



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**POČÍTAČOVÉ MODELOVÁNÍ HRANIC DVOJČATĚNÍ
VE SLITINÁCH S TVAROVOU PAMĚTÍ**

COMPUTER MODELING OF TWIN-BOUNDARIES IN SHAPE MEMORY ALLOYS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Martin Heczko

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Martin Zelený, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	Bc. Martin Heczko
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Materiálové inženýrství
Vedoucí práce:	Ing. Martin Zelený, Ph.D.
Akademický rok:	2019/20

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

Počítačové modelování hranic dvojčatění ve slitinách s tvarovou pamětí

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Tvarová paměť a další specifické vlastnosti jako velké deformace indukované magnetickým polem, superelastická nebo magnetokalorický jev jsou ve slitinách na bázi Ni–Mn–Ga umožněny díky mikrostruktuře tvořené vysoce pohyblivými hranicemi dvojčatění. Pohyblivost hranic a tím i napětí, potřebná k reorientaci jednotlivých dvojčatových variant, však značně závisí na krystalové struktuře nízkoteplotní fáze – martenzitu a dále se mění s teplotou. Hranice dvojčatění je možné studovat s pomocí tzv. výpočtů z prvních principů či ab initio výpočtů. Podstatou těchto metod je, že vychází pouze ze základních postulátů kvantové mechaniky a nepotřebují žádná vstupní experimentální data. Tím je umožněno i studium materiálů, jejichž příprava by byla obtížná či finančně nákladná.

Cíle diplomové práce:

Cílem práce bude simulovat strukturální změny v monokrystalu martenzitu slitiny Ni–Mn–Ga v důsledku dvojčatění. Toho bude dosaženo aplikací smykové deformace na ideální krystalovou mřížku martenzitu podél krystalografických rovin odpovídajících rovině dvojčatění. S pomocí výpočtů z prvních principů budou následně spočteny energie a deformační napětí takto získaných struktur podél deformační dráhy. Dále bude studován vliv složení slitiny Ni–Mn–Ga na tyto deformační dráhy.

Seznam doporučené literatury:

BHATTACHARYA, Kaushik. Microstructure of martensite: why it forms and how it gives rise to the shape-memory effect. New York: Oxford University Press, 2003. ISBN 0198509340.

SÖDERBERG, O., A. SOZINOV, Y. GE, S. P. HANNULA and V. K. LINDROOS. Chapter 1 Giant Magnetostrictive Materials. Handbook of Magnetic Materials Volume 16 [online]. Elsevier, 2006, s. 1-39 [cit. 2019-11-04]. Handbook of Magnetic Materials. DOI: 10.1016/S1567-2719(05)16001-6. ISBN 9780444518507. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1567271905160016>

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

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá teoretickým studiem dvojčatění slitin s magnetickou tvarovou pamětí na bázi Ni_2MnGa při užití *ab initio* výpočtů elektronové struktury provedených metodou projektovaných přidružených vln. V práci byl studován vliv rostoucí koncentrace manganu v podmřížce galia na totální energii a stav napjatosti podél různých deformačních drah ve smykovém systému $(10\bar{1})[101]$ nemodulovaného martenzitu. Dále byl zkoumán vliv koncentrace manganu na energii rovinné chyby způsobené přítomností parciální dislokace při pohybu hranice dvojčatění. Z výsledků vyplývá, že zvýšením koncentrace manganu dochází jak k nárůstu modulu pružnosti ve smyku pro zkoumaný smykový systém, tak i k nárůstu energetických bariér a deformačních charakteristik v průběhu smykové deformace, což ji činí obtížnější. Zvýšení koncentrace manganu taktéž vede ke zvýšení energie rovinné chyby. Všechny zjištěné efekty mohou být zodpovědné za pokles mobility hranic dvojčatění ve slitinách s vysokým obsahem manganu.

Abstract

This Master 's thesis is focused on theoretical study of twinning in magnetic shape memory alloys based on Ni_2MnGa using *ab initio* calculations of electronic structure within the projector augmented wave method. In particular, the effect of increasing concentration of manganese at the expense of gallium was studied on total energy and stress profiles along different deformation paths in the $(10\bar{1})[101]$ shear system of non-modulated martensite. Further, this work deals with the effect of the concentration of manganese on the energy of planar fault caused by presence of partial dislocation related to the motion of twin boundaries. The results show that the shear modulus in studied shear system increases with the increasing concentration of manganese as well as energy barrier and deformation characteristics along shear deformation paths increases, which makes the shear more difficult in Mn-rich alloys. Increasing concentration of manganese also leads to rising the planar fault energy. All these effects can be responsible for lower mobility of twin boundaries in alloys with higher concentration of manganese.

Klíčová slova

Slitiny s magnetickou tvarovou pamětí, Ni_2MnGa , dvojčatění, smyková deformace, energie rovinné chyby, *ab initio* výpočty

Key words

Magnetic shape memory alloys, Ni_2MnGa , twinning, shear deformation, planar fault energy, *ab initio* calculations

Bibliografická citace

HECZKO, Martin. *Počítačové modelování hranic dvojčatění ve slitinách s tvarovou pamětí* [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-06-17]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124451>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Martin Zelený.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma *Počítačové modelování hranic dvojčatění ve slitinách s tvarovou pamětí* vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu použitých zdrojů.

V Brně dne 26. 6. 2020

.....
Bc. Martin Heczko

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Martinu Zelenému, Ph.D. za množství poskytnutých odborných rad a pevné nervy s vedením této práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Petru Šestákovi, Ph.D. za konzultace a cenné rady při výpočtech energie rovinné chyby. V neposlední řadě dík náleží organizaci IT4Innovation za poskytnutí prostoru na clusterech v rámci projektu IT4Innovations Nacional Supercomputing Center-LM2015070, umožňujícím provedení potřebných výpočtů.

Obsah

Obsah.....	9
1 Úvod.....	10
2 Magnetické slitiny s tvarovou pamětí	12
2.1 Fyzikální vlastnosti	12
2.2 Ni ₂ MnGa	15
2.3 Mechanismy tvorby hranic dvojčatění	18
3 Metody <i>ab initio</i>	21
3.1 Projektované přidružené vlny.....	22
3.2 Relaxace strukturních parametrů.....	23
3.3 Transformace souřadnic	24
3.4 Výpočet modulu pružnosti ve smyku.....	27
3.5 Energie rovinné chyby	29
4 Nastavení výpočtů.....	31
4.1 Zkoumané slitiny a jejich modely	31
4.2 Smykové modely	33
4.3 Výpočet energie rovinné chyby.....	35
4.4 Numerické parametry výpočtů	36
5 Výsledky	37
5.1 Rovnovážné parametry NM martenzitu	37
5.2 Totální energie smykových drah.....	37
5.3 Změny objemu.....	40
5.4 Změny mřížkových parametrů	41
5.5 Napětí v buňce při smyku.....	45
5.6 Výpočet energie rovinné chyby.....	49
6 Diskuse.....	51
6.1 Parametry zkoumaných slitin	51
6.2 Smykové modely	51
6.3 Modulované struktury	52
6.4 Energie rovinné chyby	53
7 Závěr	55
Reference.....	56
Seznam použitých symbolů (kap. 5-7) a zkratk	66

1 Úvod

V posledních letech se značnému vědeckému zájmu těší materiály vykazující jev známý jako tvarová paměť, který je důsledkem reverzibilní přeměny vysokoteplotní fáze, austenitu, v nízkoteplotní fázi, martenzit. Růst martenzitické fáze po ochlazení austenitu je omezen vnějšími rozměry austenitického zrna. V důsledku tohoto omezení vznikají smyková napětí, která vedou ke tvorbě plošných poruch, hranic dvojčatění. U některých materiálů byla v martenzitu zjištěna obzvláště vysoká pohyblivost hranic dvojčatění, která umožňuje velmi snadnou makroplastickou deformaci martenzitické struktury. Tvarovou paměť pak rozumíme návrat zdeformovaného materiálu do svého původního makroskopického tvaru poté, co je martenzit po ohřevu transformován zpět na austenit [1].

Zvláštní postavení zaujímají magnetické slitiny vykazující tvarovou paměť. Hnací silou martenzitické přeměny je i zde podchlazení pod teplotu martenzitické transformace, ale přeměna může být vyvolána i vnějším magnetickým polem. Dostatečně silné magnetické pole navíc dokáže svými účinky způsobit reorientaci dvojčatových variant, která se navenek projeví jako reverzibilní makroskopická deformace martenzitické fáze [2]. Díky vysoké magnetické anisotropii je pro martenzit jednodušší reagovat na směr působícího magnetického pole změnou orientace dvojčat než reorientací magnetických momentů mřížky. Změny tvaru jsou zpravidla doprovázeny i jinými fyzikálními jevy, jako jsou magnetokalorický [3] a elastokalorický [4] jev.

Ve všech slitinách s tvarovou paměť je žádoucí, aby hodnota smykového napětí pro pohyb hranic dvojčatění byla nízká. U magnetických slitin s tvarovou paměť navíc hodnota zmíněného napětí nesmí přesáhnout hodnotu teoreticky maximálního napětí způsobeného magnetickým polem, jinak by nebylo možné vyvolat pohyb hranice dvojčatění vložením do magnetického pole. [5] Právě proto je kladen velký důraz na výzkum mechanismu pohybu dvojčatového rozhraní, stejně jako na výpočet potřebného napětí pro jeho pohyb.

Perspektivou pro využití magnetických slitin s tvarovou paměť jsou mechatronické systémy, kde lze s výhodou využít poměrného prodloužení způsobeného magnetickým polem pro konstrukci mikrosenzorů a mikroaktuátorů [6]. Zajímavá je i aplikace pro energy harvesting [7], kdy na rozdíl od piezoelektrických zařízení mohou magnetické slitiny s tvarovou paměť pracovat v rozsahu středních frekvencí (100 Hz) při mikrometrových změnách rozměrů. V neposlední řadě lze tyto slitiny využívat jako magnetokalorické chladiče [3].

Z výše uvedených důvodů jsou tyto materiály podrobeny intenzivnímu zkoumání. Jedním z často používaných přístupů jsou *ab initio* výpočty elektronové struktury, které slouží k teoretickému zkoumání jevů, ke kterým dochází na atomární úrovni. Tyto metody jsou založeny na řešení Schrödingerovy rovnice pro mnohočásticové systémy, tedy na přímé aplikaci principů kvantové mechaniky. Proto ke své činnosti nepotřebují empirická data týkající se interakcí mezi částicemi, což umožňuje pochopit fyzikální podstatu zkoumaných jevů. V této práci byla využita teorie funkcionálu hustoty [8], která využívá efektivních aproximativních vztahů pro výpočet elektronové struktury studovaných materiálů, což umožňuje predikci chování systému i některých jeho vlastností v závislosti na chemickém složení a krystalové struktuře.

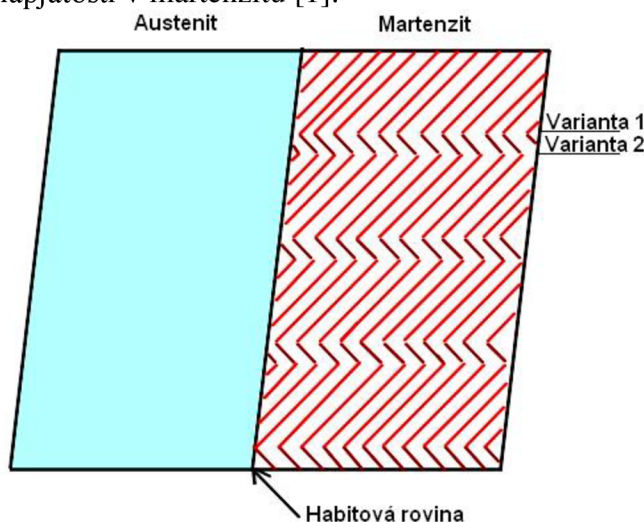
Velmi významnou magnetickou slitinou s tvarovou paměť je slitina Ni_2MnGa . Vyznačuje se značnou deformací indukovanou magnetickým polem za pokojové teploty [2]. U této slitiny byla mimo jiné prokázána značná závislost jevu magnetické tvarové paměti na odchylkách od složení [9]. Proto jsou v této práci studovány nestechiometrické slitiny soustavy Ni-Mn-Ga s různým obsahem prvků i jejich uspořádáním v mřížce. *Ab initio* metody jsou užity, protože se proces dvojčatění odehrává na atomární úrovni. S jejich využitím tak můžeme pochopit, proč při různém složení dochází k různě obtížné smykové deformaci

martenzitu. Také usnadňují porozumění vlivu elektronové struktury na mechanismy, které se při deformaci martenzitu a reorientaci dvojčatových variant uplatňují.

2 Magnetické slitiny s tvarovou pamětí

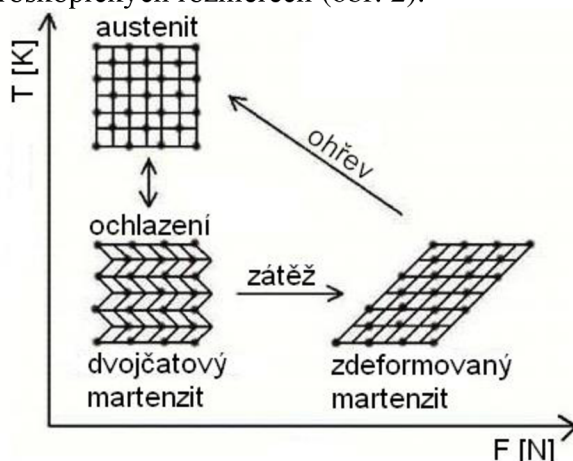
2.1 Fyzikální vlastnosti

Slitiny s tvarovou pamětí (SMA – Shape Memory Alloys) jsou specifickou skupinou funkčních materiálů, které vykazují polymorfii v závislosti na teplotě. Pod teplotou martenzitzické transformace dochází k fázové transformaci v tuhém stavu prvního druhu mezi vysokoteplotní fází s vyšší symetrií – austenitem a nízkoteplotní fází s nižší symetrií – martenzitem [10]. Tato přeměna je atermického charakteru. Velké množství plošných poruch, hranic dvojčatění, vzniká v martenzitzické fázi za účelem snížení energie mezifázového rozhraní (obr. 1), které je deformováno v důsledku odlišných parametrů krystalické mřížce martenzitu oproti mřížce austenitu. Takto vzniklá dvojčata mají náhodnou orientaci, která ovšem reflektuje stav napjatosti v martenzitu [1].



obr. 1 Znárodnění rozhraní austenitu (modrá) a martenzitu (červená). Dvojčata existující v martenzitu snižují energii tohoto rozhraní. Jednotlivé varianty dvojčat zachovávají habitovou roviny bez deformace. Upraveno z [11].

Díky jevu zvanému pseudoplasticita [12] lze působením vnějších napětí na tuto strukturu dosáhnout její další deformace reorientací dvojčat tak, aby se vytvořila preferovaná varianta martenzitzických dvojčat. Podstatou tvarové paměti je, že po ohřátí zdeformovaného martenzitu nad teplotu martenzitzické transformace, dochází k přeměně na austenit o původním tvaru a makroskopických rozměrech (obr. 2).

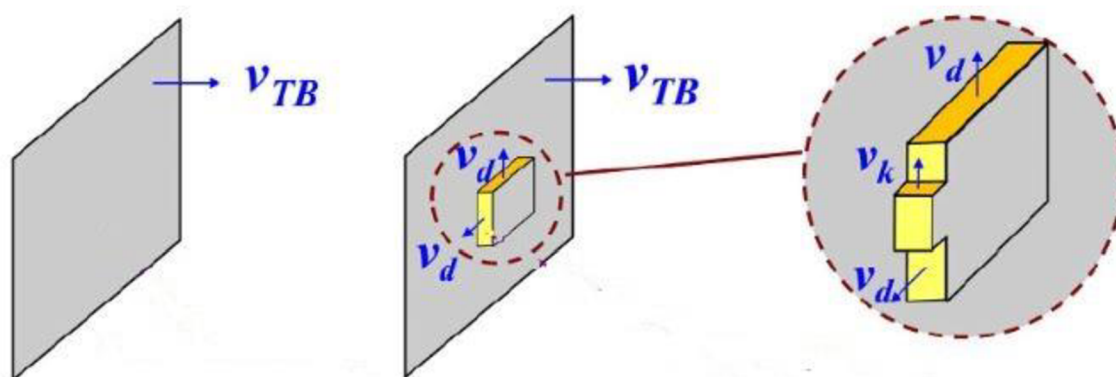


obr. 2 Jev tvarové paměti fungující na principu reorientace dvojčatového martenzitu pod zatížením [13].

Princip pseudoplasticity je založen na pohybu hranic dvojčatění. K němu dochází pod účinkem smykových napětí [12]. Velmi důležitou veličinou ovlivňující schopnost tvarové paměti je napětí potřebné k pohybu hranice dvojčatění (σ_{TS} – Twinning Stress). Čím je tato

hodnota nižší, tím snazší je reorientace dvojčat a tím i deformace martenzitu tímto mechanismem [14]. K pohybu dvojčatového rozhraní může docházet dvěma různými způsoby. První způsob se projevuje uniformním pohybem plochy rozhraní, což je řízeno vnitřním třením krystalické mřížky. Tento pohyb musí překonávat periodickou bariéru způsobenou potenciální energií mřížky. Je-li hnací síla pohybu rozhraní nižší, dochází k němu pomocí dvourozměrných stupňů, které posunou rozhraní o jednu atomární rovinu. Vznik těchto stupňů je aktivovaný termodynamicky a dále řízen nukleací. Jejich růst v laterálním směru je velmi rychlý a atermického charakteru.

Druhý způsob uvažuje pohyb rozhraní s využitím pohybu dvojčatových dislokací. Růst těchto stupňů je způsoben nukleací a růstem jednorozměrného ohybu dvojčatové dislokace (kink) na okraji stupně (obr. 3) [15]. Nukleací a růstem se dále zabývá kap. 2.3.



obr. 3 Pohyb hranic dvojčatění je umožněn buď pohybem celé plochy rozhraní (vlevo), nebo se odehrává prostřednictvím stupňů (vpravo). v_{TB} označuje rychlost pohybu rozhraní, v_d rychlost laterálního růstu stupně a v_k rychlost pohybu ohybu. [15]

Podobná reverzibilní deformace je umožněna také jevem zvaným superelasticitou. Vlivem působícího napětí dochází k postupnému vyčerpání elasticity i plasticity austenitu. Na další zvyšování napětí materiál reaguje tak, že dochází ke smykem indukované martenzitické přeměně. Termodynamicky je nově vzniklá martenzitická fáze nestabilní, jelikož k přeměně došlo nad teplotou martenzitické transformace. Napětím indukovaný martenzit ovšem nezmizí, pokud není přerušeno působení napěťového pole [16] [17].

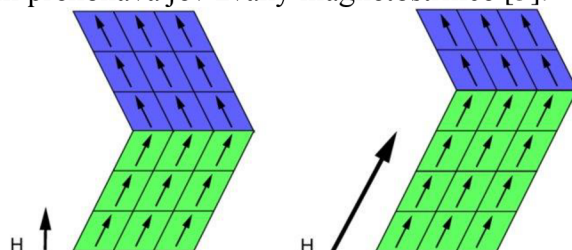
Magnetické slitiny s tvarovou pamětí (MSMA – Magnetic Shape Memory Alloys) tvoří specifickou podskupinu SMA. Podstatou jejich funkce je deformace indukovaná magnetickým polem (MFIS – Magnetic Field Induced Strain), která dosahuje velikosti až 12 % [5], což je výrazně více, než jakou deformaci je schopno vytvořit magnetické pole díky jevu známého jako magnetostrikce [6] [14]. Ta se projevuje mikroskopickou deformací materiálu vznikající v důsledku polarizace feroelektrika magnetickým polem. Feroelektrika obsahují nepárové elektrony, které se pohybují v orbitalech s nižší symetrií. V důsledku interakce spinového magnetického momentu nepárového elektronu s externím magnetickým polem dochází k natočení celého orbitalu ve směru magnetické polarizace. V důsledku toho jsou natočeny ve směru polarizace i magnetické domény, což je reflektováno posunutím stabilních poloh atomů v mřížce [18]. Tyto posuny ale dosahují hodnot poměrné deformace nejvýše 0,1 % [19], což je výrazně nižší hodnota, než jaká byla pozorována u jevu MFIS.

MFIS má dvě formy. První případ se projevuje podobně, jako superelasticitou – fázovou transformací mezi austenitem a martenzitem do struktury s vyšším celkovým magnetickým momentem. Tato přeměna je zapříčiněna napětím, které je indukováno magnetickým polem. Toto napětí způsobuje změnu entropie popsanou upravenou Clausiovou-Clapeyronovou rovnicí:

$$\Delta S = V_0 \varepsilon_{tr} \frac{d\sigma_{Ms}}{dT}, \quad (2.1)$$

kde ΔS je změna entropie, V_0 je specifický objem, ε_{tr} je poměrná deformace při martenzitické přeměně a poslední člen vyjadřuje změnu napětí potřebného k nukleaci martenzitické fáze při změně teploty. Tato změna entropie vede ke stabilizaci struktury mimo původní teplotní obor v důsledku poklesu její Gibbsovy energie. Je-li strukturou s vyšším celkovým magnetickým momentem martenzit, dochází v důsledku magnetizace k poklesu jeho Gibbsovy energie a relativnímu zvýšení transformační teploty M_s . V tomto případě hovoříme o magneticky indukovaném martenzitu (MIM – Magnetic Induced Martensite). Je-li naopak strukturou s vyšším momentem austenit, hovoříme o magneticky indukovaném austenitu (MIA – Magnetic Induced Austenite). Díky působícímu magnetickému poli je tedy nová fáze stabilní i mimo svůj původní teplotní obor a k její přeměně do původního stavu dojde až po odstranění magnetického pole [16].

Druhý případ, vycházející z pseudoplastického chování, který je podrobněji studován v této práci, se projevuje pod teplotou nižší, než je teplota martenzitické transformace. Zde dochází pouze k reorientaci (obr. 4) již existujících dvojčat (MIR – Magnetic Induced Reorientation) a nedochází k tvorbě nové fáze [6] [14]. Všechna dvojčata existující v martenzitu před magnetizací se natočí do takové varianty, která nejlépe respektuje magnetickou anizotropii mřížky. K reorientaci MSMA v magnetickém poli dochází, protože pro materiál je v důsledku vysoké pohyblivosti hranic dvojčatění jednodušší reagovat na směr magnetizace změnou makroskopického tvaru než natočením magnetických momentů v mřížce. V případě MIR není MFIS reversibilní, pokud pouze přestane působit magnetické pole, protože chybí hnací síla zpětné reorientace. V takovém případě je nutno použít pole o stejné intenzitě ale opačné polaritě. Zatím nejvyšší MFIS byl zaznamenán u slitiny Ni-Mn-Ga s přibližně 4 % at. Co místo Ni a 4 % at. Cu navíc na úkor Ga. Byla naměřena poměrná deformace o hodnotě 12 %. MFIS tak svým rozsahem překonává jev zvaný magnetostrikce [5].



obr. 4 Princip reorientace dvojčat magnetickým polem (MIR). Modře znázorněná varianta dvojčate se při změně směru a intenzity magnetického pole přeorientuje do energeticky výhodnější varianty znázorněné zeleně [20].

Nízká hodnota σ_{TS} sama o sobě nezaručuje funkci MSMA. Toto napětí musí být vždy menší, než je hodnota σ_{MAG} teoretického maximálního napětí způsobeného magnetickým polem spočteného dle vztahu [21]:

$$\sigma_{MAG} = K_U(c/a)^{-1} \quad (2.3)$$

Je tedy funkcí poměru mřížkových parametrů c/a a konstanty magnetické anisotropie K_U . Pokud je výše uvedená podmínka splněna, materiál je schopen jevu MFIS v důsledku snadného pohybu hranic dvojčatění. Čím větší bude rozdíl mezi σ_{TS} a σ_{MAG} , tím nižší intenzita magnetického pole bude zapotřebí k pohybu dvojčatového rozhraní.

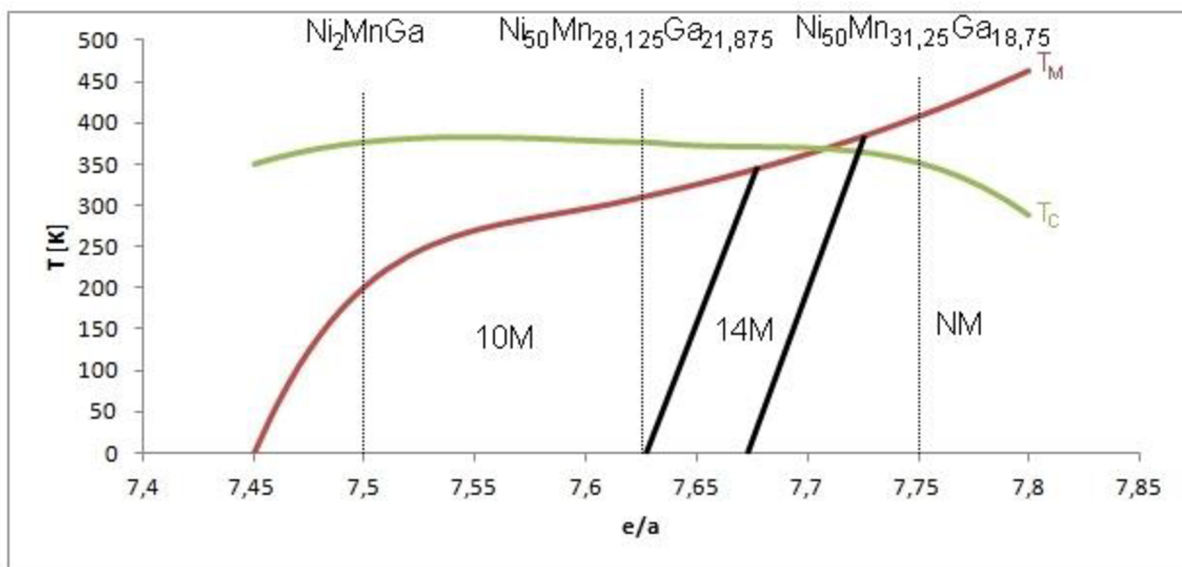
Kromě MFIS mohou tyto slitiny vykazovat i magnetokalorický a elastokalorický jev. Tyto jevy jsou důsledkem tepelné hystereze způsobené cyklickou martenzitickou transformací. Magnetokalorický jev souvisí s přechodem paramagnetického martenzitu do feromagnetického austenitu [3], elastokalorický jev poté s tvorbou a zanikáním napěťových polí v okolí vznikajících fází v průběhu transformací [4]. Oba jevy jsou bržděny nukleací v průběhu transformace a rychlostí šíření mezifázového rozhraní. [17]

Mezi významné MSMA se řadí i některé tzv. Heuslerovy slitiny, což jsou slitiny s obecným vzorcem A_2BC a strukturou $L2_1$, která má kubickou symetrii [22] [23]. Specifikem této skupiny jsou feromagnetické vlastnosti slitiny jako celku, ačkoliv z definice neobsahují feromagnetické prvky. Slitina Ni_2MnGa , která nesplňuje původní definici, protože obsahuje feromagnetický Ni, je z důvodu krystalické struktury a složení mezi Heuslerovy slitiny řazena. Důvodem intenzivního studia této slitiny je především schopnost značného MFISu za pokojové teploty [23].

2.2 Ni_2MnGa

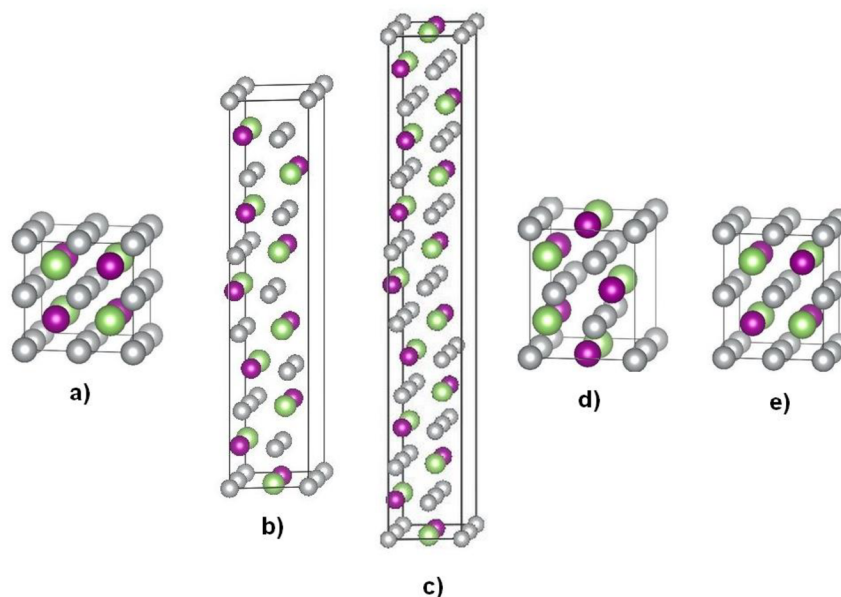
Praktická použitelnost slitin Ni-Mn-Ga silně závisí na chemickém složení – odchylkách od stechiometrie, protože složení ovlivňuje vznikající strukturu martenzitu a také teplotu martenzitické transformace (T_M) resp. Curieho teplotu (T_C) [6] [14]. Odchytky od stechiometrie jsou vyjádřeny poměrem e/a , tedy množstvím valenčních elektronů vztáženým na jeden atom. Pro atom niklu bylo uvažováno 10 elektronů, pro mangan 7 a pro galium 3 elektrony. Poměr pro stechiometrickou slitinu Ni_2MnGa tedy činí 7,5 [24]. Následující údaje byly uvažovány pro slitiny, kdy jsou atomy galia ve své podmřížce nahrazovány atomy manganu, zatímco množství niklu zůstává konstantní.

Závislost tranzitních teplot na složení je patrná z fázového diagramu (obr. 5), kde teplota martenzitické transformace pro $e/a < 7,5$ prudce klesá a pro $e/a > 7,5$ roste mírněji s přibližně konstantním přírůstkem. Curieho teplota, která vyjadřuje přechod mezi paramagnetickým a feromagnetickým stavem materiálu lehce klesá s rostoucí koncentrací Mn v intervalu $7,5 < e/a < 7,73$. Mimo tento obor klesá výrazněji a ovlivňuje tak magnetické vlastnosti martenzitu, jelikož její hodnota je nad $e/a = 7,7$ nižší než hodnota teploty martenzitické transformace.



obr. 5 Fázový diagram $Ni_{50}Mn_{25+x}Ga_{25-x}$ udávající závislost Curieho teploty (T_C), a teploty martenzitické transformace (T_M) na počtu elektronů na atom (e/a). Černou čarou pod teplotou T_M jsou vyznačeny transformační teploty mezi jednotlivými martenzitickými strukturami, tečkovanou pak námi zkoumané slitiny. Sloučeno a převzato z [24] [25] [26] [27] [28].

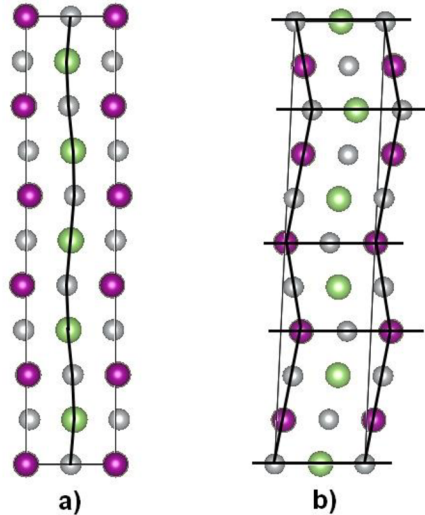
Martenzitická transformace v Ni_2MnGa nastává z důvodu elektronové nestability austenitické fáze. Specifický charakter Fermiho plochy $L2_1$ austenitické buňky vede k měknutí fononového módu s klesající teplotou a následně k transformaci do stabilnější struktury martenzitu distorzí krystalové mřížky [29] [30] [31]. Charakter měkkého fononového módu je určující pro změnu mřížky během martenzitické transformace a výslednou strukturu martenzitické fáze [32] [33].



obr. 6 Znárodnění jednotlivých struktur v rámci systému Ni-Mn-Ga. Austenitická struktura $L2_1$ (a), 10M modulovaný martenzit (b), 14M modulovaný martenzit (c), 4O modulovaný martenzit (d), NM martenzit (e). Šedě jsou znázorněny atomy Ni, fialově atomy Mn a zeleně atomy Ga.

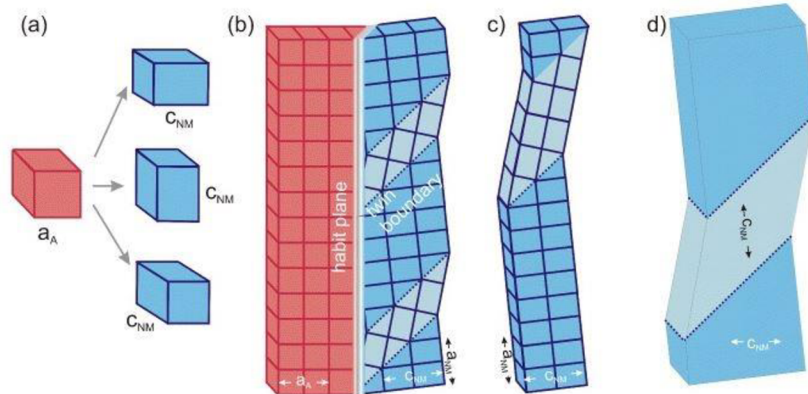
Nejjednodušší martenzitickou strukturou je nemodulovaný martenzit, označovaný NM (obr. 6e). Jeho krystalická mřížka vychází z austenitické $L2_1$ struktury (obr. 6a), ale je v jedné ose protažena, zatímco ve dvou osách zkrácena z důvodu zachování objemu, který se v průběhu transformace liší přibližně jen o 1 %. Výsledkem je tedy tetragonální mřížka. Míra tetragonální deformace se vyjadřuje poměrem cla , který vyjadřuje vztah mezi délkami mřížkových vektorů [17]. V případě NM martenzitu se tato hodnota pohybuje od 1,18 do 1,22 v závislosti na odchylkách od stechiometrického složení [6]. S rostoucím poměrem ela poměr cla roste. Tato struktura se vyskytuje u silně nestechiometrických slitin s poměrem ela od 7,71, tzn. obsahující navíc 5,25 % Mn na úkor Ga. Při teplotách blízkých 0 K tato fáze existuje od poměru ela rovnému 7,67 ($Ni_{50}Mn_{29,25}Ga_{20,75}$) [28] [27]. U této martenzitické struktury nebyl zjištěn MFIS. V podobné slitině $Ni_{48,8}Mn_{31,4}Ga_{19,8}$ dosahuje σ_{TS} hodnot mezi 6 až 18 MPa. Ovšem i 6 MPa je příliš vysoké napětí pro to, aby mohlo být dvojčatové rozhraní uvedeno do pohybu působícím magnetickým polem [34]. V jiné podobné slitině, $Ni_{50,5}Mn_{30,4}Ga_{19,1}$ nabývá napětí potřebné pro vytvoření jediné dvojčatové varianty NM martenzitu hodnoty kolem 40 MPa [35]. Ačkoliv bude napětí σ_{TS} poněkud menší, zůstává u této slitiny příliš vysoké a nemůže tedy docházet k reorientaci dvojčatových variant magnetickým polem. Jedním ze způsobů, jak σ_{TS} efektivně snížit, je dopovat stechiometrickou slitinu zároveň 4 % at. Cu a 4 % at. Co, kdy atomy Cu obsazují podmřížky Mn a Ga a atomy Co podmřížku Ni. Výsledkem je snížení σ_{TS} na úroveň přibližně 1 MPa a poklesu poměru cla nemodulovaného martenzitu. Nevýhodou tohoto řešení je pokles magnetické hnací síly reorientace z důvodu snížení magnetické anisotropie krystalické mřížky [5] [36].

Složitější jsou modulované martenzitické struktury, které rovněž vychází z tetragonálně zdeformované $L2_1$ struktury s $cla < 1$. Modulací se rozumí výrazný pokles symetrie mřížky v důsledku posunutí atomových rovin (110) ve směru $[1\bar{1}0]$. Obecně jsou uznávány dva modely, jakými tyto modulace popsat. První model popisuje posuny atomárních rovin ve směru roviny, nebo kolmo na ní s využitím harmonické funkce (obr. 7a). Ta může být buď úměrná krystalické mřížce, tedy že její perioda má celočíselný násobek mřížkového vektoru, nebo neúměrná, která narušuje uspořádání na dlouhou vzdálenost [37].



obr. 7 Znárodnění primitivní buňky modulované 10M martenzické struktury. Roviny (001) ve znárodněných buňkách odpovídají rovinám (110) v tetragonálně zdeformované struktúře $L2_1$. Modulace krystalické mřížky martenzitu bylo dosaženo za použití harmonických funkcí (a) a nanodvojčat (b).

Druhý způsob popisu (obr. 7b) vychází z konceptu adaptivního martenzitu a využívá principu nanodvojčatění [38] [39] (obr. 6b). Nanoskopická úroveň dvojčat je výsledkem dvou konkurenčních jevů. Jedná se o kompromis mezi energií mezifázového rozhraní mezi austenitem a martenzitem a energií hranice dvojčatění. Přítomnost dvojčat snižuje energii mezifázového rozhraní, protože mřížky obou fází si lépe odpovídají. Velikost, a tedy i počet dvojčat je ale omezen velikostí energie jednotlivých hranic dvojčatění, které v součtu nesmí překonat energii rozhraní. Aby mohla vzniknout nanodvojčata (obr. 8b), musí být energie jejich rozhraní velice malá v porovnání s energií mezifázového rozhraní, což slitiny Ni-Mn-Ga splňují [39] [40]. Z tohoto důvodu není v adaptivním konceptu modulovaný martenzít považován za termodynamicky stabilní. Místo toho jsou uvažovány lamely nanodvojčat nemodulovaného martenzitu, které se na difrakčním záznamu projeví jako modulace [39].



obr. 8 (a) Znárodnění změny austenitické buňky (červená) do tří variant nemodulovaného martenzitu. (b) Znárodnění modulovaného martenzitu (modrá), který je tvořen nanodvojčaty nemodulované fáze (světle modrá). (c) Modulovaný martenzít obsahující zhrublá dvojčata tvořená srůsty nanodvojčat. (d) Makrodvojčata modulovaného martenzitu. [39]

Samotnou modulaci lze tedy popsat dvojčatěním NM struktury na nanoskopické úrovni v rovinách $\{101\}$, kdy nejmenší teoretická hodnota periody opakování dvojčat je dána parametry mřížky austenitu a NM martenzitu. Při tomto popisu je kombinace rovin dvojčatění v krystalu invariantní a zároveň je zachována habitová rovina bez deformací [39] [40].

První modulovanou strukturou je 10M martenzít (obr. 6b), který je tetragonálně zdeformovaný do poměru c/a kolem 0,94. Tato struktura navíc vykazuje velmi malý monoklinický úhel. 10M znamená martenzít modulovaný v pěti vrstvách. Pokud je uvažován model nanodvojčatění, jsou tři vrstvy posunuty v jednom směru a dvě ve směru opačném

[39]. Pro zachování chemické periodicity v buňce je tento postup ještě jednou zopakován. 10M martenzit se vyskytuje u slitin v rozmezí poměru ela od 7,45 do přibližně 7,67 (od $Ni_{50}Mn_{23,75}Ga_{26,25}$ přes stechiometrické složení až do $Ni_{50}Mn_{28,125}Ga_{21,875}$) při teplotě martenzitické transformace T_M v rozmezí 1,7 až 340 K. Vykazuje MFIS o velikosti asi 6 %. S klesající teplotou v rozsahu ela od 7,625 do 7,67 dochází k intermartenzitické transformaci ze struktury 10M do 14M [27].

Struktura 14M martenzitu (obr. 6c) je modulovaná v sedmi rovinách. Obdobně jako u 10M struktury je zde pět vrstev posunuto v jednom směru a dvě ve směru opačném. Pro zachování chemické periodicity je tento postup ještě jednou zopakován. 14M modulovaný martenzit má monoklinickou mřížku s poměrem stran $a > b > c$. Poměr cla je přibližně 0,89 [39]. Existuje u nestechiometrických slitin v rozsahu poměru ela od 7,67 do přibližně 7,71 (od $Ni_{50}Mn_{28,125}Ga_{21,875}$ do $Ni_{50}Mn_{30,25}Ga_{19,75}$) při teplotě martenzitické transformace T_M v rozmezí 340 až 370 K. U této struktury byl taktéž pozorován MFIS, jehož velikost je přibližně 10 %. S klesající teplotou v rozsahu ela od 7,67 do 7,71 dochází k intermartenzitické transformaci ze struktury 14M do NM [28] [27].

Poslední strukturou, která vyplývá z teoretických výpočtů metodami *ab initio* je ortorombický martenzit modulovaný ve čtyřech rovinách (4O) [41]. Jeho struktura (obr. 6d) vzniká posunem 2 rovin v jednom směru a 2 rovin ve směru opačném. Vlastnosti této struktury jsou u stechiometrické slitiny bližší struktuře 10M martenzitu než NM martenzitu. Z výpočtů dále vyplývá, že s rostoucím obsahem Mn stabilita 4O struktury klesá na úkor NM martenzitu [42]. Tato fáze dosud nebyla experimentálně pozorována, což lze vysvětlit kinetikou martenzitické přeměny. Jak již bylo zmíněno, vznik martenzitu je podmíněn měkknutím fononového módu austenitu. Charakter měkkého módu totiž vede k upřednostnění transformace do 10M struktury i přes termodynamickou stabilitu 4O martenzitu za nízkých teplot [33].

2.3 Mechanismy tvorby hranic dvojčatění

Hranice dvojčatění jsou specifické plošné poruchy krystalické mřížky [17]. Vyznačují se přemístěním atomů do zrcadlově souměrných poloh podél roviny dvojčatění. Kromě SMA se vyskytují hlavně v materiálech s těsně uspořádanou mřížkou (fcc, hcp) [1]. Dvojčatění jako princip plastické deformace je významné hlavně pro materiály s hexagonální těsně uspořádanou mřížkou, která nesplňuje von Misesovu podmínku o pěti nezávislých skluzových systémech. To znamená, že v těchto materiálech není bez tepelné aktivace možný pohyb dislokací a nedochází k jejich skluzu. Dvojčatění v materiálech s těsně uspořádanou mřížkou se realizuje pomocí koordinovaného pohybu Shockleyho parciálních dislokací s Burgesovým vektorem $(a/6)\langle 112 \rangle$. U slitin s tvarovou pamětí lze předpokládat i jiný mechanismus dvojčatění. Částečně to vyplývá už při porovnání $L2_1$ struktury a z ní vycházející tetragonální struktury martenzitu slitin Ni-Mn-Ga s těsně uspořádanými mřížkami. Ta svým tvarem a uspořádáním připomíná spíše bcc mřížku. Pro tu jsou teoreticky uvažovány následující modely nukleace dvojčat.

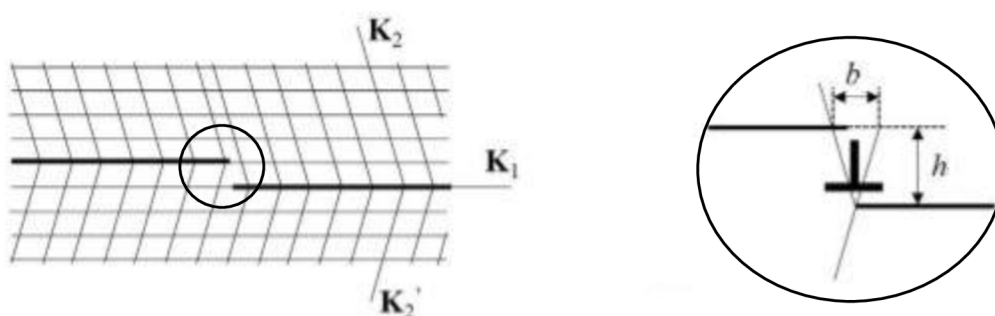
Jako pólový mechanismus se označuje mechanický vznik dvojčete ve třech atomárních vrstvách [43]. Při působení napětí se dislokace $(a/2)[111]$ rozpadá na dislokace $(a/3)[112]$ a $(a/6)[11\bar{1}]$. První jmenovaná je hranová a působí jako ukotvení, tedy pól v rovině (112) . Druhá je parciální a pohybuje se směrem od pólu. To vede k jejímu pronutí a vytvoření vrstevné chyby, která je ve stejném souboru rovin, jako pól. Jelikož je parciální dislokace prohnutá, existují u ní čistě šroubové segmenty, které se mohou snadno pohybovat a přejít do jiných rovin typu $\{112\}$. Tak obchází pól a vytváří monovrstevnou chybu. Pokud se tato dislokace pohne do paralelně přilehlé vrstvy, vzniká po dalším obejití pólu vrstevná chyba v rozsahu dvou vrstev. Tímto způsobem probíhá nukleace dvojčete. Výsledkem je ovšem mimořádně vysoká energie vrstevné chyby a v důsledku vysoké napětí potřebné pro funkci

pólového mechanismu. Navíc při obracení dislokace kolem pólu by bylo nutno překonávat velmi vysokou energetickou bariéru [44] [45]. Proto je existence tohoto mechanismu v praxi velmi nepravděpodobná [46].

Druhý model uvažuje čistě šroubové dislokace vedoucí k tvorbě dvojčat [47] [48]. Kvůli nestabilitě jádra dislokace typu $(a/2)[111]$ se tato dislokace rozpadá na tři parciální $(a/6)[111]$ ve třech různoběžných rovinách $\{112\}$. Takováto konfigurace nemusí být stabilizovaná žádným vnějším napětím. Pokud ovšem působí dostatečně vysoké napětí, dvě z parciálních dislokací sklouznou do nejvhodnější skluzové roviny výše zmíněného typu. Mohou tak přestoupit do roviny obsahující třetí z parciálních dislokací. Působící napětí pohybuje všemi třemi dislokacemi ve stejném směru, což vede ke tvorbě vrstevných chyb. Ty se rozdělí, když v jedné vrstvě vznikne zárodek dvojčete. Tento mechanismus ovšem stále vyžaduje příliš vysoké napětí, a proto je taktéž velmi nepravděpodobný [46].

Největší pravděpodobnost uplatnění v Ni_2MnGa má smykový model, obdobný, jaký se vyskytuje u materiálů s fcc krystalickou mřížkou. Dvojčata podle tohoto modelu vznikají vrstvením vrstevných chyb na sebe. Do zrcadlových pozic podél roviny dvojčatění se atomy přemisťují smykem původní mřížky, což je umožněno pohybem parciálních dislokací [49] [50]. Ačkoliv byl tento fenomén dříve spojen s nízkým Peierlovým napětím, a proto možný v fcc mřížkách, výzkumy např. na Fe-Cr monokrystalech ukázaly, že mechanismus deformace závisí na celkovém působícím smykovém napětí. Tvorba dvojčat závisí na velikosti energetické bariéry [51], mohou tedy vznikat i v martenzitických strukturách slitiny Ni_2MnGa [52]. Ke dvojčatění dochází v dále uvedených rovinách a směrech.

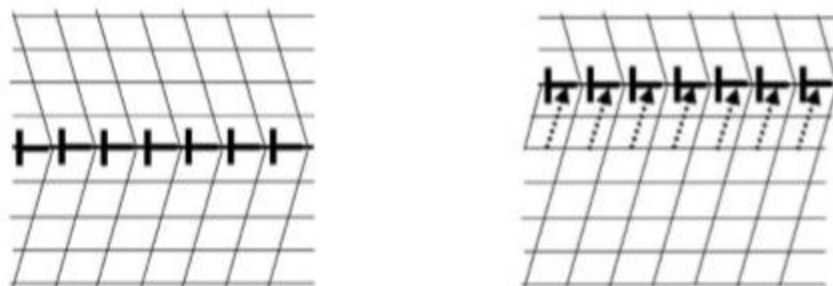
V systému Ni-Mn-Ga byla pozorována složitá hierarchie dvojčat založená na jejich velikosti [32]. Na makroskopické úrovni vykazují modulované martenzitické struktury dvojčata I. a II. druhu. Dvojčaty I. druhu [53] se rozumí struktura vytvořená zrcadlením modulované struktury v rovinách typu $\{101\}$. Dochází k vytvoření a/c hranice natočením atomů podél roviny zrcadlení. Označení reflektuje, které hrany tetragonální mříže na sebe navazují. σ_{TS} tohoto typu dvojčat má v modulovaných strukturách slitiny $\text{Ni}_{50,2}\text{Mn}_{28,3}\text{Ga}_{21,5}$ hodnotu okolo 1 MPa [54], přičemž tato hodnota je velmi silně závislá na teplotě. Pohyb hranice dvojčatění je v tomto typu dvojčat způsoben skluzem dvojčatové dislokace (obr. 9), protože zrcadlové rovinné rozhraní je přirozené a funguje obdobně, jako např. v hcp materiálech.



obr. 9 Vznik dvojčatové dislokace s Burgesovým vektorem b a výškou stupně h [55].

Výrazně komplikovanější strukturu mají dvojčata II. druhu [56] [57]. Oproti prostému zrcadlení dvojčatových variant, jako je tomu u dvojčat I. druhu, se zde navíc uplatňuje rotace o 180° kolem osy roviny dvojčatění v iracionální rovině přibližně odpovídající $(10 \ 1 \ 10)$ [58]. Mobilita dvojčat druhého typu je mnohem vyšší, σ_{TS} dosahuje za pokojové teploty velmi nízké hodnoty 0,05 MPa [54], která dále neroste s klesající teplotou. Vlivem složitějšího dvojčatového rozhraní se předpokládá mechanismus jeho pohybu v důsledku konjugovaných dislokací po konjugovaných rovinách dvojčatění (obr. 10) [59], pokud na tyto roviny působí

skluz. Model dvojčat II. druhu obsahuje dislokační stěnu, která je kolmá na rovinu dvojčatění. Kolektivním pohybem dislokací v této stěně je dosaženo pohybu rozhraní a růstu dvojčete.



obr. 10 Znárodnění konjugovaných dislokací a mechanismu jejich pohybu [55].

Na mesoskopické úrovni [60] dochází k tzv. modulačnímu dvojčatění, kdy změnou modulačního vektoru dochází ke spojení dvou monoklinických buněk v jednu, aniž by se změnilo natočení jejich stran.

Dvojčatění na nano úrovni je charakterizováno rovinou dvojčatění nazývanou a/b hranicí podle stran, které spolu vstupují do kontaktu [39]. Modulované martenzitické struktury jsou sice monoklinické, ale svými rozměry a velmi malými úhly, zvláště v případě 10M martenzitu, velmi podobné tetragonálním. Osa a má tedy podobnou délku, jako osa b , přičemž mezi sebou svírají jen nepatrný úhel. Tyto osy sice nejsou ekvivalentní z krystalografického hlediska, ale jejich téměř shodná délka umožňuje tvorbu koherentního dvojčatového rozhraní na obou z nich. Za variantu dvojčat na nano úrovni je možné považovat i tzv. adaptivní dvojčata, kdy se jedná o výše popsaná nanodvojčata NM martenzitu v rovinách $\{101\}$, která popisují modulaci martenzitu, pokud je uvažován adaptivní koncept [38].

Velikost napětí potřebného pro pohyb hranic dvojčatění a z ní vyplývající mobilita rozhraní mezi jednotlivými dvojčatovými variantami martenzitu je funkcí jejich hierarchie a geometrie. Hierarchie na mikroskopické a nanoskopické úrovni umožňuje snazší deformaci, než pouhé makroskopické a/c rozhraní. Zatímco modulované struktury mohou vykazovat všechny čtyři úrovně hierarchie najednou, NM martenzit vykazuje výhradně makroskopickou a/c hranici, kde je poměr c/a , vyšší než 1. Právě absence hierarchie může vysvětlovat nižší pohyblivost hranic dvojčatění NM martenzitu oproti modulovaným strukturám, a tedy σ_{TS} vyšší než takové, které lze indukovat magnetickým polem [40]. Naše práce si klade za cíl pomoci objasnit, proč u slitin s menším poměrem c/a , jako je např. Ni-Mn-Ga-Co-Cu dochází ke snížení σ_{TS} na úroveň přibližně 1 MPa [5] a snadnějšímu pohybu hranic dvojčatění, aniž by se vznikala hierarchie dvojčat na nejnižší úrovni.

3 Metody *ab initio*

Ab initio přístupy jsou progresivními metodami teoretického studia elektronové struktury, které umožňují predikci termodynamické stability i vlastností materiálů. Jejich název lze volně přeložit jako „od počátku.“ V praxi to znamená, že jsou tyto metody založeny přímo na postulátech kvantové fyziky a využívají kvantově mechanického popisu elektronové interakce. Z důvodu využití čistě fyzikálních popisů struktury a typu atomů není nutno v těchto metodách používat empiricky zjištěná data.

Základní kvantově mechanickou rovnicí popisující interakci mezi elektrony a atomovými jádry je Schrödingerova rovnice [61]:

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = \hat{H}\Psi, \quad (3.1)$$

kde i je imaginární jednotka, \hbar je redukovaná Planckova konstanta, t je čas, Ψ je vlastní vlnová funkce elektronu a \hat{H} je Hamiltonián, tedy sumační operátor kinetických energií jader a elektronů, energií vzájemné interakce elektronů i interakce elektron-jádro a potenciálních energií jader v systému. Problémem vyplývajícím z této formy rovnice je přílišná složitost výpočtu pro soustavu obsahující mnoho elektronů a atomových jader. Exaktní řešení je možné pouze pro jeden atom vodíku, pro libovolnou větší soustavu je nutno rovnici zjednodušit vhodnými aproximacemi.

Tou je např. aproximace Bornova-Oppenheimerova (adiabatická) [62]. Ta se využívá ke zjednodušení Hamiltoniánu na základě rozdílu hmotností jader vůči elektronům. Jelikož hmotnost jader řádově přesahuje hmotnost elektronů, při malé změně potenciální energie jader vyvolané změnou jejich polohy dochází k okamžité reakci elektronů. Zjednodušení spočívá v nahrazení potenciální energie jader konstantním potenciálem, přičemž jádra jsou v tomto modelu považována za nehybná. Tato aproximace ovšem neřeší problém elektronových interakcí.

Jedním z nejnázve aplikovatelných zjednodušujících principů je teorie funkcionálu elektronové hustoty (DFT – Density Functional Theory) [8]. Ta zjednodušuje Schrödingerovu rovnici systému obsahujícího N interagujících elektronů na soustavu N Kohnových-Shamových rovnic pro neinteragující elektrony:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

kde m je hmotnost elektronu, $v_{eff}(\mathbf{r})$ je efektivní potenciál pro neinteragující částice, zahrnující elektronovou interakci i vnější potenciál; $\psi_i(\mathbf{r})$ je vlnová funkce jednoho neinteragujícího elektronu a ε_i vyjadřuje vlastní hodnotu této vlnové funkce. Efektivní potenciál je určen třemi členy dle rovnice (3.3):

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta K[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (3.3)$$

kde první člen je externí potenciál, druhý člen obsahuje Hartreeho interakční potenciál a poslední člen zahrnuje výměnný a korelační potenciál. V systému Kohnových-Shamových rovnic je neklasický příspěvek k elektronové interakci aproximován výměnným a korelačním funkcionálem, závislým výhradně na elektronové hustotě. Jeho přesné určení je velmi složitý problém. Pro praktické aplikace vystačí užívat funkcionály přibližné. I takto zjednodušená soustava rovnic ovšem vyžaduje precizní matematický aparát, aby byla řešitelná. Kohnovy-Shamovy rovnice jsou matematickým vyjádřením vycházejícím ze dvou Hohenbergových-Kohnových teorémů [63]. První z nich se nazývá existenční a stanovuje elektronovou hustotu

jako parametr jednoznačně určující energii soustavy mnoha elektronů. Elektronová hustota $n(\mathbf{r})$ systému s N elektrony se vypočítá jako suma přes kvadrát všech vlnových funkcí jednotlivých elektronů v systému dle vztahu:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.4)$$

Toto vyjádření v důsledku redukuje problém soustavy N elektronů majících $3n$ prostorových souřadnic na problém o 3 prostorových souřadnicích. Funkcionál totální energie je závislý na vnějším potenciálu statických atomových jader v_{ext} a elektronové hustotě dle rovnice

$$E[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_{en}[n(\mathbf{r})] + \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'d\mathbf{r} + K[n(\mathbf{r})], \quad (3.5)$$

kde $T_{en}[n(\mathbf{r})]$ je kinetická energie neinteragujících elektronů, třetí člen vyjadřuje klasické elektronové odpuzování a $K[n(\mathbf{r})]$ je neklasický člen rovnice vyjadřující hlavní část výměnné a korelační energie. $T_{en}[n(\mathbf{r})]$ a $K[n(\mathbf{r})]$ nemají své explicitní vyjádření. Stanovují se implicitně v rámci zmíněného teoremu.

Druhý Hohenbergův-Kohnův teorém, variační, vyjadřuje, že pokud je aplikován variační princip na výše uvedené vyjádření totální energie, lze se elegantně vyhnout přímému řešení Schrödingerovy rovnice, jelikož minimální totální energie lze dosáhnout pouhou variací elektronové hustoty $n(\mathbf{r})$. Význam minimalizace totální energie spočívá především v nalezení základního stavu materiálu a jeho $n(\mathbf{r})$.

Znalost elektronové hustoty je nezbytně nutná pro stanovení přibližného výměnného a korelačního potenciálu, který je její funkcí. Metoda použité aproximace tohoto potenciálu musí dobře odpovídat zkoumanému problému. Nejjednodušší metodou aproximace výměnné a korelační energie je aproximace lokální elektronové hustoty (LDA – Local Density Aproximation). Příspěvek výměnné a korelační energie v daném bodě systému je určen jako odpovídající výměnná a korelační energie elektronového plynu o stejné elektronové hustotě [8] [64]. Metodou rozvíjející LDA je metoda zobecněné aproximace gradientu elektronové hustoty (GGA – Generalized Gradient Aproximation). Ta zahrnuje lokální elektronovou hustotu a její gradient v blízkém okolí sledovaného bodu. Pro stanovení výše uvedených potenciálů není nutno využívat experimentální data, jelikož se využívá teoretických popisů volného elektronového plynu [64]. Pro tuto práci byl využit funkcionál GGA parametrizovaný podle Pedrewa, Burkea a Ernzerhova [65].

Veškeré výpočty Kohnových-Shamových rovnic byly spinově polarizované, což znamená, že probíhaly separátně pro majoritní i minoritní spiny elektronů [66]. Takovéto nastavení muselo být využito z důvodu magnetického chování studovaných slitin. V praxi to znamená, že elektronová hustota není již funkcí pouze prostorových souřadnic, ale také spinu zahrnutých elektronů, což se projeví i na výše uvedených relacích.

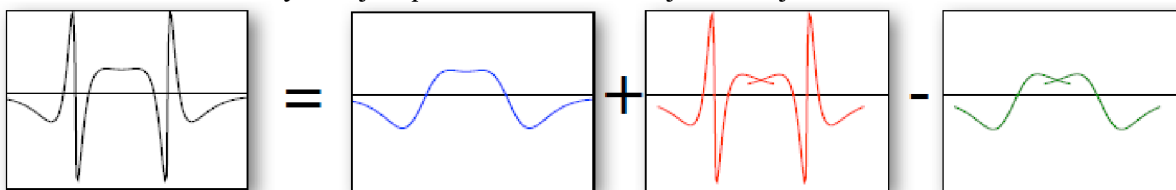
Energie, která je pomocí DFT získána odpovídá totální energii systému, tj. vnitřní energii systému v základním stavu. To lze chápat jako kinetickou energii elektronů, jejich vzájemných interakcí i interakcí s vnějším potenciálem za teploty $T = 0$ K a při okolním tlaku $p = 0$ Pa.

3.1 Projektované přidružené vlny

Pro matematický popis výše zmíněného variačního principu je nezbytné definovat jednoelektronové vlnové funkce ve vhodném tvaru. Proto se využívá rozvoje elektronových orbitalů do báze funkcí. Pro námi zkoumané kovové látky, periodické systémy, se nejlépe uplatní rovinné vlny (plane waves), jejichž superpozice v rozvoji stanovuje popis

konkrétní vlnové funkce. Čím více rovinných vln je použito, tím přesnější je popis vlnové funkce. Využití rovinných vln je omezeno rapidními oscilacemi vlnové funkce v okolí atomového jádra [64]. Pro popis vlnové funkce blízko jádra je nezbytné využít značného množství rovinných vln, což v důsledku enormně zvyšuje náročnost výpočtu.

Elegantní metodou řešící tento problém je využití popisu vlnových funkcí projektovanými přidruženými vlnami (PAW – Projector Augmented Waves) [67]. Tato metoda využívá principu superpozice (obr. 11), kde superponovanými členy jsou parciální pravé vlnové funkce vystihující oscilace v okolí jádra a pseudovlnová funkce, která jednoduše a vhodně popisuje potenciál daleko od jádra pomocí rovinných vln, ale nenese informaci o oscilacích v jeho blízkosti. Obě výše zmíněné vlnové funkce je možno vyjádřit v blízkém okolí atomových jader jako lineární kombinaci parciálních vln při využití totožných linearizačních koeficientů. Jsou-li od této soustavy odečteny parciální pseudovlnové funkce, výsledkem je skutečná vlnová funkce vystihující potenciál daleko od jádra i v jeho blízkosti [67].



obr. 11 Znázornění princip superpozice vlnových funkcí metody PAW pro molekulu Cl_2 . Skutečnou vlnovou funkci lze získat součtem pseudovlnové funkce (modrá) a parciálních pravých vlnových funkcí vystihujících oscilace v okolí jádra (červená) a odečtením od odečtením od nich parciálních pseudovlnových funkcí (zelená) [67].

3.2 Relaxace strukturních parametrů

Relaxací se rozumí optimalizace struktury tak, aby bylo dosaženo rovnovážného stavu. Měřítkem rovnováhy je minimální totální energie systému a nulové síly působící na atomy ve struktuře a nulové hodnoty složek tensoru napětí. Takového stavu lze dosáhnout úpravou parametrů mřížky, jmenovitě velikosti mřížkových vektorů, úhlů mezi nimi a pozicemi atomů v mřížce. Proces hledání rovnovážné struktury probíhá postupně v iontových krocích, které se dále skládají s elektronových kroků. V elektronových krocích je uplatňován variační princip na soubor Kohnových-Shamových rovnic tak dlouho, dokud není energetický rozdíl mezi dvěma po sobě vypočtenými elektronovými kroky menší než konvergenční kritérium. Následně dochází k výpočtu sil působících na atomy v buňce a tenzoru napětí na základě Hellmannova-Feynmanova teorému [68] [69]. Uvedený teorém stanovuje, že je-li známé rozložení elektronové hustoty ve zkoumané buňce, mohou být určeny na ni působící síly. Na základě těchto sil a napětí dochází k úpravě mřížkových parametrů struktury a následuje další iontový krok. Iterační proces pokračuje do doby, než jsou síly a napětí menší než konvergenční kritérium.

Minimalizace byla provedena kvazi-newtonovou metodou navrženou Broydenem, Fletcherem, Goldfarbem a Shannoem (BFGS) [70] [71] [72] [73]. Ta vychází z Newtonovy metody a v optimalizačních výpočtech se používá tehdy, je-li příliš obtížné získat Hessovu matici (matici druhých derivací), nebo je-li tato matice neznámá. Oproti Newtonově metodě využívá náhradu Hessovy matice postupnými gradientními vektory. Konvergenční kritérium zůstává stejné jako u Newtonovy metody. Stacionární bod funkce je nalezen tehdy, když je gradient velmi blízký nule, jedná se tedy o gradientní metodu.

$$H_k^i \mathbf{p}_k = -\nabla f(\mathbf{x}_k), \quad (3.6)$$

kde, H_k^i je aproximativní Hessova matice, která je upravována podle výsledků z předchozí iterace, \mathbf{p}_k je hledaný směr největšího spádu a $\nabla f(\mathbf{x}_k)$ je gradient funkce spočtený v bodě k . Jelikož se jedná o metodu numerickou, další iterace se získá ze vztahu:

$$H_{k+1}^i(x_{k+1} - x_k) = \nabla f(x_{k+1}) - \nabla f(x_k) \quad (3.7)$$

Řešení je možné pouze tehdy, když je matice H_{k+1} pozitivně definitní.

V systému obsahujícím N atomů je stanoveno $3N+9$ deformačních proměnných, stupňů volnosti. $3N$ stupňů volnosti je stanoveno schopností atomů rotace ve třech osách. Dodatečných 9 je stanoveno 3 kartézskými souřadnicemi každého ze 3 mřížkových vektorů. Vůči 6 stupňům volnosti, tj. 3 posunutím a 3 rotacím, je při jejich zachování totální energie systému invariantní. Deformační proměnné fungují ve výpočtu jako stupně volnosti, jejichž omezováním lze dosáhnout různé míry optimalizace struktury. Z toho vyplývá, že aby mohla probíhat relaxace strukturních parametrů, může být omezeno nejvýše $3N-6$ stupňů volnosti v případě izolované molekuly, $3N-4$ pro deskový model dvourozměrných struktur a po započtení mřížkových parametrů $3N+3$ stupňů volnosti pro trojrozměrný krystal, což byl námi zkoumaný případ [74]. Počet parametrů potřebných pro optimalizaci struktury je dále závislý na symetrii zkoumaného systému. V případě systémů s vysokou symetrií, jako je např. kubická $L2_1$ fáze austenitu se stechiometrickým složením, vystačí pro nalezení minimální energie změnit pouze velikost jednoho mřížkového vektoru. Pokud je symetrie soustavy snížena např. deformacemi mřížky nebo změnou složení a rozložení atomů v mřížce, je nutné pro získání minimální energie relaxovat nejen mřížkové vektory, ale i úhly mezi nimi a pozice atomů v mřížce.

3.3 Transformace souřadnic

Pro pokročilou strukturní optimalizaci periodických systémů se využívá transformace souřadnic z kartézské souřadné soustavy do delokalizovaných interních souřadnic [75]. Jejich výhodou je, že zahrnují kromě vazebných úhlů, délek vazeb, dihedrálních úhlů a úhlů vektoru vůči ploše i informace o hranách a objemu základní buňky, úhly uvnitř buňky atd. Díky tomu je možno efektivně optimalizovat pozice atomů i mřížkové parametry nezávisle na sobě při požití rozličných omezení. Navíc umožňují jednoduchým způsobem odhadnout tvar Hessovy matice [74].

Základním souřadným systémem, ve kterém jsou krystalové mřížky popsány, je kartézský souřadný systém. Jedná se o ortogonální rovnoosý souřadný systém, ve kterém počet os odpovídá počtu dimenzí popisované soustavy. Tento souřadný systém se s výhodou používá pro zápis mřížkových vektorů. Polohy atomů v mřížce v kartézském souřadném systému lze uvést ve tvaru

$$\mathbf{r}_\alpha^{aL\alpha} = \sum_{\beta=1}^3 h_{\alpha\beta} (s_\beta^a + l_\beta^a), \quad (3.8)$$

kde $h_{\alpha\beta}$ jsou jednotlivé složky mřížkových vektorů, což vychází ze zápisu matice $\mathbf{h} = [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$, s jsou frakční souřadnice atomů a l jsou složky popisující základní buňku $\mathbf{L} = (l_1, l_2, l_3)$.

Ačkoliv lze výše zmíněný souřadný systém využít i pro popis polohy jednotlivých atomů v mřížce, mnohem výhodnější je využít frakčních souřadnic. Jako bázové vektory popisující souřadnou soustavu zde slouží jednotlivé hrany krystalografické mříže. Frakční souřadnice udávají podíl polohy atomu vůči celé délce bázového vektoru v příslušném směru, hodnota typicky náleží oboru čísel $\langle 0; 1 \rangle$. Poloha atomu je poté vyjádřena takovým počtem souřadnic, který odpovídá dimenzi zkoumaného problému. Uvažujeme-li souřadnice mřížky a atomové báze v recipročním prostoru definovaném jako $(\mathbf{h}^t)^{-1} = [\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*]$ lze získat frakční souřadnice inverzní transformací

$$\mathbf{s}_\alpha^a = \text{mod} \left(\sum_\beta h_{\alpha\beta}^{-1} r_\beta^{aL_a} l_\alpha^a \right). \quad (3.9)$$

Strukturní deformace v externím souřadném systému lze popsat změnou pozic atomů při konstantních kartézských mřížkových vektorech i změnou velikostí mřížkových vektorů při zachování konstantních frakčních souřadnic atomů. Variace mřížkových vektorů je vyhovujícím způsobem popsána s využitím tenzoru deformace $\varepsilon_{\alpha\beta}$ v rovnici

$$h'_{\alpha\beta} = \sum_\gamma (\delta_{\alpha\gamma} + \varepsilon_{\alpha\gamma}) h_{\gamma\beta}, \quad (3.10)$$

kde δ je tzv. Kroneckerovo delta, matematická funkce pro tenzory určující členy se shodnými členy jako 1 a s neshodnými jako 0, což vede k zachování výhradně prvků na hlavní diagonále.

Optimalizace probíhá harmonickým rozvojem totální energie v okolí původní struktury. Využívá se přitom přesných prvních derivací a přibližných druhých derivací energie. Takto se v jednotlivých krocích blíží energie minimu nebo sedlovému bodu, dokud velikost gradientů energie není limitně nulová. Tento popis odpovídá výše popsané metodě BFGS, která má v této metodě konkrétní tvar [74]

$$E(\mathbf{x} + \delta\mathbf{x}) - E(\mathbf{x}) = -\mathbf{f}^t \delta\mathbf{x} + \frac{1}{2} \delta\mathbf{x}^t \mathbf{H}_e \delta\mathbf{x} + \dots \quad (3.11)$$

Členy \mathbf{f} jsou určeny buď silami $f_\alpha^a = -dE/ds_\alpha^a$ určenými podle výše popsaného Hellmannova-Feynmanova teorému, nebo derivací totální energie podle mřížkových vektorů $f_\alpha^\beta = -dE/dh_{\alpha\beta}$. Rozšířená Hessova matice \mathbf{H}_e je tvořena několika typy členů: druhými derivacemi totální energie vůči polohám atomů, derivacemi napětí-deformace a členy tvořené jejich vzájemnými násobky.

Oproti externím souřadnicím ($\delta\mathbf{x} = \{\delta\mathbf{s}; \delta\mathbf{h}\}$) zahrnujícím celkovou rotaci a translaci systému, interní souřadnice ($\delta\boldsymbol{\xi} = \{\delta\mathbf{q}; \delta\hat{\mathbf{q}}\}$) zahrnují výhradně interní stupně volnosti. Interní souřadnice jsou obecně určeny nelineárními funkcemi kartézských, resp. frakčních souřadnic. Totální energie zůstává v průběhu transformace invariantní vůči šesti stupňům volnosti stanoveným třemi souřadnicemi počátku souřadného systému a orientací jednotlivých mřížkových vektorů.

Užití delokalizovaných interních souřadnic je výhodné zvláště proto, že umožňuje velice jednoduchý odhad Hessovy matice. Fungují i velmi jednoduché modely, např. s diagonálními členy 0,5; 0,2 a 0,1 pro vazby, úhly a torze mřížky. Jiným způsobem je sestavení Hessovy matice ze silových konstant, které jsou jednoduchými funkcemi pozic atomů. Zásadním důvodem využívání interních souřadnic je přesné určení parametrů buňky, které mají být v průběhu optimalizace omezeny a tím velmi exaktní popis vyžadované struktury buňky nejen během relaxace, ale taktéž během celé deformační dráhy. Díky tomu jsme byli schopni zkoumat různé smykové modely, u kterých byly omezeny různé parametry (úhly, délka mřížkových vektorů, velikost konkrétní složky mřížkového vektoru) a mohly tak být pozorovány závislosti energie a tenzoru napětí pro různý způsob deformace [74].

V rámci interních souřadnic jsou délky vazeb nebo mezivazebné úhly funkcí polohy atomů, kdežto např. objem buňky je funkcí mřížkových parametrů. Tak jako parametry mřížky, i její deformace jsou s externím souřadným systémem spojeny nelineárními vztahy. S výhodou lze využít transformace do kurvilineárních interních souřadnic. Zde je definovaný

vztah mezi deformacemi v interních a externích souřadnicích podle rovnice 3.12. Pokud tuto rovnici dosadíme do vztahu 3.11 dostaneme vztah pro totální energii v interních souřadnicích 3.13.

$$\delta \xi_i = (\mathbf{B} \delta \mathbf{x})_i + \frac{1}{2} \delta \mathbf{x}^t \mathbf{C}^i \delta \mathbf{x} + \dots \quad (3.12)$$

$$E(\xi + \delta \xi) - E(\xi) = -\boldsymbol{\varphi}^t \delta \xi + \frac{1}{2} \delta \xi^t \mathbf{H}_i \delta \xi + \dots \quad (3.13)$$

Wilsonova \mathbf{B} -matice [76] umožňuje vyřešit transformaci interních souřadnic na externí, jelikož samotná soustava je přeürčená, což vede ke značnému navýšení potřebného výpočetního času a způsobuje problémy s konvergencí výpočtu. Ačkoliv již byly navrženy algoritmy řešení výpočtu složitých systémů obsahujících více než 1000 atomů, je tato transformace využívána hlavně pro malé a středně velké systémy. I u těch ale existuje více než $3N+3$ interních souřadnic, což převyšuje počet stupňů volnosti periodického systému. Z hlediska výpočtu je tedy důležitým krokem sestavit \mathbf{B} -matici pro konkrétní periodický systém. To lze provést s využitím následujícího vztahu:

$$\begin{pmatrix} \delta \mathbf{q} \\ \delta \hat{\mathbf{q}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{B}^{qs} & \mathbf{B}^{qh} \\ \mathbf{B}^{\hat{q}s} & \mathbf{B}^{\hat{q}h} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta \mathbf{s} \\ \delta \mathbf{h} \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

kde \mathbf{B}^{qs} popisuje lineární transformace poloh atomů s_α^a

$$B_{i,\alpha\alpha}^{qs} = \sum_{L_\alpha} \sum_{\beta} \frac{\partial q_i}{\partial r_\beta^{a,L_\alpha}} \frac{\partial r_\beta^{a,L_\alpha}}{\partial s_\alpha^a} = \sum_{L_\alpha} \sum_{\beta} \frac{\partial q_i}{\partial r_\beta^{a,L_\alpha}} h_{\beta\alpha}, \quad (3.15)$$

\mathbf{B}^{qh} spolu s $\mathbf{B}^{\hat{q}h}$ popisují transformace zahrnující složky vektorů $h_{\alpha\beta}$ do interních souřadnic atomů q_i a mřížky \hat{q}_i .

$$B_{i,\alpha\alpha}^{qh} = \sum_{a,L_\alpha} \sum_{\gamma} \frac{\partial q_i}{\partial r_\alpha^{a,L_\alpha}} \partial_{\alpha\gamma} (s_\beta^a + l_\beta^a) = \sum_{a,L_\alpha} \frac{\partial q_i}{\partial r_\alpha^{a,L_\alpha}} \partial_{\alpha\gamma} (s_\beta^a + l_\beta^a), \quad (3.16)$$

vztah mezi změnou mřížkového vektoru a změnou interní souřadnice je popsán:

$$B_{i,\alpha\beta}^{\hat{q}h} = \frac{\partial \hat{q}_i}{\partial h_{\alpha\beta}}. \quad (3.17)$$

Protože interní souřadnice jako objem nebo úhly v buňce nezávisí na frakčních souřadnicích, je člen $\mathbf{B}^{\hat{q}s}$ roven nule.

Důležité je, že tato soustava je řešitelná s využitím řetězového pravidla a vztahů (3.8) a (3.9). Z takto zapsaných rovnic lze určit tzv. delokalizované interní souřadnice, pro které zůstávají platné vztahy pro primitivní interní souřadnice, ale zároveň zohledňují nepoměr mezi stupni volnosti. Interní souřadnice týkající se výhradně vnitřního prostoru studované buňky navíc mají stejný popis v periodickém i neperiodickém systému. Jsou-li nezávislými proměnnými, mají nulovou hodnotu v matici. Optimalizace mřížkových parametrů je prováděna nepřímo s pomocí úprav meziatomových vzdáleností a úhlu mezi atomy v buňce a jejich periodickými obrazy. Při uvažování periodicity tedy tvar \mathbf{B} -matice ovlivňují výhradně souřadnice přesahující periodicitu buňky [74].

V prvním kroku optimalizace struktury je existující \mathbf{B} -matice modifikována tak, že první derivace neomezených interních souřadnic jsou převedeny do ortogonálního systému vůči každé z omezených interních souřadnic \mathbf{B}_c . K modifikaci členů matice dochází podle vztahu

$$\overline{\mathbf{B}}_j = \mathbf{B}_j - \sum_c \frac{(\mathbf{B}_j \cdot \mathbf{B}_c)}{|\mathbf{B}_c|} \frac{\mathbf{B}_c}{|\mathbf{B}_c|}. \quad (3.18)$$

Delokalizované interní souřadnice jsou, stejně jako jejich gradienty, určeny z modifikované matice $\overline{\mathbf{B}}$. Tím jsou gradienty delokalizovaných souřadnic odpovídajících omezeným interním souřadnicím nastaveny jako nulové. Optimalizace s využitím omezení je nutná ve spoustě pokročilých výpočtů, jako jsou chemické reakce, fázové transformace atd. Probíhá tak dlouho, dokud síly podél neomezených interních souřadnic nejsou menší než příslušné konvergenční kritérium. Tímto se vyhneme deformaci omezených parametrů stejně jako jejich variaci [74].

3.4 Výpočet modulu pružnosti ve smyku

Využití *ab initio* metod pro výpočet elastických vlastností monokrystalu je velmi výhodné, protože dochází pouze k prodlužování meziatomových vazeb, a tedy deformacím pozorovatelným na atomární úrovni. Zásadními veličinami, kterou lze snadno spočítat a porovnat s experimentálními daty jsou elastické konstanty.

V této práci byla užitá metoda napětí-deformace (stress-strain method) [77]. Pro její popis je nutno upravit Hookův zákon do maticového tvaru ve Voigtově zápisu veličin [78]:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}, \quad (3.19)$$

kde σ_i je napětí, C_{ij} je elastická konstanta a ε_i je poměrné přetvoření. Jednotlivé složky napětí byly získány dle Hellmannova-Feynmanova teorému. Jsou-li vypočteny hodnoty napětí odpovídající příslušným směrům deformace, tedy třem normálovým a třem smykovým, lze určit elastické konstanty metodou nejmenších čtverců. Využitá metoda napětí-deformace dále interpretuje každé z šesti zjištěných napětí jako nezávislý rozměr elasticity monokrystalu vytvářející napěťový prostor o šesti dimenzích, stejně jako jednotlivá poměrná přetvoření vymezují šestirozměrný deformační prostor. V obou těchto prostorech jsou pak příslušné veličiny zobrazeny jako vektory. Matice elastických konstant poté slouží jako transformační matice mezi těmito prostory. Deformace jsou v této metodě nazývány univerzální lineárně závislé sdružené deformace (ULICS – Universal Linear-Independent Coupling Strains) a splňují tři kritéria. Jsou lineárně závislé na dalších deformacích v prostoru. Dále jsou veškeré složky napětí a elastických konstant sdružené, pokud ve vektoru popisujícím deformaci pomoci poměrného přetvoření není žádná nulová složka. Třetím kritériem je, že deformace mohou být aplikovány na krystaly s libovolnou symetrií. Pro symetrické krystaly pak platí, že čím nižší je jejich symetrie, tím vyšší je počet ULICS, přičemž jejich maximální počet je 6, počítaných separátně v kladném a záporném směru. Využitím výše uvedených poznatků je dosaženo značné efektivity [77]. Výpočet probíhal následovně: nejprve bylo nutno provést úplnou relaxaci, čímž byly získány rovnovážné struktury jednotlivých zkoumaných slitin. Jelikož byla u zkoumaných monokrystalů předpokládána značná anizotropie, byla na rovnovážné struktury aplikována kladná i záporná deformace ve všech 6 směrech. Aplikací Hellmannova-Feynmanova teorému [68] [69] byla získána napětí odpovídající konkrétním deformacím. Z vektorů deformace a napjatosti byla stanovena transformační matice řešením vztahu 3.19.

Protože se jako dominantní mechanismus dvojčatění uvažuje smyk krystalické mřížky, bylo nutno zavést veličinu, která by vystihovala odpor vůči smyku v rovině dvojčatění. Vliv velikosti elastických konstant C_{ij} a jejich změn v závislosti na obsahu Mn na schopnost dvojčatění zkoumaných slitin lze kvantifikovat modulem pružnosti ve smyku. Ten je ovšem u monokrystalů výrazně anizotropní a je nutné získat jeho hodnoty pro konkrétní smykový systém. Pro NM martenzit slitiny Ni_2MnGa a z ní odvozených slitin s nízkým σ_{TS} platí, že se smyk krystalické mřížky nejnáze odehrává v systému $(10\bar{1})[101]$, který odpovídá rovině a směru dvojčatění [79]. Ačkoliv pro slitiny s vyšším σ_{TS} , tedy i pro nestechiometrické slitiny se zvýšenou koncentrací Mn, toto neplatí, posloužila nám hodnota modulu pružnosti ve smyku pro tento systém pro zhodnocení obtížnosti smyku při dvojčatění v jednotlivých zkoumaných slitinách. Transformace modulu pružnosti ve smyku pro konkrétní smykový systém byla provedena dle rovnice

$$G' = \frac{1}{4 \cdot S'_{66}} \quad (3.20)$$

kde G' je modul pružnosti ve smyku a $S'_{66} \equiv S'_{1212}$ je transformovaná složka matice poddajnosti, získaná ze vztahu v tenzorovém zápisu

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \cdot \sigma_{kl} \quad (3.21)$$

kde matice poddajnosti S_{ijkl} je maticí inverzní k C_{ijkl} ze zobecněného Hookova zákona. Dále je nutno tuto matici transformovat do příslušného smykového souřadného systému, což lze efektivně provést s využitím Eulerových úhlů. Transformační vztah má tvar

$$S'_{ijij} = \sum_{m=1}^3 \sum_{n=1}^3 \sum_{o=1}^3 \sum_{p=1}^3 a_{im} a_{jn} a_{io} a_{jp} S_{mnop} \quad (3.22)$$

kde a_{MN} jsou jednotlivé prvky matice A popisující rotace souřadného systému Eulerovými úhly, konkrétně

$$a_{11} = \cos \theta \cos \varphi \quad (3.23)$$

$$a_{12} = \cos \theta \sin \varphi \quad (3.24)$$

$$a_{13} = -\sin \theta \quad (3.25)$$

$$a_{21} = \sin \psi \sin \theta \cos \varphi - \cos \psi \sin \varphi \quad (3.26)$$

$$a_{22} = \sin \psi \sin \theta \sin \varphi + \cos \psi \cos \varphi \quad (3.27)$$

$$a_{23} = \cos \theta \sin \psi \quad (3.28)$$

kdy členy a_{3N} nejsou pro výpočet S'_{1212} důležité, což vyplývá z rovnice 3.22. Vzhledem k sledovanému smykovému systému $(10\bar{1})[101]$ [79] byly nastaveny následující hodnoty úhlů $\varphi = 0^\circ$ a $\theta = \arctg\left(\frac{c}{a}\right)_{NM}^{-1}$ určující spolu směr $[101]$ a úhel $\psi = 90^\circ$ určující normálu roviny smyku $(10\bar{1})$.

3.5 Energie rovinné chyby

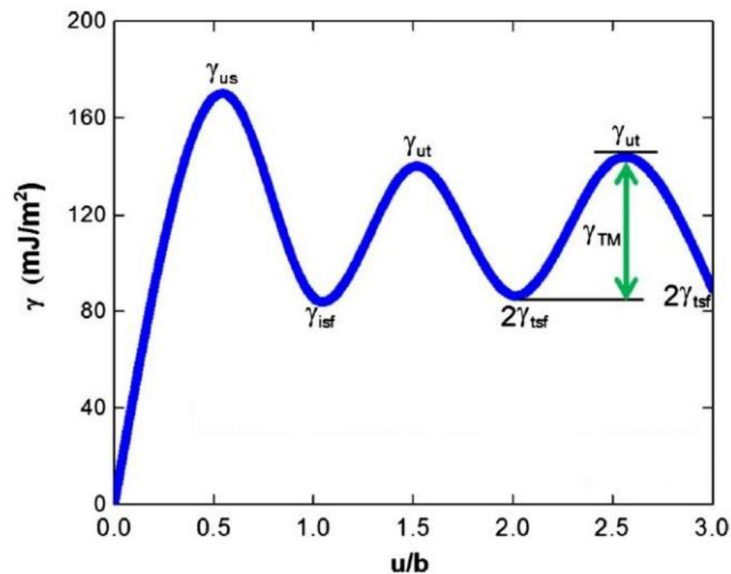
Jak již bylo uvedeno v kap. 2.3, vznik a pohyb hranic dvojčatění ve studovaných slitinách probíhá vrstvením vrstevných chyb, což je způsobeno pohybem parciálních dvojčatových dislokací za současného smyku původní mřížky [49] [51]. Energie těchto chyb je hlavním parametrem, který lze získat ze simulací na atomární úrovni a dále slouží jako vstup do mezoskopických modelu pro studium chování dislokací. Pro odlišení od vrstevných chyb (stacking fault) spojených se skluzem dislokací při plastické deformaci jsou posuny rovin v krystalu při dvojčatění označovány jako rovinné chyby (planar fault) [80]. Z toho také vyplývá odlišný postup výpočtu jejich energií popsanych dále v kap. 4.3.

Existuje několik modelů, jimiž lze popsat pohyb dislokace v materiálu. Nejjednodušším z nich je Peierlsuv-Nabarrův model [81] [82]. Ten uvažuje dva krystaly spojené skluzovou rovinou, do které je vložena dislokace. Zatímco se poloviny krystalů chovají lineárně elasticky, rovina skluzu vykazuje nelineární chování. Celková energie dislokace v tomto systému se spočítá jako součet elastické energie deformace polovin krystalu a energie rovinných chyb, tedy nelineárních meziatomových interakcí v jádru dislokace závisící na její poloze v rámci krystalické mřížky, a tedy i její periodicitě. Tento model však obvykle poskytuje příliš vysoké hodnoty napětí potřebných pro uvedení dislokace do pohybu [80]. V pokročilejších modelech, které uvažují i vzájemnou interakci několika parciálních dislokací, je celková energie spojená se nukleací dvojčete E_{nuc} dána rovnicí:

$$E_{nuc} = E_{int} + E_{GPFE} + E_{line} - W \quad (3.29)$$

ve které je E_{int} energie interakcí dvojčatových dislokací, E_{GPFE} je energie hranice dvojčatění, E_{line} je energie dislokační čáry dvojčatové dislokace a W je aplikovaná práce. Hlavním vstupem do výpočtu členu E_{GPFE} je zobecněná energie rovinné chyby γ_{TM} (Generalized planar fault energy), kterou lze stanovit pomocí *ab initio* výpočtů. Naopak člen E_{int} závisí na smykovém modulu pružnosti [80].

Využití tohoto modelu pro výpočet σ_{TS} je v praxi velmi limitováno především nutností periodicity průběhu energie rovinné chyby a možností aplikace pouze na přímé hranové dislokace [80]. Proto je součástí této práce pouze výpočet zobecněné energie rovinné chyby γ_{TM} , která může být využita pro výpočet σ_{TS} složitějším modelem vycházejícím z teorie Peierlsova-Nabarrova modelu v navazující práci.



obr. 12 Závislost totální energie rovinné chyby na normalizovaném posunutí pro slitinu Ni₂FeGa. Vektor posunutí je zde normalizován podle Burgesova vektoru příslušné dislokace [80].

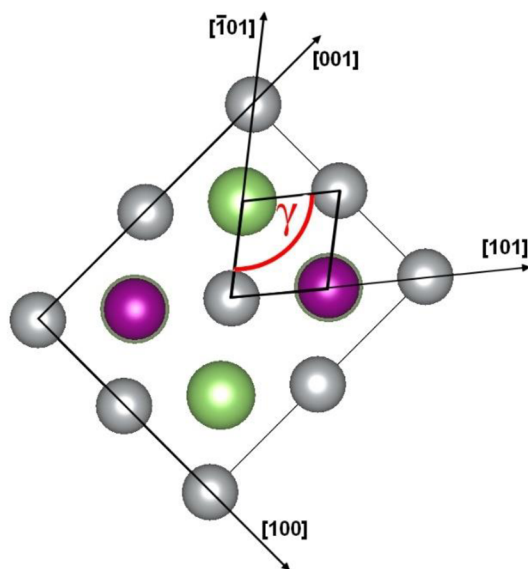
Na obr. 12 jsou hodnoty energie rovinné chyby pro slitinu Ni_2FeGa se stejnou krystalovou strukturou a pro stejný smykový systém, jako ve studovaném NM martenzitu slitin Ni-Mn-Ga. Na rozdíl od slitin studovaných v této práci slitina Ni_2FeGa vykazuje výrazně vyšší twinning stress okolo 40 MPa. Průběh energie rovinné chyby v závislosti na velikosti vektoru posunutí atomární roviny, ve které dochází k pohybu parciální dislokace, vykazuje několik charakteristických vlastností. Po překonání globálního extrému periodicky kmitá s konstantní amplitudou energie. Kritickou fází nukleace zárodku dvojčete je aktivace první parciální dislokace v rovině dvojčatění způsobující vznik rovinných chyb. K takovému chování dochází v oblasti blízko koncentrátoru napětí, kterým bývají vměstky, hranice zrn či vruby [83]. S tímto jevem je spojena nutnost překonat nukleační energetickou bariéru γ_{us} . Čím je tato bariéra vyšší, tím je vznik dvojčat obtížnější. Poté, co se vlivem napětí začne pohybovat první parciální dislokace, dochází k tvorbě dalších parciálních dislokací na vhodné dvojčatové rovině. Po stabilizaci první rovinné chyby systém dosáhne energie γ_{isf} . Další vývoj je již periodický, kdy zobecněnou energii rovinné chyby γ_{TM} lze získat jako rozdíl dvou po sobě jdoucích lokálních extrémů energie ($2\gamma_{tsf}; \gamma_{ut}$) pokud je celková totální energie systému podělena plochou roviny, ve které vzniká chyba [80]. S rostoucím γ_{TM} klesá schopnost dalšího růstu dvojčat i pohyblivost hranice dvojčatění.

4 Nastavení výpočtů

4.1 Zkoumané slitiny a jejich modely

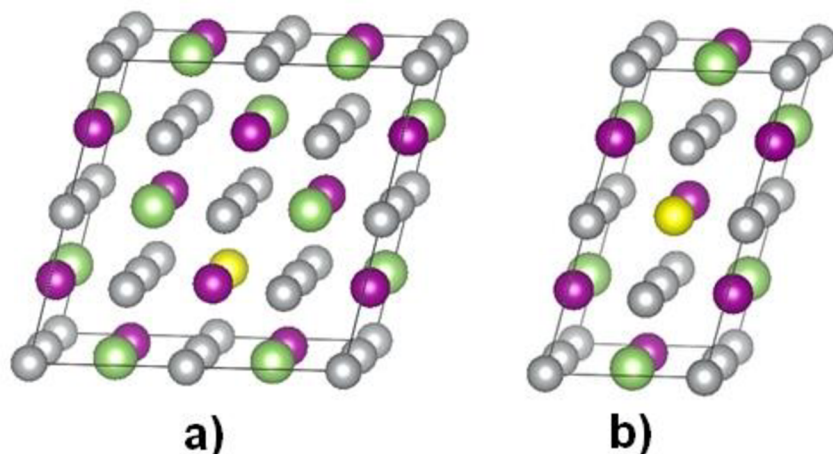
Stěžejním tématem této práce je porovnání různých smykových modelů aplikovaných na strukturu NM martenzitu slitin Ni-Mn-Ga s různým obsahem Mn. Pro studium smykových mechanismů ovšem obvykle studovaná [42] [84] [85] tetragonální deformační dráha není vhodná, proto bylo nutné popsat tetragonálně deformovanou $L2_1$ strukturu NM martenzitu způsobem lépe vystihujícím studovaný problém [86]. Jelikož se dvojčatění odehrává v systému $(10\bar{1})[101]$, je pro studium vhodná monoklinická buňka v souřadném systému $[101][\bar{1}01][010]$ tetragonální krystalické mřížky zachovávající periodicitu a rozměry NM martenzitu. Vycházelo se z transformace souřadného systému dle obr. 13. Došlo k záměně strany tetragonální buňky **a** ze směru $[100]$ za směr $[101]$, strany buňky **b** ze směru $[010]$ za směr $[\bar{1}01]$ a strany **c** ze směru odpovídajícího $[001]$ za směr $[010]$. V takto zapsaná buňka je definována monoklinickým úhlem γ , který je spojen s poměrem c/a původní buňky NM martenzitu vztahem:

$$(c/a) = \frac{\sqrt{\left(|\mathbf{a}| + \frac{|\mathbf{b}| \sin \gamma}{2}\right)^2 + \left(\frac{|\mathbf{b}| \cos \gamma}{2}\right)^2}}{\sqrt{\left(|\mathbf{a}| - \frac{|\mathbf{b}| \sin \gamma}{2}\right)^2 + \left(\frac{|\mathbf{b}| \cos \gamma}{2}\right)^2}}. \quad (4.1)$$



obr. 13 Tetragonálně zdeformovaná buňka $L2_1$ NM martenzitu znázorněná v osách $[100]$ a $[001]$, do níž je vepsána monoklinická buňka v souřadných osách $[101]$ a $[\bar{1}01]$ svírající monoklinický úhel γ .

První námi zkoumanou slitinou byl stechiometrický Ni_2MnGa ($e/a = 7,5$). Na této slitině byly porovnávány projevy různých smykových modelů i počítána energie rovinné chyby. Pro výpočty smykových modelů ve slitině Ni_2MnGa byla využita monoklinická buňka NM martenzitu sestavena v souřadném systému $[101][\bar{1}01][010]$ obsahující 8 atomů ve dvou rovinách nad sebou (obr. 13), z toho 4 atomy niklu, 2 atomy manganu a 2 atomy galia. Pro výpočet energie rovinné chyby byla využita superbuňka NM martenzitu v souřadném systému $[101][\bar{1}01][010]$ obsahující 32 atomů v 8 atomárních rovinách umístěných nad sebou.



obr. 14 NM martenzit slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,125}\text{Ga}_{21,875}$ (a) a $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$ (b). Šedou barvou jsou vyznačeny atomy niklu, fialovou atomy manganu, zelenou atomy galia a žlutou atom manganu v podmřížce galia.

Při návrhu buněk nestechiometrických slitin pro výpočet smykových modelů a energií rovinných chyb byly využity dřívější poznatky v oblasti vlastností martenzitu v závislosti na vzájemné poloze atomů manganu v podmřížce galia. Bylo prokázáno, že tyto atomy mají tendenci zaujímat polohu blízko sebe, jelikož při takovýchto konfiguracích vykazují nestechiometrické slitiny nejnižší totální energii [42]. Takové chování bylo pozorováno i v průběhu tetragonální deformace austenitické buňky. Proto při relaxaci atomových poloh v jednotlivých bodech deformační dráhy dochází k přibližování atomů Mn v podmřížce Ga k sobě navzájem [84]. Pokud je tedy v rámci superbuňky vyměněn pouze jeden atom Ga za atom Mn, nezáleží velikost totální energie na jeho poloze, protože je zachována konstantní vzdálenost mezi vyměněným atomem a jeho periodickými obrazy nehledě na deformaci. Vzdálenost mezi těmito atomy odpovídá mřížkovým parametrům v jednotlivých směrech. Dále bylo zjištěno, že ačkoliv elastické vlastnosti austenitů nestechiometrických slitin jsou výrazně ovlivněny polohami dodatečných atomů manganu, elastické vlastnosti martenzitů jsou téměř shodné [42] [84]. Atomy manganu v podmřížce galia mají magnetický moment orientovaný antiparalelně vůči atomům manganu v jejich vlastní podmřížce [87].

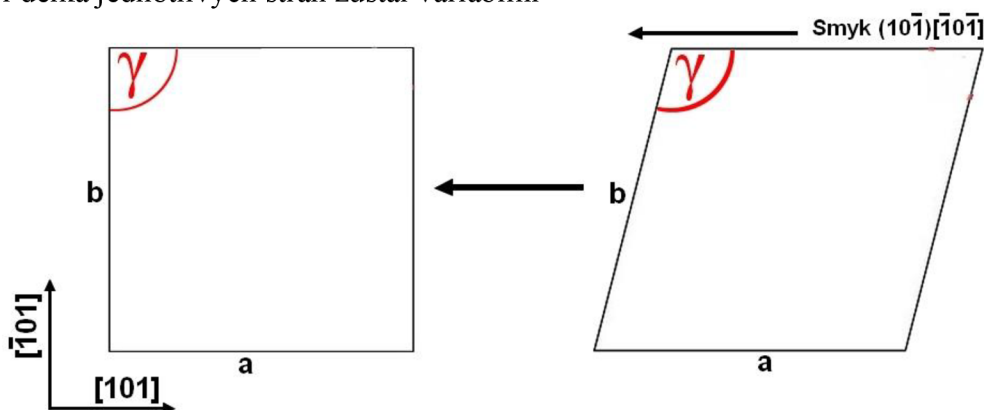
První ze zkoumaných nestechiometrických slitin byla na obr. 14a zobrazená $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,125}\text{Ga}_{21,875}$ ($e/a = 7,625$), vycházející z Ni_2MnGa , na níž byly zkoušeny smykové modely pure shear, twinning shear a simple shear (viz kap. 4.2) a výpočet energie rovinné chyby. V rámci superbuňky obsahující 32 atomů sestavené v souřadném systému $[101][\bar{1}01][010]$ byl vyměněn jeden atom galia za atom manganu. Struktura tak ve 4 atomárních rovinách obsahuje 16 atomů niklu, 9 atomů manganu a 7 atomů galia. Pro výpočet energie rovinné chyby byla opětovně použita osmivrstvá buňka, jako ve výše uvedeném případě.

Druhou nestechiometrickou slitinou, na kterou byly aplikovány výpočty ab initio byla z Ni_2MnGa vycházející slitina $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$ (obr. 14b) s poměrem $e/a = 7,75$. Na té byly zkoumány výhradně projevy tří výše uvedených smykových modelů. Pro výpočty této slitiny byly v rámci superbuňky obsahující 16 atomů sestavené v souřadném systému $[101][\bar{1}01][010]$ vyměněn jeden atom galia za atom manganu. Struktura tedy ve 4 rovinách obsahuje 8 atomů niklu, 5 atomů manganu a 3 atomy galia. Vzdálenost dodaných atomů Mn v NM martenzitu je přibližně $4,35 \text{ \AA}$ a při deformaci se zmenšuje. Porovnáním s naší předchozí prací je tato slitina nejbližší variantě B [42] [84]. Pro výpočet energie rovinné chyby byla opětovně použita osmivrstvá buňka, jako ve výše uvedených případech.

4.2 Smykové modely

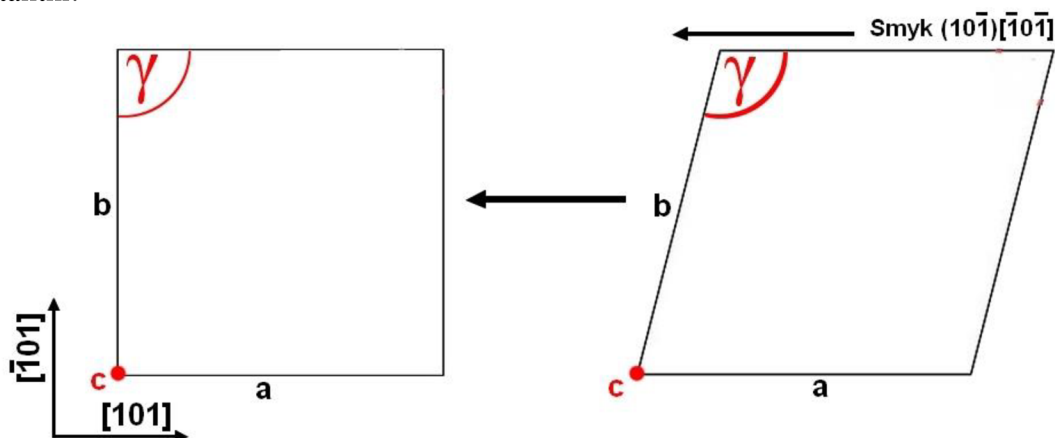
Jelikož největší pravděpodobnost při tvorbě dvojčat v Ni_2MnGa má model, ve kterém se atomy přemísťují smykem původní mřížky [46], byly v naší práci zkoumány následující smykové modely lišící se navzájem různým počtem omezených stupňů volnosti. Na celou buňku byla aplikována smyková deformace v rovině $(10\bar{1})$ ve směru $[101]$. Cílem bylo získat závislost totální energie a složek napětí pro konkrétní úhel deformace. Počátkem smykových drah byla struktura NM martenzitu, která byla deformována smykem, dokud nebylo dosaženo struktury s $\gamma = 90^\circ$. Relaxace buňky dle konkrétní smykové deformační dráhy probíhala separátně pro jednotlivé úhly deformace, kdy každá další vypočtená struktura navazovala na relaxovanou předchozí. Dle předpokladu by další smykovou deformací v systému $(10\bar{1})[101]$ pro $\gamma < 90^\circ$ mělo být dosaženo opět struktury NM martenzitu, která je ale opačně orientovaná. a veličiny podél deformační dráhy by měly být symetrické vůči $\gamma = 90^\circ$ [86].

Nejjednodušší model má název pure shear (obr. 15) [88]. V průběhu relaxace každé struktury podél dráhy byly udržovány výhradně tři krystalografické úhly buňky. Objem, jakožto i délka jednotlivých stran zůstal variabilní



obr. 15 Pure shear, v průběhu relaxace jsou omezeny deformace úhlu. Vpravo γ odpovídá NM martenzitu, vlevo $\gamma = 90^\circ$. Pohled ze směru $[010]$.

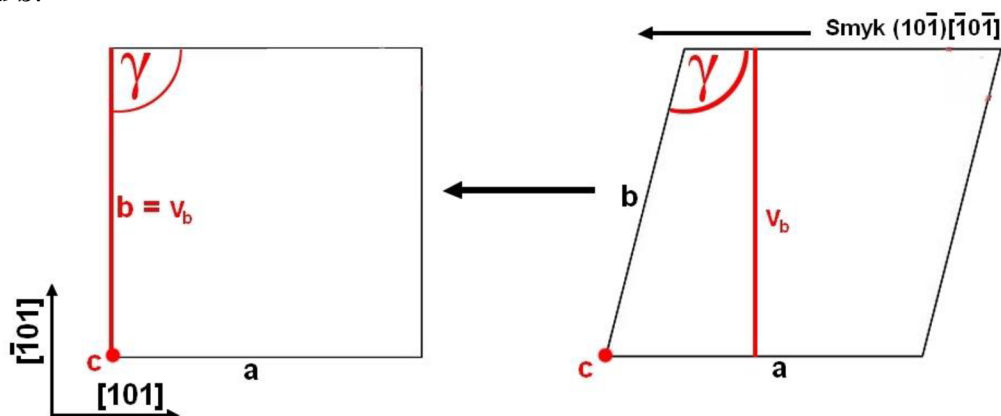
Složitější model vyjadřuje smyk s konstantní tloušťkou buňky (obr. 16). K omezení krystalografických úhlů se přidává i omezení délky mřížkového vektoru ležícího v rovině smyku a kolmého na směr smyku tak, aby tloušťka buňky zůstala v průběhu deformace konstantní.



obr. 16 Smyk s konstantní tloušťkou buňky, v průběhu relaxace jsou omezeny deformace úhlu a vektoru c . Vpravo γ odpovídá NM martenzitu, vlevo $\gamma = 90^\circ$. Pohled ze směru $[010]$.

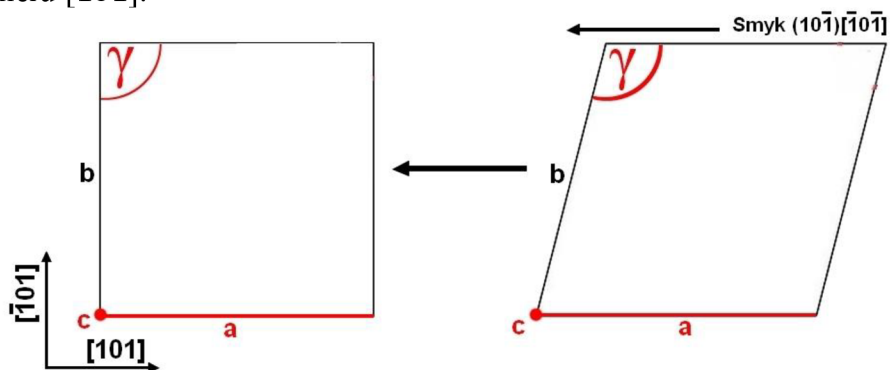
Další omezení je znázorněno ve smykovém modelu s konstantní výškou vektoru b a tloušťkou buňky (obr. 17). V průběhu relaxace jsou udržovány konstantní krystalografické

úhly mřížky, mřížkový vektor \mathbf{c} ležící v rovině smyku a na rovinu smyku kolmá složka vektoru \mathbf{b} .



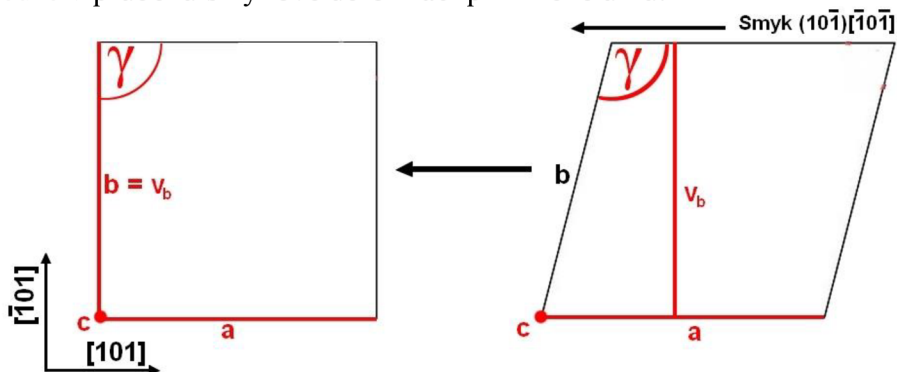
obr. 17 Smyk s konstantní tloušťkou a výškou buňky, v průběhu relaxace jsou omezeny deformace úhlu, vektoru \mathbf{c} a složky vektoru \mathbf{b} . Vpravo γ odpovídá NM martenzitu, vlevo $\gamma = 90^\circ$. Pohled ze směru $[010]$.

Následující model, nazývaný twinning shear (obr. 18), omezuje v průběhu relaxace kromě úhlů v mřížce i rozměr dvou mřížkových vektorů. Jedná se o vektory určující smykovou rovinu, mezirovinná vzdálenost je relaxována. Předpokládá se, že tento způsob deformace nejvíce odpovídá mechanismu dvojčatění, protože zachovává rozměr na rovině dvojčatění $(10\bar{1})$ ve směru $[101]$.



obr. 18 Twinning shear, v průběhu relaxace jsou omezeny deformace úhlu, vektory \mathbf{c} a \mathbf{b} . Vpravo γ odpovídá NM martenzitu, vlevo $\gamma = 90^\circ$. Pohled ze směru $[010]$.

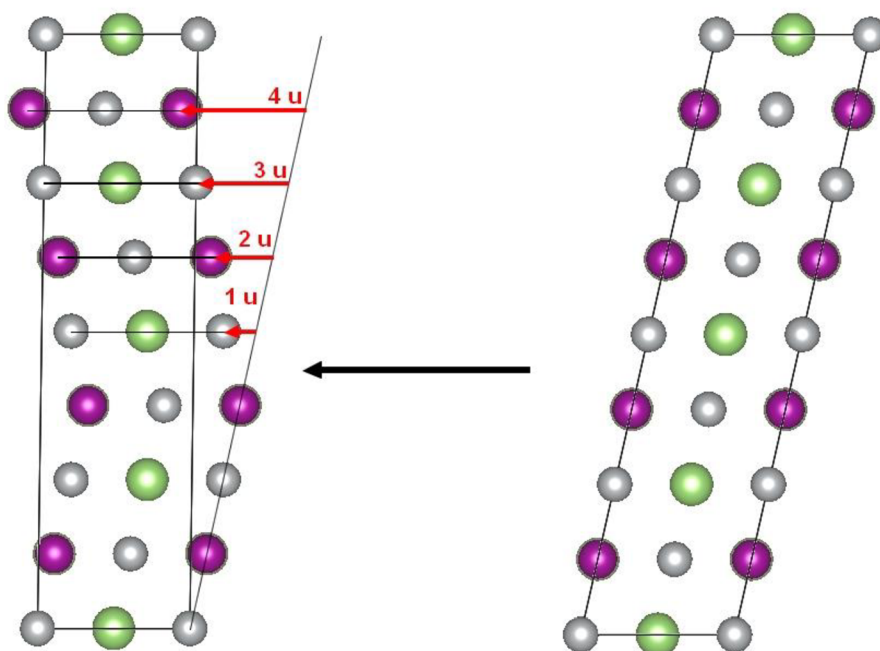
Poslední zkoumaný model se nazývá simple shear (obr. 19) [88]. V průběhu relaxace jsou omezeny všechny krystalografické úhly, mřížkové vektory \mathbf{a} a \mathbf{c} a výška vektoru \mathbf{b} . V důsledku toho dochází pouze k relaxaci pozic atomů a vlivem v důsledku změny úhlu γ i ke změně velikosti vektoru \mathbf{b} . Ten ale zůstává konstantní v průběhu relaxace pro daný úhel a mění se pouze v průběhu smykové deformaci při změně úhlu.



obr. 19 Simple shear, v průběhu relaxace jsou omezeny deformace úhlu a všechny mřížkové vektory. Vpravo γ odpovídá NM martenzitu, vlevo $\gamma = 90^\circ$. Pohled ze směru $[010]$.

4.3 Výpočet energie rovinné chyby

Protože součástí práce byl výpočet energie rovinné chyby, bylo nutno vytvořit superbuňku NM martenzitu, ve které by se mohl pohybovat dostatečný počet atomových rovin. Byla využita buňka popsaná monoklinickou krystalickou mřížkou, která je v jednom směru násobně zvětšena. Naším účelům posloužil popis v souřadnicích $[101][\bar{4}04][010]$ tetragonální krystalické mřížky, díky kterému monoklinická buňka obsahovala osm atomárních rovin nad sebou. V této monoklinické buňce byly dolní 4 atomové roviny fixovány, zatímco na horní roviny bylo kumulativně aplikováno posunutí o velikosti $\mathbf{u} = \mathbf{b}_x/4$ vytvářející rovinné chyby (obr. 20), rovinné chyby tedy vznikaly postupně. Celkem vznikly 4 rovinné chyby, přičemž pro každou z nich byla získána sada bodů totální energie zachycující energetickou bariéru při vzniku rovinné chyby i lokální energetické minimum při její stabilizaci. Po stabilizaci rovinné chyby docházelo k iniciaci další rovinné chyby o atomární rovinu výše. V prvním kroku tedy byly posunuty všechny 4 horní atomové roviny, ve druhém od 6. roviny výše, až se v konečném, 4. kroku posouvala jen nejvyšší 8. atomová rovina. Při výpočtu energie rovinných chyb byl uvažován pouze smykový model simple shear. Nedochovalo tedy k relaxacím mřížkových vektorů. Navíc nebyla dovolena ani relaxace pozic atomů.



obr. 20 Znárodnění tvorby rovinných chyb v buňce nemodulovaného martenzitu.

Určitou nevýhodu využití monoklinických superbuněk prodloužených v jednom směru je odlišná periodičita dodatečných atomů při porovnávání nestechiometrických slitin. Pokud je vyměněn jeden atom Ga za atom Mn, jeho periodičita ve dvou směrech zůstává zachována, ale ve směru prodloužení superbuněk je násobná, což vede vlivem periodických okrajových podmínek ke tvorbě atomární vrstvy obohacené Mn, což experimentálně nebylo pozorováno. Nicméně pro simulování vlivu obohacení Mn takto vytvořené buňky postačují. Ve slitině $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,125}\text{Ga}_{21,875}$ byl atom Mn v podmřížce Ga umístěn do 2., tedy nepohyblivé, atomární vrstvy, ve slitině $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$ byly atomy Mn umístěny do 3. a 7. atomární vrstvy.

4.4 Numerické parametry výpočtů

Výsledků v této práci bylo dosaženo s využitím spinově polarizované DFT implementované v programu VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) [89] [90] [91]. Ačkoliv tato metoda nevyužívá experimentálně stanovených hodnot, jedná se o numerickou metodu, jejíž výsledek závisí na řadě konvergenčních a zpřesňujících parametrů iterativního procesu. Ty je vhodné volit s ohledem na požadovanou přesnost a výpočetní čas. Pro jejich optimalizaci se zpravidla před výpočtem nové struktury provádějí konvergenční testy na známé struktuře.

Pro rozvoj vlnových funkcí byly uvažovány výhradně rovinné vlny s energií nižší, než 600 eV. Integrace v Brillouinově zóně reciprokého prostoru byla provedena na síti \mathbf{k} -bodů centrované v Γ -bodě. Každý bod této sítě odpovídá vlnové funkci se specifickým vlnovým vektorem (\mathbf{k} -vektorem). Nejmenší povolená vzdálenost mezi jednotlivými \mathbf{k} -body odpovídala ve většině výpočtů $0,08 \text{ \AA}^{-1}$. Jelikož byly výpočty spinově polarizované, byly pro první elektronový krok odhadnuty i počáteční magnetické momenty atomů v jednotlivých prvcích. Pro Ni byla užitá hodnota 1, pro Mn $4 \mu_B$, pro Mn v podmřížce Ga $-4 \mu_B$ a pro Ga $1 \mu_B$. U atomů manganu obsazených v podmřížce galia byla experimentálně pozorována orientace jejich magnetického momentu antiparalelně vůči atomům manganu v jejich vlastní podmřížce, proto bylo antiferomagnetické uspořádání těchto atomů uvažováno i v této práci [87]. Pro popis částečného zaplnění valenčních pásem v okolí Fermiho hladiny byla využita Methfesselova-Paxtonova metoda 1. řádu [92]. Velikost distribučního parametru pro tuto metodu byla stanovena na 0,02 eV. Algoritmus minimalizace působících sil probíhal kvazinevtonovou metodou BFGS. Pro výpočet magnetických interakcí byla aplikována Voskova-Wilkova-Nusairova interpolace [93]. Pro výpočet symetrie byly použity mřížkové parametry s přesností vyšší než $1 \cdot 10^{-8} \text{ \AA}$. V rámci jednoho iontového kroku mohlo proběhnout minimálně 5 a maximálně 200 elektronových kroků. Maximální rozdíl energie, po jehož dosažení je ukončen výpočet každého iontového kroku a následně zahájen výpočet nového byl stanoven $1 \cdot 10^{-7} \text{ eV}$. Protože v rámci relaxace byly hledány veličinami rovnovážné pozice atomů, konvergenčním kritériem iontových kroků byl celkový rozdíl sil působících na buňku o velikosti $-1 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$. Konvergenční kritéria byla splněna zpravidla do 50 iontových kroků. Tato konvergenční kritéria byla využita pro relaxaci výchozích tetragonálních buněk.

Významnou část této práce tvoří výpočty s využitím delokalizovaných interních souřadnic. Ty probíhaly v rámci doplňkového programového balíčku Gadget [74]. Tyto výpočty nahrazovaly Hessovu matici výhradně kvazinevtonovou BFGS metodou [70] [71] [72] [73]. Základní konvergenční kritéria byla použita tři, a sice maximální geometrická změna, která musí být menší než $2,646 \text{ \AA}$, maximální velikost gradientu sil o hodnotě $5,14 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ a maximální dovolená hodnota změny energie o velikosti $2,72 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$. Výpočet končí, pokud jsou simultánně splněna všechna tři kritéria. Každý iontový krok provedený balíčkem VASP probíhal v samostatné iteraci programu Gadget s nastavením uvedeným výše. Z důvodu snazší konvergence výpočtu byla maximální změna velikosti interních souřadnic omezena na $1,5 \text{ \AA}$. Relaxace pozic atomů v průběhu těchto výpočtů byla povolena, ale torze mřížky nikoliv. Tyto parametry byly použity při výpočtu smykových modelů na monoklinických buňkách.

5 Výsledky

5.1 Rovnovážné parametry NM martenzitu

Vstupem do výpočtu smykových drah byla relaxovaná struktura nemodulovaného martenzitu. Výsledkem relaxace jsou hodnoty rovnovážného objemu V_{NM} , poměru $(c/a)_{NM}$, úhlu smykové deformace γ_{NM} .

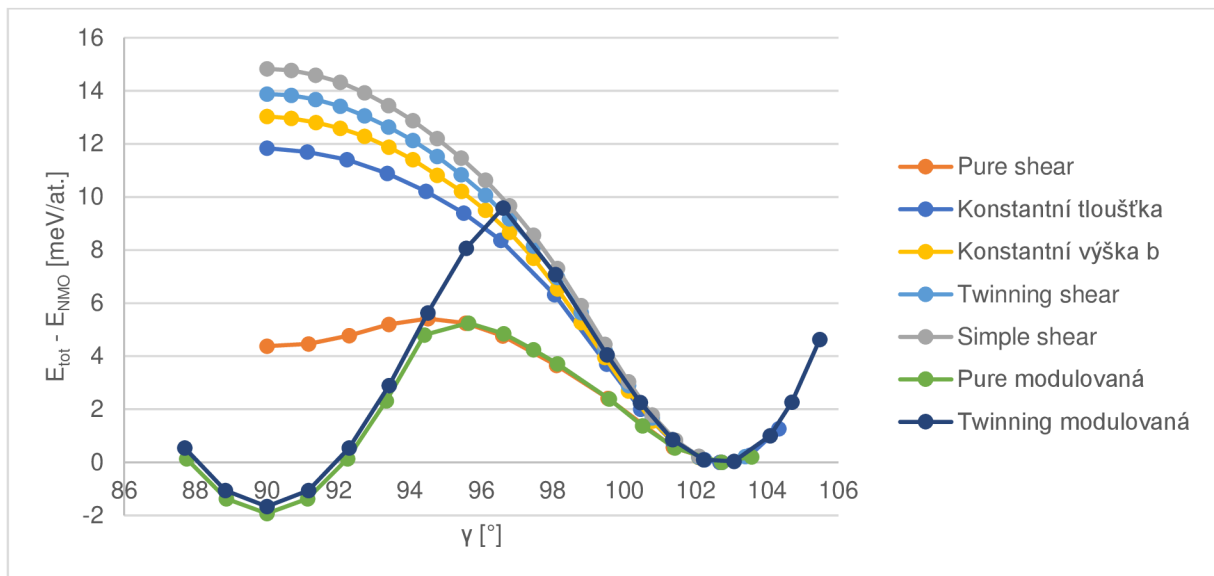
Slitina	Metoda	e/a [-]	v_{NM} [Å ³ /at.]	G' [GPa]	$(c/a)_{NM}$ [-]	γ_{NM} [°]
Ni₂MnGa	PAW	7,500	12,169	24,598	1,251	102,738
Ni ₂ MnGa	Experiment [94] [95]	7,500	12,405		1,180	
Ni ₂ MnGa	EMTO [96]	7,500	12,300		1,249	
Ni₅₀Mn_{28,125}Ga_{21,875}	PAW	7,625	12,119	30,428	1,279	103,977
Ni₅₀Mn_{31,25}Ga_{18,75}	PAW	7,750	12,070	37,491	1,309	105,242
Ni _{50,5} Mn _{30,4} Ga _{19,1}	Experiment [97]	7,751	12,342		1,207	

tab. 1 Porovnání počtu valenčních elektronů na atom (e/a), rovnovážného objemu NM martenzitu na atom (v_{NM}), modulu pružnosti ve smyku v systému $(10\bar{1})[101]$, poměru rovnovážného parametrů c/a NM martenzitu $(c/a)_{NM}$ a jemu odpovídajícího úhlu smykové deformace γ_{NM} při zahrnutí způsobu, jakým byla získána data. Nami vypočtené hodnoty jsou označeny tučně.

Z tab. 1 vyplývá, že zvyšování množství Mn v podmřížce Ga vede k nárůstu poměru e/a , protože zatímco jsou pro atom Ga uvažovány 3 valenční elektrony, pro atom Mn je těchto elektronů 7. Obsah prvků dobře reflektuje i objem nemodulovaného martenzitu vztahovaný na jeden atom, kdy jeho hodnota s rostoucím obsahem Mn klesá z důvodu menšího atomového poloměru atomu Mn oproti nahrazovanému atomu Ga. Porovnáním parametrů $(c/a)_{NM}$ s experimentálně naměřenými daty získáme informaci o nadhodnocení tomto parametru při výpočtech metodou PAW přibližně o 0,1, což je typické pro všechny ab initio výpočty založené na GGA [79]. I při tomto nadhodnocení je patrné, že s rostoucím zastoupením Mn roste i poměr $(c/a)_{NM}$. Podle toho roste i úhel γ_{NM} , který je s poměrem $(c/a)_{NM}$ spjat vzorcem (4.1). Z příslušných elastických konstant vypočtených metodou stress-strain byl získán modul pružnosti NM martenzitu ve smyku ve zkoumaném systému $(10\bar{1})[101]$. Jeho velikost vyjadřuje odpor vůči smykové deformaci v konkrétním směru a nepřímo tak vypovídá o schopnosti dvojčatění slitin. Jeho nárůst s obsahem Mn signalizuje obtížnější smyk. Pro spočtení modulu pružnosti ve smyku byly využity elastické konstanty z dřívější práce [42], kdy pro variantu s 6,25 % Mn nahrazujícím Ga byla jako ekvivalentní určena varianta B (viz kapitola 4.1).

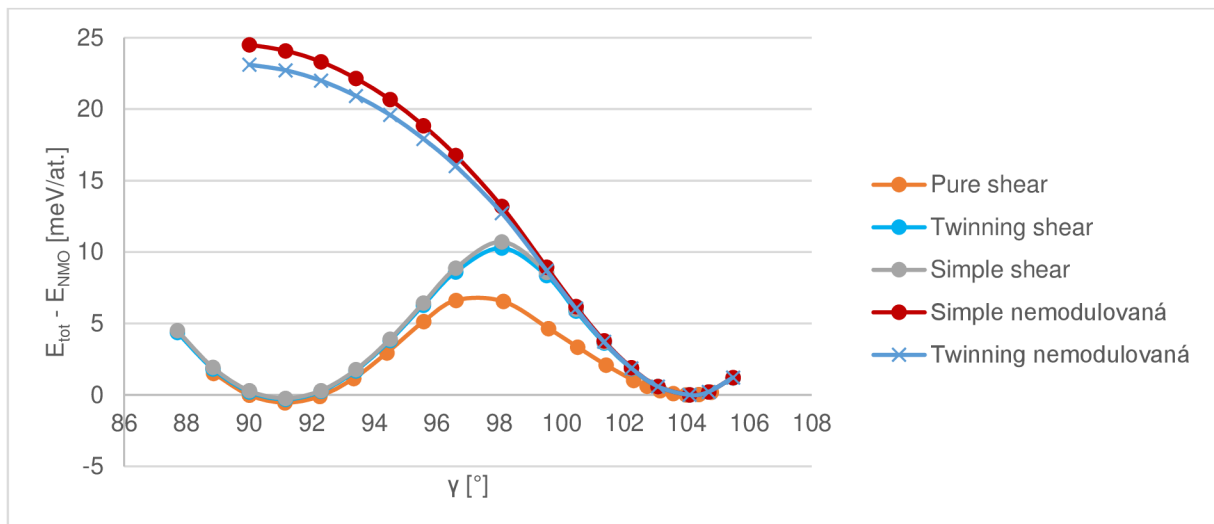
5.2 Totální energie smykových drah

Zásadním výsledkem výpočtu smykových drah jsou totální energie a jejich změny v průběhu deformace. Vzhledem k typu deformace se jedná o závislost totální energie na úhlu γ . Totální energie slouží jako měřítko posouzení stability jednotlivých fází i velikosti energetické bariéry při daném způsobu deformace buňky. Platí, že čím je větší energetická bariéra transformace, tím obtížněji bude transformace probíhat, a tedy tím je stabilnější výchozí struktura [33] [98]. Po překročení $\gamma = 90^\circ$ byl předpokládán symetrický průběh smykové dráhy. To znamená, že při úhlu $\gamma = 180^\circ - \gamma_{NM}$ opět vznikne struktura NM martenzitu, pouze opačné dvojčatové varianty [86]. Nejprve byly zkoumány smykové deformace ve stechiometrické struktuře.



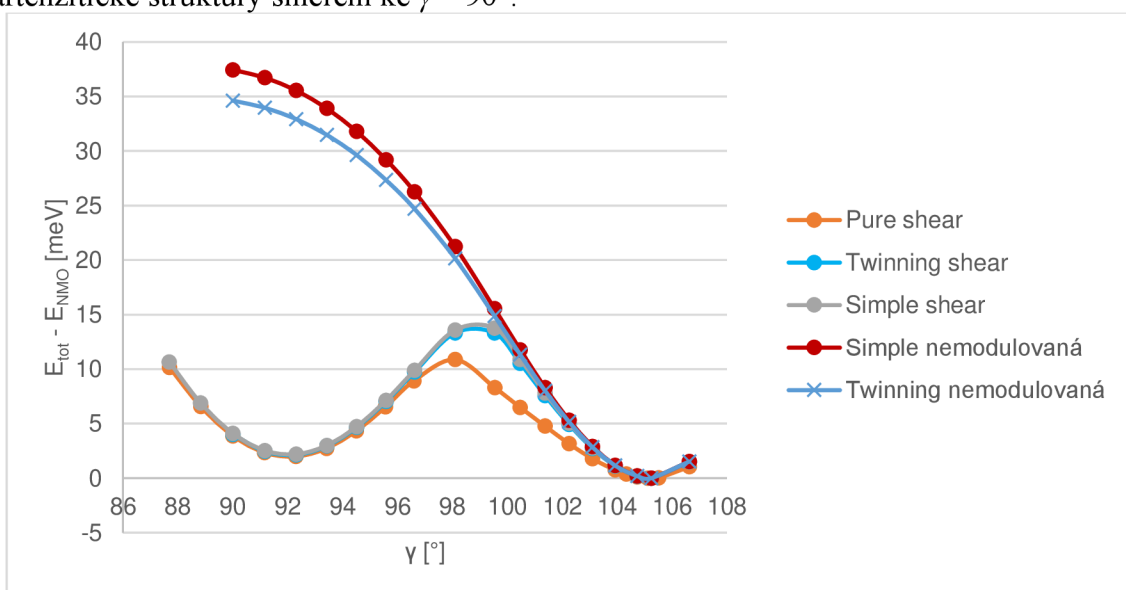
obr. 21 Závislost změny totální energie vůči totální energii NM martenzitu na úhlu smykové deformace pro jednotlivé případy smykových modelů aplikovaných na buňky NM martenzitu stechiometrické slitiny Ni_2MnGa .

Jak je patrné z obr. 21 znázorňujícího závislost totální energie podél smykové deformační dráhy na úhlu deformace, s rostoucím počtem omezujících parametrů roste transformační bariera. Navíc, pokud porovnáme energie ze smykového modelu pure shear s energiemi podél tetragonální deformační dráhy [84], zjistíme, že jsou totožné, což platí jen zde u stechiometrické slitiny. To znamená, že při $\gamma = 90^\circ$ byla získána rovnovážná struktura austenitu. Maximum při úhlu $\gamma = 90^\circ$ vykazuje model simple shear, kdy je rozdíl energií oproti NM martenzitu přibližně 15 meV/at., což je v souladu s předchozími výpočty [86]. Růst totální energie je způsoben zvyšujícím se počtem omezení stupňů volnosti mřížky, následkem čeho nevzniká struktura austenitu s rovnovážnými parametry. Z důvodu mimořádné stability 4O modulované struktury samovolně vznikající v nestechiometrických slitinách (viz dále), byla tato struktura uměle implementována do buněk stechiometrického Ni_2MnGa pro mechanismus pure shear a twinning shear tak, že byl ve výsledných relaxovaných buňkách slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,125}\text{Ga}_{21,875}$ vyměněn atom Mn v podmřížce Ga zpět za atom Ga a upraveny rozměry buňky tak, aby odpovídaly stechiometrické Ni_2MnGa . Modulované uspořádání atomů v buňce ale zůstalo zachováno. Následně byly tyto struktury relaxovány s příslušnými omezeními. Cílem bylo ověřit možnost vzniku modulované struktury podél dráhy i ve stechiometrické slitině, pokud jejímu samovolnému vytvoření nebude bránit vysoká symetrie stechiometrické buňky. Podél takto vytvořených smykových drah odpovídá totální energie té náležící příslušnému smykovému modelu bez přítomné modulované struktury až do úhlů, kdy se v původní nestechiometrické slitině utvořila modulace. Poté dochází k výraznému poklesu energie až na -2 meV/at. při $\gamma = 90^\circ$. 4O modulovaná struktura je v důsledku stabilnější než výchozí NM martenzit, což odpovídá dřívějším výpočtům [41]. Pro všechny smykové deformační dráhy u stechiometrického Ni_2MnGa platí, že jsou kolem úhlu $\gamma = 90^\circ$ symetrické, a tedy nezáleží na směru, ve kterém je na buňku aplikována smyková deformace, a to ani při uvazování 4O modulované struktury.



obr. 22 Závislost změny totální energie vůči totální energii NM martenzitu na úhlu smykové deformace pro jednotlivé případy smykových modelů aplikovaných na buňky NM martenzitu nestechiometrické slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,125}\text{Ga}_{21,875}$. Červeně je vyznačena křivka energie mechanismu simple shear před relaxací vnitřních parametrů buňky.

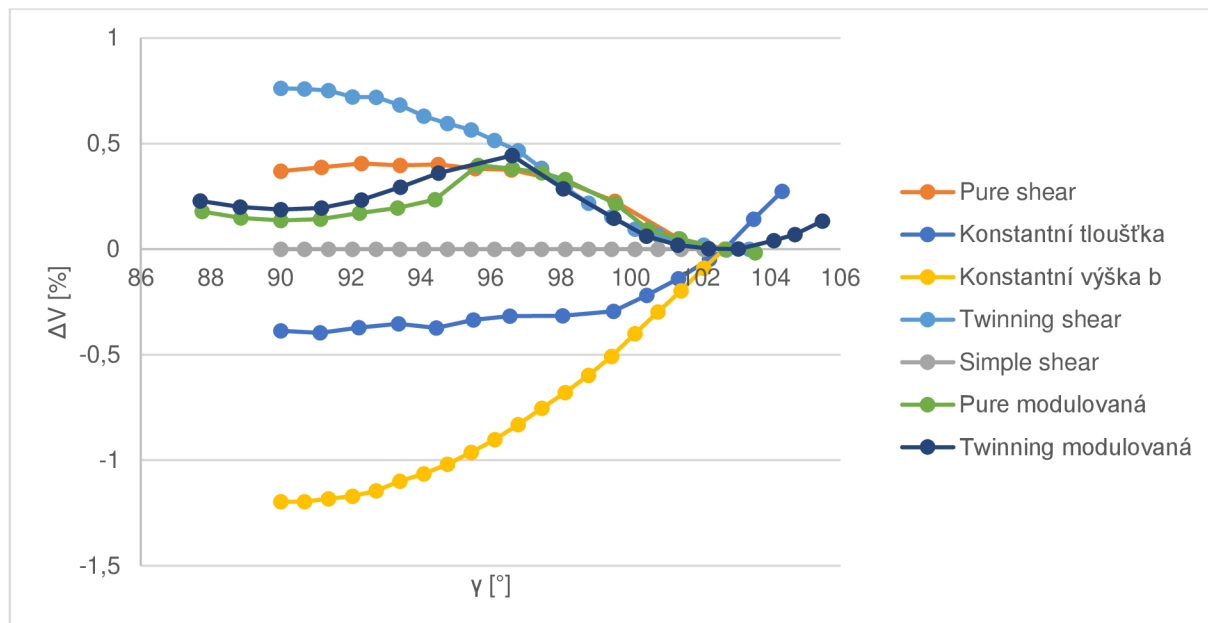
U slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,125}\text{Ga}_{21,875}$ (obr. 22) dochází k nárůstu bariéry mezi jednotlivými variantami dvojčat martenzitu oproti stechiometrické slitině. Energetická bariéra se dále zvyšuje s množstvím omezených parametrů. Model twinning shear se u této slitiny energeticky velmi blíží modelu simple shear. Bylo zjištěno, že pokud by nebyly uvažovány relaxace atomových pozic, křivky modelů twinning shear a simple shear by byly stejného tvaru, jako u stechiometrické slitiny. Jelikož bez uvažování relaxace atomových pozic nedocházelo ke tvorbě modulovaných struktur, jsou dále označovány jako nemodulované s příslušným obsahem Mn. V případě obsahu 3,125 % Mn v podmřížce Ga a modelu simple shear bez uvažování modulace rozdíl totálních energií mezi $\gamma = 90^\circ$ a NM martenzitem činí téměř 25 meV/at. Energetická bariéra u jednotlivých smykových modelů je ovlivněna velmi stabilní 4O modulovanou martenzitickou strukturou vznikající při úhlu deformace přibližně 91° . Pokud tato struktura vzniká, dráha přestává být symetrická kolem $\gamma = 90^\circ$, při pokračující smykové deformaci systém nemusí dosáhnout opět struktury NM martenzitu. Proto je nutno uvažovat směr smýkání, který v našem případě probíhal z nemodulované martenzitické struktury směrem ke $\gamma = 90^\circ$.



obr. 23 Závislost změny totální energie vůči totální energii NM martenzitu na úhlu smykové deformace pro jednotlivé případy smykových modelů aplikovaných na buňky NM martenzitu nestechiometrické slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$. Červeně je vyznačena křivka energie mechanismu simple shear před relaxací vnitřních parametrů buňky.

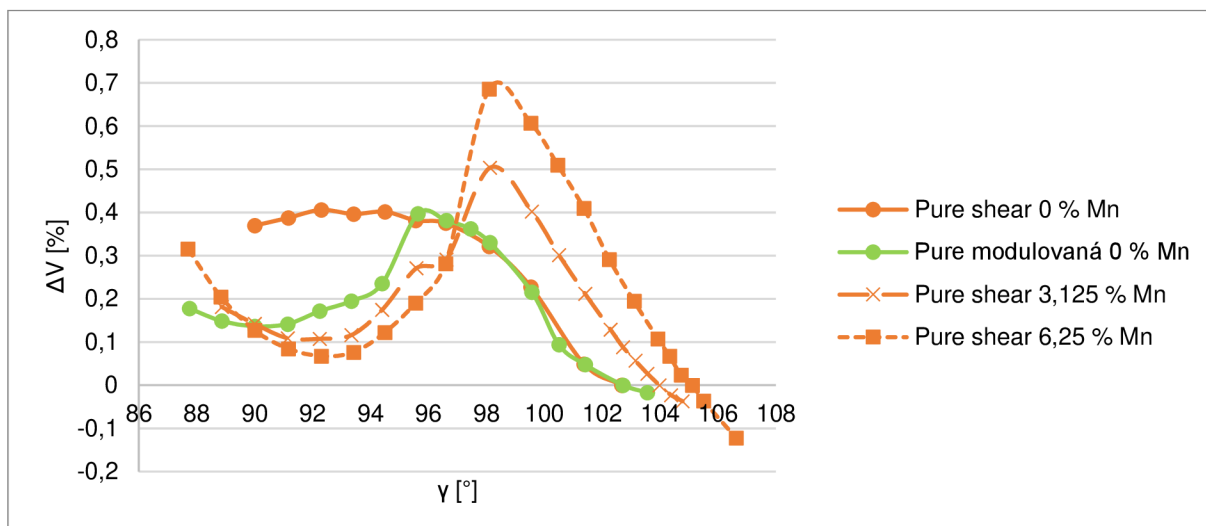
U slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$ (obr. 23) dochází k ještě výraznějšímu nárůstu energetické bariéry oproti stechiometrické slitině. Pokud nebyla uvažována relaxace pozic atomů, rozdíl totální energie mechanismu simple shear dosahuje 37,5 meV/at. Při úhlu deformace asi $92,3^\circ$ opět vzniká 4O modulovaná struktura. Dále je z obr. 23 patrné, že se modulovaná struktura s rostoucím obsahem manganu destabilizuje a posouvá k vyšším hodnotám úhlů. Model twinning shear poskytuje energie velmi blízké modelu simple shear. Smykové modely tvořící modulovanou strukturu jako v předešlém případě nevykazují symetrii kolem $\gamma = 90^\circ$.

5.3 Změny objemu



obr. 24 Závislost relativní změny objemu na úhlu smykové deformace pro jednotlivé případy smykových modelů aplikovaných na buňku NM martenzitu stechiometrické slitiny Ni_2MnGa .

Na obr. 24 jsou znázorněny trendy změny objemu podél smykové deformační dráhy pro různé modely smyku ve stechiometrickém Ni_2MnGa ($ela = 7,5$). Tato slitina vykazuje tři průběhy změny objemu. Objem na atom v případě mechanismů pure a twinning shear roste, přičemž pro druhý zmíněný roste výrazněji. Pro mechanismus pure shear tento růst odpovídá tvorbě fáze austenitu. V mechanismu simple shear je udržován konstantní objem buňky, což je dáno aplikovanými omezeními. Vektory **a** a **c**, stejně jako výška vektoru **b** zůstávají původní velikosti, proto i objem buňky musí zůstat konstantní. Druhým trendem je pokles objemu na atom ve zbývajících dvou modelech. Odlišné chování vykazují modely s uměle dodanou modulovanou strukturou. Jejich objem směrem od martenzitu kopíruje původní hodnoty podle modelů bez modulované struktury, ale při její stabilizaci se objem opětovně snižuje, a tedy přiblíží své původní hodnotě.

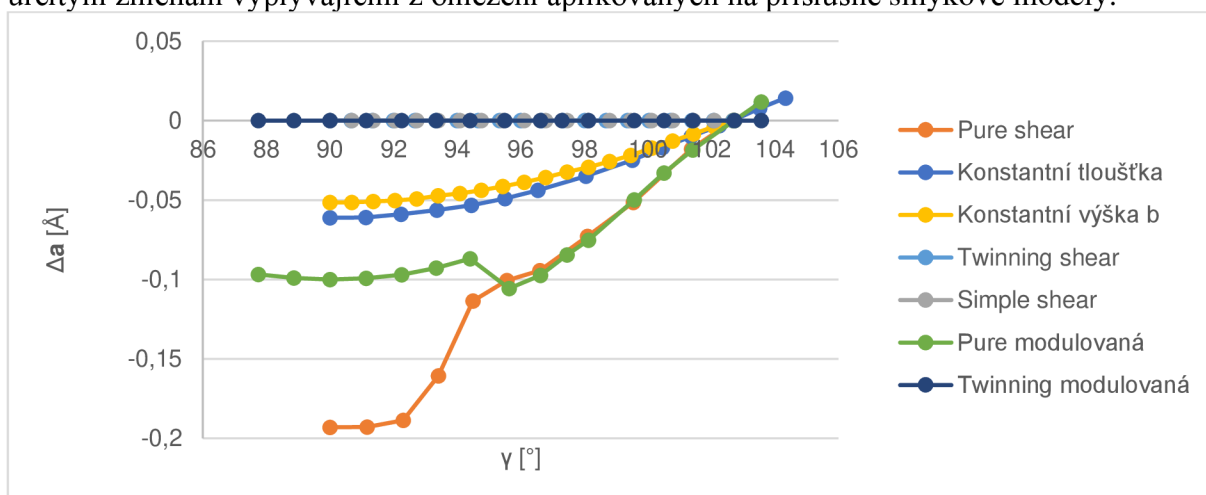


obr. 25 Závislost relativní změny objemu na úhlu smykové deformace pro jednotlivé případy smykových modelů aplikovaných na buňky NM martenzitu všech zkoumaných slitin systému Ni-Mn-Ga. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,125}\text{Ga}_{21,875}$ je znázorněna přerušovanou dlouhou čarou, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$ přerušovanou krátkou čarou.

Vliv zvyšování obsahu Mn na úkor Ga vyplyne při pohledu na obr. 25, kde je zobrazeno srovnání změn objemu mechanismů pure shear pro všechny zkoumané slitiny. Ten je uveden především proto, jelikož model simple shear ve všech slitinách z definice vykazuje nulovou změnu objemu a změna objemu u nestechiometrických slitin modelu twinning shear se pohybovala v řádu 0,001 %, je tudíž nevýznamná. Při porovnání mechanismu pure shear vidíme, že nárůst objemu před vytvořením modulované struktury je významnější s rostoucím obsahem Mn v podmřížce Ga, což koresponduje se změnami jednotlivých rozměrů uvedenými dále v kap. 5.4. V mřížce vzniká dostatek prostoru, aby se atomy posunuly ze svých uzlových pozic, čemu napomáhá nižší symetrie nestechiometrických slitin, u kterých došlo během výpočtu k samovolné stabilizaci modulovaných struktur. Pokud není implementována modulovaná struktura, k výraznému opětovnému poklesu objemu nedochází.

5.4 Změny mřížkových parametrů

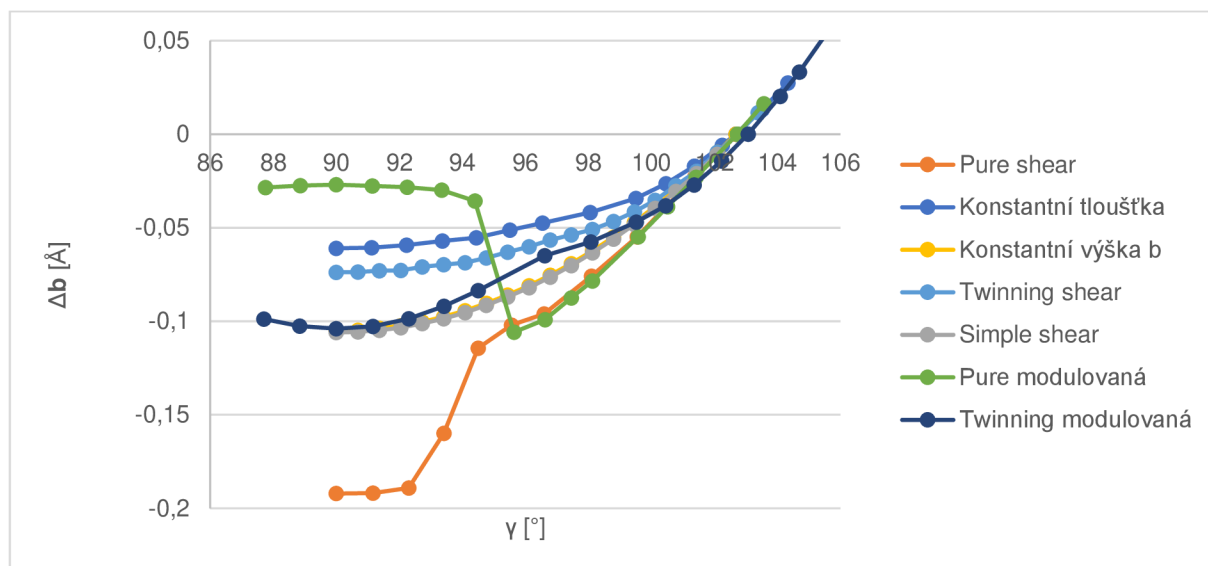
Jednotlivé mřížkové parametry monoklinické buňky v průběhu smykové deformace podléhaly určitým změnám vyplývajícím z omezení aplikovaných na příslušné smykové modely.



obr. 26 Porovnání změn mřížkového parametru podél vektoru **a** pro všechny smykové modely stechiometrické slitiny Ni_2MnGa .

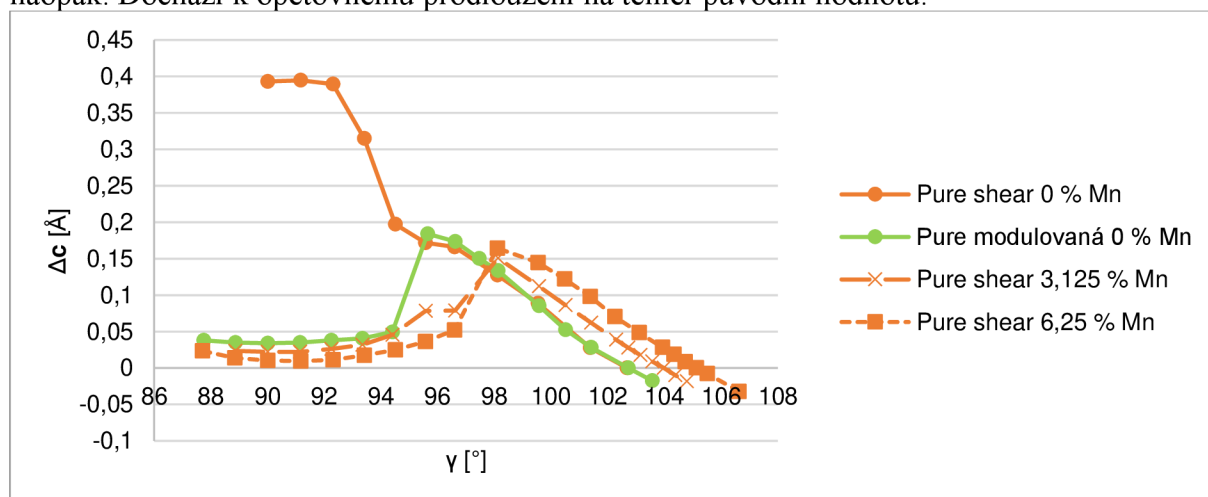
Při porovnání mřížkového parametru podél vektoru **a**, tedy ve směru smyku, ve stechiometrickém Ni_2MnGa (obr. 26) je patrné, že se tento parametr zmenšuje vždy, pokud

není z definice smykového modelu omezen, tak, jak tomu je u mechanismů twinning a simple shear [88]. U mechanismu pure shear je patrné větší zkrácení parametru v důsledku tvorby nové fáze – austenitu. U tohoto mechanismu, pokud je přítomná modulovaná struktura, dochází ke zpětnému prodloužení při její stabilizaci.



obr. 27 Porovnání změn mřížkového parametru podél vektoru **b** pro všechny smykové modely stechiometrické slitiny Ni₂MnGa.

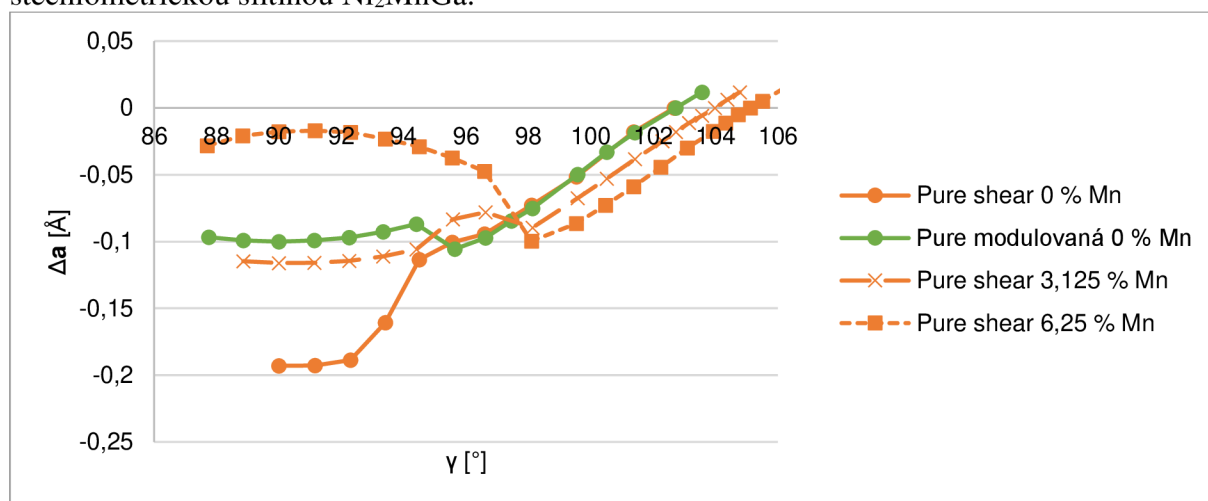
Při porovnání mřížkového parametru podél vektoru **b**, který neleží v rovině smyku, ve stechiometrickém Ni₂MnGa (obr. 27) je patrné, že se tento parametr zmenšuje ve všech případech. U mechanismu pure shear je opět patrné větší zkrácení parametru v důsledku tvorby nové fáze – austenitu. Porovnáním smykových deformačních drah za přítomnosti 4O struktury zjistíme, že zatímco u modelu twinning shear dochází po stabilizaci modulované struktury k výraznějšímu zkrácení mřížkového parametru, u modelu pure shear je tomu přesně naopak. Dochází k opětovnému prodloužení na téměř původní hodnotu.



obr. 28 Porovnání změn mřížkového parametru podél vektoru **c** pro model pure shear všech zkoumaných slitin. Ostatní modely nejsou znázorněny, protože mají z definice vektor **c** konstantní.

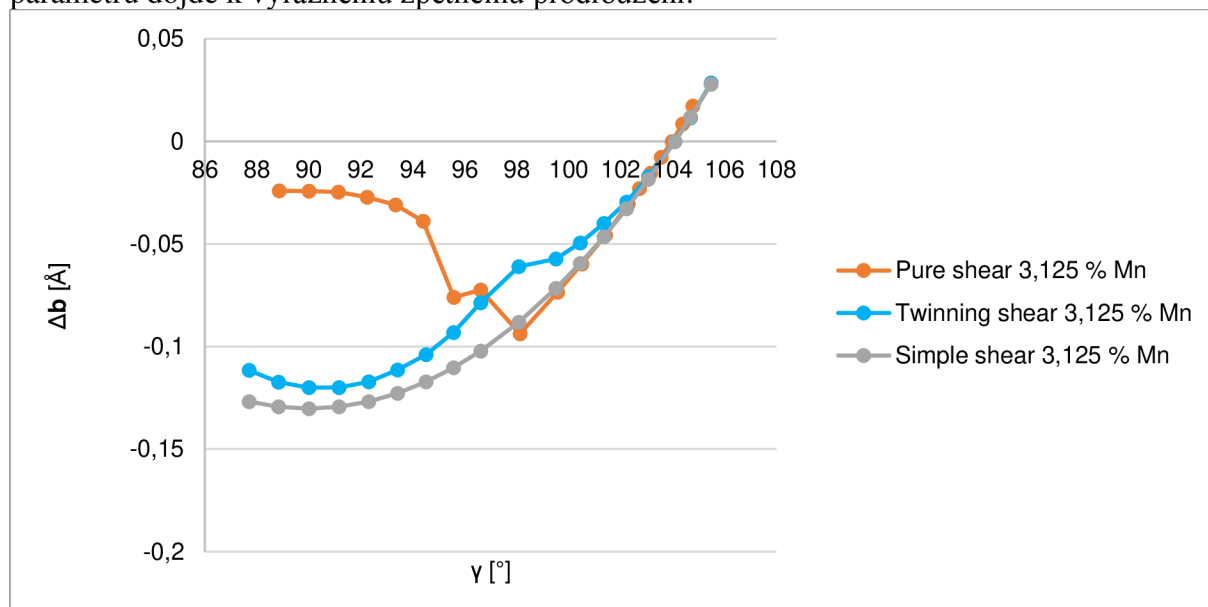
Mřížkový parametr podél osy **c** (obr. 28) ležící v rovině smyku a kolmý na jeho směr má smysl porovnávat jen pro smykový model pure shear, jelikož ostatní modely mají tento parametr stanoven jako konstantu [88]. Porovnáním stechiometrických slitin zjistíme, že zatímco při tvorbě austenitu se parametr **c** o 0,4 Å prodlouží, při vzniku modulované struktury se opět zkrátí a výsledné prodloužení je přibližně 0,05 Å. U nestechiometrických slitin je

patrný větší nárůst rozměru s rostoucím obsahem Mn před uspořádáním do modulované struktury, zatímco po něm toto prodloužení s obsahem Mn klesá i ve srovnání se stechiometrickou slitinou Ni_2MnGa .



obr. 29 Porovnání změn mřížkového vektoru **a** pro smykové model pure shear všech zkoumaných slitin. Ostatní modely mají tento mřížkový vektor z definice konstantní. Rozměry jsou normalizovány na osmiatomovou primitivní monoklinickou buňku.

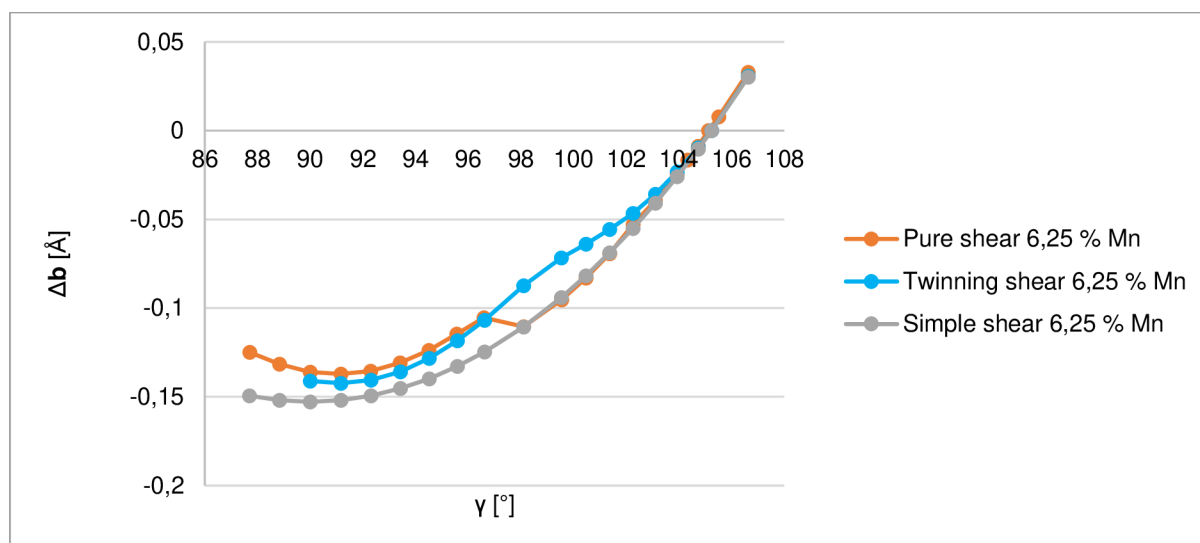
Porovnání mřížkových parametrů podél vektorů **a** pro nestechiometrické slitiny (obr. 29) ukazuje na různorodost chování konkrétních slitin u konkrétních smykových mechanismů. Pokud v modelu pure shear dochází k tvorbě austenitu, je sledovaný mřížkový parametr zkrácen o téměř 0,2 Å. Je-li v tomto modelu stabilizovaná 4O modulovaná struktura, výsledné zkrácení je přibližně poloviční. Obdobně se projevuje modulace i ve slitině s 3,125 % Mn v podmřížce Ga ($e/a = 7,625$). Naprosto odlišné chování vykazuje slitina s dvojnásobným obsahem Mn v podmřížce Ga ($e/a = 7,75$), kdy po úvodním zkrácení sledovaného mřížkového parametru dojde k výraznému zpětnému prodloužení.



obr. 30 Porovnání změn mřížkového vektoru **b** pro smykové modely pure shear, twinning shear a simple shear nestechiometrické slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,125}\text{Ga}_{21,875}$. Rozměry jsou normalizovány na osmiatomovou primitivní monoklinickou buňku.

Porovnáním mřížkových parametrů podél vektoru **b** (obr. 30) pro slitinu $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,125}\text{Ga}_{21,875}$ ($e/a = 7,625$) zjistíme, že ve všech případech dochází k jeho zkrácení. Velmi odlišné je chování tohoto parametru při tvorbě modulované struktury, kdy

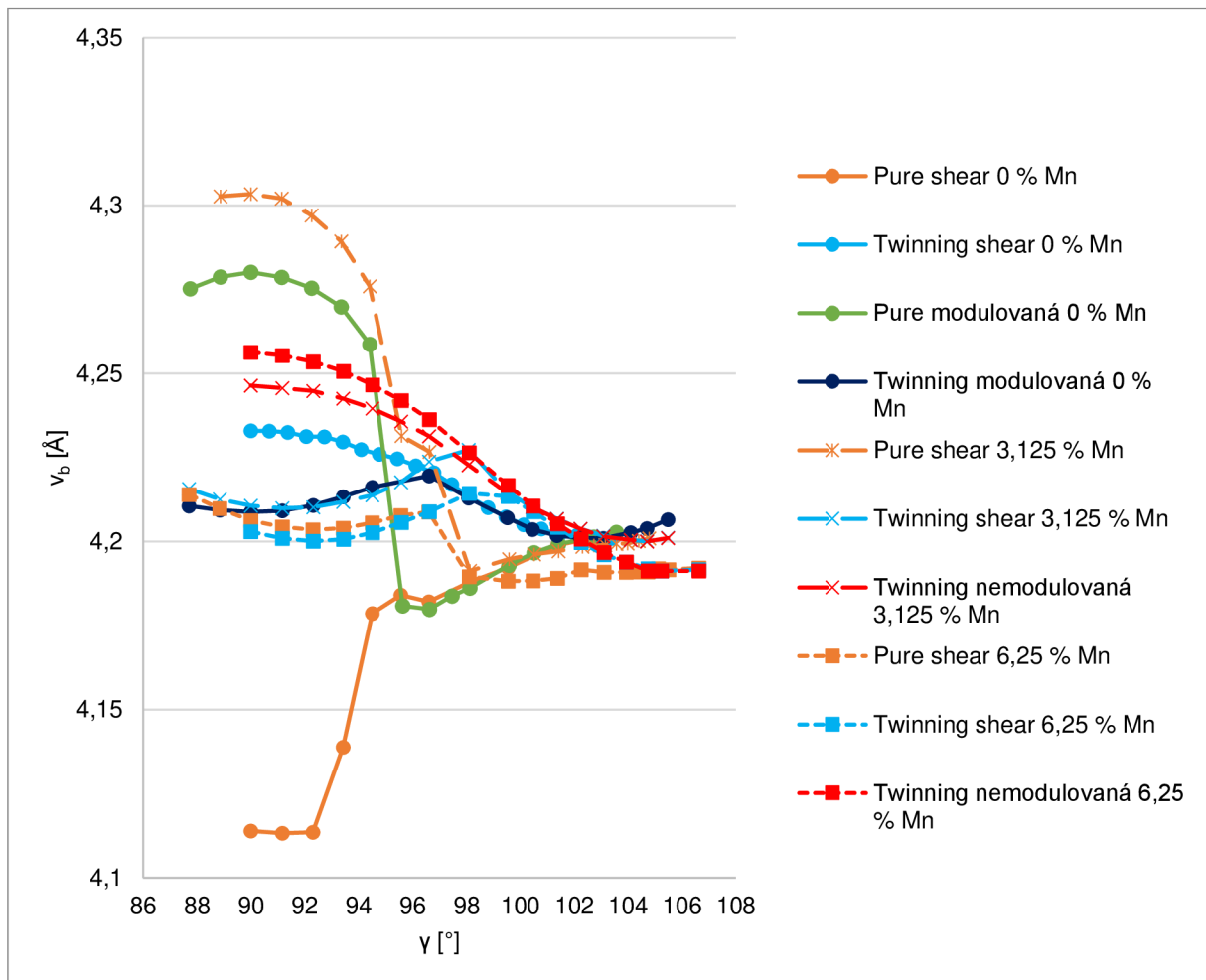
u mechanismu simple shear dochází k hladkému poklesu, u mechanismu twinning shear k prudšímu poklesu po stabilizaci 4O struktury, a nakonec u mechanismu pure shear k opětovnému nárůstu po stabilizaci modulované struktury.



obr. 31 Porovnání změn mřížkového vektoru \mathbf{b} pro smykové modely pure shear, twinning shear a simple shear nestechiometrické slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$. Rozměry jsou normalizovány na osmiatomovou primitivní monoklinickou buňku.

Poněkud monotónnější průběh parametru \mathbf{b} vykazuje slitina $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$ ($ela = 7,75$). Vždy dochází k jeho zkrácení, jehož velikost se pohybuje mezi přibližně 0,13 Å pro mechanismus pure shear a 0,15 Å pro mechanismus simple shear (obr. 31). Rozdíl mezi smykovými deformačními drahami je proto dán především chováním při stabilizaci modulované struktury. Zatímco u modelu simple shear velikost \mathbf{b} klesá plynule, u modelu twinning shear se mění sklon křivky výrazněji. U modelu pure shear dochází k ostrému zlomu, a dokonce malému nárůstu sledovaného mřížkového parametru při stabilizaci 4O struktury.

Vznik modulované struktury může pomoci vysvětlit změna výšky strany \mathbf{b} monoklinické buňky kolmé na rovinu smyku pro jednotlivé počítané struktury. Ta nepřímo vyjadřuje mezirovinnou vzdálenost v krystalické mřížce konkrétní slitiny, a tedy velikost zárodků dvojčat. Srovnání je uvedeno na obr. 32. U stechiometrické slitiny Ni_2MnGa dochází v modelu pure shear při stabilizaci austenitu k výraznému zmenšení výšky v_b . U modelu twinning shear ve stejné slitině samovolně nevzniká modulovaná struktura, sledovaný parametr se plynule zvětšuje. Výška u nemodulovaných struktur se s množstvím Mn zvětšuje. U většiny modelů obsahující 4O strukturu je chování následovné: po nárůstu mezirovinné vzdálenosti na určitou hodnotu dochází ke stabilizaci modulované struktury, což se projeví opětovným zmenšením mezirovinné vzdálenosti v krystalické mřížce. Zcela odlišně se chová mechanismus pure shear pro slitinu $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,125}\text{Ga}_{21,875}$ a z ní vycházející smyková deformační dráha pro stechiometrický Ni_2MnGa obsahující modulaci. K výraznému nárůstu v_b , a tedy i mezirovinné vzdálenosti dochází v důsledku stabilizace modulované struktury, jejíž modulace je ovšem kolmá na rovinu dvojčatění. V ostatních případech byla modulace s touto rovinou rovnoběžná. Ve všech případech nárůst v_b může vysvětlovat, že modulace může proběhnout pouze v případě, že je v konkrétní buňce dostatek prostoru pro přeuspořádání atomů, nehledě na orientaci modulované struktury.

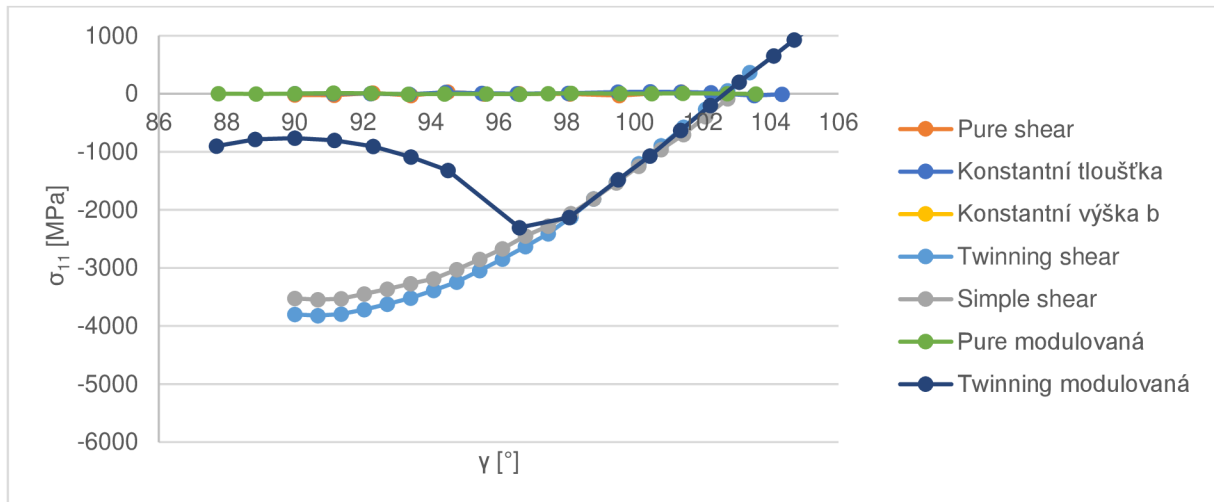


obr. 32 Porovnání výšky kolmé na rovinu smyku zkoumaných slitin. Velikosti jsou normalizovány na osmiatomovou primitivní monoklinickou buňku. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,125}\text{Ga}_{21,875}$ je znázorněna přerušovanou dlouhou čarou, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$ přerušovanou krátkou čarou.

5.5 Napětí v buňce při smyku

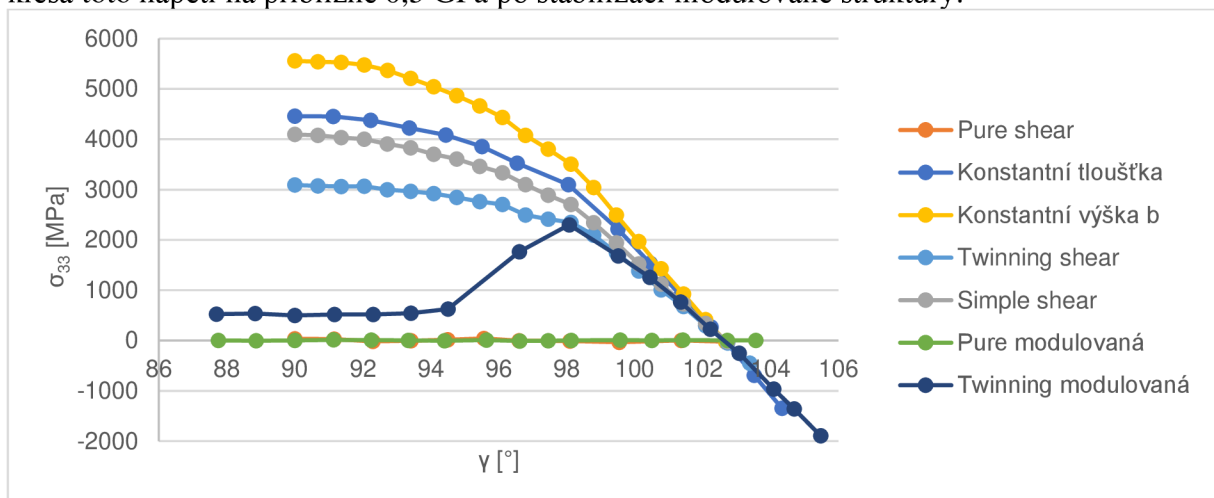
Důležitým výsledkem jsou jednotlivé složky tenzoru napjatosti v buňce podél deformační dráhy získané aplikací Hellmannova-Feynmanova [68] [69] teorému. Jejich velikosti poskytují informaci o stavu napjatosti v buňce v průběhu smykové deformace a závisí nejen na jejím úhlu, ale i omezených parametrech konkrétního smykového modelu. Protože je původní tetragonální buňka NM martenzitu deformována v rovině $(10\bar{1})$ ve směru $[101]$, složky napjatosti σ_{13} s σ_{12} pro výpočet použité monoklinické buňky jsou ve všech případech rovny nule. Podle omezených parametrů pak lze očekávat i různé působící složky napjatosti v konkrétních smykových modelech. V modelu pure shear lze očekávat nulová napětí podél mřížkových vektorů, protože je jejich velikost relaxována [88]. U ostatních modelů s výjimkou mechanismu twinning shear lze očekávat složku napjatosti σ_{11} oscilující kolem nuly v rámci jednotek MPa a u twinning shear toto platí pro složku σ_{22} .

Napětí σ_{11} (obr. 33) působí ve směru $[101]$ tetragonální buňky NM martenzitu, tedy podél vektoru **a** použité monoklinické buňky. To znamená, že popisuje normálové napětí ve směru smýkání. V případě modelů, u kterých neprobíhá relaxace mřížkového vektoru **a** u stechiometrické slitiny, jsou patrné dvě tendence závislé na existenci modulované struktury. Pokud není uvažována 4O struktura, nabírá v takovém případě napětí σ_{11} hodnoty až -3,8 GPa u modelu twinning shear. Pokud je do tohoto modelu implementována modulovaná struktura, velikost napětí σ_{11} se po její stabilizaci sníží na přibližně 0,8 GPa.



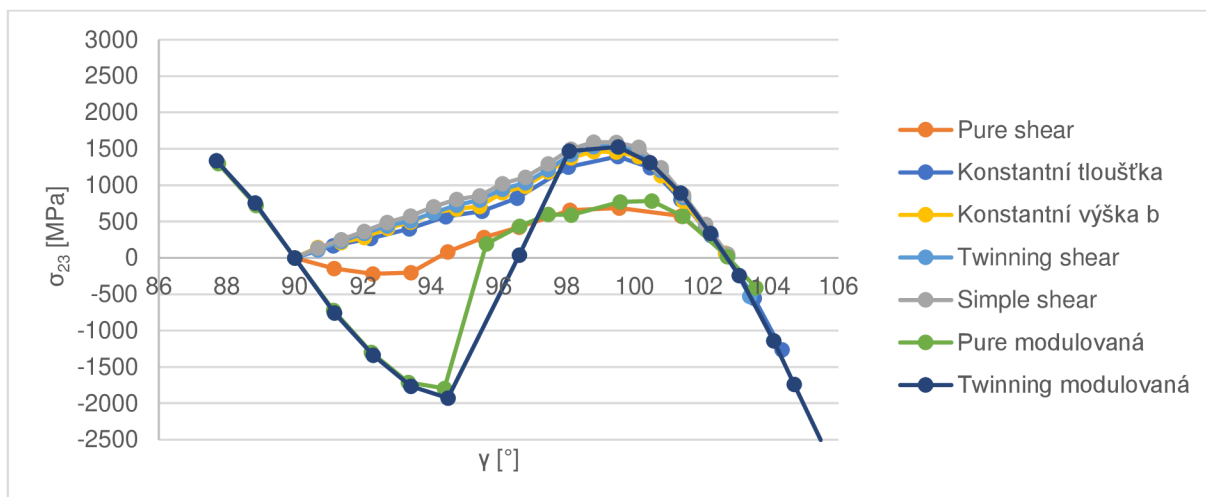
obr. 33 Závislost σ_{11} na úhlu smykové deformace pro jednotlivé případy smykových modelů aplikovaných na buňky NM martenzitu stechiometrické slitiny Ni_2MnGa .

V případě napětí σ_{33} (obr. 34), tedy napětí ve směru mřížkového vektoru \mathbf{c} , je u stechiometrického Ni_2MnGa možno rozlišit dva trendy hodnot. V případě modelu pure shear není patrný stav napjatosti podél vektoru \mathbf{c} , protože ten je volnou proměnnou v průběhu relaxace [88]. Pokud je vektor \mathbf{c} omezený v průběhu relaxace, tak, jak je tomu u ostatních modelů, dochází k nárůstu napětí σ_{33} směrem od martenzitu ke struktuře s úhlem $\gamma = 90^\circ$. To se pohybuje mezi 3 GPa v případě modelu twinning shear až po 5,6 GPa v případě modelu s konstantní tloušťkou a výškou vektoru \mathbf{b} . Pokud model twinning shear obsahuje modulovanou strukturu, dochází k odlišnému chování. Po nárůstu σ_{33} na hodnotu 2,3 GPa klesá toto napětí na přibližně 0,5 GPa po stabilizaci modulované struktury.



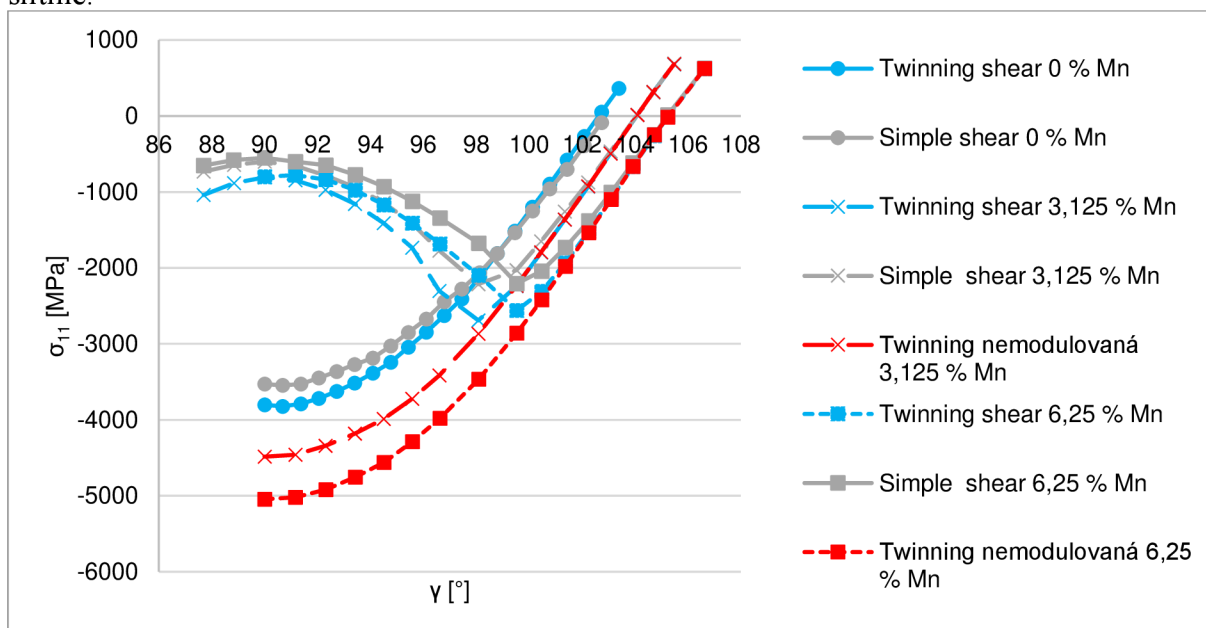
obr. 34 Závislost σ_{33} na úhlu smykové deformace pro jednotlivé případy smykových modelů aplikovaných na buňky NM martenzitu stechiometrické slitiny Ni_2MnGa .

Z hlediska sledovaného mechanismu smyku je nejzajímavější složka napětí σ_{23} , protože se jedná o napětí působící v rovině smyku a v jeho směru. Tato složka dosahuje u stechiometrické slitiny (obr. 35) nižších hodnot než napětí σ_{33} . V případě modelu pure shear bylo pozorováno nejnižší napětí na bariere dosahující 0,7 GPa. Důsledkem stabilizace austenitu je změna směru působícího napětí dosahujícího hodnoty -0,2 MPa. Ještě patrnější je tento rozdíl, pokud uvažujeme ve stechiometrické slitině modulovanou strukturu místo austenitu. Zde působí napětí o velikosti až 1,8 GPa. U ostatních modelů je viditelný nárůst napětí na bariere o velikosti okolo 1,5 GPa v případě modelu simple shear. Jelikož jsou si napětí σ_{23} u jednotlivých modelů s výjimkou pure shear podobná, je jedno, který smykový model bude počítán.



obr. 35 Závislost σ_{23} na úhlu smykové deformace pro jednotlivé případy smykových modelů aplikovaných na buňky NM martenzitu stechiometrické slitiny Ni_2MnGa .

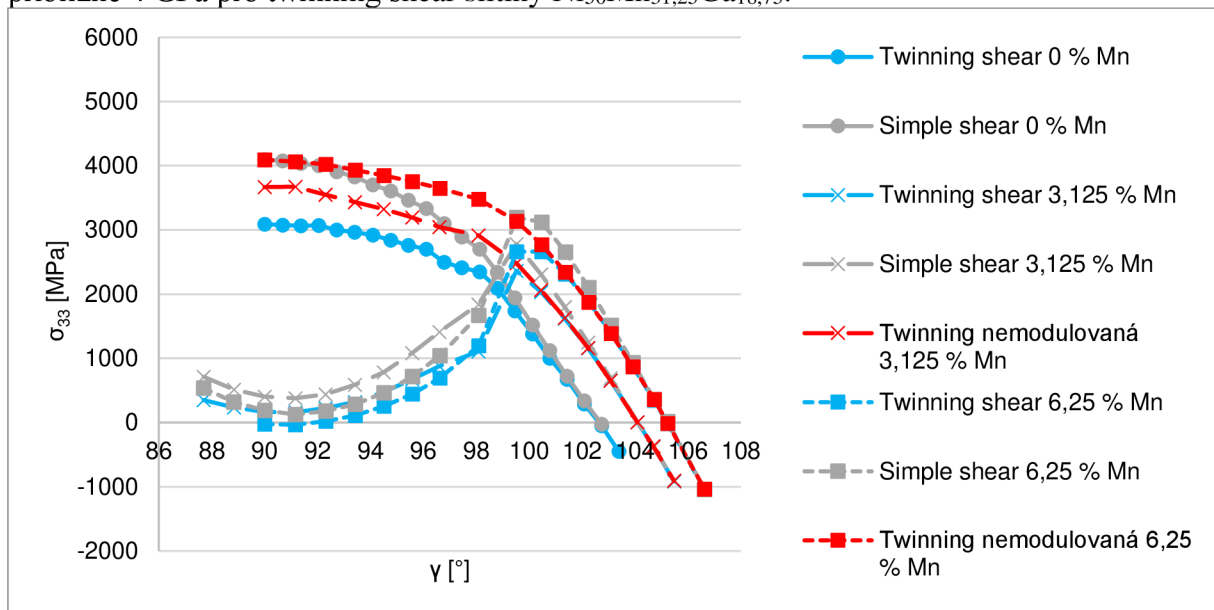
Napětí σ_{11} se v případě nestechiometrických slitin a mechanismu pure shear (obr. 36) pohybuje v hodnotách velmi blízkých nule, protože velikost vektoru \mathbf{a} je relaxována [88]. Pokud není uvažována modulovaná struktura, s rostoucím obsahem Mn se zvětšuje i působící napětí v modelu twinning shear. Pokud je modulovaná struktura stabilní, dochází k poklesu velikosti napětí pod 1,0 GPa, přičemž tento pokles je výraznější u více omezeného modelu smyku – simple shear. Chování je tedy analogické k projevům napětí σ_{11} ve stechiometrické slitině.



obr. 36 Závislost σ_{11} na úhlu smykové deformace pro jednotlivé případy smykových modelů aplikovaných na buňky NM martenzitu zkoumaných slitin Ni-Mn-Ga. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,125}\text{Ga}_{21,875}$ je znázorněna dlouhou přerušovanou čarou, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$ krátkou přerušovanou čarou.

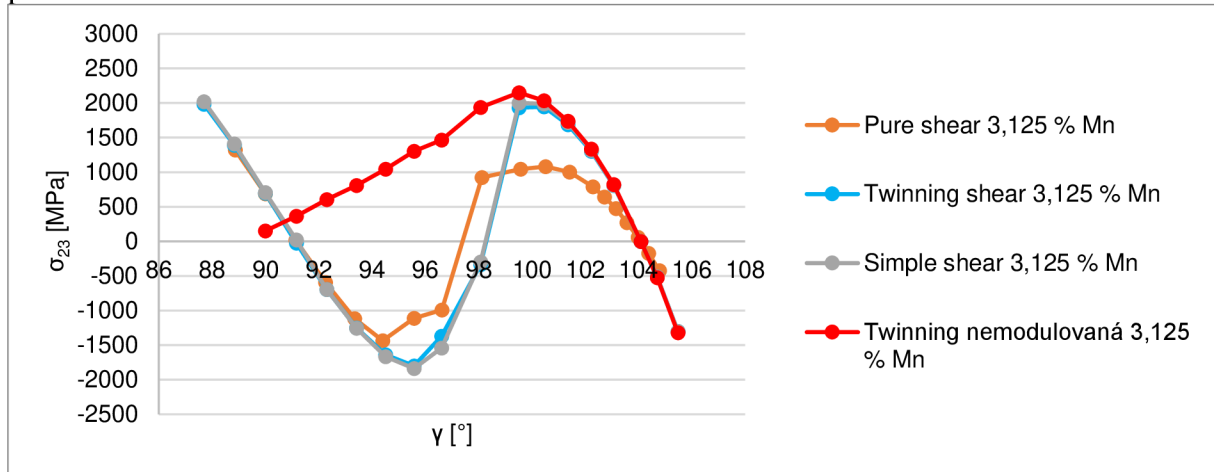
Napětí σ_{33} (obr. 37) v případě mechanismu pure shear, zůstává přibližně rovno nule, protože ve směru mřížkového vektoru \mathbf{c} je umožněna relaxace mřížkového parametru [88]. V ostatních aplikovaných modelech smyku s rostoucím množstvím Mn roste napětí v krystalu v průběhu transformace martenzitu do modulované struktury. Stejně se projevuje rostoucí počet omezených stupňů volnosti. V samotné modulované struktuře je však již pozorována pouze minimální napjatost ve směru vektoru \mathbf{c} , což vypovídá o její stabilitě. Pokud není uvažována modulovaná struktura, rostoucí počet omezených stupňů volnosti krystalické

mřížky má stejný efekt, jako rostoucí koncentrace Mn. Dochází k nárůstu napětí až na přibližně 4 GPa pro twinning shear slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$.



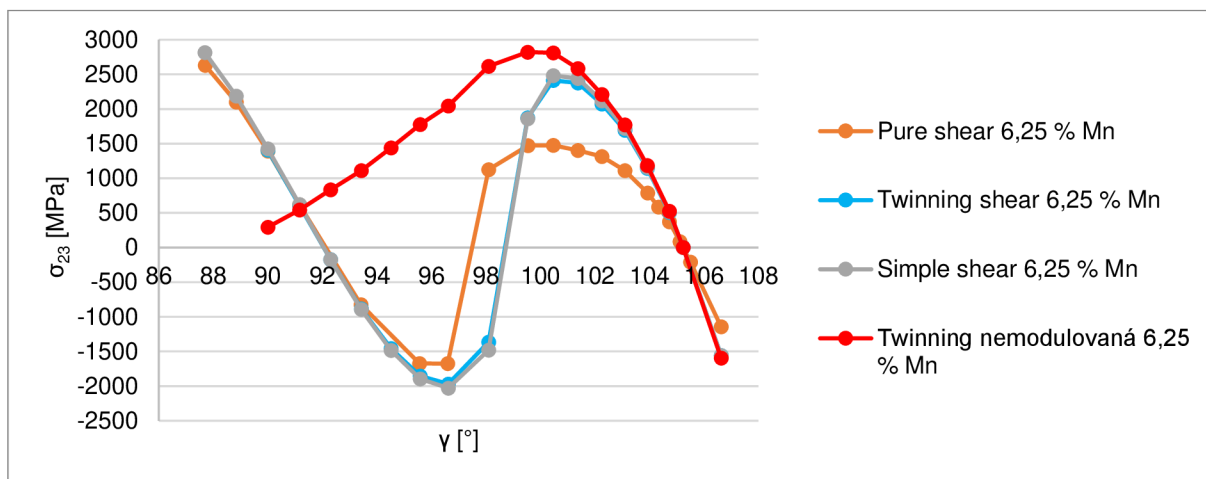
obr. 37 Závislost σ_{33} na úhlu smykové deformace pro jednotlivé případy smykových modelů aplikovaných na buňky NM martenzitu zkoumaných slitin systému Ni-Mn-Ga. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,125}\text{Ga}_{21,875}$ je znázorněna dlouhou přerušovanou čarou, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$ krátkou přerušovanou čarou.

Napětí σ_{23} u nestechiometrické slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,125}\text{Ga}_{21,875}$ (obr. 38) je výrazně ovlivněno počtem omezených parametrů buňky, kdy pro modely twinning shear a simple shear se maximální hodnoty sledovaného napětí pohybují okolo 2 GPa, dvojnásobku oproti modelu pure shear.



obr. 38 Závislost σ_{23} na úhlu smykové deformace pro jednotlivé případy smykových modelů aplikovaných na buňky NM martenzitu nestechiometrické slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,125}\text{Ga}_{21,875}$.

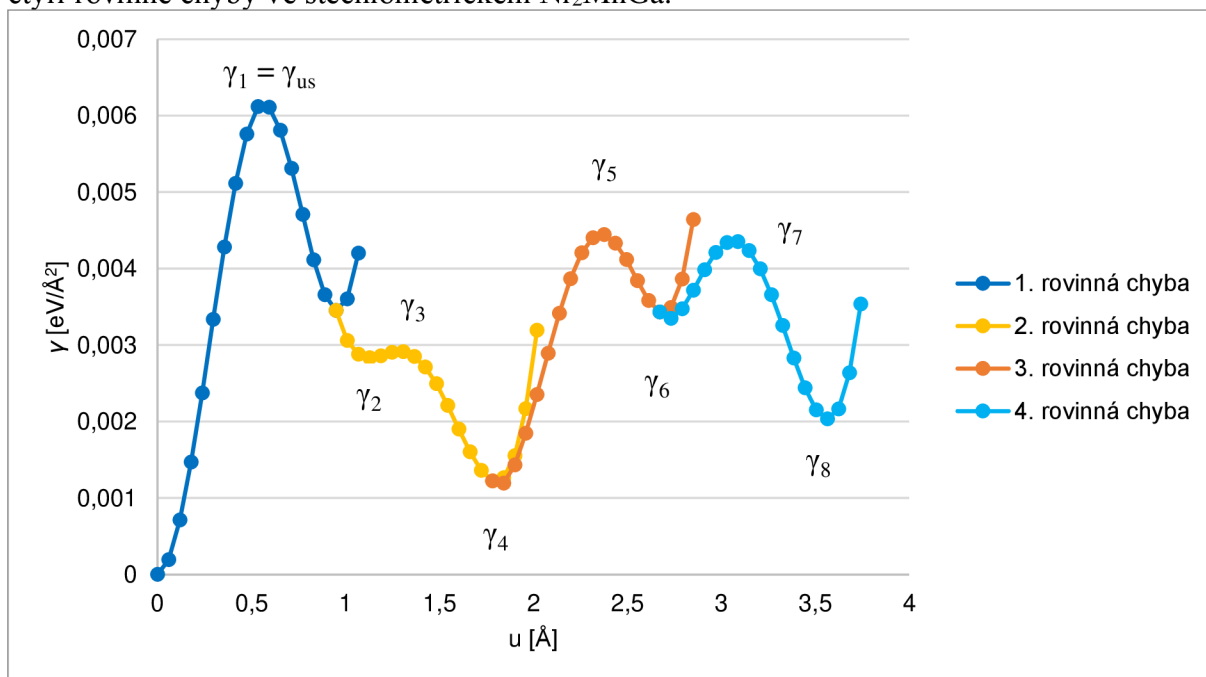
V případě nestechiometrické slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$ (obr. 39) je u napětí σ_{23} patrný nárůst velikosti oproti slitinám s menším obsahem Mn, jsou patrné též větší rozdíly mezi smykovými mechanismy pure shear a ostatními. Není-li uvažována modulovaná struktura, po dosažení globálního maxima napětí dochází k monotónnímu poklesu až do $\gamma = 90^\circ$.



obr. 39 Závislost σ_{23} na úhlu smykové deformace pro jednotlivé případy smykových modelů aplikovaných na buňky NM martenzitu nestechiometrické slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$.

5.6 Výpočet energie rovinné chyby

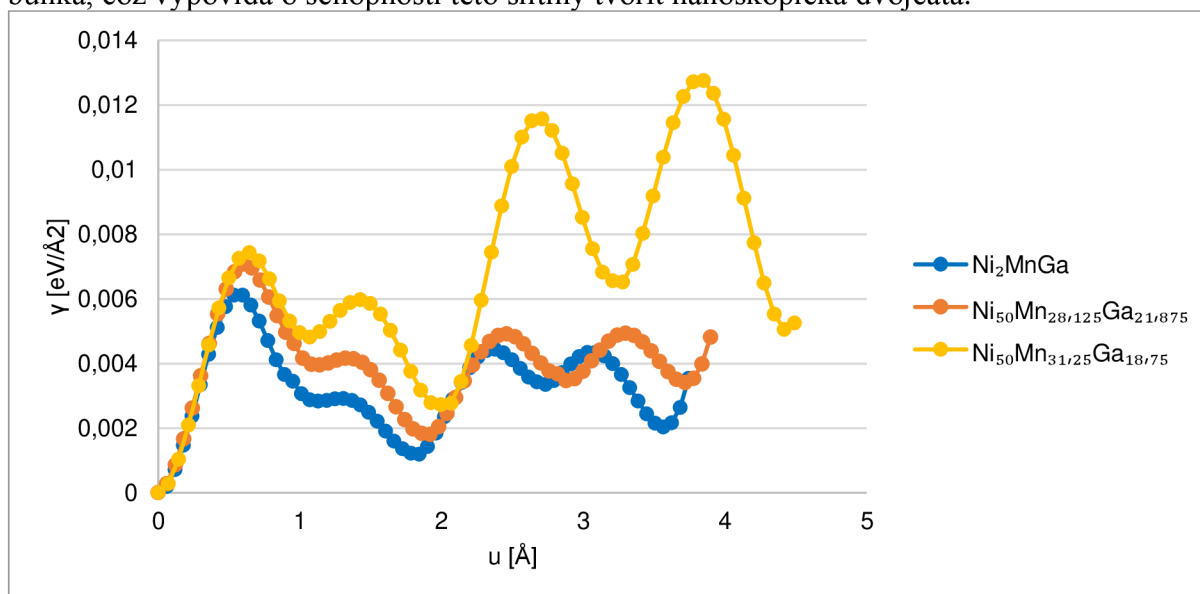
Model výpočtu napětí potřebného pro pohyb dvojčatové parciální dislokace podle Peierlse a Nabarra [81] [82] a modely z nich odvozené [80] využívají jako vstupní parametr výpočtu energie rovinných chyb, které lze určit z průběhu deformace buňky v důsledku posunutí některých atomárních rovin, jak bylo uvedeno v kap. 4.3. Nejprve byla získána křivka pro čtyři rovinné chyby ve stechiometrickém Ni_2MnGa .



obr. 40 Závislost totální energie rovinných chyb na deformaci vyjádřené velikostí vektoru posunutí za přítomnosti čtyř rovinných chyb ve stechiometrickém Ni_2MnGa .

Z obr. 40 je patrné, že Ni_2MnGa vykazuje velmi specifické chování na rozdíl od např. Ni_2FeGa (viz obr. 12) [80]. Po překonání první energetické bariéry o velikosti $6,11 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ (γ_1) klesá energie k lokálnímu minimu. Druhá rovinná chyba, která začne vznikat v momentě, kdy je energie struktury minimální, dále strukturu stabilizuje a dochází k poklesu energie asi na $2,83 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ (γ_2). Poté systém překonává výrazně nižší energetickou bariéru o velikosti pouze $0,08 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ (γ_3) a dále klesá k lokálnímu minimu (γ_4) při existenci dvou rovinných chyb, které dohromady vytvářejí zárodek dvojčete. S přibývajícím počtem rovinných chyb dochází k poklesu energetické bariéry mezi jednotlivými lokálními minimy, ale taktéž

k nárůstu energie lokálních minim, z nichž každé sudé ($\gamma_4; \gamma_8$) má nižší energii než předcházející liché ($\gamma_2; \gamma_6$). Také se zkracuje periodičita lokálních extrémů. Z tohoto chování lze vyvodit, že dochází ke stabilizaci dvojvrstev s jinou orientací, než jakou má původní buňka, což vypovídá o schopnosti této slitiny tvořit nanoskopická dvojčata.



obr. 41 Závislost totální energie rovinných chyb na deformaci vyjádřené velikostí vektoru posunutí za přítomnosti čtyř rovinných chyb ve studovaných slitinách.

Po zvýšení obsahu Mn o 3,125 % at. (obr. 41) byl atom Mn v podmřížce Ga umístěn do stacionární vrstvy. Bylo zjištěno, že tvar průběhu totální energie se nemění, dochází pouze k posunutí k vyšším hodnotám totální energie ve všech bodech, což znamená destabilizaci struktury za přítomnosti rovinných chyb a obtížnější proces tvorby dvojčat. U slitiny Ni₅₀Mn_{31,25}Ga_{18,75} je tato destabilizace ještě mnohem patrnější, dochází k dalšímu mírnému nárůstu nukleační bariéry, ale hlavně k výraznému zvýšení bariér při pohybu hranice dvojčatění. V případě slitin obohacených Mn je vlivem vyšší hodnoty rovnovážného parametru $(c/a)_{NM}$ celá deformační dráha prodloužena a všechny lokální extrémy se posouvají k vyšším hodnotám velikosti aplikovaného vektoru posunutí jednotlivých rovin. Při pohledu na energetickou křivku slitiny Ni₅₀Mn_{28,125}Ga_{21,875} by vzhledem ke stabilizaci energie γ_{TM} na rozdíl od stechiometrické slitiny, možné aplikovat i zobecněný model dvojčatění [80].

6 Diskuse

6.1 Parametry zkoumaných slitin

Sledovanými výsledky *ab initio* výpočtů byly především energetické bariéry smykových modelů ΔE_{tot}^i vypovídající o snadnosti transformace systému, resp. reorientaci dvojčatových variant. Dalším sledovaným parametrem byla maximální napětí ve směru smyku σ_{23max}^i , které je nutné překonat v průběhu reorientace. Neméně důležitým parametrem, vypovídajícím o jednoduchosti smyku ve smykovém systému $(10\bar{1})[101]$, je modul pružnosti ve smyku G' .

Slitina	ΔE_{tot}^{pure} [meV]	$\Delta E_{tot}^{twinning}$ [meV]	ΔE_{tot}^{simple} [meV]	
Ni ₂ MnGa	5,25 (5,42)	9,59 (13,88)	(14,83)	
Ni ₅₀ Mn _{28,125} Ga _{21,875}	6,63	10,28 (23,11)	10,72 (24,52)	
Ni ₅₀ Mn _{31,25} Ga _{18,75}	10,88	13,32 (34,63)	13,77 (37,45)	
Slitina	σ_{23max}^{pure} [GPa]	$\sigma_{23max}^{twinning}$ [GPa]	σ_{23max}^{simple} [GPa]	G' [GPa]
Ni ₂ MnGa	1,7 (0,7)	1,9 (1,5)	(1,6)	24,6
Ni ₅₀ Mn _{28,125} Ga _{21,875}	1,4	1,9 (2,2)	2,0 (2,2)	30,4
Ni ₅₀ Mn _{31,25} Ga _{18,75}	2,0	2,0 (2,8)	2,5 (3,0)	37,5

tab. 2 Porovnání energetické bariéry smykových modelů ΔE_{tot}^i , napětí σ_{23max}^i a odpovídajícího modulu pružnosti ve smyku G' . Hodnoty v závorce odpovídají stavu, kdy nebyly uvažovány modulované struktury

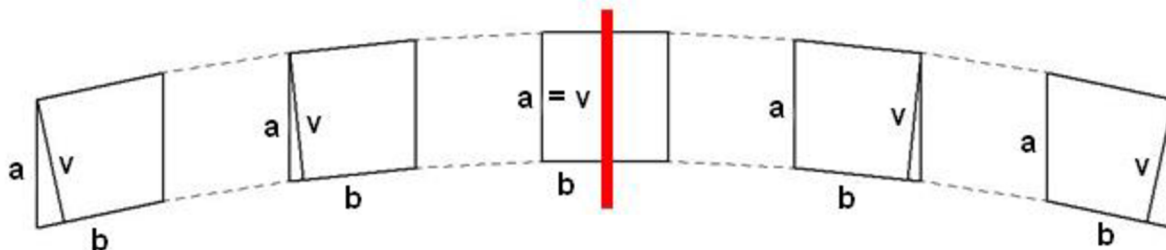
Jak vyplývá z tab. 2, zvyšující se množství Mn v podmřížce Ga vede k nárůstu všech sledovaných veličin. V případě energetické bariéry to znamená termodynamicky obtížnější průběh reorientace dvojčatových variant. Z tab. 2 dále vyplývá, že stabilizace modulované struktury v průběhu smykové deformace by mohla přispět ke snížení energetické bariéry, a tedy vyšší mobilitě hranic dvojčatění. K samovolné stabilizaci docházelo u nestechiometrických slitin, tím se jejich energie snížila pod úroveň energií získaných pro stechiometrický Ni₂MnGa. Po umělé stabilizaci 4O struktury v Ni₂MnGa však i jeho energetická bariéra klesla.

Rostoucí maximální napětí ve směru smyku, obdobně jako rostoucí modul pružnosti ve smyku v systému $(10\bar{1})[101]$ vypovídají o zvýšení odporu mřížky vůči smykové deformaci po zvýšení koncentrace Mn ve slitině. Zajímavé porovnání získáváme v případě, když hodnoty smykového modulu vypočtené v rámci této práce srovnáme s hodnotami pro slitiny, ve kterých byl pozorován jev MIR. Pro slitinu s dodatečnými 6,25 at. % Co a 6,25 at. % Cu byl modul pružnosti ve smyku v systému $(10\bar{1})[101]$ v NM martenzitu vypočten 16,3 GPa [99]. Uvažujeme-li pro stechiometrický Ni₂MnGa termodynamicky stabilní 10M martenzit [100], vypočtená hodnota modulu pružnosti ve smyku 15 GPa. Ze srovnání vypočtených hodnot vyplývá, že slitiny vykazující MIR, jako výše zmíněná slitina Ni-Mn-Ga-Co-Cu, mají modul pružnosti ve smyku nízký, kdežto slitiny nevykazující MIR, jako Ni₅₀Mn_{31,25}Ga_{18,75}, jej mají výrazně vyšší. U slitin s nízkým G' byl experimentálně pozorován [5] [54] velmi nízký σ_{TS} vypovídající o vysoké mobilitě hranic dvojčatění. Nízká hodnota modulu pružnosti ve smyku pro konkrétní smykový systém tedy může sloužit k odhadům, zda bude docházet k pohybům dvojčat způsobujícího MIR, nebo ne.

6.2 Smykové modely

Při studiu smykových deformačních drah se nabízí srovnání s dříve publikovanými závěry týkajícími se tetragonálních deformačních drah. U stechiometrického Ni₂MnGa byly podél tetragonální deformační dráhy vypočteny stejné rozdíly totální energie pro příslušné poměry *cla* [84], totožná byla i velikost energetické bariéry jako na obr. 21 u modelu pure shear. Ačkoliv se tato dráha jeví z energetického i napěťového hlediska jako nejvýhodnější, ve

skutečnosti se podle něj slitina chovat velmi pravděpodobně nebude. Zde je důležité si uvědomit, že v modelu pure shear dochází ke změnám všech mřížkových parametrů, což při malém objemu materiálu, ve kterém ke dvojčatění dochází, pravděpodobně okolí vznikajících dvojčat neumožní. Ze všech studovaných modelů smyku má největší pravděpodobnost uplatnění model twinning shear [79]. Ten výborně vystihuje zachování roviny dvojčatění tím, že zachovává konstantní rozměry mřížkových vektorů tvořících rovinu smyku ($10\bar{1}$). Tento model tak dobře vystihuje chování dvojčat, pokud by okolo hranice dvojčatění docházelo k pozvolnému přechodu mezi jednotlivými variantami dvojčat přes několik mezistavů (obr. 42). To bude ovšem nutno ověřit výpočty založenými na metodách fázového pole, do kterých námi vypočtený stav napjatosti může posloužit jako část vstupních dat.

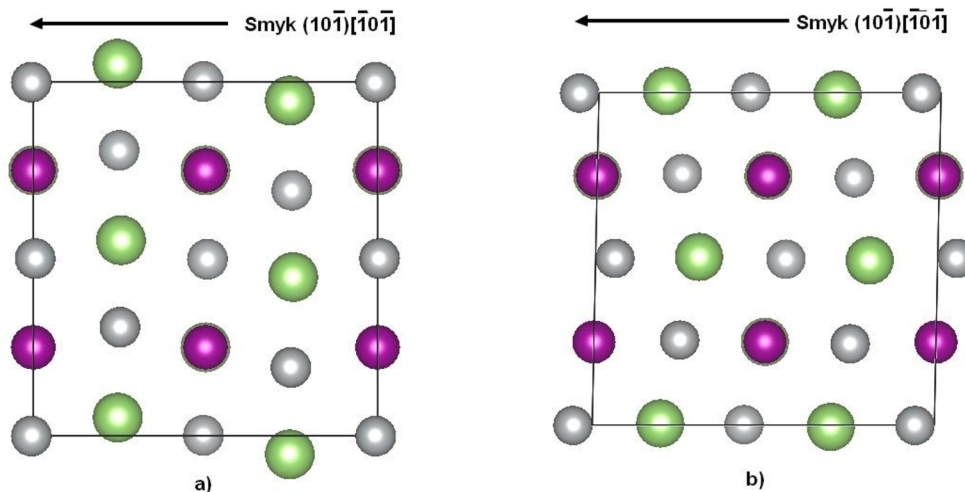


obr. 42 Pravděpodobný průběh přechodu jedné varianty martenzitického dvojčete (vlevo) přes hranici dvojčatění (uprostřed červeně) do druhé (vpravo). Pohled ze směru $[010]$ monoklinické buňky.

Primárním důvodem porovnání tolika smykových modelů bylo zjištění, zda poměrně složitě definovaný mechanismus twinning shear lze nahradit jednodušším mechanismem simple shear, poskytujícím stále relevantní výsledky. Ačkoliv je u modelu simple shear obecně dosahováno vyšších napětí, při pohledu na energetické závislosti lze dojít k závěru, že se jednotlivé modely liší minimálně. Zvláště při jejich aplikaci na nestechiometrické slitiny Ni-Mn-Ga dochází k odchylkám mezi jednotlivými modely v rámci výpočtové chyby.

6.3 Modulované struktury

Zajímavým jevem, ke kterému došlo v průběhu smykové deformace nestechiometrických slitin, je stabilizace nové struktury (obr. 43). Při relaxaci pozic atomů došlo k jejich posunutí tak, aby vznikla modulovaná struktura $4O$ martenzitu, který ovšem zatím nebyl experimentálně pozorován [41]. U slitiny $Ni_{50}Mn_{28,125}Ga_{21,875}$ ke tvorbě modulované struktury dochází při úhlu deformace 91° , tedy odpovídajícím poměru $(c/a)_{4O} = 1,94$ a $(b/a)_{4O} = 1,24$. Tato struktura je podle energetického hlediska stabilnější než nedomulovaný martenzit, což se potvrdilo i při předešlých *ab initio* výpočtech [41]. V případě slitiny $Ni_{50}Mn_{31,25}Ga_{18,75}$ modulovaná struktura vzniká při úhlu deformace $92,3^\circ$ a poměrech $(c/a)_{4O}$ a $(b/a)_{4O}$ odpovídajícím hodnotám pro slitinu $Ni_{50}Mn_{28,125}Ga_{21,875}$. Na rozdíl od předchozího případu je ale tato struktura již méně stabilní než NM martenzit. Vznik těchto struktur podle obr. 22 a obr. 23 není podmíněn aplikovaným smykovým modelem, ale v závislosti na něm se liší orientace modulované struktury. Rozdíl orientací mezi modelem pure shear, kde je u slitiny $Ni_{50}Mn_{28,125}Ga_{21,875}$ orientace kolmo na rovinu smyku, a ostatními modely vysvětluje rozdílné chování výšky buňky a mřížkových parametrů (obr. 29-32). Dříve předpovězená $4O$ struktura u stechiometrické slitiny se nepříliš lišila parametry c/a o hodnotě přibližně 1,97 a b/a o hodnotě přibližně 1,27 [41], což v případě námi provedených výpočtů souvisí se zvýšeným obsahem Mn v podmřížce Ga. Z těchto poměrů, stejně jako ze změn mezirovinové vzdálenosti vyplývá, že vznik modulovaných struktur na hranici dvojčatění není příliš pravděpodobný, protože by docházelo k velkým geometrickým změnám tohoto rozhraní.



obr. 43 Znárodnění vzniklé 4O modulované struktury v nestechiometrické slitině $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,125}\text{Ga}_{21,875}$. Šedě zobrazeny atomy Ni, fialově Mn a zeleně Ga, vyměněné atomy Mn jsou v zákrytu. Obr. a) znázorňuje modulace v modelu pure shear, obr. b) modulace u mechanismu twinning shear.

Prvním zjištěním, potvrzujícím závěry kapitoly 6.2, je vyloučení modelu pure shear jako možného mechanismu smykové deformace v průběhu dvojčatění, protože není příliš pravděpodobné, že by vznikala modulace mřížky kolmo na rovinu smýkání (obr. 43a). Druhým závěrem je, že existence této modulované struktury na základě *ab initio* výpočtů při uvažování adaptivního konceptu dává teoretickou možnost nanodvojčatění v okolí hranic dvojčatění pro případ, že jsou roviny nanodvojčat rovnoběžné s rovinami *a/c* makrodvojčat (obr. 43b). Přitom se nutně nemusí jednat o 4O modulovanou strukturu vzešlou ze smykové deformace NM martenzitu, jelikož tento stav je u slitin s nižší koncentrací Mn složité experimentálně ověřit z důvodu termodynamické nestability NM struktury. Nicméně teoreticky vzniklé modulované struktury mohou asistovat při vzniku dvojčat a napomáhat jejich mobilitě.

6.4 Energie rovinné chyby

Zásadním zjištěním patrným již z obr. 40 je hloubka energetických minim odpovídajících sudým rovinným poruchám, což vypovídá o schopnosti zkoumaných slitin tvořit nanoskopická dvojčata. Toto nanodvojčatění vede ke stabilizaci 10M modulované martenzitické struktury, což lze ovšem těžko modelovat smykovými deformačními drahami z důvodu rozměrné buňky. Tato skutečnost ovšem ukazuje, že není možno využít jednoduché modely dvojčatění, jako je Peierlsův-Nabarrův [81] [82], nebo jeho Wangem zobecněná verze [80]. Vypočtený neperiodický projev velikosti totální energie podél deformační dráhy znemožňuje efektivní stanovení zobecněné energie rovinné chyby, neboť ta je zde výrazně závislá na počtu rovinných chyb v buňce. Tím se slitiny Ni-Mn-Ga odlišují od jiných slitin, jako je například Ni_2FeGa ($\sigma_{\text{TS}} = 40 \text{ MPa}$) [80] na obr. 12, která má jasně periodický průběh totální energie, a lze u něj stanovit velikost zobecněné energie rovinných poruch.

Se zvýšením koncentrace Mn narůstají energie pro iniciaci první a druhé rovinné chyby (tab. 3), čímž dochází k jejich obtížnějšímu vytvoření. Vlivem vyšších totálních energií dochází k destabilizaci rovinných chyb. Dochází i k posunu jednotlivých energetických minim k vyšším hodnotám velikosti vektoru posunutí, což je dáno větším rovnovážným poměrem $(c/a)_{\text{NM}}$.

Slitina	$\Delta\gamma_{01}$ [meV/Å ²]	$\Delta\gamma_{23}$ [meV/Å ²]	$\Delta\gamma_{56}$ [meV/Å ²]	$\Delta\gamma_{78}$ [meV/Å ²]
Ni ₂ MnGa	6,11	0,08	1,09	2,32
Ni ₅₀ Mn _{28,125} Ga _{21,875}	7,07	0,19	1,24	1,44
Ni ₅₀ Mn _{31,25} Ga _{18,75}	7,17	1,16	5,06	7,70

tab. 3 Porovnání energetických bariér $\Delta\gamma_{ij}$ pro jednotlivé zkoumané slitiny při modelování smyku pomocí rovinných chyb.

Příčinou snadného pohybu parciálních dislokací v námi zkoumaných MSMA jsou nízké hodnoty energetické bariéry při iniciaci pohybu γ_{us} odpovídající $\Delta\gamma_{01}$. Ta u stechiometrické slitiny dosahuje 6,11 meV/Å². Pokud byl u této slitiny dodatečný atom Mn umístěn ve statické části mřížky, hodnota γ_{us} se zvýšila na 7,07 meV/Å², pro slitinu Ni₅₀Mn_{31,25}Ga_{18,75} jen o trochu více na 7,17 meV/Å². Porovnáním vypočtených hodnot s hodnotami pro slitinu nevykazující magnetickou tvorovou paměť, Ni₂FeGa, bylo zjištěno, že jsou výrazně nižší, když pro zmíněné Ni₂FeGa bariéra dosahuje 10,50 meV/Å² [80]. Problematictější bylo určení a porovnání zobecněné energie rovinné chyby γ_{TM} . V případě stechiometrické slitiny nabývá každý lokální extrém energetické závislosti na vektoru posunutí unikátní hodnoty, proto není možné zcela jistě určit konkrétní rozdíl energií jako γ_{TM} . Hodnoty $\Delta\gamma_{56}$ a $\Delta\gamma_{78}$ se totiž navzájem liší o 1,23 meV/Å², ale obě jejich absolutní hodnoty jsou nižší, než u Ni₂FeGa [80]. Ke stabilizaci ale došlo u Ni₅₀Mn_{28,125}Ga_{21,875} se statickým atomem Mn v podmřížce Ga. Zobecněná energie rovinné chyby zde dosahuje hodnoty 1,44 meV/Å². Stejná veličina u slitiny Ni₂FeGa nabývala hodnoty 3,50 meV/Å² [80], což je více než dvojnásobek. Ještě výrazně vyšší hodnoty γ_{TM} byly vypočteny pro slitinu s 6,25 % at. Mn v podmřížce Ga, konkrétně 5,06 až 7,70 meV/Å². Takovýto skokový nárůst zobecněné energie rovinné chyby u slitiny, která dle fázového diagramu vykazuje stabilní NM martenzit, odpovídá experimentálním výsledkům poukazujícím na příliš vysoké napětí σ_{TS} vylučujícím jev MIR [34] [35]. Lze odhadovat, že pokud σ_{TS} u Ni₂FeGa dosahuje hodnoty 40 MPa, u Ni₅₀Mn_{28,125}Ga_{21,875} by tato veličina měla být méně než poloviční. To by, díky schopnosti určit u této slitiny γ_{TM} , pravděpodobně mohlo být ověřeno s využitím zobecněného modelu výpočtu σ_{TS} podle Wanga [80].

7 Závěr

S využitím *ab initio* výpočtů bylo zjištěno, že zvýšením koncentrace manganu v podmřížce galia ve slitině Ni_2MnGa dochází k nárůstu totální energie podél smykových deformačních drah, stejně jako ke zvýšení napětí σ_{23} působícím v rovině a směru smyku. Zvyšující se koncentrace manganu ovlivňuje schopnost nukleace dvojčat i jevu MIR rovněž výraznějším zvýšením modulu pružnosti ve smyku G' pro smykový systém $(10\bar{1})[101]$. Nárůst sledovaných veličin v důsledku rostoucí koncentrace manganu vede k obtížnější smykové deformaci mřížky, a tedy k obtížnější nukleaci dvojčat a pohybu hranic dvojčatění.

Ze všech zkoumaných modelů smykových deformačních drah je, navzdory energetické a napěťové nevýhodnosti, nejvíce podobný reálnému dvojčatění v materiálu mechanismus twinning shear. To je dáno především zachováním rozměrů v rovině dvojčatění a malým změnám objemu v jeho průběhu neomezujícím příliš objem materiálu, ve kterém dvojčata nevznikají. Z hlediska totálních energií, změn velikostí mřížkových parametrů a napětí σ_{23} je zvláště u nestechiometrických slitin s dostatečnou přesností aproximovat uvedený smykový model jednodušším modelem simple shear, který je výpočetně méně náročný.

Při zkoumání smykových deformací manganem obohacených nestechiometrických slitin Ni-Mn-Ga bylo zjištěno, že v jejich průběhu dochází ke stabilizaci 4O modulované struktury. Následkem tohoto dochází k poklesu energetické bariéry při změně orientace dvojčatových variant NM martenzitu. Tento pokles ovšem není tak výrazný, aby u nestechiometrických slitin obohacených Mn probíhal smyk krystalické mřížky snáze než u Ni_2MnGa . Tendence zkoumaných materiálů stabilizovat modulované struktury v průběhu smykové deformace však teoreticky umožňuje vznik nanoskopických dvojčat v blízkém okolí hranice dvojčatění. Ta mohou aktivně asistovat jednoduchému pohybu parciálních dislokací způsobujícímu tvorbu rovinných chyb.

Důkazem o relativně snadném pohybu parciálních dislokací způsobujících dvojčatění v některých slitinách Ni-Mn-Ga je nízká energie rovinných chyb. Energetická bariéra odpovídající iniciaci první rovinné chyby je výrazně menší u slitin Ni-Mn-Ga oproti Ni_2FeGa . Energetická bariéra, kterou je nutno překonat pro pohyb parciální dislokace je menší u Ni_2MnGa a $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,125}\text{Ga}_{21,875}$ než u slitin nevykazujících magnetickou tvarovou paměť, jako je Ni_2FeGa . S rostoucí koncentrací Mn výrazně vzrůstá energie rovinných chyb, kdy u $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$ došlo ke markantnímu nárůstu. Dále dochází k výrazné stabilizaci rovinných chyb, je-li jich sudý počet, což potvrzuje výše uvedené závěry o tvorbě nanoskopických dvojčat, protože chybná dvojvrstva slouží jako jejich zárodek. Tím ale vzniká problém nesnadného zjištění velikosti σ_{TS} , protože složité chování systému Ni-Mn-Ga nelze popsat jednoduchými modely výpočtu napětí pro pohyb dvojčat.

Reference

- [1] CALLISTER, W. a D. RETHWISCH. *Materials science and engineering: an introduction*. 8th ed. Hoboken: Wiley, 2010. ISBN 978-047-0419-977.
- [2] ULLAKKO, K., J. HUANG, C. KANTNER, R. O'HANDLEY a V. KOKORIN. Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals. *Applied Physics Letters*. 1996, **69**(13), 1966-1968. DOI: 10.1063/1.117637. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.117637>
- [3] KRENKE, T., E. DUMAN, M. ACET, E. WASSERMANN, X. MOYA, L. MAÑOSA a A. PLANES. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys. *Nature Materials*. 2005, **4**(6), 450-454. DOI: 10.1038/nmat1395. ISSN 1476-1122. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nmat1395>
- [4] BONNOT, E., R. ROMERO, L. MAÑOSA, E. VIVES a A. PLANES. Elastocaloric Effect Associated with the Martensitic Transition in Shape-Memory Alloys. *Physical Review Letters*. 2008, **100**(12), 125901. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.125901. ISSN 0031-9007. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.125901>
- [5] SOZINOV, A., N. LANSKA, A. SOROKA a W. ZOU. 12% magnetic field-induced strain in Ni-Mn-Ga-based non-modulated martensite. *Applied Physics Letters*. 2013, **102**(2), 021902. DOI: 10.1063/1.4775677. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4775677>
- [6] HECZKO, O., N. SCHEERBAUM a O. GUTFLEISCH, ed. Magnetic Shape Memory Phenomena. In: LIU, J., E. FULLERTON, O. GUTFLEISCH a D. SELLMYER. *Nanoscale Magnetic Materials and Applications* [online]. Boston, MA: Springer, 2009, s. 399-439 [cit. 2020-06-22]. DOI: https://doi.org/10.1007/978-0-387-85600-1_14. ISBN 978-0-387-85600-1.
- [7] WANG, L. a F. YUAN. Vibration energy harvesting by magnetostrictive material. *Smart Materials and Structures* [online]. 2008, **17**(4), 045009 [cit. 2020-06-05]. DOI: 10.1088/0964-1726/17/4/045009. ISSN 0964-1726. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0964-1726/17/4/045009>
- [8] KOHN, W. a L. SHAM. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* [online]. 1965, **140**(4), 1133-1138 [cit. 2020-06-05]. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133. ISSN 0031-899X. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [9] LANSKA, N., O. SÖDERBERG, A. SOZINOV, Y. GE, K. ULLAKKO a V. LINDROOS. Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni–Mn–Ga alloys. *Journal of Applied Physics* [online]. 2004, **95**(12), 8074-8078 [cit. 2020-06-05]. DOI: 10.1063/1.1748860. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1748860>
- [10] BHATTACHARYA, Kaushik. *Microstructure of martensite: why it forms and how it gives rise to the shape-memory effect*. Oxford: Oxford University Press, 2003. ISBN 01-985-0934-0.
- [11] ZHU, J., N. LIANG, M. CAI, K. LIEW a W. HUANG. Theory of phase transformation and reorientation in single crystalline shape memory alloys. *Smart Materials and Structures* [online]. 2008, **17**(1), 015041 [cit. 2020-06-05]. DOI: 10.1088/0964-1726/17/01/015041. ISSN 0964-1726. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0964-1726/17/01/015041>

- [12] HELM, D. a P. HAUPT. Shape memory behaviour: modelling within continuum thermomechanics. *International Journal of Solids and Structures* [online]. 2003, **40**(4), 827-849 [cit. 2020-06-05]. DOI: 10.1016/S0020-7683(02)00621-2. ISSN 00207683. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020768302006212>
- [13] Shape Memory Effect mechanism. In: *Arquimea* [online]. [cit. 2020-06-05]. Dostupné z: <http://www.arquimea.com/?q=technologies/shape-memory-alloys-sma>
- [14] HECZKO, O. Magnetic shape memory effect and highly mobile twin boundaries. *Materials Science and Technology* [online]. 2014, **30**(13), 1559-1578 [cit. 2020-06-05]. DOI: 10.1179/1743284714Y.0000000599. ISSN 0267-0836. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743284714Y.0000000599>
- [15] FARAN, E. a D. SHILO. Dynamics of twin boundaries in ferromagnetic shape memory alloys. *Materials Science and Technology* [online]. 2014, **30**(13), 1545-1558 [cit. 2020-06-05]. DOI: 10.1179/1743284714Y.0000000570. ISSN 0267-0836. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743284714Y.0000000570>
- [16] BRUNO, N., S. WANG, I. KARAMAN a Y. CHUMLYAKOV. Reversible Martensitic Transformation under Low Magnetic Fields in Magnetic Shape Memory Alloys. *Scientific Reports* [online]. 2017, **7**(1), 40434 [cit. 2020-06-05]. DOI: 10.1038/srep40434. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/srep40434>
- [17] TILLEY, R. J. D. *Understanding Solids: The Science of Materials*. 2. Wiley, 2013. ISBN 978-1118423462.
- [18] EKREEM, N., A. OLABI, T. PRESCOTT, A. RAFFERTY a M. HASHMI. An overview of magnetostriction, its use and methods to measure these properties. *Journal of Materials Processing Technology* [online]. 2007, **191**(1-3), 96-101 [cit. 2020-06-26]. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.03.064. ISSN 09240136. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924013607002889>
- [19] ULLAKKO, K., J. HUANG, V. KOKORIN a R. O'HANDLEY. Magnetically controlled shape memory effect in Ni₂MnGa intermetallics. *Scripta Materialia* [online]. 1997, **36**(10), 1133-1138 [cit. 2020-06-26]. DOI: 10.1016/S1359-6462(96)00483-6. ISSN 13596462. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646296004836>
- [20] GRUNER, M. a P. ENTEL. Simulating functional magnetic materials on supercomputers. *Journal of Physics: Condensed Matter* [online]. 2009, **21**(29), 293201 [cit. 2020-06-05]. DOI: 10.1088/0953-8984/21/29/293201. ISSN 0953-8984. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/21/29/293201>
- [21] LIKHACHEV, A. a K. ULLAKKO. Quantitative model of large magnetostrain effect in ferromagnetic shape memory alloys. *The European Physical Journal B* [online]. 2000, **14**(2), 263-267 [cit. 2020-06-05]. DOI: 10.1007/s100510050128. ISSN 1434-6028. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s100510050128>
- [22] HEUSLER, F., W. STRACK a E. HAUPT. Über magnetische Manganlegierungen. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*. 1903.
- [23] GRAF, T., C. FELSER a S. PARKIN. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry* [online]. 2011, **39**(1), 1-50 [cit. 2020-06-05]. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001. ISSN 00796786. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079678611000021>

- [24] CHERNENKO, V.A. Compositional instability of β -phase in Ni-Mn-Ga alloys. *Scripta Materialia* [online]. 1999, **40**(5), 523-527 [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.1016/S1359-6462(98)00494-1. ISSN 13596462. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646298004941>
- [25] NIEMANN, R. a S. FÄHLER. Geometry of adaptive martensite in Ni-Mn-based Heusler alloys. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2017, **703**, 280-288 [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.01.189. ISSN 09258388. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838817302232>
- [26] ENTEL, P., V. BUCHELNIKOV, M. GRUNER, A. HUCHT, V. KHOVAILO, S. NAYAK a A. ZAYAK. Shape Memory Alloys: A Summary of Recent Achievements. *Materials Science Forum* [online]. 2008, **583**, 21-41 [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.583.21. ISSN 1662-9752. Dostupné z: <https://www.scientific.net/MSF.583.21>
- [27] STRAKA, L., J. DRAHOKOUPIL, O. PACHEROVÁ, K. FABIÁNOVÁ, V. KOPECKÝ, H. SEINER, H. HÄNNINEN a O. HECZKO. The relation between lattice parameters and very low twinning stress in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Ga}_{25-x}$ magnetic shape memory alloys. *Smart Materials and Structures* [online]. 2016, **25**(2), 025001 [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.1088/0964-1726/25/2/025001. ISSN 0964-1726. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0964-1726/25/2/025001>
- [28] STRAKA, L., A. SOZINOV, J. DRAHOKOUPIL, V. KOPECKÝ, H. HÄNNINEN a O. HECZKO. Effect of intermartensite transformation on twinning stress in Ni-Mn-Ga 10 M martensite. *Journal of Applied Physics* [online]. 2013, **114**(6), 063504 [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.1063/1.4817717. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4817717>
- [29] LEE, Y., J. RHEE a B. HARMON. Generalized susceptibility of the magnetic shape-memory alloy Ni_2MnGa . *Physical Review B* [online]. 2002, **66**(5), 054424 [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.054424. ISSN 0163-1829. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.054424>
- [30] BUNGARO, C., K. RABE a A. CORSO. First-principles study of lattice instabilities in ferromagnetic Ni_2MnGa . *Physical Review B* [online]. 2003, **68**(13), 134104 [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.1103/PhysRevB.68.134104. ISSN 0163-1829. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.134104>
- [31] NIEMANN, R., U. RÖBLER, M. GRUNER, O. HECZKO, L. SCHULTZ a S. FÄHLER. The Role of Adaptive Martensite in Magnetic Shape Memory Alloys. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2012, **14**(8), 562-581 [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.1002/adem.201200058. ISSN 14381656. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adem.201200058>
- [32] GRUNER, M., R. NIEMANN, P. ENTEL, R. PENTCHEVA, U. RÖBLER, K. NIELSCH a S. FÄHLER. Modulations in martensitic Heusler alloys originate from nanotwin ordering. *Scientific Reports* [online]. 2018, **8**(1), 8489 [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.1038/s41598-018-26652-6. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/s41598-018-26652-6>
- [33] ZELENÝ, M., L. STRAKA, A. SOZINOV a O. HECZKO. Transformation Paths from Cubic to Low-Symmetry Structures in Heusler Ni_2MnGa Compound. *Scientific Reports* [online]. 2018, **8**(1), 7275 [cit. 2020-06-22]. DOI: 10.1038/s41598-018-25598-z. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/s41598-018-25598-z>

- [34] SOZINOV, A., A. LIKHACHEV, N. LANSKA, O. SÖDERBERG, K. KOHO, K. ULLAKKO a V. LINDROOS. Stress-induced variant rearrangement in Ni-Mn-Ga single crystals with nonlayered tetragonal martensitic structure. *Journal de Physique IV (Proceedings)* [online]. 2004, **115**, 121-128 [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.1051/jp4:2004115015. ISSN 1155-4339. Dostupné z: <http://www.edpsciences.org/10.1051/jp4:2004115015>
- [35] HECZKO, O., L. STRAKA, V. NOVAK a S. FÄHLER. Magnetic anisotropy of nonmodulated Ni-Mn-Ga martensite revisited. *Journal of Applied Physics* [online]. 2010, **107**(9), 09914 [cit. 2020-06-26]. DOI: 10.1063/1.3357409. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3357409>
- [36] ZELENÝ, M., L. STRAKA, M. RAMEŠ, A. SOZINOV a O. HECZKO. Origin of magnetocrystalline anisotropy in Ni-Mn-Ga-Co-Cu tetragonal martensite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2020, **503**, 166522 [cit. 2020-06-26]. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.166522. ISSN 03048853. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885319335450>
- [37] JANSSEN, T., A. JANNER, A. LOOIJENGA-VOS a P. DE WOLFF. Incommensurate and commensurate modulated structures. PRINCE, E., ed., E. PRINCE. *International Tables for Crystallography* [online]. Chester, England: International Union of Crystallography, 2006, s. 907-955 [cit. 2020-06-20]. International Tables for Crystallography. DOI: 10.1107/97809553602060000624. ISBN 978-1-4020-1900-5. Dostupné z: http://xrpp.iucr.org/cgi-bin/itr?url_ver=Z39.88-2003&rft_dat=what%3Dchapter%26volid%3DCb%26chnumo%3D9o8%26chvers%3Dv0001
- [38] KHACHATURYAN, A., S. SHAPIRO a S. SEMENOVSKAYA. Adaptive phase formation in martensitic transformation. *Physical Review B* [online]. 1991, **43**(13), 10832-10843 [cit. 2020-06-20]. DOI: 10.1103/PhysRevB.43.10832. ISSN 0163-1829. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.10832>
- [39] KAUFMANN, S., U. RÖBLER, O. HECZKO, M. WUTTIG, J. BUSCHBECK, L. SCHULTZ a S. FÄHLER. Adaptive Modulations of Martensites. *Physical Review Letters* [online]. 2010, **104**(14), 145702 [cit. 2020-06-20]. DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.145702. ISSN 0031-9007. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.145702>
- [40] KAUFMANN, S., R. NIEMANN, T. THERSLEFF et al. Modulated martensite: why it forms and why it deforms easily. *New Journal of Physics* [online]. 2011, **13**(5), 053029 [cit. 2020-06-20]. DOI: 10.1088/1367-2630/13/5/053029. ISSN 1367-2630. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/13/5/053029>
- [41] ZELENÝ, M., L. STRAKA, A. SOZINOV a O. HECZKO. Ab initio prediction of stable nanotwin double layers and 4O structure in Ni₂MnGa. *Physical Review B* [online]. 2016, **94**(22), 224108 [cit. 2020-06-20]. DOI: 10.1103/PhysRevB.94.224108. ISSN 2469-9950. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.224108>
- [42] ZELENÝ, M., M. HECZKO, J. JANOVEC, D. HOLEC, L. STRAKA a O. HECZKO. The Effect of Local Arrangement of Excess Mn on Phase Stability in Ni-Mn-Ga Martensite: An Ab Initio Study. *Shape Memory and Superelasticity* [online]. 2020, **6**(1), 35-44 [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.1007/s40830-019-00247-0. ISSN 2199-384X. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s40830-019-00247-0>

- [43] COTTRELL, A. a B. BILBY. LX. A mechanism for the growth of deformation twins in crystals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* [online]. 2010, **42**(329), 573-581 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1080/14786445108561272. ISSN 1941-5982. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786445108561272>
- [44] CHRISTIAN, J. a S. MAHAJAN. Deformation twinning. *Progress in Materials Science* [online]. 1995, **39**(1-2), 1-157 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1016/0079-6425(94)00007-7. ISSN 00796425. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0079642594000077>
- [45] KIBEY, S., J. LIU, D. JOHNSON a H. SEHITOGLU. Energy pathways and directionality in deformation twinning. *Applied Physics Letters* [online]. 2007, **91**(18), 181916 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1063/1.2800806. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2800806>
- [46] CHOWDHURY, P. a H. SEHITOGLU. Atomistic Energetics and Critical Twinning Stress Prediction in Face and Body Centered Cubic Metals: Recent Progress. *Journal of Engineering Materials and Technology* [online]. 2018, **140**(2), 020801 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1115/1.4038673. ISSN 0094-4289. Dostupné z: <https://asmedigitalcollection.asme.org/materialstechnology/article/doi/10.1115/1.4038673/369012/Atomistic-Energetics-and-Critical-Twinning-Stress>
- [47] SLEESWYK, A. W. $\frac{1}{2}$ 111 screw dislocations and the nucleation of {112}111 twins in the b.c.c. lattice. *Philosophical Magazine* [online]. 1963, **8**(93), 1467-1486 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1080/14786436308207311. ISSN 0031-8086. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786436308207311>
- [48] LAGERLÖF, K.P.D. On deformation twinning in b.c.c. metals. *Acta Metallurgica et Materialia* [online]. 1993, **41**(7), 2143-2151 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1016/0956-7151(93)90384-5. ISSN 09567151. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0956715193903845>
- [49] BLEWITT, T., R. COLTMAN a J. REDMAN. Low-Temperature Deformation of Copper Single Crystals. *Journal of Applied Physics* [online]. 1957, **28**(6), 651-660 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1063/1.1722824. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1722824>
- [50] JIN, Z. a T. BIELER. An in-situ observation of mechanical twin nucleation and propagation in TiAl. *Philosophical Magazine A* [online]. 1995, **71**(5), 925-947 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1080/01418619508236229. ISSN 0141-8610. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01418619508236229>
- [51] KARAMAN, I, H SEHITOGLU, K GALL, Y.I CHUMLYAKOV a H.J MAIER. Deformation of single crystal Hadfield steel by twinning and slip. *Acta Materialia* [online]. 2000, **48**(6), 1345-1359 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00383-3. ISSN 13596454. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645499003833>
- [52] POND, R., B. MUNTIFERING a P. MÜLLNER. Deformation twinning in Ni₂MnGa. *Acta Materialia* [online]. 2012, **60**(9), 3976-3984 [cit. 2020-06-26]. DOI: 10.1016/j.actamat.2012.03.045. ISSN 13596454. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645412002352>

- [53] FRANK, F. a J. VAN DER MERWE. One-dimensional dislocations. I. Static theory. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* [online]. 1997, **198**(1053), 205-216 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1098/rspa.1949.0095. ISSN 0080-4630. Dostupné z: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1949.0095>
- [54] STRAKA, L., O. HECZKO, H. SEINER et al. Highly mobile twinned interface in 10M modulated Ni–Mn–Ga martensite: Analysis beyond the tetragonal approximation of lattice. *Acta Materialia* [online]. 2011, **59**(20), 7450-7463 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1016/j.actamat.2011.09.020. ISSN 13596454. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645411006574>
- [55] MÜLLNER, P. Twinning stress of type I and type II deformation twins. *Acta Materialia* [online]. 2019, **176**, 211-219 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.07.004. ISSN 13596454. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645419304343>
- [56] CAHN, R. W. Survey of recent progress in the field of deformation twinning. In: REED-HILL, R. E., J. P. HIRTH a H. C. ROGERS. *Deformation Twinning*. New York: Gordon and Breach Sci. Publ., 1964, s. 1-28.
- [57] HIRTH, J., J. LOTHE a T. MURA. Theory of Dislocations (2nd ed.). *Journal of Applied Mechanics* [online]. 1983, **50**(2), 476-477 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1115/1.3167075. ISSN 0021-8936. Dostupné z: <https://asmedigitalcollection.asme.org/appliedmechanics/article/50/2/476/389516/Theory-of-Dislocations-2nd-ed>
- [58] SOZINOV, A., N. LANSKA, A. SOROKA a L. STRAKA. Highly mobile type II twin boundary in Ni–Mn–Ga five-layered martensite. *Applied Physics Letters* [online]. 2011, **99**(12), 124103 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1063/1.3640489. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3640489>
- [59] BULLOUGH, R. Deformation twinning in the diamond structure. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* [online]. 1997, **241**(1227), 568-577 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1098/rspa.1957.0147. ISSN 0080-4630. Dostupné z: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1957.0147>
- [60] SEINER, H., L. STRAKA a O. HECZKO. A microstructural model of motion of macro-twin interfaces in Ni–Mn–Ga 10M martensite. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* [online]. 2014, **64**, 198-211 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1016/j.jmps.2013.11.004. ISSN 00225096. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022509613002366>
- [61] SCHRÖDINGER, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Physical Review* [online]. 1926, **28**(6), 1049-1070 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1103/PhysRev.28.1049. ISSN 0031-899X. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.28.1049>
- [62] BORN, M. a R. OPPENHEIMER. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik* [online]. 1927, **389**(20), 457-484 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1002/andp.19273892002. ISSN 00033804. Dostupné z: <https://doi.wiley.com/10.1002/andp.19273892002>
- [63] HOHENBERG, P. a W. KOHN. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* [online]. 1964, **136**(3), 864-871 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864. ISSN 0031-899X. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>

- [64] MATTSSON, A., P. SCHULTZ, M. DESJARLAIS, T. MATTSSON a K. LEUNG. Designing meaningful density functional theory calculations in materials science—a primer. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* [online]. 2005, **13**(1), 1-31 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1088/0965-0393/13/1/R01. ISSN 0965-0393. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0965-0393/13/1/R01>
- [65] PERDEW, J., K. BURKE a M. ERNZERHOF. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* [online]. 1996, **77**(18), 3865-3868 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865. ISSN 0031-9007. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [66] ZELLER, R. Spin-Polarized DFT Calculations and Magnetism. In: GROTENDORST, J., S. BLÜGEL a D. MARX. *Computational Nanoscience: Do It Yourself!*. John von Neumann Institute for Computing, Jülich: NIC Series, 2006, s. 419-445. ISBN 3-00-017350-1.
- [67] BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B* [online]. 1994, **50**(24), 17953-17979 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953. ISSN 0163-1829. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- [68] HELLMANN, H. *Einführung in die Quantenchemie*. 1. Leipzig: Franz Deuticke, 1937, 285 s.
- [69] FEYNMAN, R. P. Forces in Molecules. *Physical Review* [online]. 1939, **56**(4), 340-343 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1103/PhysRev.56.340. ISSN 0031-899X. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.56.340>
- [70] BROYDEN, C. G. The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations. *IMA Journal of Applied Mathematics* [online]. 1970, **6**(1), 76-90 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1093/imamat/6.1.76. ISSN 0272-4960. Dostupné z: <https://academic.oup.com/imamat/article-lookup/doi/10.1093/imamat/6.1.76>
- [71] FLETCHER, R. A new approach to variable metric algorithms. *The Computer Journal* [online]. 1970, **13**(3), 317-322 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1093/comjnl/13.3.317. ISSN 0010-4620. Dostupné z: <https://academic.oup.com/comjnl/article-lookup/doi/10.1093/comjnl/13.3.317>
- [72] GOLDFARB, D. A family of variable-metric methods derived by variational means. *Mathematics of Computation* [online]. 1970, **24**(109), 23-23 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1090/S0025-5718-1970-0258249-6. ISSN 0025-5718. Dostupné z: <http://www.ams.org/jourcgi/jour-getitem?pii=S0025-5718-1970-0258249-6>
- [73] SHANNO, D. F. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization. *Mathematics of Computation* [online]. 1970, **24**(111), 647-647 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1090/S0025-5718-1970-0274029-X. ISSN 0025-5718. Dostupné z: <http://www.ams.org/jourcgi/jour-getitem?pii=S0025-5718-1970-0274029-X>
- [74] BUČKO, T., J. HAFNER a J. ÁNGYÁN. Geometry optimization of periodic systems using internal coordinates. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 2005, **122**(12), 124508 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1063/1.1864932. ISSN 0021-9606. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1864932>
- [75] KUDIN, K., G. SCUSERIA a H. SCHLEGEL. A redundant internal coordinate algorithm for optimization of periodic systems. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 2001, **114**(7), 2919-2923 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1063/1.1340578. ISSN 0021-9606. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1340578>

- [76] WILSON, E., J. DECIUS a P. CROSS. *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*. New York: Dover Publications, 1955, 388 s. Corrected republication. ISBN 048663941X.
- [77] YU, R., J. ZHU a H. YE. Calculations of single-crystal elastic constants made simple. *Computer Physics Communications* [online]. 2010, **181**(3), 671-675 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1016/j.cpc.2009.11.017. ISSN 00104655. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010465509003932>
- [78] VOIGT, Woldemar. *Lehrbuch der Kristallphysik* [online]. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 1966 [cit. 2020-06-21]. DOI: 10.1007/978-3-663-15884-4. ISBN 978-3-663-15316-0.
- [79] BODNÁROVÁ, L, M ZELENÝ, P SEDLÁK, L STRAKA, O HECZKO, A SOZINOV a H SEINER. Switching the soft shearing mode orientation in Ni–Mn–Ga non-modulated martensite by Co and Cu doping. *Smart Materials and Structures* [online]. 2020, **29**(4), 045022 [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.1088/1361-665X/ab7542. ISSN 0964-1726. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-665X/ab7542>
- [80] WANG, J. a H. SEHITOGLU. Twinning stress in shape memory alloys: Theory and experiments. *Acta Materialia* [online]. 2013, **61**(18), 6790-6801 [cit. 2020-06-22]. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.07.053. ISSN 13596454. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645413005739>
- [81] PEIERLS, R. The size of a dislocation. *Proceedings of the Physical Society* [online]. 1940, **52**(1), 34-37 [cit. 2020-06-22]. DOI: 10.1088/0959-5309/52/1/305. ISSN 0959-5309. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0959-5309/52/1/305>
- [82] NABARRO, F. R. N. Dislocations in a simple cubic lattice. *Proceedings of the Physical Society* [online]. 1947, **59**(2), 256-272 [cit. 2020-06-22]. DOI: 10.1088/0959-5309/59/2/309. ISSN 0959-5309. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0959-5309/59/2/309>
- [83] MARCINKOWSKI, M. a K. SREE HARSHA. Numerical Analysis of Deformation Twin Behavior. Small Static Twin Lamellas. *Journal of Applied Physics* [online]. 1968, **39**(13), 6063-6070 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1063/1.1656117. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1656117>
- [84] HECZKO, Martin. *Magnetické slitiny s tvarovou pamětí - ab initio přístup*. Brno, 2018, 41 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Ing. Martin Zelený, Ph.D.
- [85] ZELENÝ, M., A. SOZINOV, L. STRAKA, T. BJÖRKMAN a R. NIEMINEN. First-principles study of Co- and Cu-doped Ni₂MnGa along the tetragonal deformation path. *Physical Review B* [online]. 2014, **89**(18), 184103 [cit. 2020-06-22]. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.184103. ISSN 1098-0121. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.184103>
- [86] ZELENÝ, M., L. STRAKA a A. SOZINOV. Ab initio study of Ni₂MnGa under shear deformation. *MATEC Web of Conferences* [online]. 2015, **33**, 05006 [cit. 2020-06-26]. DOI: 10.1051/matecconf/20153305006. ISSN 2261-236X. Dostupné z: <http://www.matec-conferences.org/10.1051/matecconf/20153305006>
- [87] ENKOVAARA, J., O. HECZKO, A. AYUELA a R. NIEMINEN. Coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic order in Mn-doped Ni₂MnGa. *Physical Review B* [online]. 2003, **67**(21), 212405 [cit. 2020-06-22]. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.212405. ISSN 0163-1829. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.212405>

- [88] LURIE, A. a A. BELYAEV. *Theory of Elasticity* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005 [cit. 2020-06-22]. Foundations of Engineering Mechanics. DOI: 10.1007/978-3-540-26455-2.
- [89] KRESSE, G. a J. FURTHMÜLLER. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B* [online]. 1996, **54**(16), 11169-11186 [cit. 2020-06-22]. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169. ISSN 0163-1829. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>
- [90] KRESSE, G. a J. FURTHMÜLLER. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science* [online]. 1996, **6**(1), 15-50 [cit. 2020-06-22]. DOI: 10.1016/0927-0256(96)00008-0. ISSN 09270256. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0927025696000080>
- [91] KRESSE, G. a D. JOUBERT. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B* [online]. 1999, **59**(3), 1758-1775 [cit. 2020-06-22]. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758. ISSN 0163-1829. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1758>
- [92] METHFESSEL, M. a A. PAXTON. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B* [online]. 1989, **40**(6), 3616-3621 [cit. 2020-06-22]. DOI: 10.1103/PhysRevB.40.3616. ISSN 0163-1829. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.40.3616>
- [93] VOSKO, S., L. WILK a M. NUSAIR. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics* [online]. 1980, **58**(8), 1200-1211 [cit. 2020-06-22]. DOI: 10.1139/p80-159. ISSN 0008-4204. Dostupné z: <http://www.nrcresearchpress.com/doi/10.1139/p80-159>
- [94] WEBSTER, P., K. ZIEBECK, S. TOWN a M. PEAK. Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa. *Philosophical Magazine B* [online]. 2006, **49**(3), 295-310 [cit. 2020-06-20]. DOI: 10.1080/13642817408246515. ISSN 1364-2812. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/13642817408246515>
- [95] MARTYNOV, V. a V. KOKORIN. The crystal structure of thermally- and stress-induced Martensites in Ni₂MnGa single crystals. *Journal de Physique III* [online]. 1992, **2**(5), 739-749 [cit. 2020-06-20]. DOI: 10.1051/jp3:1992155. ISSN 1155-4320. Dostupné z: <http://www.edpsciences.org/10.1051/jp3:1992155>
- [96] LI, C.-M. *Elastic properties and phase stability of shape memory alloys from first-principles theory*. Stockholm, 2011.. Disertační práce. School of Industrial Engineering and Management.
- [97] SEDLÁK, P., H. SEINER, L. BODNÁROVÁ, O. HECZKO a M. LANDA. Elastic constants of non-modulated Ni-Mn-Ga martensite. *Scripta Materialia* [online]. 2017, **136**, 20-23 [cit. 2020-06-20]. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.03.041. ISSN 13596462. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646217301768>
- [98] CHEN, J., Y. LI, J. SHANG a H. XU. First principles calculations on martensitic transformation and phase instability of Ni-Mn-Ga high temperature shape memory alloys. *Applied Physics Letters* [online]. 2006, **89**(23), 231921 [cit. 2020-06-22]. DOI: 10.1063/1.2402891. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2402891>

- [99] ZELENÝ, M. *Nepublikované výsledky*. Brno, 2020.
- [100] OZDEMIR KART, S. a T. CAGIN. Elastic properties of Ni₂MnGa from first-principles calculations. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2010, **508**(1), 177-183 [cit. 2020-06-26]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.08.039. ISSN 09258388. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838810020384>

Seznam použitých symbolů (kap. 5-7) a zkratk

Symbol	Jednotka	Název veličiny
$(b/a)_{4O}$	[-]	Poměr mřížkových parametrů v buňce 4O martenzitu
$(c/a)_{4O}$	[-]	Poměr mřížkových parametrů v buňce 4O martenzitu
$(c/a)_{NM}$	[-]	Poměr mřížkových parametrů v buňce NM martenzitu
e/a	[-]	Počet elektronů na atom
E_{NMO}	[meV/at.]	Totální energie NM martenzitu na atom
G'	[GPa]	Transformovaný modul pružnosti ve smyku
\mathbf{u}	[Å]	Vektor posunutí
v_b	[Å]	Výška nad rovinou smyku
v_{NM}	[Å ³ /at.]	Objem na atom NM martenzitu
γ	[°]	Úhel smykové deformace
γ_{NM}	[°]	Úhel smykové deformace NM martenzitu
γ_{TM}	[meV/Å ²]	Zobecněná energie rovinné chyby
γ_{us}	[meV/Å ²]	Energie iniciace vzniku rovinných chyb
ΔE_{tot}^i	[meV/at.]	Energetická bariéra
$\Delta\gamma_{ij}$	[meV/Å ²]	Rozdíl energií rovinné chyby
σ_{ij}	[MPa]	Velikost složky tenzoru napětí
σ_{TS}	[MPa]	Twinning stress

Zkratka	Význam
10M	Pětivrstvý modulovaný monoklinický martenzit
14M	Sedmivrstvý modulovaný monoklinický martenzit
4O	Čtyřvrstvý modulovaný ortorombický martenzit
bcc	Kubická prostorově středěná mřížka
bct	Tetragonální prostorově středěná mřížka
BFGS	Kvazimewtonova metoda dle Broydena, Fletchera, Goldfarba a Shanno
DFT	Teorie funkcionálu hustoty
EMTO	Metoda exaktních muffin-tin orbitalů
fcc	Kubická plošně středěná mřížka
GGA	Aproximace zobecněného gradientu
GPFE	Zobecněná energie rovinné chyby
hcp	Hexagonální těsně uspořádaná mřížka
LDA	Aproximace lokální (elektronové) hustoty
MFIS	Magnetickým polem indukovaná deformace
MIA	Magnetickým polem indukovaný austenit
MIM	Magnetickým polem indukovaný martenzit
MIR	Magnetickým polem indukovaná reorientace dvojčatových variant
MSMA	Magnetické slitiny s tvarovou pamětí
NM	Nemodulovaný martenzit
PAW	Projektované přidružené vlny
PBE	Parametrizace dle Perdewa, Burkea a Ernzerhafa pro GGA
SMA	Slitiny s tvarovou pamětí
ULICS	Univerzální lineárně závislé sdružené deformace
VASP	Viena Ab-initio Simulation Package – program pro DFT výpočty