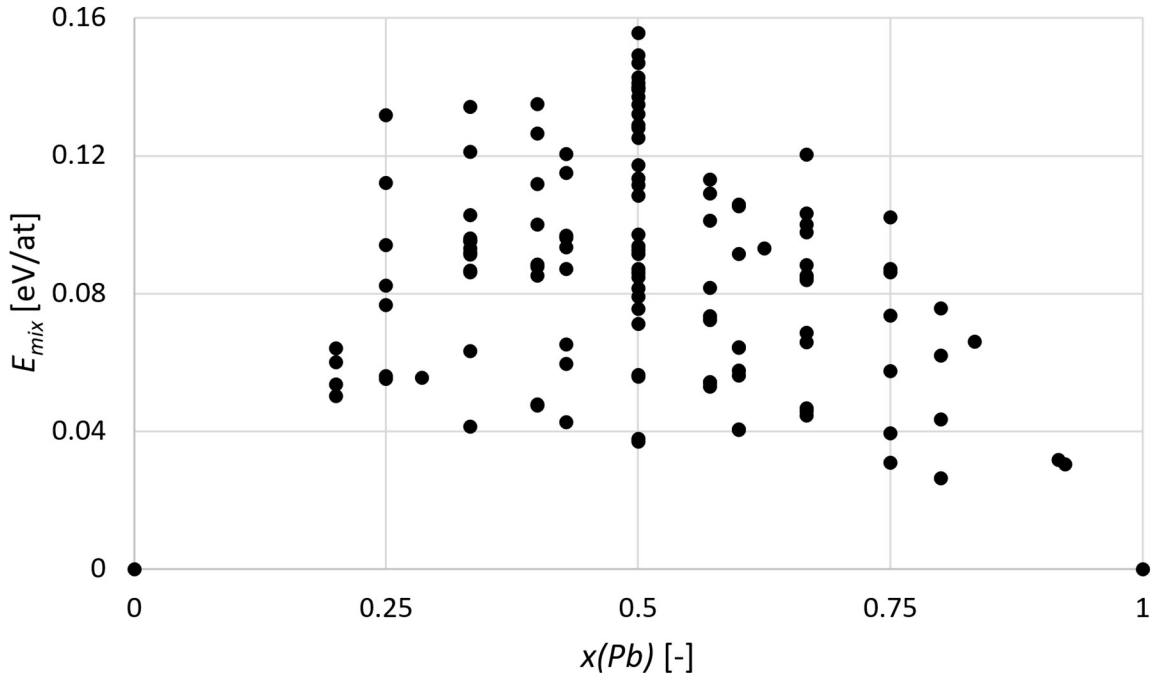
Analogicky k energii nad convex hullem ΔE_{hull} při teplotě 0 K, byl tento rozdíl vypočítán i na základě Helmholtzovy a Gibbsovy energie. V případě tuhých roztoků byly vyhodnoceny teplotní závislosti jak bez, tak i se zahrnutím konfigurační entropie. Výsledky jsou zobrazeny na Obrázku 42. Protože jsou energie ΔF_{hull} a ΔG_{hull} vyhodnoceny relativně vůči energiím Mg_2Ge a Mg_2Sn, jsou vyčísleny pouze pro ternární fáze, v případě binárních intermediálních fázích by nabývaly hodnotu 0 na celém teplotním rozsahu. Z výsledků v Obrázku 42 je zřejmé, že v případě intermediálních fází nedochází k jejich stabilizaci na celém teplotním rozsahu. Oproti tomu u tuhých roztoků ke stabilizaci dochází, a to za velmi nízkých teplot. Jednotlivé vypočítané teploty stabilizace (neboli teploty, na kterých ΔF_{hull} protíná na Obrázku 42 osu teploty) spolu s příslušnými hodnotami konfigurační entropie S_{conf} jsou uvedeny v Tabulce 6 a naznačují, že na základě vibračního a konfiguračního energetického příspěvku je rozpustnost v soustavě Mg_2Ge-Mg_2Sn velmi snadná. Tento výsledek je v případě tuhého roztoku $Mg_{72}Ge_{12}Sn_{24}$ v rozporu jak s původními experimentálními výsledky podle [118], tak i se současnými, zatím nepublikovanými výsledky, získanými v rámci experimentální části výzkumné skupiny pracující na tomto projektu. Makarov *et al.* [118] na základě měření získali pro tuto soustavu peritektický diagram s peritektickou teplotou přibližně 1143 K a odhadují pod peritektickou teplotou oblast omezené rozpustnosti v rozsahu cca 10-22 % Sn.

Tuhý roztok	***x(Sn)* [-]**	**S_{conf} [eV/K]**	**T_{NC} [K]**	**T_S [K]**
$Mg_{64}Ge_{31}Sn_1$	0,01	$1{,}198\times10^{-5}$	281,2	59,8
$Mg_{72}Ge_{12}Sn_{24}$	0,22	$5{,}485\times10^{-5}$	>1000	163,9
$Mg_{64}Ge_1Sn_{31}$	0,32	$1{,}198\times10^{-5}$	>1000	77,4

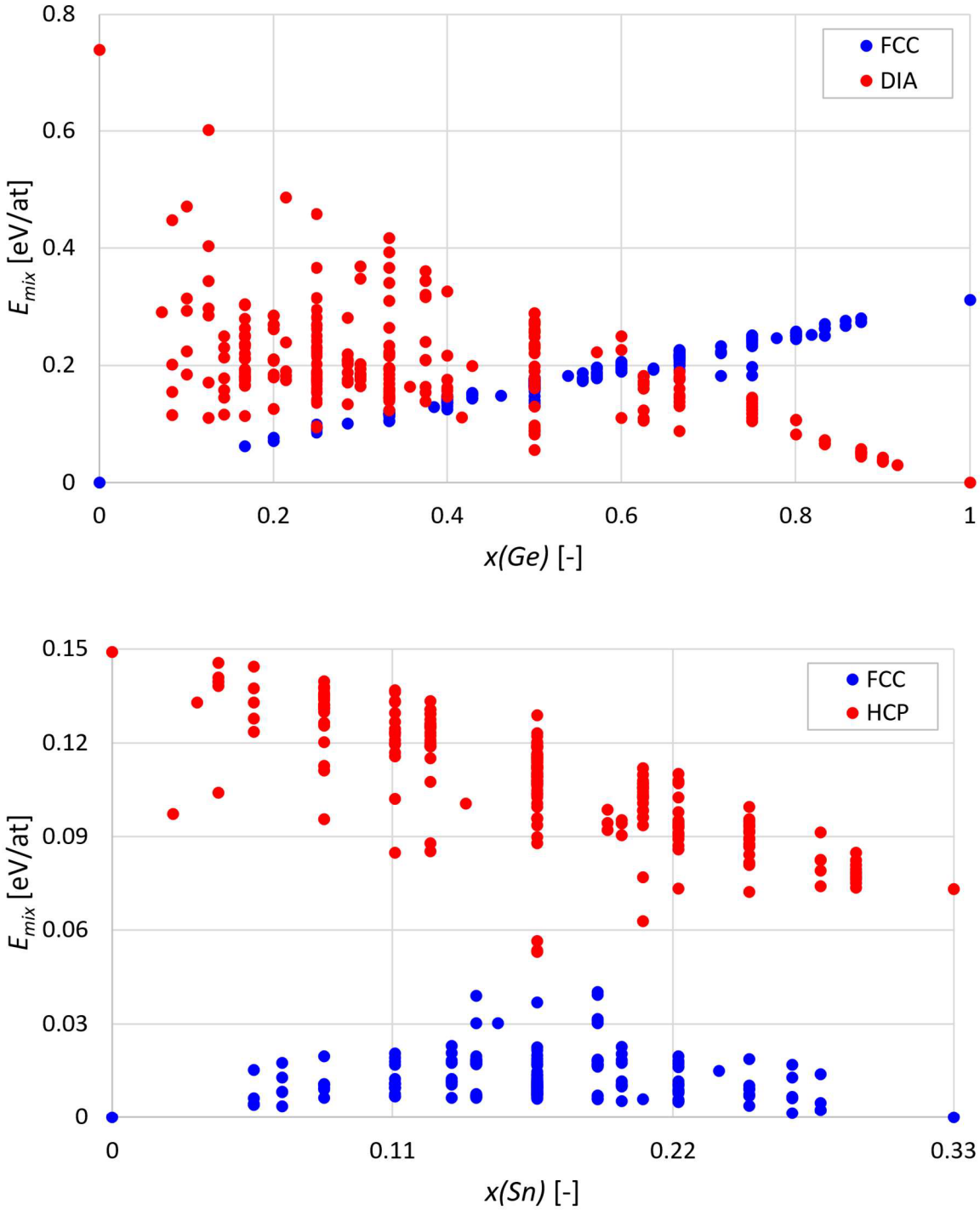
Tabulka 6: Teploty stabilizace jednotlivých tuhých roztoků vypočítané v této práci bez zahrnutí konfigurační entropie (T_{NC}) a s ním (T_S).

9.8 Cluster expansion a Monte Carlo simulace

Pro vybrané soustavy – Ag-Pb, Al-Ge, Mg2Ge-Mg2Sn a Ag-Au-Ge byly programem ATAT vygenerovány a následně zrelaxovány struktury pro výpočet meziatomových ECI potenciálů. Generování struktur tímto programem je omezeno vstupními soubory pouze na jedinou krystalovou mřížku, a proto nelze na základě jednoho datasetu vyloučit v soustavě přítomnost intermediální fáze s jinou mřížkou. Zároveň tato skutečnost komplikuje výpočty u soustav, ve kterých mají prvky odlišné mřížky, takže například v případě Al-Ge musel být výpočet proveden jednou pro *fcc* a jednou pro diamantovou strukturu, aby byly obsaženy základní stavy obou těchto prvků. Veškeré struktury a jejich směšovací energie, na základě kterých byly generovány ECI potenciály jsou pro jednotlivé soustavy zobrazeny na Obrázcích 43 a 44. Pro soustavu Ag-Pb byla provedena Cluster Expansion pouze pro *fcc* strukturu, pro soustavu Al-Ge pro *fcc* a diamantovou strukturu, pro Mg_2Ge-Mg_2Sn pro anti-CaF_2 a *hcp* strukturu a pro Ag-Au-Ge pro *fcc* a diamantovou strukturu.

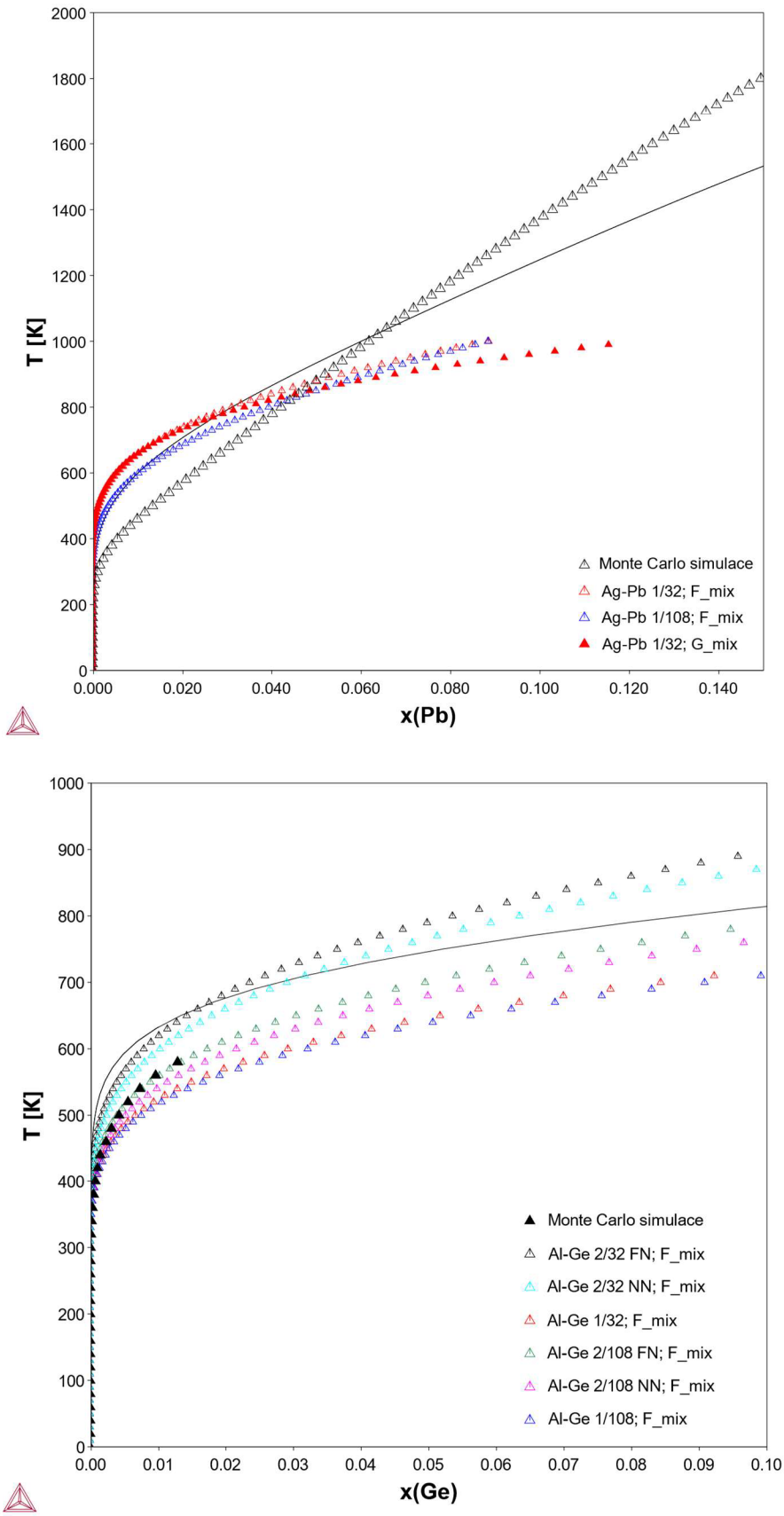


Obrázek 43: Směšovací energie struktur uvažovaných pro Cluster Expansion v soustavě Ag-Pb

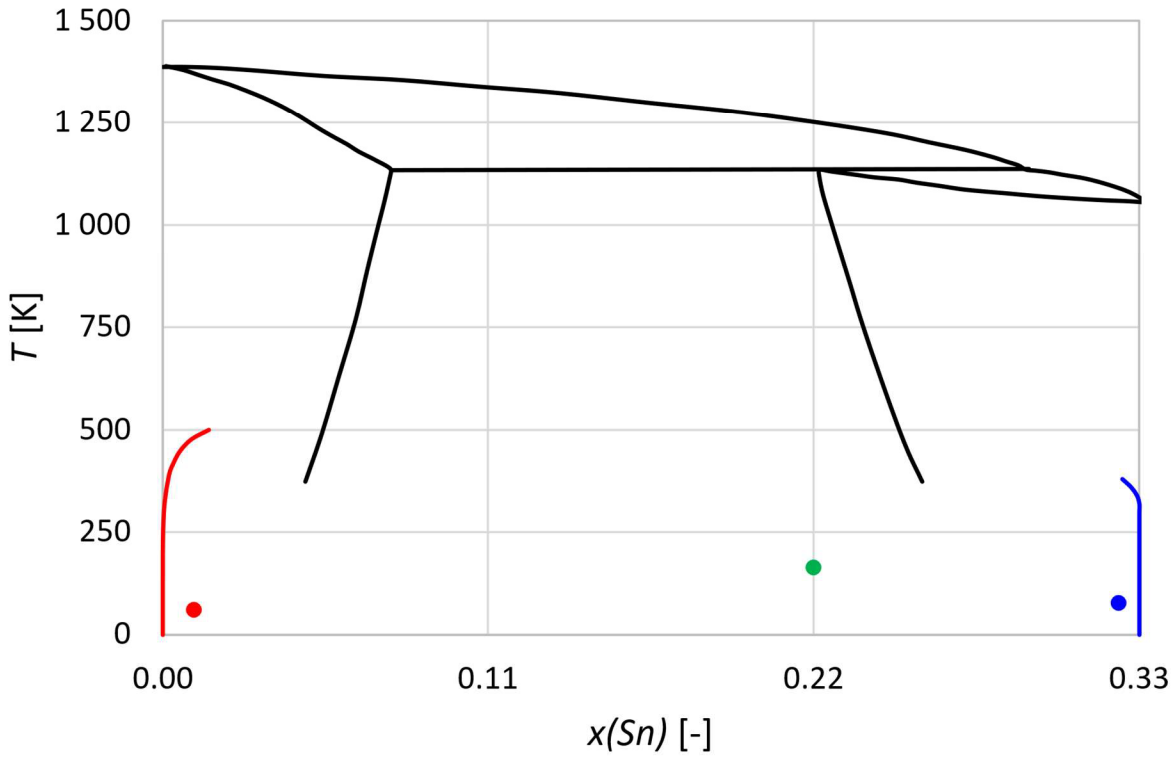


Obrázek 44: Směšovací energie struktur uvažovaných pro Cluster Expansion v soustavách Al-Ge (nahoře) a Mg_2Ge-Mg_2Sn (dole).

Pro soustavy Ag-Pb, Al-Ge a Mg_2Ge-Mg_2Sn byly provedeny Monte Carlo simulace na základě ECI meziatomových potenciálů. Výsledná křivka rozpustnosti v soustavě Ag-Pb je zobrazena na Obrázku 45, na kterém je vidět, že pro nízké koncentrace Pb poskytuje lepší výsledky výpočet rozpustnosti pomocí rovnice 82. Pro vyšší koncentrace Pb ve slitině (> 5 %) jsou již výsledky Monte Carlo simulace přesnější.



Obrázek 45: Vypočítané křivky rozpustnosti v soustavě Ag-Pb (nahoře) a Al-Ge (dole) na základě Monte Carlo simulací. Pro porovnání jsou zde uvedeny i výsledky vypočítané na základě modelu ideální rozpustnosti pro vybrané superbuňky.



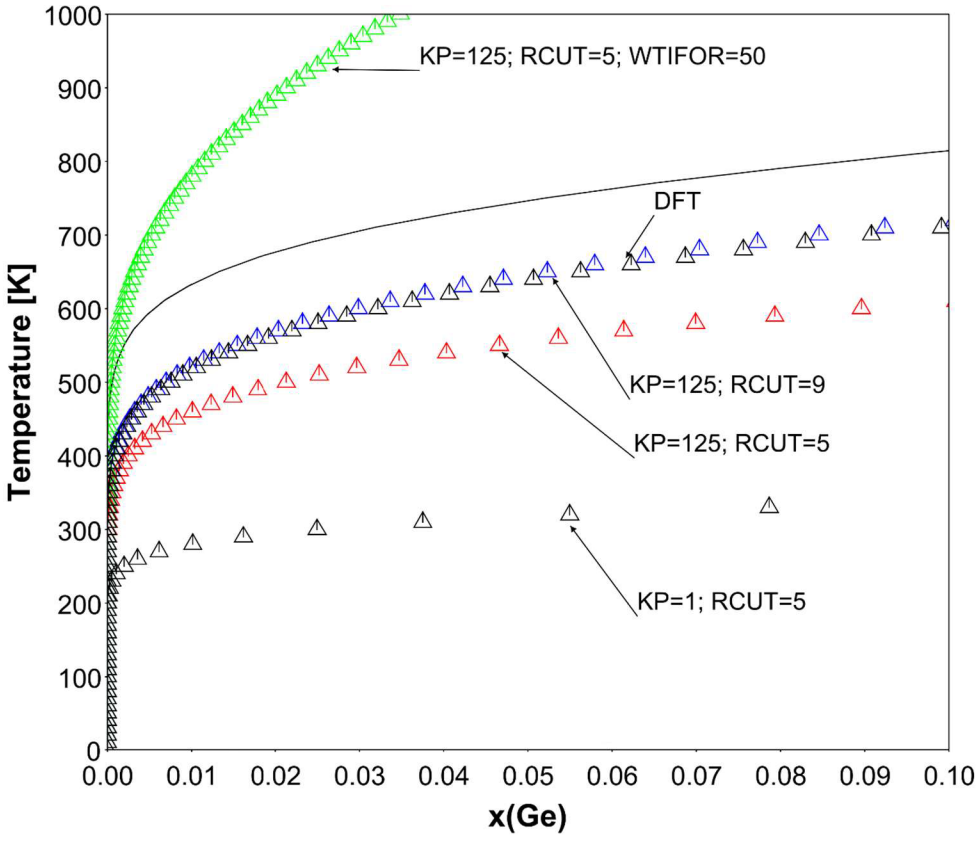
Obrázek 46: Vypočítané křivky rozpustnosti na základě Monte Carlo simulací pro soustavu Mg_2Ge-Mg_2Sn doplněné o teploty predikované stabilizace při uvažování ideální rozpustnosti na podmřížce Ge/Sn (viz Obrázek 42 a Tabulka 6). Tvar fázového diagramu převzat z [119].

V případě soustavy Al-Ge byla provedena Monte Carlo simulace pouze na základě ECI získaných z Cluster Expansion pro *fcc* mřížku a v případě Mg_2Ge-Mg_2Sn na základě ECI pro anti-CaF_2 strukturu. Do teploty přibližně 600 K jsou výsledky Monte Carlo simulace srovnatelně přesné s ostatními výpočty pro soustavu Al-Ge (viz Obrázek 45 dole). Vzhledem ke všeobecnému nedostatku experimentálních informací o soustavě Mg_2Ge-Mg_2Sn nelze přesnost vypočítaných hodnot rozpustnosti spolehlivě posoudit. Na základě naměřených dat podle [118] zpracovaných metodou CALPHAD s termodynamickým popisem publikovaným v [119] lze říci, že pro tuto soustavu výsledky Monte Carlo simulací výrazně podhodnocují rozpustnost. Naopak v případě předchozích výpočtů uvažujících ideální rozpustnost na podmřížce Ge/Sn odpovídají výsledky pro tuhé roztoky $Mg_{64}Ge_{31}Sn_1$ a $Mg_{64}Ge_1Sn_{31}$ trendu křivek rozpustnosti v Obrázku 46. Tuhý roztok $Mg_{72}Ge_{12}Sn_{24}$ teplotu stabilizace výrazně podhodnocuje (neboli předpovídá příliš snadnou rozpustnost). Tyto výsledky naznačují, že chování tohoto tuhého roztoku se relativně výrazně odchyluje od ideálního modelu, protože u tuhých roztoků o složení blízkém binárním fázím je vliv konfigurační entropie výrazně menší než u tuhého roztoku $Mg_{72}Ge_{12}Sn_{24}$.

V případě soustav Al-Ge a Mg2Ge-Mg2Sn bylo nutné přerušit Monte Carlo simulace již při relativně nízkých teplotách z důvodu jejich velmi výrazné výpočetní náročnosti s rostoucí teplotou kvůli šetření výpočetních zdrojů.

9.9 Strojové učení a force field potenciály

V rámci strojového učení bylo natrénováno několik různých souborů force field potenciálů, za účelem porovnání jejich kvality. Veškeré strojové učení bylo provedeno na superbuňkách Al-Ge obsahujících 108 atomů. Protože strojové učení vychází z *ab initio* molekulární dynamiky, která je ve srovnání se statickými DFT výpočty výrazně výpočetně náročnější, bylo nutné výrazně snížit množství *k*-bodů v simulaci. Strojové učení bylo provedeno na 1 a 125 *k*-bodech („KP“ v Obrázku 47). Dalším důležitým parametrem strojového učení je cut-off vzdálenost r_{cut}, která určuje maximální vzdálenost atomů, které budou ještě zahrnuty do trénovacího souboru. Strojové učení bylo provedeno pro výchozí hodnotu 5 Å a následně pro hodnotu 9 Å. Z výsledků na Obrázku 47 je patrné, že v případě soustavy Al-Ge stačí 125 *k*-bodů a r_{cut} = 9 Å, aby bylo dosaženo srovnatelných výsledků s výpočtem založeným čistě na DFT výpočtech.



Obrázek 47: Porovnání výsledků strojového učení a DFT výpočtů pro různé vstupní parametry strojového učení. Všechny výsledky jsou pro superbuňku Al-Ge obsahující 108 atomů.

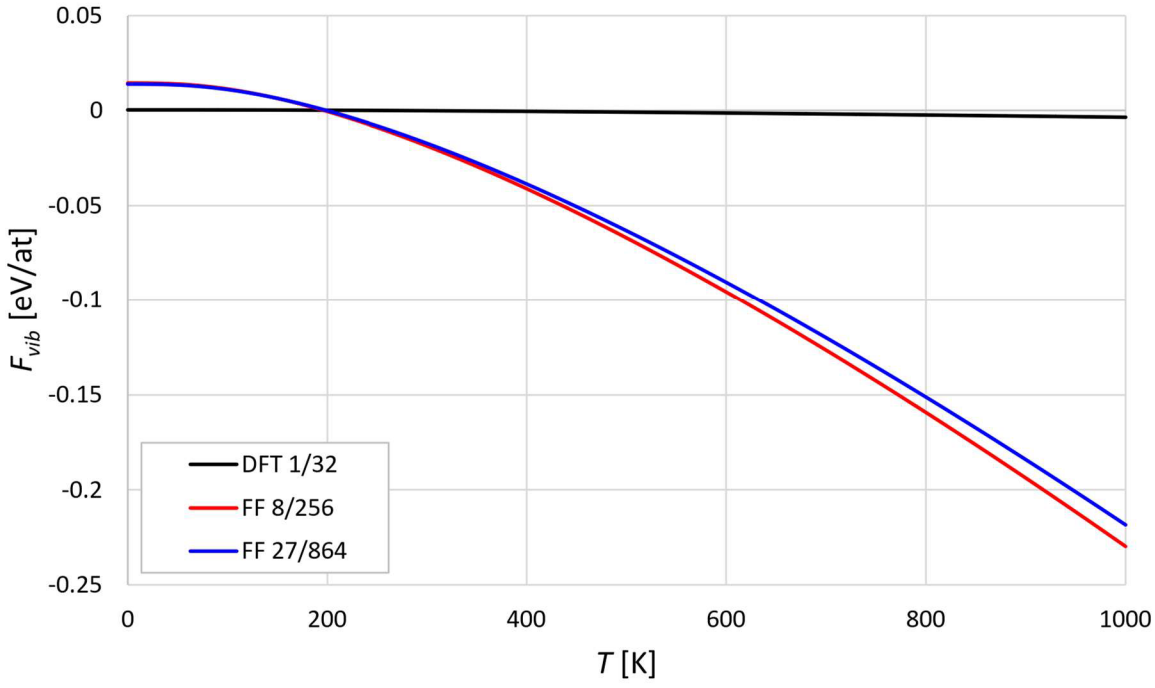
V rámci strojového učení lze také nastavit váhy, které budou učícím algoritmem přikládány popisu energií, sil působících na atomy, nebo hodnot napěťového tenzoru. Protože fononové výpočty jsou založeny na silách působících na vychýlené atomy, lze očekávat, že force field potenciály s nastavenou vyšší vahou právě pro meziatomární síly by měly vést k vyšší přesnosti fononových výpočtů a následného odhadu rozpustnosti. Výsledky získané v této práci ale tento předpoklad nepotvrzují, potenciály

učené s nastavením vyšších vah pro síly (parametr WTIFOR) vedly vždy k výraznému podhodnocení rozpustností – viz Obrázek 47. Příčinou je pravděpodobně nedostatečná přesnost totální energie tuhého roztoku při 0 K, která do výpočtu rozpustnosti vstupuje viz rovnice 82.

Při použití force field potenciálů získaných na základě buňky obsahující 108 atomů s optimalizovanými vstupními parametry pro buňky větší se ukázalo, že tento postup není pro fononové výpočty vhodný. Přestože energii soustavy tento potenciál i v případě větší buňky určuje relativně přesně – viz porovnání s DFT výsledky v Tabulce 7, ze kterého vyplývá, že alespoň řádově hodnoty odpovídají. Výpočet vibračních příspěvků na základě force field potenciálů přesnost ale ztrácí a v důsledku toho dochází k velmi výraznému nadhodnocení rozpustnosti. Rozdílné výsledky vibračního příspěvku jsou zobrazeny na Obrázku 48, přičemž hodnoty *Fvib* se od DFT výsledků liší na většině teplotního rozsahu o dva řády – průměrná chyba oproti DFT u obou větších superbuněk přesahuje 500 %. Z tohoto důvodu je pravděpodobně vhodnější použít získaný force field potenciál ke zjištění rozpustnosti jiným způsobem, například pomocí Monte Carlo simulací, což může být předmětem navazujícího výzkumu.

Tuhý roztok	***x(Ge)* [%]**	**Výpočet**	***E*$_{mix}$ [meV/at]**	**Chyba oproti DFT [%]**
Al-Ge 1/32	3,125	DFT	12,1	0
Al-Ge 8/256	3,125	FF	13,0	+7,5
Al-Ge 27/864	3,125	FF	25,3	+109,1

Tabulka 7: Porovnání výsledných hodnot směšovací energie podle DFT a force field (FF) potenciálů.



Obrázek 48: Porovnání vibračního příspěvku k Helmholtzově energii mezi výpočty podle DFT a force field (FF) potenciálů pro různé superbuňky se stejným obsahem germania.

10 Závěr

Dizertační práce je zaměřena na čistě teoretické predikce fázové stability v několika vybraných, převážně kovových, soustavách, která je založena na kombinaci výpočtů vycházejících z teorie funkcionálu hustoty v kombinaci vždy s dalšími metodami, jejichž cílem je rozšíření výsledků do oblasti reálných teplot. Mezi tyto navazující metody patří fononové výpočty, Cluster Expansion a efektivní interakční potenciály a force field potenciály získané na základě strojového učení ze simulací *ab initio* molekulární dynamiky. Hlavní závěry dizertační práce jsou následující:

- Výpočet rozpustnosti tuhých roztoků ve stříbru na základě harmonické a kvazi-harmonické aproximace poskytuje velice dobrou shodu s experimentálními daty. Soustava Ag-Ge ale naznačuje závislost výsledných rozpustností na chemickém složení použitých superbuněk – tuhý roztok Ag-Ge 1/108 rozpustnost mírně nadhodnocuje. V soustavě Ag-Zn, ve které je nutno hodnotit rovnováhu tuhého roztoku vůči intermediální fázi ζ (Ag_2Zn), vykazují výsledky na základě harmonické aproximace v relativně dobré shodě s fázovým diagramem podle [101], přestože inherentně exponenciální tvar vypočtené křivky rozpustnosti nemohou přesně replikovat navrhovaný tvar diagramu. Dále je nutné vzít v úvahu, že vzhledem k podstatě metody CALPHAD a databázi druhé generace nemusí být tvar fázového diagramu při velmi nízkých teplotách úplně spolehlivý. Oproti tomu výsledky na základě kvazi-harmonické aproximace pro tuhý roztok Ag-Zn 1/32 je rozdíl energie záporný již při teplotě 0 K, což naznačuje stabilitu tohoto tuhého roztoku již při absolutní nule a je v naprosté shodě se zmíněným termodynamickým popisem této soustavy. V případě soustavy Ag-Pb jsou výsledky rozpustnosti získané na základě harmonické a kvazi-harmonické aproximace ve velmi dobré shodě s experimentálními daty, a to zejména v oblasti nízkého obsahu olova, protože s jeho rostoucím obsahem začíná docházet k nadhodnocení rozpustnosti. Pro systém Ag-Pb byla rozpustnost vypočítána i na základě Monte Carlo simulace, jejíž výsledky jsou opět v dobré shodě s experimentálním tvarem křivky rozpustnosti. Oproti fononovým výpočtům jsou tyto výsledky přesnější pro $x(Pb) > 0{,}05$.
- Přestože má výpočet rozpustnosti tuhých roztoků ve hliníku na základě harmonické a kvazi-harmonické aproximace tendenci mírně nadhodnocovat hodnoty rozpustnosti oproti experimentům, stále jde o výsledky velmi dobré vzhledem k ryze teoretické podstatě použité metodiky. U soustavy Al-Pb predikuje harmonická aproximace zanedbatelnou rozpustnost olova ve hliníku ve shodě s experimentálními daty. V případě soustavy Al-Zn vykazují výsledky pro tuhý roztok Al-Zn 1/32 relativně výrazné nadhodnocení rozpustnosti, které je přibližně stejné jak pro harmonickou, tak i kvazi-harmonickou aproximaci. Výrazně lepší shoda s experimentálními daty byla získána pro tuhý roztok Al-Zn 1/108, přestože i tento tuhý roztok rozpustnost mírně nadhodnocuje. U tuhých roztoků v soustavě Al-Ge téměř všechny zkoumané superbuňky nadhodnocují experimentální rozpustnost velmi mírně. Pouze superbuňky Al-Ge 2/32 NN a Al-Ge 2/32 FN poskytují výsledky v téměř dokonalé shodě s experimentálním tvarem křivky

rozpustnosti, ačkoli s rostoucí teplotou začínají rozpustnost mírně podhodnocovat. V případě harmonické aproximace je závislost výsledné rozpustnosti na obsahu germania v superbuňkách velmi slabá, ale vyskytuje se zde zřetelný trend, kdy s rostoucím obsahem germania výsledné hodnoty rozpustnosti klesají. Soustava Al-Ge je ze zkoumaných jedinou, u které došlo u výsledků na základě kvazi-harmonické aproximace k výraznému nárůstu predikované rozpustnosti, a to u všech superbuněk, pro které byla QHA provedena. Pro soustavu Al-Ge byla rozpustnost vyhodnocena i na základě fononových výpočtů s použitím force field potenciálů a na základě Monte Carlo simulace. Výsledky Monte Carlo simulace jsou srovnatelné s DFT fononovými výpočty, ačkoli tato simulace musela být ukončena předčasně kvůli výpočetním zdrojům. V případě force field potenciálů se podařilo získat takový soubor potenciálů, který je schopen velice přesně replikovat výsledky DFT fononových výpočtů při použití na stejné superbuňce, na které byl generován. Použití tohoto souboru potenciálů na větší buňky, než pro kterou byl generován, se ukázalo jako problematické – zřejmě tento potenciál není schopen správně popsat silové působení mezi atomy ve větší buňce, a tedy není matice silových konstant potřebná pro fononové výpočty na větších superbuňkách dostatečně přesná.

- Výpočet rozpustnosti tuhých roztoků v soustavách Au-Ge a Ge-Al na základě DFT fononových výpočtů velmi výrazně nadhodnocuje rozpustnost ve srovnání s experimentálními daty, přičemž v obou případech závisí výsledky na chemickém složení použitých superbuněk – tato závislost je výraznější v soustavě Ge-Al, kde s rostoucím *x(Al)* vypočtená rozpustnost roste, zatímco v soustavě Au-Ge s rostoucím *x(Ge)* v superbuňce výsledná rozpustnost klesá.
- V soustavě Ge-Mg-Sn byla rozpustnost vyhodnocena v kvazi-binárním subsystému Mg_2Ge-Mg_2Sn. Z důvodu nedostatku experimentálních údajů o fázové stabilitě zde nelze jednoznačně zhodnotit přesnost výsledků vypočtené rozpustnosti, ale výsledky naznačují, že DFT fononové výpočty popisují tvar křivek rozpustnosti lépe než Monte Carlo simulace, a to zejména při nízkém obsahu přísadových prvků, protože v případě tuhého roztoku $Mg_{72}Ge_{12}Sn_{24}$ (*x(Sn)* = 0,22) dochází ke stabilizaci již při cca 165 K, což je pravděpodobně teplota příliš nízká. Přesto, že některé experimenty naznačují přítomnost ternární fáze v tomto kvazi-binárním diagramu s *x(Sn)* = 0,22, v rámci této práce se žádnou takovou stabilní fázi nepodařilo nalézt.

Výsledky získané v rámci této práce zároveň nabízejí několik možností, kam by se mohl ubírat navazující výzkum. Pravděpodobně nejzajímavější jsou následující úkoly:

- Posouzení vlivu použití primitivních nebo konvenčních buněk na přesnost predikce rozpustnosti metodou použitou v této práci.
- Analýza výsledků u tuhých roztoků, pro které byla vyhodnocena jak harmonická, tak i kvazi-harmonická aproximace za účelem lepšího pochopení proč mají výsledky QHA tendenci zvyšovat predikovanou rozpustnost.
- Použití Force Field potenciálu získaného strojovým učením pro Monte Carlo simulace a vyhodnocení jejich vhodnosti na odhad fázové stability tuhých roztoků tímto způsobem.

11 Seznam použitých zdrojů

[1] P. Kulhánek, Vybrané kapitoly z teoretické fyziky [online], AGA, Praha, 2019.

[2] N. Saunders, A.P. Miodownik, CALPHAD: A Comprehensive Guide, Pergamon, 1998.

[3] T. Soma, Y. Funayama, H.-M. Kagaya, Solid solubility of silicon and germanium in aluminium under pressure, J Mater Sci **25** (1990) 3917–3921. https://doi.org/10.1007/BF00582460.

[4] H.-M. Kagaya, K. Imazawa, M. Sato, Toshinobu Soma, Phase diagrams of Al–Si and Al–Ge systems, Physica B Condens Matter **245** (1998) 252–255. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(97)00677-7.

[5] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, Fyzika: vysokoškolská učebnice obecné fyziky, VUTIUM, Brno, 2000.

[6] J. Kvasnica, Termodynamika, SNTL, Praha, 1965.

[7] J. Lalena, D. Cleary, M. Weiser, Principles of Inorganic Materials Design, 2nd ed., Wiley, Hoboken, 2010.

[8] B. Grabowski, Towards *ab initio* assisted material design, dissertation, Universität Paderborn, 2009.

[9] M. Born, R. Oppenheimer, ON THE QUANTUM THEORY OF MOLECULES, in: 2000: pp. 1–24. https://doi.org/10.1142/9789812795762_0001.

[10] S. Blinder, J. House, Mathematical Physics in Theoretical Chemistry, 1st ed., Elsevier, 2018.

[11] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Physical Review **136** (1964) B864–B871. https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864.

[12] H. Eschrig, The Fundamentals of Density Functional Therory, Teubner, Leipzig, 1996.

[13] The VASP Manual – Vaspwiki, [online] dostupné z: https://www.vasp.at/wiki/index.php/The_VASP_Manual citováno: 12.01.2024.

[14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys Rev Lett **77** (1996) 3865–3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865.

[15] A.E. Mattsson, P.A. Schultz, M.P. Desjarlais, T.R. Mattsson, K. Leung, Designing meaningful density functional theory calculations in materials science—a primer, Model Simul Mat Sci Eng **13** (2005) R1–R31. https://doi.org/10.1088/0965-0393/13/1/R01.

[16] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, Phys Rev B **50** (1994) 17953–17979. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953.

[17] G. Kresse, J. Hafner, *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals, Phys Rev B **47** (1993) 558–561. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558.

[18] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, Comput Mater Sci **6** (1996) 15–50. https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0.

[19] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set, Phys Rev B **54** (1996) 11169–11186. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169.

[20] E. Nakamachi, Y. Uetsuji, H. Kuramae, K. Tsuchiya, H. Hwang, Process Crystallographic Simulation for Biocompatible Piezoelectric Material Design and Generation, Archives of Computational Methods in Engineering **20** (2013) 155–183. https://doi.org/10.1007/s11831-013-9084-6.

[21] J.E. Mayer, E. Montroll, Molecular Distribution, J Chem Phys **9** (1941) 2–16. https://doi.org/10.1063/1.1750822.

[22] J.M. Sanchez, D. de Fontaine, Theoretical Prediction of Order Superstructures in Metallic Alloys, in: M. O'Keeffe, A. Navrotsky (Eds.), Structure and Bonding in Crystals, Academic Press, New York, 1981. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-525101-3.X5001-3.

[23] J.M. Sanchez, F. Ducastelle, D. Gratias, Generalized cluster description of multicomponent systems, Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications **128** (1984) 334–350. https://doi.org/10.1016/0378-4371(84)90096-7.

[24] A. van de Walle, M. Asta, G. Ceder, The Alloy Theoretic Automated Toolkit: A User Guide, CALPHAD **26** (2002) 539–553. https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)80006-2.

[25] H. Wu, T. Mayeshiba, D. Morgan, High-throughput ab-initio dilute solute diffusion database, Sci Data **3** (2016) 160054. https://doi.org/10.1038/sdata.2016.54.

[26] A. van de Walle, G. Ceder, Automating First-Principles Phase Diagram Calculations, (2002).

[27] A. van de Walle, M. Asta, Self-driven lattice-model Monte Carlo simulations of alloy thermodynamic, Model Simul Mat Sci Eng **10** (2002) 521–538. https://doi.org/10.1088/0965-0393/10/5/304.

[28] J.W.D. Connolly, A.R. Williams, Density-functional theory applied to phase transformations in transition-metal alloys, Phys Rev B **27** (1983) 5169–5172. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.5169.

[29] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, J Chem Phys **21** (1953) 1087–1092. https://doi.org/10.1063/1.1699114.

[30] F. Ducastelle, Order and Phase Stability in Alloys, North-Holland, 1991.

[31] A. Wipf, Statistical Approach to Quantum Field Theory, in: Statistical Approach to Quantum Field Theory, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013. https://doi.org/10.1007/978-3-642-33105-3.

[32] D. Frenkel, B. Smit, Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications, Academic Press, San Diego, 2001.

[33] R. Jinnouchi, F. Karsai, G. Kresse, On-the-fly machine learning force field generation: Application to melting points, Phys Rev B **100** (2019) 014105. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.014105.

[34] Ch. Kittel, Úvod do fyziky pevných látek: Celostátní vysokoškolská učebnice, 1st ed., Academia, Praha, 1985.

[35] A. Togo, I. Tanaka, First principles phonon calculations in materials science, Scr Mater **108** (2015) 1–5. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021.

[36] Brief Introduction to Phonon Theory, [online] dostupné z: https://phonopy.github.io/phonopy/ citováno: 22.08.2023.

[37] A. Togo, L. Chaput, I. Tanaka, G. Hug, First-principles phonon calculations of thermal expansion in Ti3SiC2, Ti3AlC2, and Ti3GeC2, Phys Rev B **81** (2010) 174301. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.174301.

[38] SGTE - Scientific Group Thermodata Europe, [online] dostupné z: https://www.sgte.net/en/ citováno: 31.01.2024.

[39] F. Aldinger, A.F. Guillermet, V.S. Iorich, L. Kaufman, W.A. Oates, H. Ohtani, M. Rand, M. Schalin, Thermodynamic models and data for pure elements and other endmembers of solutions - Group 6: Periodic System Effects, Calphad **19** (1995) 555–571. https://doi.org/10.1016/0364-5916(96)00007-7.

[40] M.W. Chase, I. Ansara, A. Dinsdale, G. Eriksson, G. Grimvall, L. Höglund, H. Yokokawa, Thermodynamic models and data for pure elements and other endmembers of solutions - Group 1: Heat capacity models for crystalline phases from 0 K to 6000 K, Calphad **19** (1995) 437–447. https://doi.org/10.1016/0364-5916(96)00002-8.

[41] D. Fontaine, S. Fries, G. Inden, P. Miodownik, R. Schmid-Fetzer, S. Chen, Thermodynamic models and data for pure elements and other endmembers of solutions - Group 4: Lambda - transitions, Calphad **19** (1995) 499–536. https://doi.org/10.1016/0364-5916(96)00005-3.

[42] S. Bigdeli, H. Mao, M. Selleby, On the third-generation Calphad databases: An updated description of Mn, Physica Status Solidi (b) **252** (2015) 2199–2208. https://doi.org/10.1002/pssb.201552203.

[43] Z. He, B. Kaplan, H. Mao, M. Selleby, The third generation Calphad description of Al–C including revisions of pure Al and C, Calphad **72** (2021) 102250. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2021.102250.

[44] Z. He, F. Haglöf, Q. Chen, A. Blomqvist, M. Selleby, A Third Generation Calphad Description of Fe: Revisions of Fcc, Hcp and Liquid, J Phase Equilibria Diffus **43** (2022) 287–303. https://doi.org/10.1007/s11669-022-00961-w.

[45] M. Methfessel, A.T. Paxton, High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals, Phys Rev B **40** (1989) 3616–3621. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.3616.

[46] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson, Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation, APL Mater 1 (2013). https://doi.org/10.1063/1.4812323.

[47] L. Karmazin, Accurate measurements of lattice parameters of Ag-Au solid solutions, Czech. J. Phys B **19** (1969) 634–639.

[48] G.K. Bichile, R.G. Kulkarni, Design and fabrication of a 10 cm diameter back-reflexion focusing camera, J Appl Crystallogr **10** (1977) 441–443. https://doi.org/10.1107/S0021889877013934.

[49] T. Hom, W. Kiszenik, B. Post, Accurate lattice constants from multiple reflection measurements. II. Lattice constants of germanium silicon, and diamond, J Appl Crystallogr **8** (1975) 457–458. https://doi.org/10.1107/S0021889875010965.

[50] J. Du, J. Yang, M. Kuwabara, W. Li, J. Peng, Effects of Carbon and/or Alkaline Earth Elements on Grain Refinement and Tensile Strength of AZ31 Alloy, Mater Trans **49** (2008) 2303–2309. https://doi.org/10.2320/matertrans.MRA2008146.

[51] P.V. Rao, J.A. Sekhar, Lattice parameter measurements on rapidly pressurized Sn-Pb alloys, Mater Lett **3** (1985) 216–218. https://doi.org/10.1016/0167-577X(85)90058-8.

[52] J. Ihm, M.L. Cohen, Equilibrium properties and the phase transition of grey and white tin, Phys Rev B **23** (1981) 1576–1579. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.1576.

[53] H.E. Swanson, E. Tatge, Standard X-ray diffraction powder patterns, Natl. Bur. Stand. **539** (1953) 1–95.

[54] E.R. Jette, F. Foote, Precision Determination of Lattice Constants, J Chem Phys **3** (1935) 605–616. https://doi.org/10.1063/1.1749562.

[55] H. Okamoto, T.B. Massalski, Phase Diagrams of Binary Gold Alloys, ASM International, 1987.

[56] P.-Y. Chevalier, A thermodynamic evaluation of the Au-Ge and Au-Si systems, Thermochim Acta **141** (1989) 217–226. https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)87056-X.

[57] R.N. Abdullaev, R.A. Khairulin, S. V Stankus, Density and thermal expansion of silver in the solid and liquid states, J Phys Conf Ser **1677** (2020) 012161. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1677/1/012161.

[58] Y.S. Touloukian, E.H. Buyco, Specific Heat: Metallic Elements and Alloys, Springer, 1971.

[59] Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, Thermal Expansion: Metallic Elements and Alloys (Thermophysical Properties of Matter, Vol. 12), 1st ed., IFI/Plenum, 1995.

[60] J.L. Tallon, A. Wolfenden, Temperature dependence of the elastic constants of aluminum, Journal of Physics and Chemistry of Solids **40** (1979) 831–837. https://doi.org/10.1016/0022-3697(79)90037-4.

[61] J.R. Neighbours, G.A. Alers, Elastic Constants of Silver and Gold, Physical Review **111** (1958) 707–712. https://doi.org/10.1103/PhysRev.111.707.

[62] N. Toupance, Temperature dependence of the elastic constants for solids of cubic symmetry.Application to Germanium and Silicon, Physica Status Solidi (b) **140** (1987) 361–368. https://doi.org/10.1002/pssb.2221400206.

[63] G.W. Stinton, S.G. MacLeod, H. Cynn, D. Errandonea, W.J. Evans, J.E. Proctor, Y. Meng, M.I. McMahon, Equation of state and high-pressure/high-temperature phase diagram of magnesium, Phys Rev B **90** (2014) 134105. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.134105.

[64] Q. Liu, C. Fan, R. Zhang, First-principles study of high-pressure structural phase transitions of magnesium, J Appl Phys **105** (2009). https://doi.org/10.1063/1.3151687.

[65] D. Errandonea, Y. Meng, D. H usermann, T. Uchida, Study of the phase transformations and equation of state of magnesium by synchrotron x-ray diffraction, Journal of Physics: Condensed Matter **15** (2003) 1277–1289. https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/8/312.

[66] L.J. Slutsky, C.W. Garland, Elastic Constants of Magnesium from 4.2°K to 300°K, Physical Review **107** (1957) 972–976. https://doi.org/10.1103/PhysRev.107.972.

[67] N. Nishimura, K. Kinoshita, Y. Akahama, H. Kawamura, Volume Compression of Mg and Al to Multimegabar Pressure, in: Proceedings of the 20th AIRAPT International Conference, Mineralogical Soc. America, Karlsruhe, Germany, 2005: p. 278.

[68] C.L. Vold, M.E. Glicksman, E.W. Kammer, L.C. Cardinal, The elastic constants for single-crystal lead and indium from room temperature to the melting point, Journal of Physics and Chemistry of Solids **38** (1977) 157–160. https://doi.org/10.1016/0022-3697(77)90159-7.

[69] R.A. Miller, D.E. Schuele, The pressure derivatives of the elastic constants of lead, Journal of Physics and Chemistry of Solids **30** (1969) 589–600. https://doi.org/10.1016/0022-3697(69)90014-6.

[70] D.L. Waldorf, G.A. Alers, Low-Temperature Elastic Moduli of Lead, J Appl Phys **33** (1962) 3266–3269. https://doi.org/10.1063/1.1931149.

[71] D.L. Price, J.M. Rowe, The crystal dynamics of grey (α) tin at 90°K, Solid State Commun **7** (1969) 1433–1438. https://doi.org/10.1016/0038-1098(69)90318-4.

[72] C.J. Buchenauer, M. Cardona, F.H. Pollak, Raman Scattering in Gray Tin, Phys Rev B **3** (1971) 1243–1244. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.1243.

[73] P.J. Reddy, S. V. Subrahmanyam, Dependence on Temperature of Elastic Moduli of Tin, Nature **185** (1960) 29–29. https://doi.org/10.1038/185029a0.

[74] H.M. Ledbetter, Elastic properties of zinc: A compilation and a review, J Phys Chem Ref Data **6** (1977) 1181–1203. https://doi.org/10.1063/1.555564.

[75] S.C. Prasad, W.A. Wooster, The study of the elastic constants of white tin by diffuse X-ray reflexion, Acta Crystallogr **8** (1955) 682–686. https://doi.org/10.1107/S0365110X55002119.

[76] P.W. Bridgman, The Compressibility of Thirty Metals as a Function of Pressure and Temperature, Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences **58** (1923) 165. https://doi.org/10.2307/20025987.

[77] P.W. Bridgman, Certain Physical Properties of Single Crystals of Tungsten, Antimony, Bismuth, Tellurium, Cadmium, Zinc, and Tin, Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences **60** (1925) 305. https://doi.org/10.2307/25130058.

[78] P. Pavone, S. Baroni, S. de Gironcoli, α↔β phase transition in tin: A theoretical study based on density-functional perturbation theory, Phys Rev B **57** (1998) 10421–10423. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.10421.

[79] S.-H. Na, First-principles Study of Structural Phase Transition of Sn, Journal of the Korean Physical Society **56** (2010) 494–497. https://doi.org/10.3938/jkps.56.494.

[80] J. Xie, S. de Gironcoli, S. Baroni, M. Scheffler, First-principles calculation of the thermal properties of silver, Phys Rev B **59** (1999) 965–969. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.965.

[81] T.C. Wilder, Electromotive-Force Study of the Thermodynamic Properties of the Liquid Al-Ge System and the Ge-Rich Al-Ge Liquidus, Trans. AIME **236** (1966) 88–94.

[82] H. Stöhr, W. Klemm, Über Zweistoffsysteme mit Germanium. I. Germanium/Aluminium, Germanium/Zinn und Germanium/Silicium, Z Anorg Allg Chem **241** (1939) 305–323. https://doi.org/10.1002/zaac.19392410401.

[83] V.M. Glazov, T. Chien, C. Liu, Separate and Joint Solubilities of Al and Sb in Ge, Russ. J. Inorg. Chem. **7** (1962) 293–296.

[84] J.M. Caywood, Measurement of the solubility of germanium in aluminum utilizing MeV He+ backscattering, Metallurgical Transactions **4** (1973) 735–743.

[85] T.R. Briggs, R.O. McDuffie, L.H. Willisford, Germanium. XXXI. Alloys of Germanium: Silver-Germanium, J Phys Chem **33** (1929) 1080–1096. https://doi.org/10.1021/j150301a010.

[86] B. Predel, H. Bankstahl, Beitrag zur kenntnis der thermodynamischen eigenschaften flüssiger silber-germanium-, silber-silizium-, gold-germanium- und gold-silizium-legierungen, Journal of the Less Common Metals **43** (1975) 191–203. https://doi.org/10.1016/0022-5088(75)90138-1.

[87] D.D. Pollock, Solubility Limits of Some Silver-Rich Binary Solid Solutions near Room Temperature, Trans. Metall. AIME **239** (1967) 1768–1770.

[88] E.A. Owen, V.W. Rowlands, Solubility of Certain Elements in Copper and in Silver, J. Inst. Met. **66** (1940) 361–378.

[89] R.I. Jaffee, E.M. Smith, B.W. Gonser, The Constitution of the Gold-Germanium System, Trans. Met. Soc. AIME **161** (1945) 366–372.

[90] E.A. Owen, E.A.O. Roberts, The Solubility of Certain Metals in Gold, J. Inst. Met. **71** (1945) 213–254.

[91] S. Hassam, M. Gambino, M. Gaune-escard, J.P. Bros, J. Agren, Experimental and Calculated Ag + Au + Ge Phase Diagram, Metallurgical Transactions A **19** (1988) 409–416.

[92] M. Hansen, K. Anderko, H.W. Salzberg, Constitution of Binary Alloys, J Electrochem Soc **105** (1958) 260C. https://doi.org/10.1149/1.2428700.

[93] K.W. Andrews, H.E. Davies, W. Hume-Rothery, C.R. Oswin, The equilibrium diagram of the system silver-zinc, Proc R Soc Lond A Math Phys Sci **177** (1941) 149–167. https://doi.org/10.1098/rspa.1941.0001.

[94] S.-K. Yu, F. Sommer, B. Predel, Isopiestic Measurements and Assessment of the Al-Pb System, International Journal of Materials Research **87** (1996) 574–580. https://doi.org/10.1515/ijmr-1996-870710.

[95] E. Zoro, C. Servant, B. Legendre, Thermodynamic assessment of the Ag–Au–Bi system, Calphad **31** (2007) 89–94. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2006.10.003.

[96] S. Delsante, G. Borzone, R. Novakovic, Experimental Thermodynamics and Surface Properties of Ag-Cu-Ge Solder/Braze Alloys, J Phase Equilibria Diffus **40** (2019) 115–125. https://doi.org/10.1007/s11669-019-00709-z.

[97] W. Gierlotka, J. Łapsa, K. Fitzner, Thermodynamic Description of the Ag-Pb-Te Ternary System, J Phase Equilibria Diffus **31** (2010) 509–517. https://doi.org/10.1007/s11669-010-9791-8.

[98] T. Gómez-Acebo, Thermodynamic assessment of the Ag-Zn system, Calphad **22** (1998) 203–220. https://doi.org/10.1016/S0364-5916(98)00024-8.

[99] F. Islam, A.K. Thykadavil, M. Medraj, A computational thermodynamic model of the Mg–Al–Ge system, J Alloys Compd **425** (2006) 129–139. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.01.050.

[100] A.J. McAlister, The Al-Pb (Aluminum-Lead) system, Bulletin of Alloy Phase Diagrams **5** (1984) 69–73.

[101] D. Živkovic, D. Manasijevic, D. Minic, Lj. Balanovic, M. Premovic, A. Kostov, A. Mitovski, Thermodynamic Calculations and Experimental Inverstigation of the Ag-Zn System, Journal of Chemical Technology and Metallurgy **48** (2013) 413–418.

[102] M. Asta, V. Ozoliņš, Structural, vibrational, and thermodynamic properties of Al-Sc alloys and intermetallic compounds, Phys Rev B **64** (2001) 094104. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.094104.

[103] S. Curtarolo, W. Setyawan, G.L.W. Hart, M. Jahnatek, R. V. Chepulskii, R.H. Taylor, S. Wang, J. Xue, K. Yang, O. Levy, M.J. Mehl, H.T. Stokes, D.O. Demchenko, D. Morgan, AFLOW: An automatic framework for high-throughput materials discovery, Comput Mater Sci **58** (2012) 218–226. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.02.005.

[104] P. Vinet, J.R. Smith, J. Ferrante, J.H. Rose, Temperature effects on the universal equation of state of solids, Phys Rev B **35** (1987) 1945–1953. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.1945.

[105] V. Ozoliņš, M. Asta, Large Vibrational Effects upon Calculated Phase Boundaries in Al-Sc, Phys Rev Lett **86** (2001) 448–451. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.448.

[106] B. Grabowski, L. Ismer, T. Hickel, J. Neugebauer, *Ab initio* up to the melting point: Anharmonicity and vacancies in aluminum, Phys Rev B **79** (2009) 134106. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.134106.

[107] X. Liu, V.L. Vinograd, X. Lu, E. V. Leonenko, N.N. Eremin, R. Wang, B. Winkler, Thermodynamics of mixing in an isostructural solid solution: Simulation methodologies and application to the rutile-cassiterite system, American Mineralogist **101** (2016) 1197–1206. https://doi.org/10.2138/am-2016-5490.

[108] V. Ozoliņš, B. Sadigh, M. Asta, Effects of vibrational entropy on the Al–Si phase diagram, Journal of Physics: Condensed Matter **17** (2005) 2197–2210. https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/13/017.

[109] C. Zender, The Role of Statistical Mechanics in Physical Metallurgy, in: Thermodynamics in Physical Metallurgy, American Society for Metals, Cleveland, 1950: pp. 16–27.

[110] S. an Mey, Reevaluation of the Al-Zn System, International Journal of Materials Research **84** (1993) 451–455. https://doi.org/10.1515/ijmr-1993-840704.

[111] Y. Feutelais, B. Legendre, S.G. Fries, Thermodynamic evaluation of the system germanium — tin, Calphad **20** (1996) 109–123. https://doi.org/10.1016/0364-5916(96)00018-1.

[112] S. Fries, H. Lukas, Optimisation of the Mg-Sn System, Journal de Chimie Physique **90** (1993) 181–187. https://doi.org/10.1051/jcp/1993900181.

[113] M. Scheidgen, L. Himanen, A.N. Ladines, D. Sikter, M. Nakhaee, Á. Fekete, T. Chang, A. Golparvar, J.A. Márquez, S. Brockhauser, S. Brückner, L.M. Ghiringhelli, F. Dietrich, D. Lehmberg, T. Denell, A. Albino, H. Näsström, S. Shabih, F. Dobener, M. Kühbach, R. Mozumder, J.F. Rudzinski, N. Daelman, J.M. Pizarro, M. Kuban, C. Salazar, P. Ondračka, H.-J. Bungartz, C. Draxl, NOMAD: A distributed web-based platform for managing materials science research data, J Open Source Softw **8** (2023) 5388. https://doi.org/10.21105/joss.05388.

[114] S. Ganeshan, S.L. Shang, Y. Wang, Z.-K. Liu, Temperature dependent elastic coefficients of Mg2X (X=Si, Ge, Sn, Pb) compounds from first-principles calculations, J Alloys Compd **498** (2010) 191–198. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.153.

[115] B.C. Gerstein, P.L. Chung, G.C. Danielson, Thermal Study of Group II-IV Semiconductors - I Heat Capaciity of Mg2Ge in the Range 5-300 K, J. Phys. Chem. Solids **27** (1966) 1161–1165.

[116] F. Jelinek, W. Shickell, B. Gerstein, Thermal Study of Group II-IV Semiconductors - II Heat Capacity of Mg2Sn in the Range 5-300 K, J. Phys. Chem. Solids **28** (1967) 267–270.

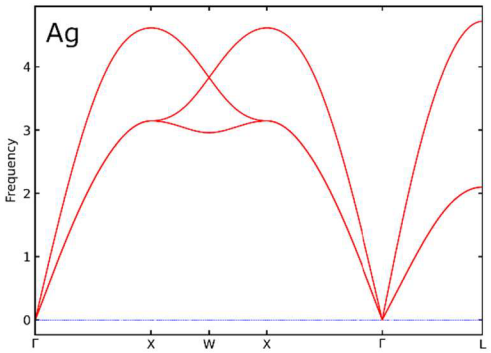
[117] H. Wang, H. Jin, W. Chu, Y. Guo, Thermodynamic properties of Mg2Si and Mg2Ge investigated by first principles method, J Alloys Compd **499** (2010) 68–74. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.134.

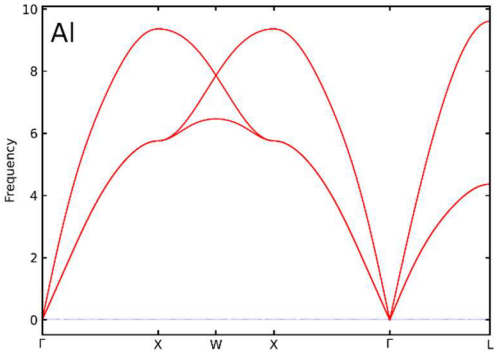
[118] E. Makarov, S. Muntyanu, E. Sokolov, G. Slesareva, Study of the Mg2Sn-Mg2Ge system., Izv. Akad Nauk SSSR Neorgan Mater. **2** (1966) 2116–2119.

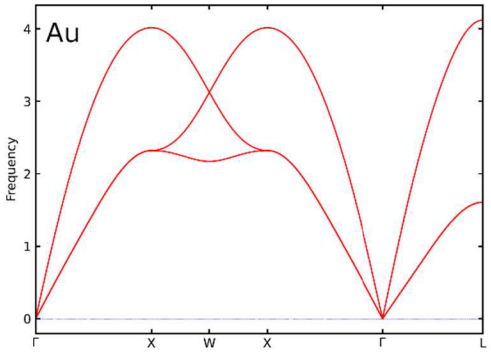
[119] I.-H. Jung, J. Kim, Thermodynamic modeling of the Mg–Ge–Si, Mg–Ge–Sn, Mg–Pb–Si and Mg–Pb–Sn systems, J Alloys Compd **494** (2010) 137–147. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.045.

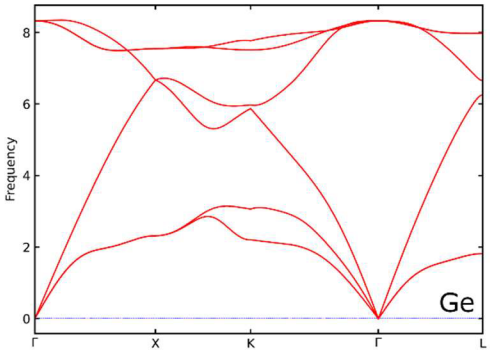
12 Přílohy

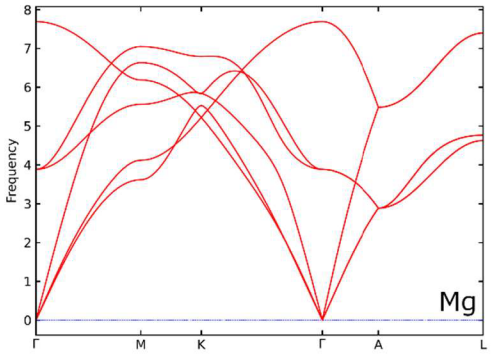
Příloha 1: Fononová disperzní spektra jednotlivých čistých prvků.

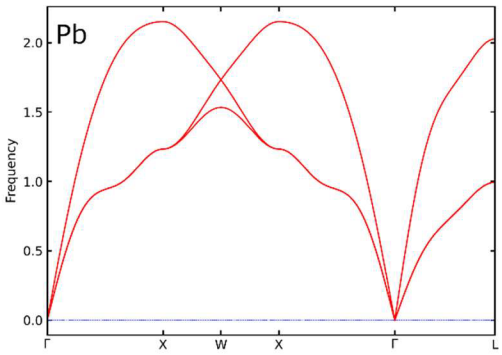


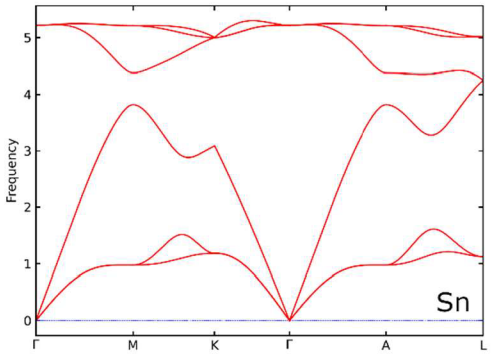


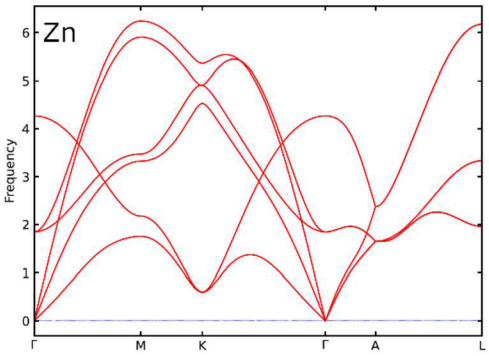






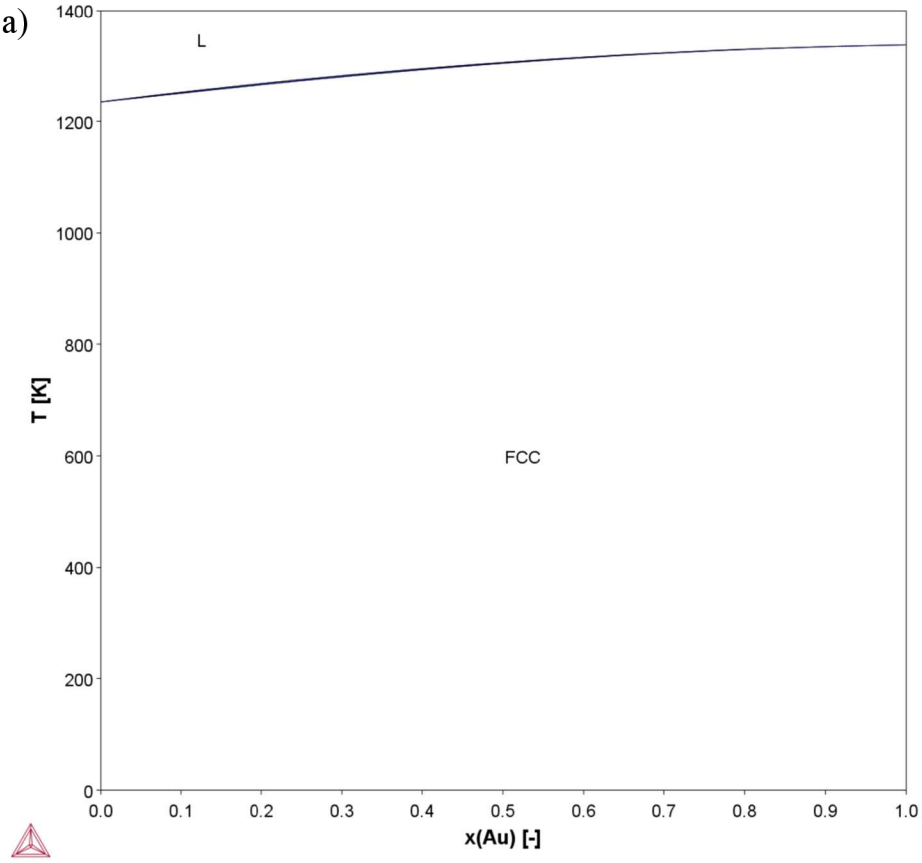




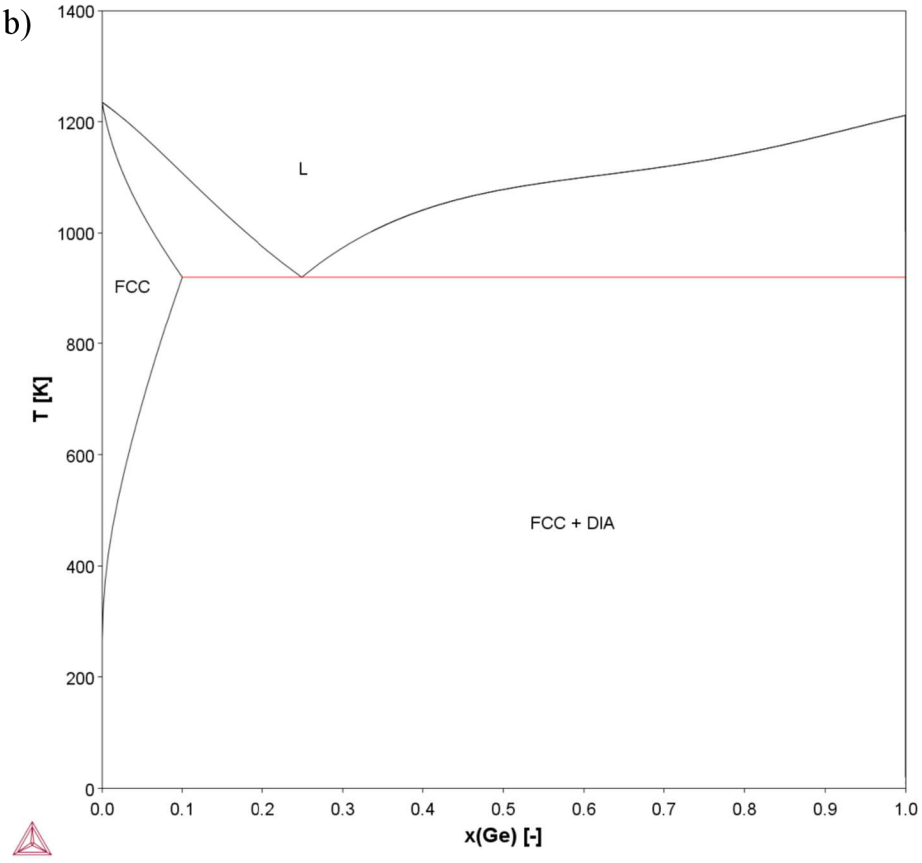


Příloha 2: Binární rovnovážné diagramy soustav a) Ag-Au, b) Ag-Ge, c) Ag-Pb, d) Ag-Zn, e) Al-Ge, f) Al-Pb, g) Al-Zn a h) Au-Ge.

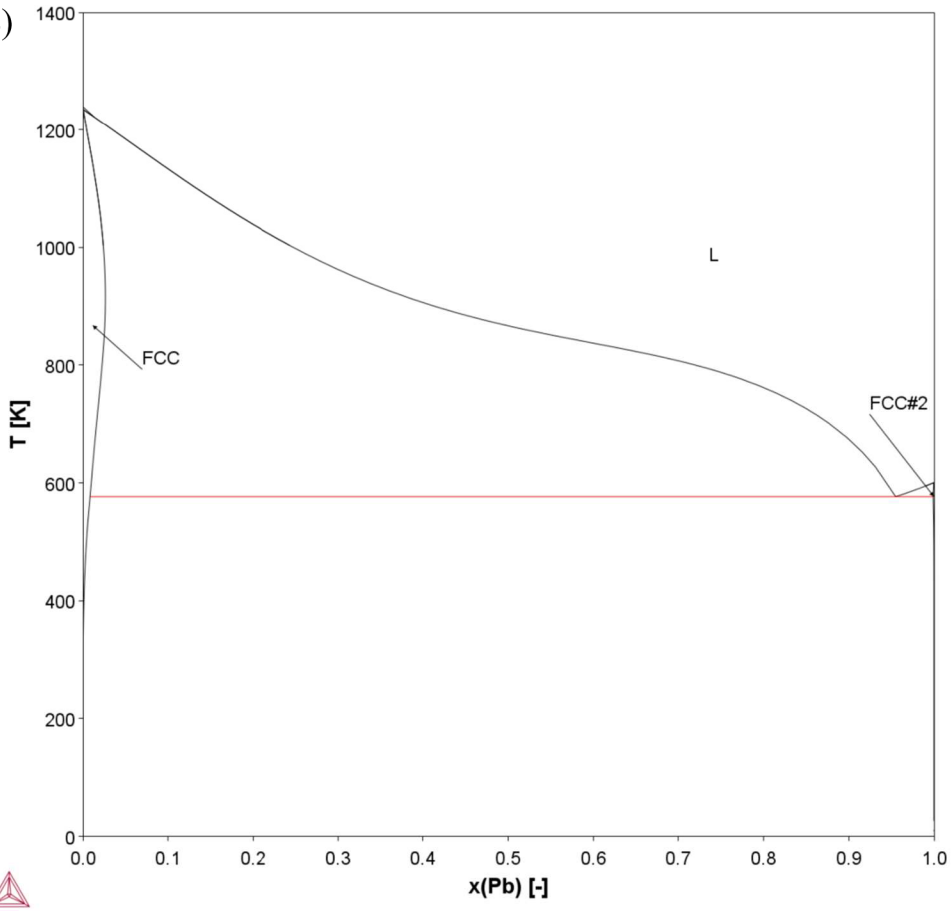
a)



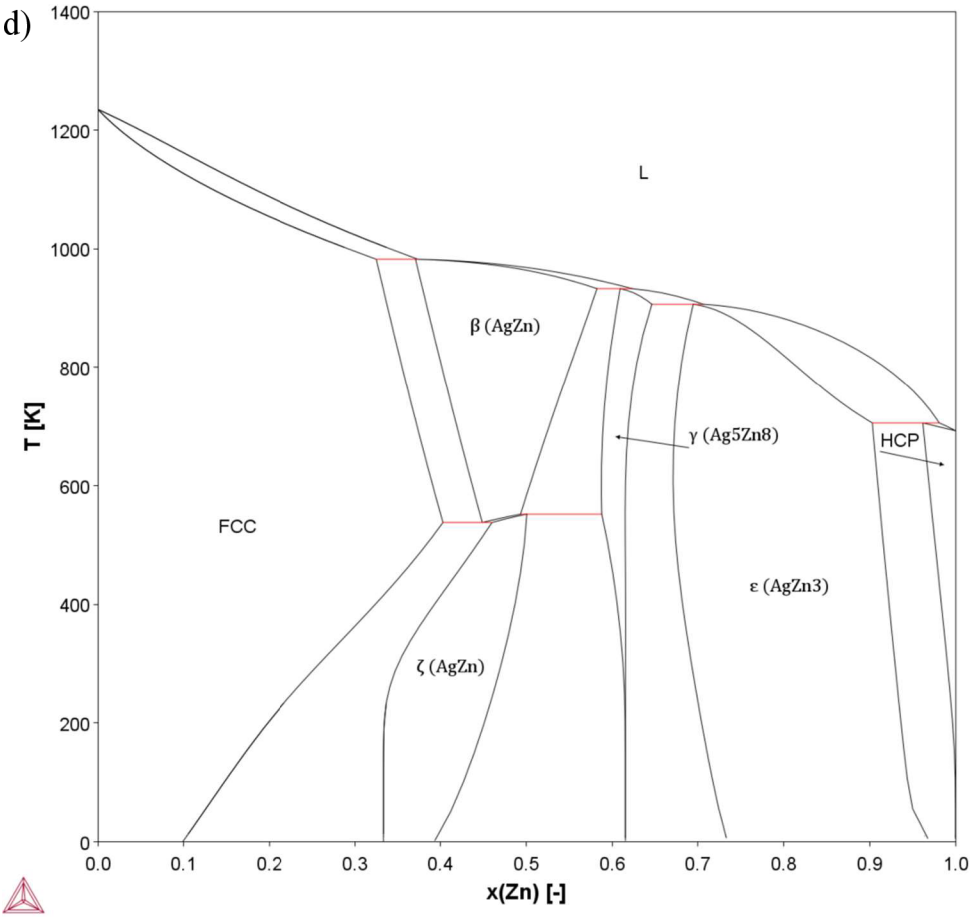
b)



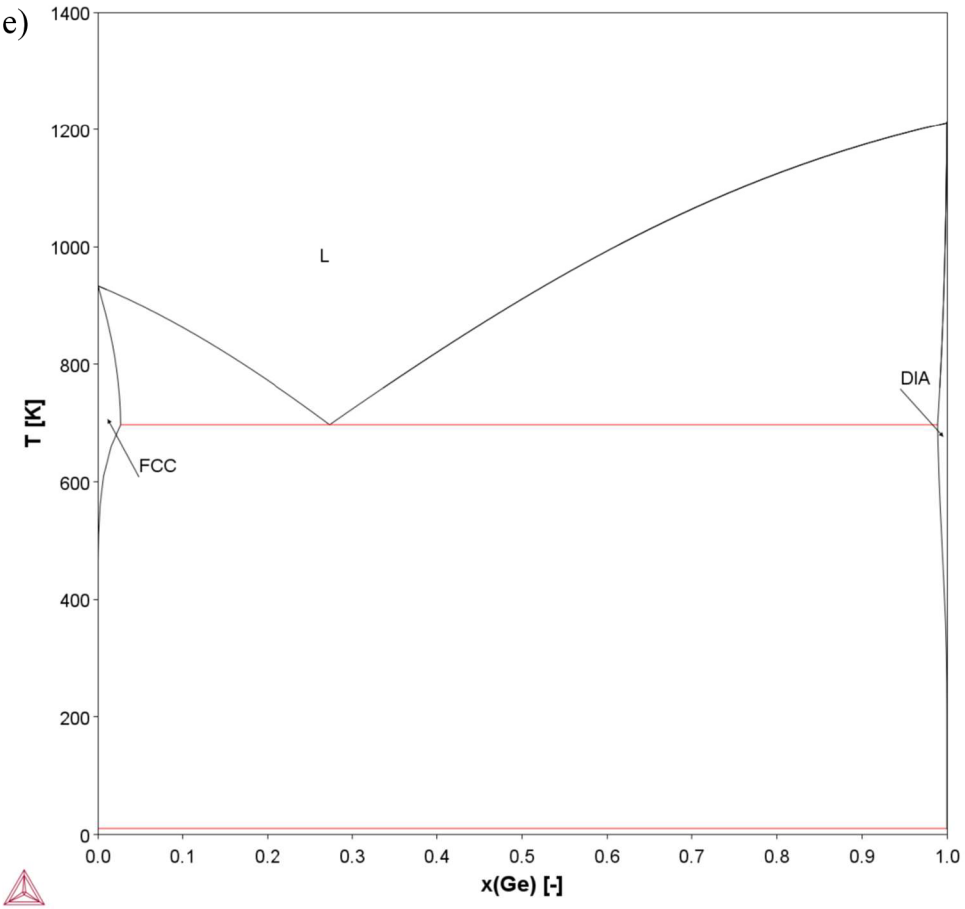
c)


1400
1200
1000
800
600
400
200
0
T [K]
L
FCC
FCC#2
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
x(Pb) [-]

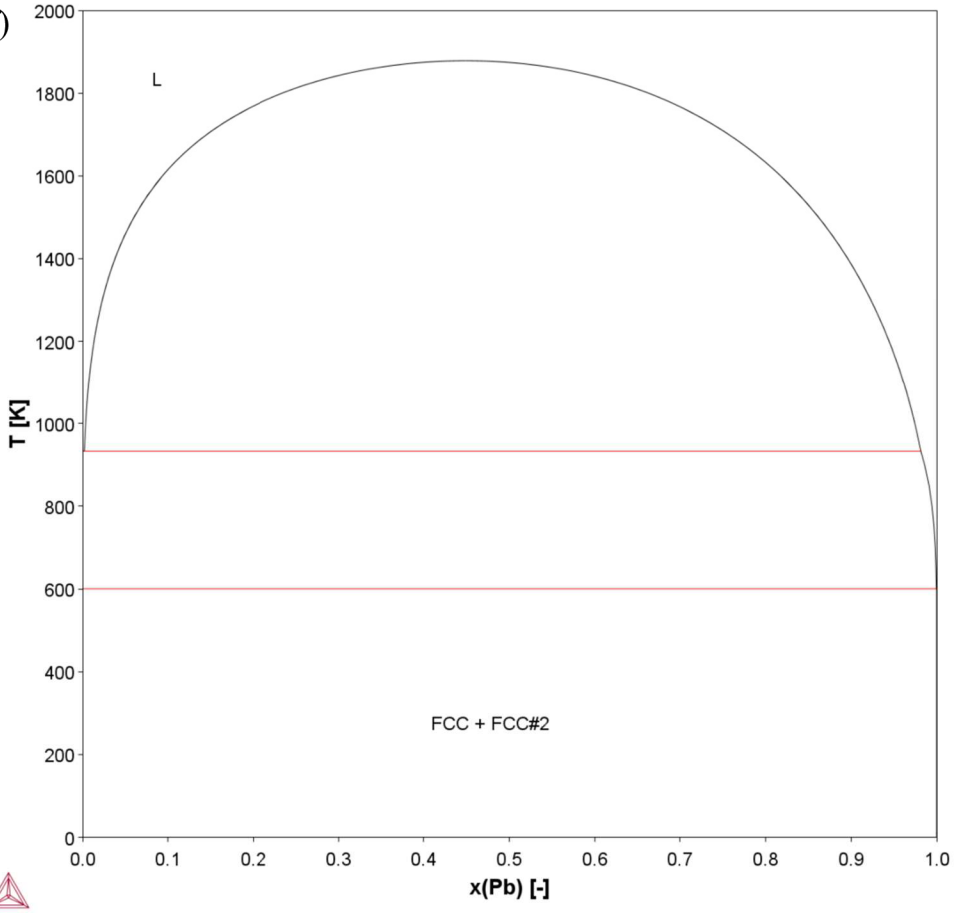
d)


1400
1200
1000
800
600
400
200
0
T [K]
L
β (AgZn)
γ (Ag5Zn8)
HCP
FCC
ε (AgZn3)
ζ (AgZn)
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
x(Zn) [-]

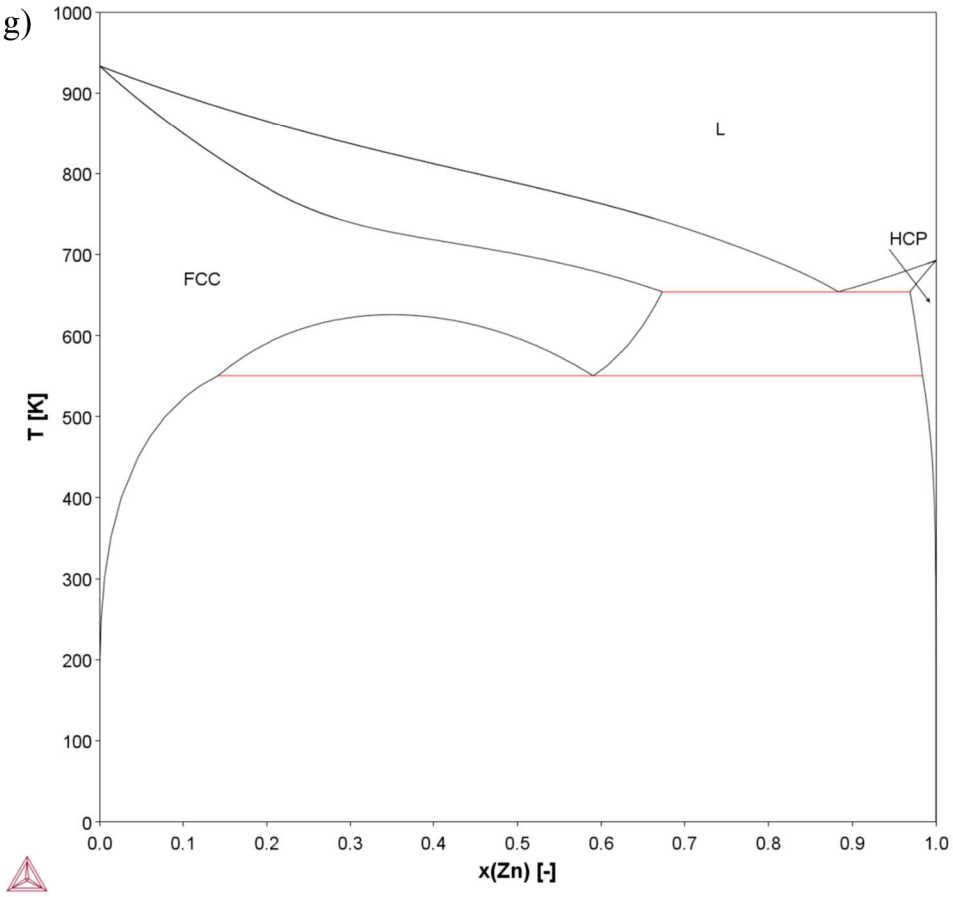
e)


1400
1200
1000
800
600
400
200
0
T [K]
L
FCC
DIA
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
x(Ge) [-]

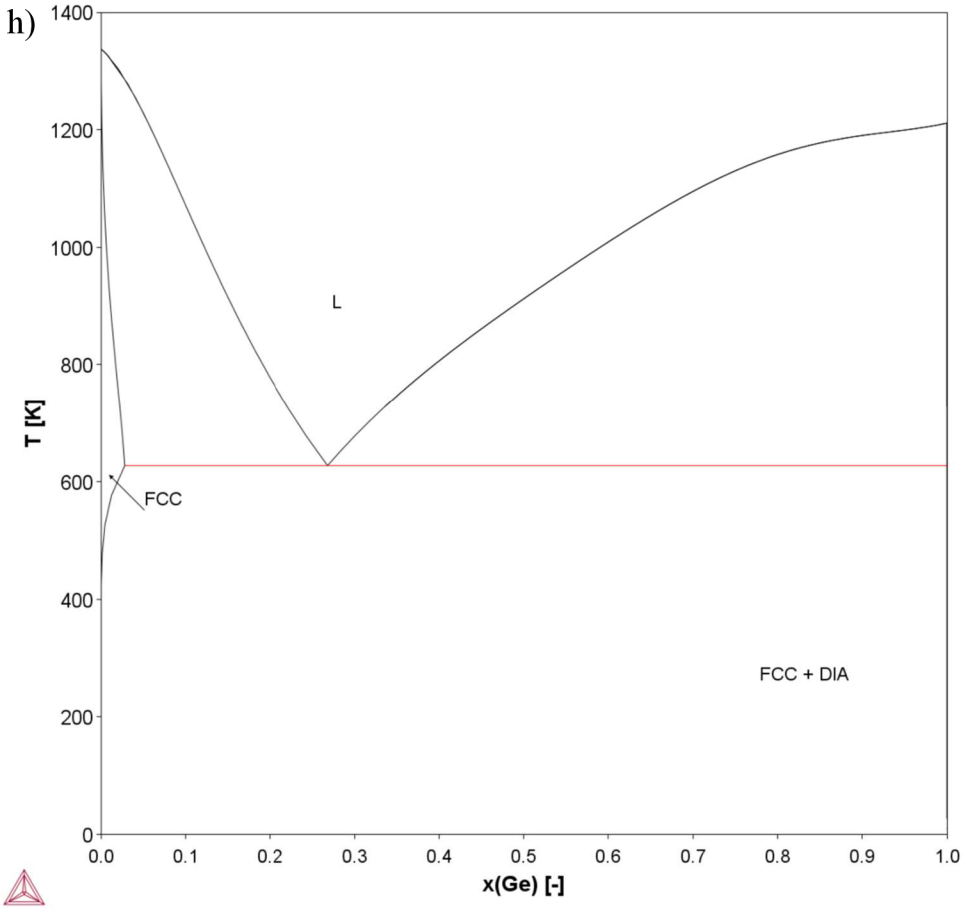
f)


2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
T [K]
L
FCC + FCC#2
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
x(Pb) [-]

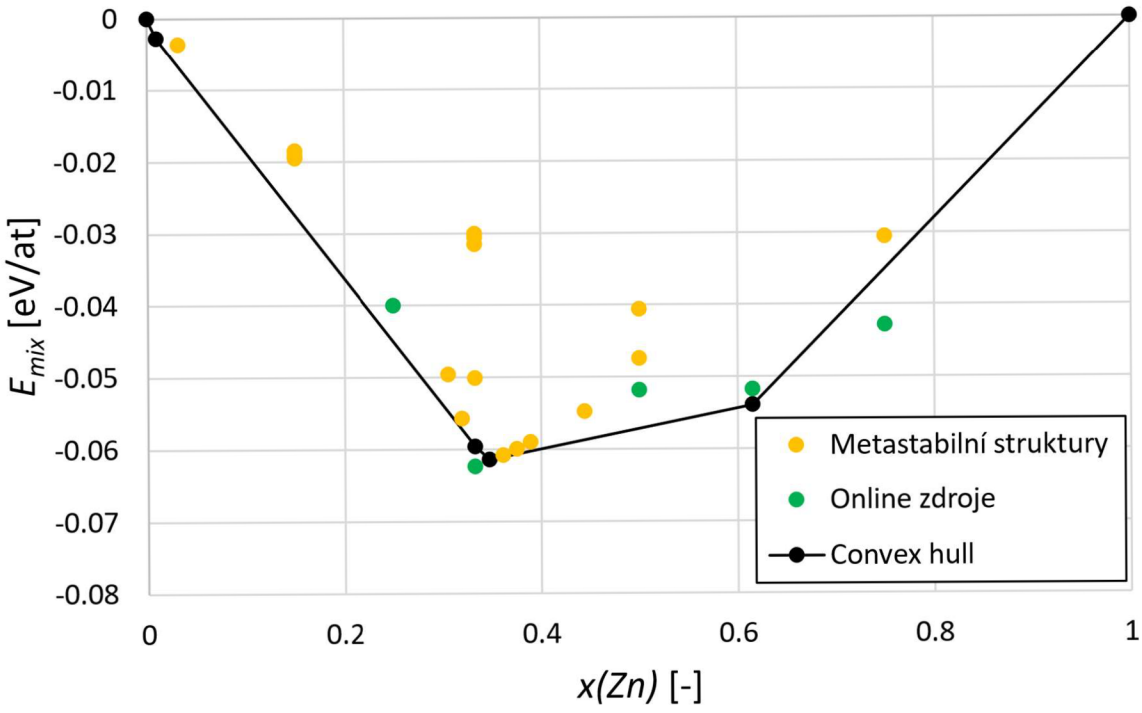
g)



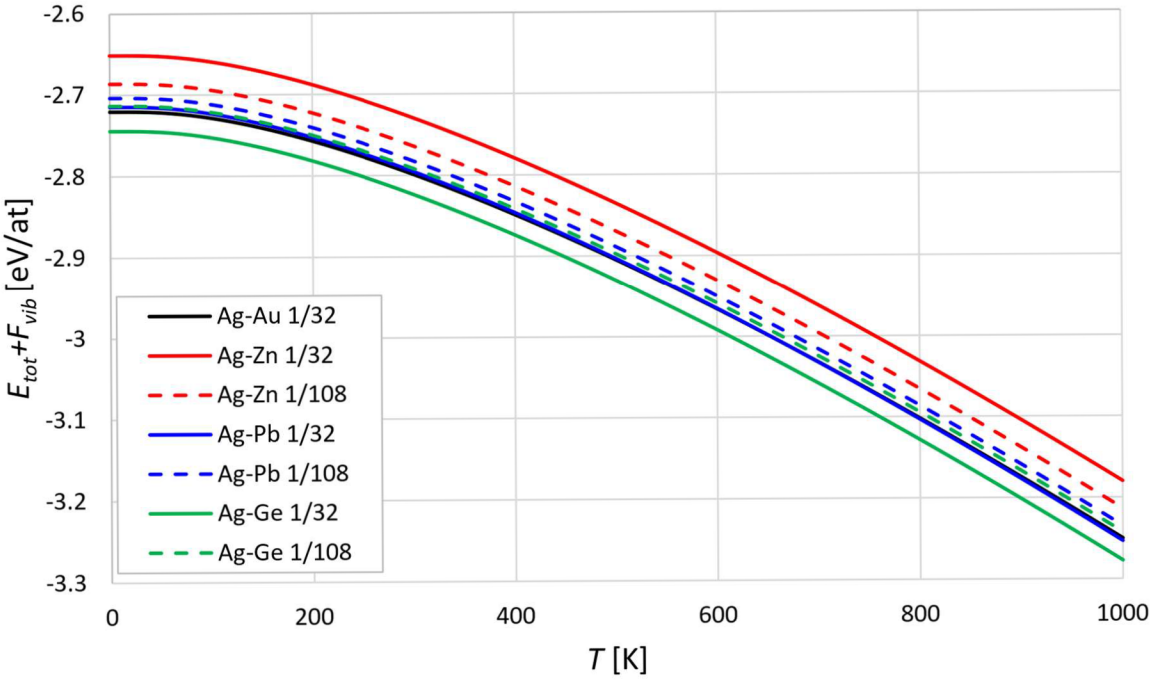
h)

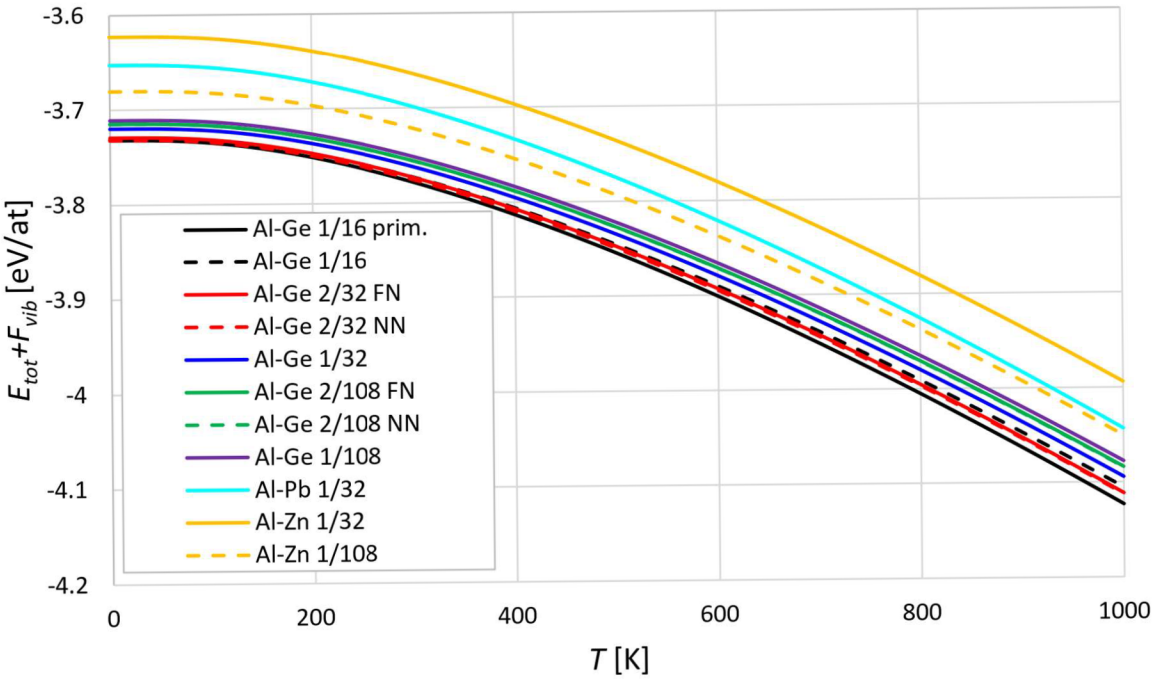


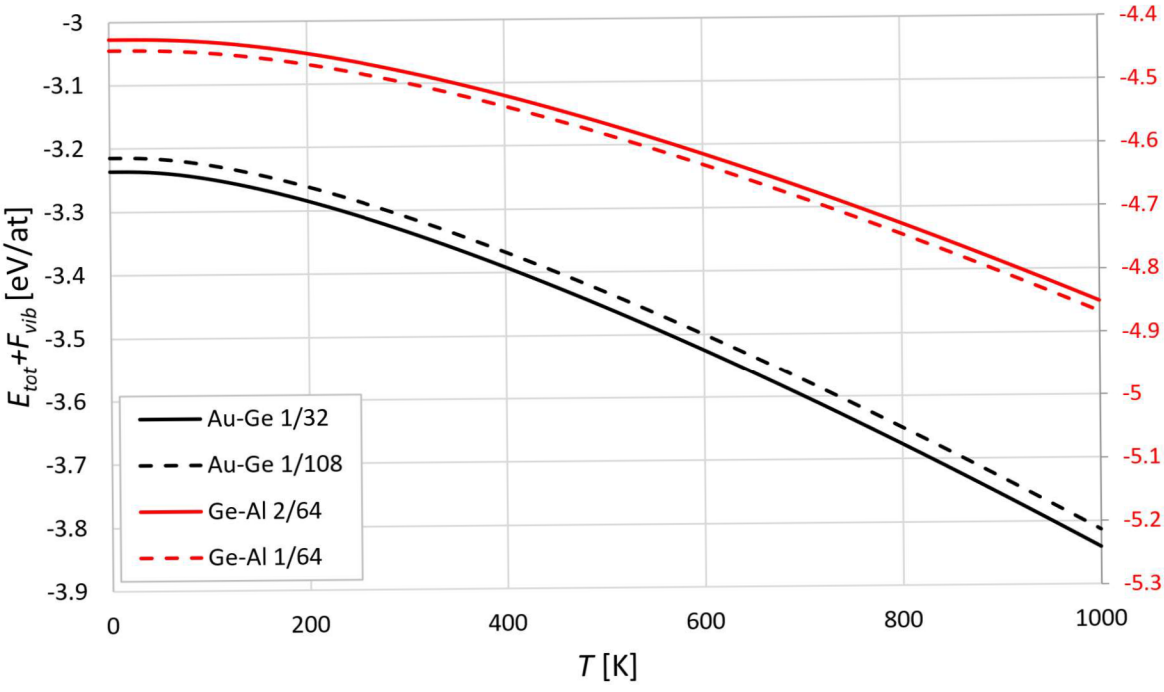
Příloha 3: Convex hull pro soustavu Ag-Zn.



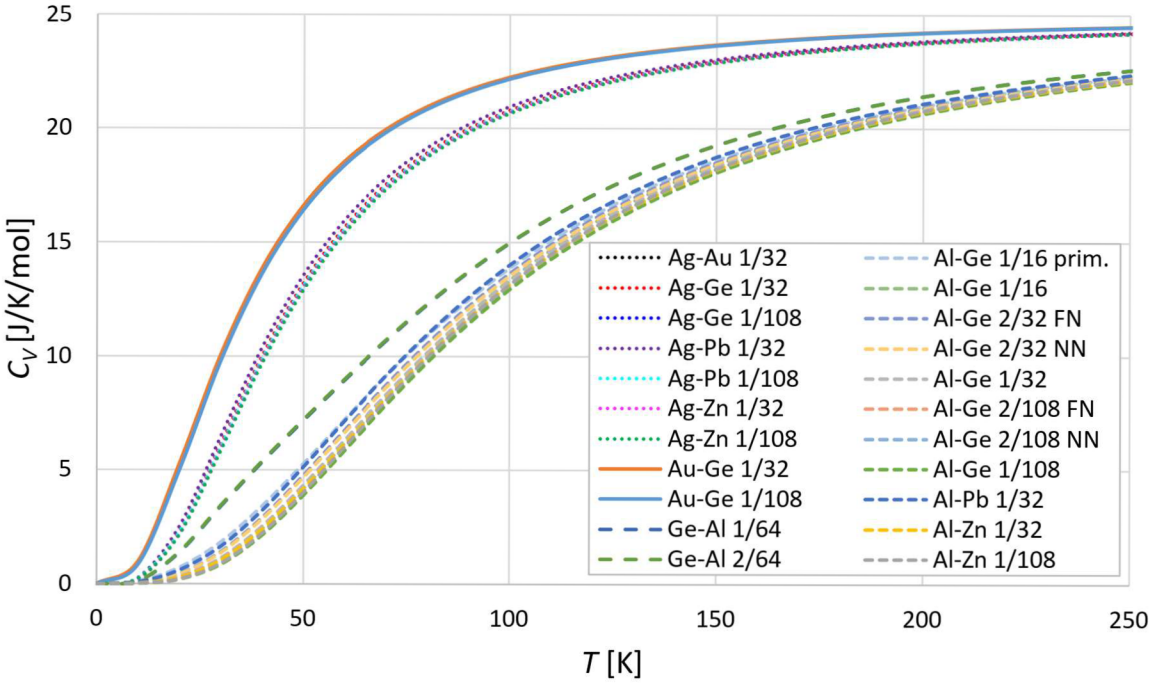
Příloha 4: Helmholtzova vibrační energie $F_{vib}(T)$ pro tuhé roztoky v Ag (nahoře), Al (uprostřed) Au a Ge (dole).



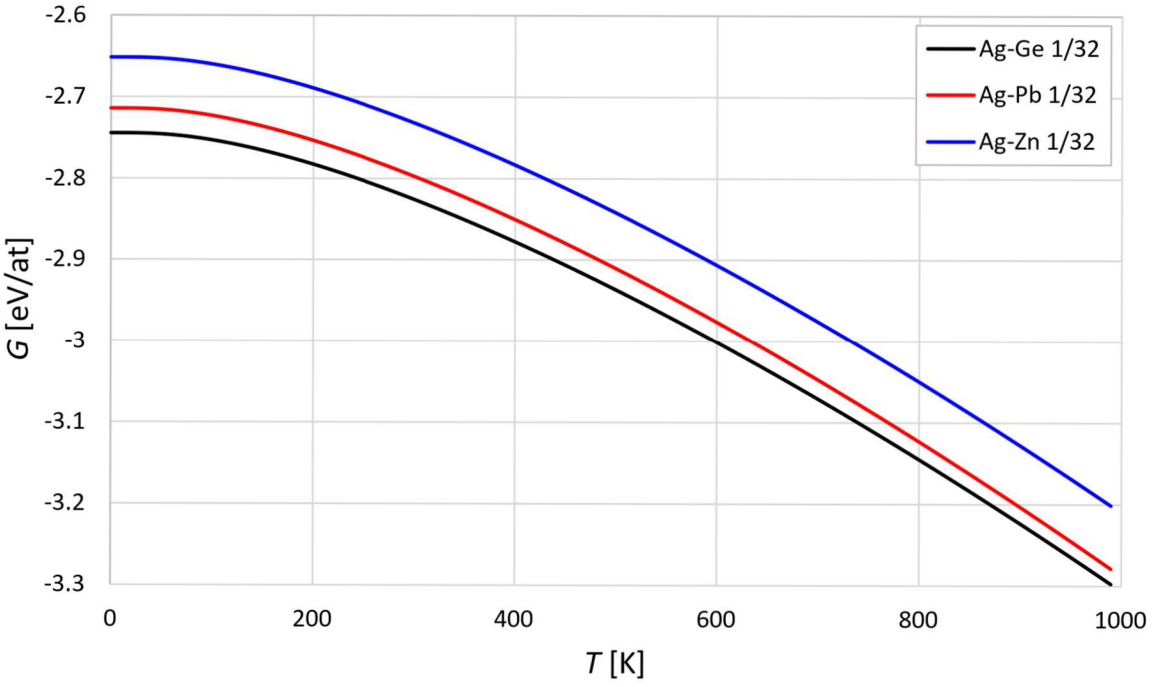

-3.6
-3.7
-3.8
-3.9
-4
-4.1
-4.2
$E_{tot}+F_{vib}$ [eV/at]
0
200
400
600
800
1000
T [K]
Al-Ge 1/16 prim.
Al-Ge 1/16
Al-Ge 2/32 FN
Al-Ge 2/32 NN
Al-Ge 1/32
Al-Ge 2/108 FN
Al-Ge 2/108 NN
Al-Ge 1/108
Al-Pb 1/32
Al-Zn 1/32
Al-Zn 1/108

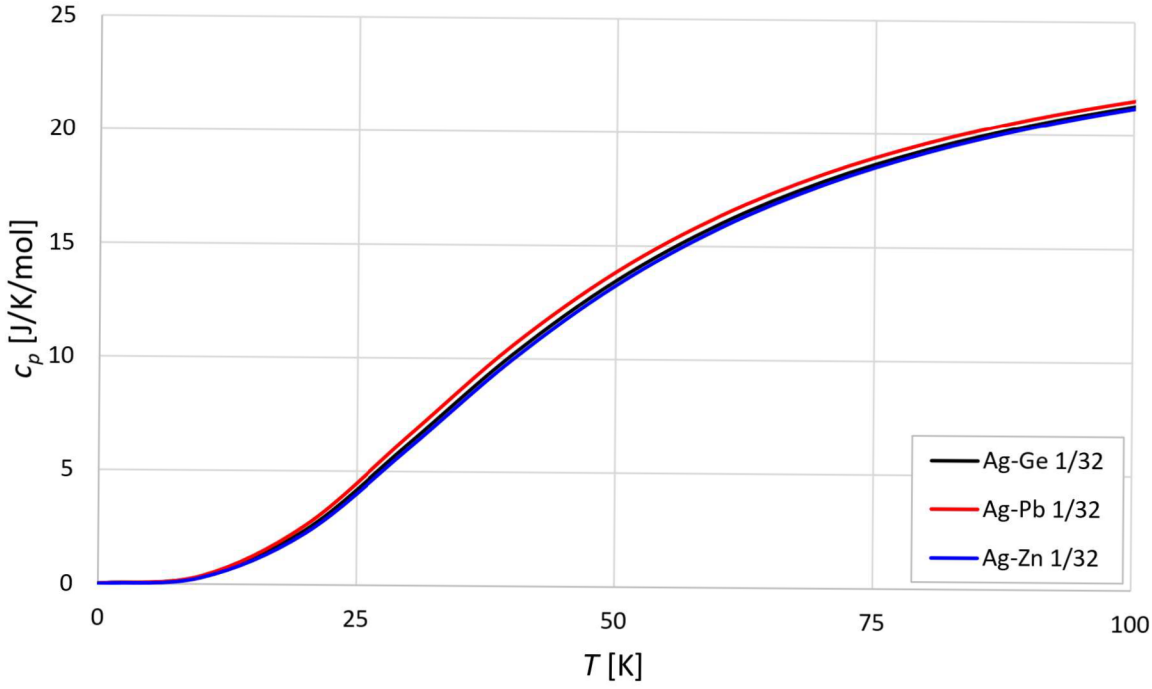

-3
-3.1
-3.2
-3.3
-3.4
-3.5
-3.6
-3.7
-3.8
-3.9
$E_{tot}+F_{vib}$ [eV/at]
-4.4
-4.5
-4.6
-4.7
-4.8
-4.9
-5
-5.1
-5.2
-5.3
0
200
400
600
800
1000
T [K]
Au-Ge 1/32
Au-Ge 1/108
Ge-Al 2/64
Ge-Al 1/64

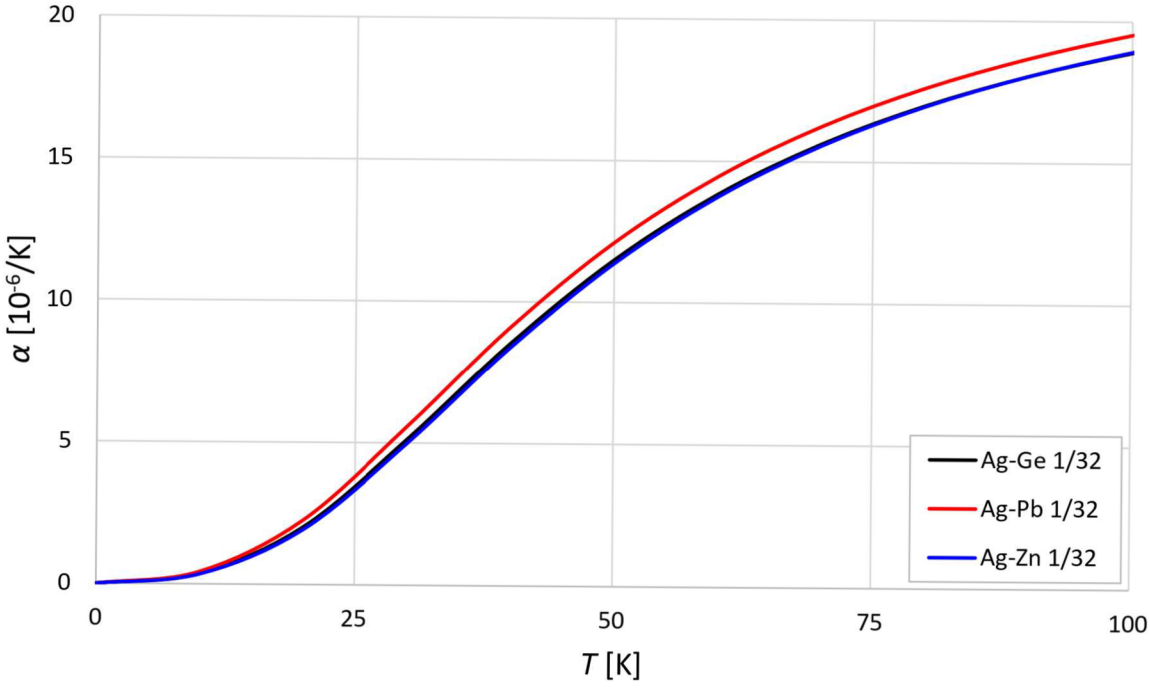
Příloha 5: Tepelná kapacita při konstantním objemu $c_V(T)$ pro tuhé roztoky v Ag, Al, Au a Ge.



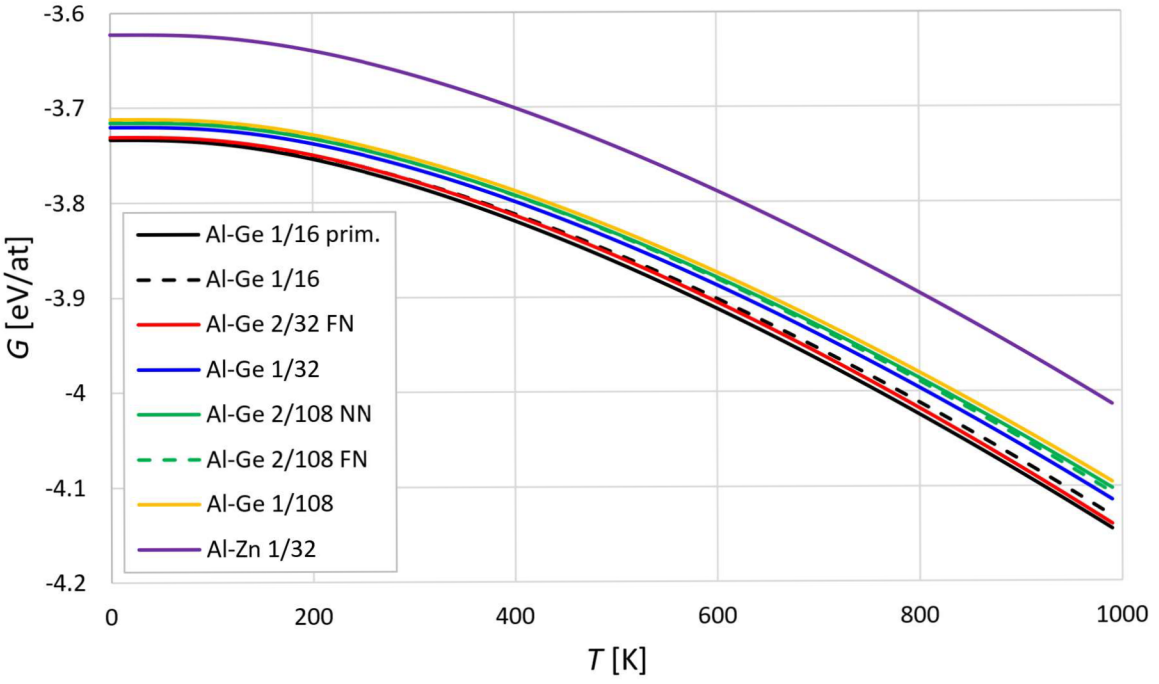
Příloha 6: Tepelná kapacita při konstantním tlaku $c_p(T)$ a teplotní roztažnost $\alpha(T)$ pro tuhé roztoky ve stříbru, pro které byla provedena kvazi-harmonická aproximace.

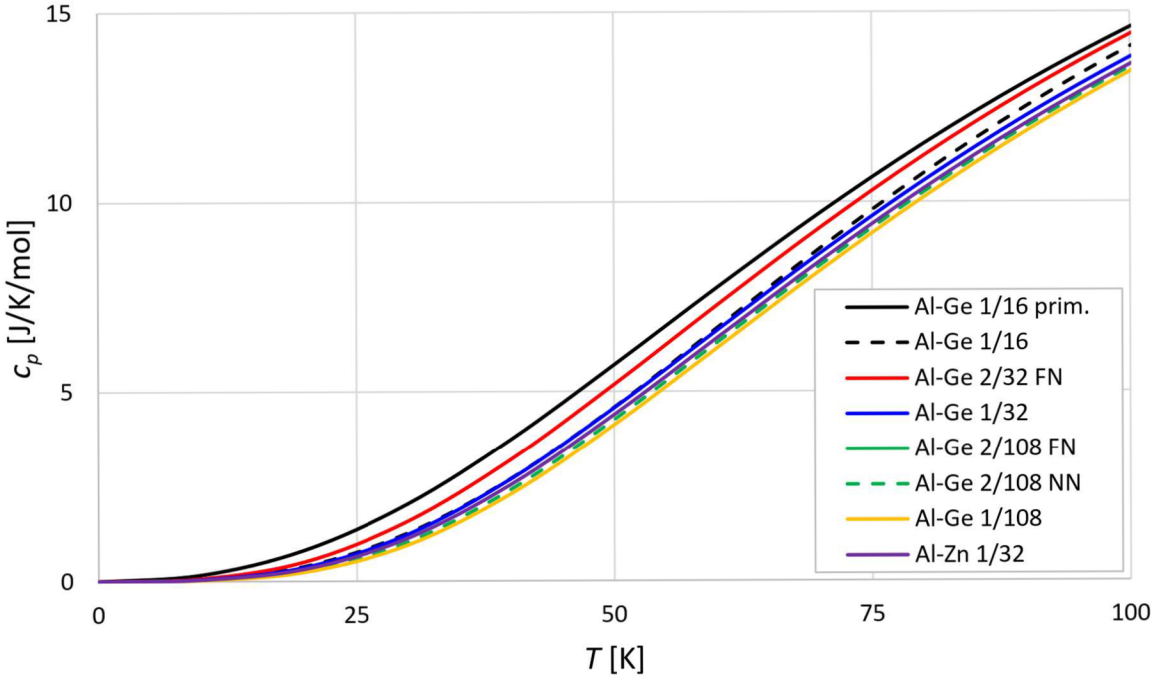


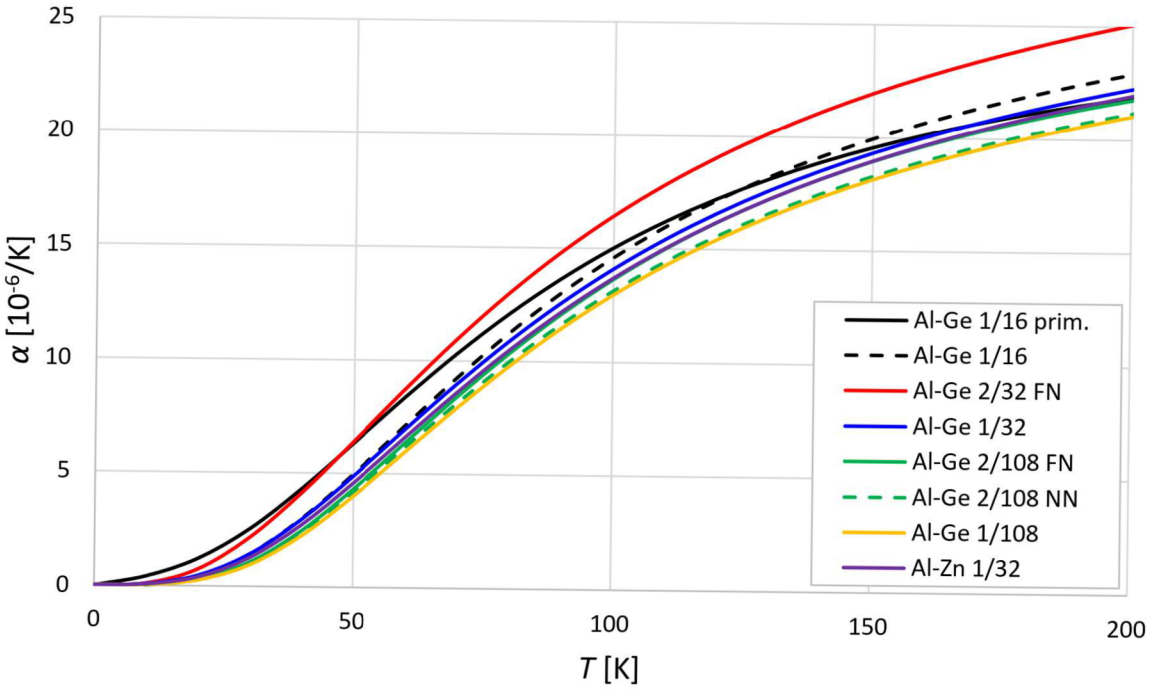

25
20
15
10
5
0
c_p [J/K/mol]
0
25
50
75
100
T [K]
Ag-Ge 1/32
Ag-Pb 1/32
Ag-Zn 1/32


20
15
10
5
0
α [10^{-6}/K]
0
25
50
75
100
T [K]
Ag-Ge 1/32
Ag-Pb 1/32
Ag-Zn 1/32

Příloha 7: Tepelná kapacita při konstantním tlaku $c_p(T)$ a teplotní roztažnost $\alpha(T)$ pro tuhé roztoky ve hliníku, pro které byla provedena kvazi-harmonická aproximace.






25
20
15
10
5
0
α [10-6/K]
0
50
100
150
200
T [K]
Al-Ge 1/16 prim.
Al-Ge 1/16
Al-Ge 2/32 FN
Al-Ge 1/32
Al-Ge 2/108 FN
Al-Ge 2/108 NN
Al-Ge 1/108
Al-Zn 1/32

13 Seznam publikací a aktivit autora

Publikace

- O. Fikar, J. Vřešťál, A. Kroupa and S.-W. Chen, *The study of the Pb–Se–Te phase diagram: Part 2 – The thermodynamic assessment of the Se–Te and Pb–Se–Te systems*, Calphad, vol. 74 (2021), 102309, doi: 10.1016/j.calphad.2021.102309.
- Moravčík, M. Zelený, A. Dlouhý, H. Hadraba, L. Moravčíková-Gouvea, P. Papež, O. Fikar, I. Dlouhý, D. Raabe and Z. Li, *Impact of interstitial elements on the stacking fault energy of an equiatomic CoCrNi medium entropy alloy: theory and experiments*, Science and Technology of Advanced Materials, 23:1 (2022), 376-392, doi: 10.1080/14686996.2022.2080512

Aktivní účast na konferencích a workshopech

- 3rd User's Conference of IT4Innovations, 2019, Ostrava, Česká republika
- 17th Discussion Meeting on Thermodynamics of Alloys, 2020, Bad Staffelstein, Německo (online)
- International Conference on Materials for Humanity, 2021 (online)
- DPG Meeting Regensburg22, 2022, Řezno, Německo
- MSMF10, 2022, Brno, Česká republika
- Intermetallics 2023, 2023, Bad Staffelstein, Německo
- Czech-Austrian Colloquium on First-Principles Modeling of Advanced Materials, 2019, Brno, Česká republika
- Worskhop on Thermodynamic Integration and MEAMFit, 2019, Leoben, Rakousko
- Workshop on Molecular Dynamics with LAMMPS, 2022, Brno, Česká republika
- Atomistic Monte Carlo workshop, 2022 Reisensburg, Německo
- MSIT Winter School on Materials Chemistry, 2024 Tegernsee, Německo

Studijní stáž

- 15. 9. 2022 – 16. 12. 2022 Montanuniversität Leoben, Leoben, Rakousko

Účast na projektech

22-22187S	Teoretické a experimentální studium soustavy Al-Ge-Mg-Sn s využitím nové 3. generace dat při termodynamickém modelování metodou CALPHAD
18-25660J	Complex theoretical and experimental determination of the advanced thermoelectric Ag-Pb-Sn-Te and Pb-Se-Sn-Te systems
FSI-S-20-6313	Teoretické modelování rozpustnosti v tuhých roztocích
FSI-S-23-8225	Tvorba meziatomových potenciálů pro popis pokročilých materiálů metodou strojového učení