



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

DZIEDZINA NAUK PRZYRODNICZYCH I ŚCISŁYCH
DYSCYPLINA: NAUKI FIZYCZNE

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Teoretyczne badania struktury elektronowej i wybranych
własności stopów o wysokiej entropii na bazie metali
przejściowych**

Autor: Kinga Maria Jasiewicz

Promotor rozprawy: prof. dr hab. inż. Janusz Tobała

Praca wykonana: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej,
Katedra Fizyki Materii Skondensowanej

Kraków, 2022

Oświadczenie autora rozprawy:

Oświadczam, świadomy(-a) odpowiedzialności karnej za poświadczenie nieprawdy, że niniejszą pracę doktorską wykonałem(-am) osobiście i samodzielnie i że nie korzystałem(-am) ze źródeł innych niż wymienione w pracy.

data, podpis autora

Oświadczenie promotora rozprawy:

Niniejsza rozprawa jest gotowa do oceny przez recenzentów.

data, podpis promotora rozprawy

Składam szczególne podziękowania dla

Promotora, prof. dr hab. inż. Janusza Toboły, za dzielenie się wiedzą i doświadczeniem, inspirujące dyskusje, nieocenioną pomoc, wyrozumiałość i cierpliwość,

dr hab. inż. Bartłomieja Wiendlochy, za cenne uwagi i wskazówki, motywację do poszerzania wiedzy i umiejętności oraz pomoc,

mgr inż. Sylwii Gutowskiej, za interesujące rozmowy o nadprzewodnictwie przy kawie,

pracowników i doktorantów Katedry Fizyki Materii Skondensowanej, za przyjazną i miłą atmosferę pracy,

rodziny i znajomych, którzy w różny, ale znaczący sposób wspierali w trakcie pisania niniejszej rozprawy.

Spis treści

I	Wprowadzenie teoretyczne	9
1	Charakterystyka stopów o wysokiej entropii konfiguracyjnej	10
1.1	Definicja stopów o wysokiej entropii konfiguracyjnej	10
1.2	Entropia konfiguracyjna	11
1.3	Struktura krystaliczna	13
1.4	Dystorsja sieci krystalicznej	14
1.5	Mechanizmy formowania stopów wysokoentropowych	15
2	Podstawy metod obliczeń struktury elektronowej	21
2.1	Teoria funkcjonału gęstości (DFT)	21
2.2	Metoda KKR i przybliżenie koherentnego potencjału CPA	25
3	Elementy teorii nadprzewodnictwa	33
3.1	Teoria BCS	34
3.2	Oddziaływanie elektron-fonon	36
II	Wyniki obliczeń	41
	Szczegóły techniczne obliczeń	42
4	Nadprzewodzące stopy TaNbHfZrTi	43
4.1	Struktura elektronowa i nadprzewodnictwo	46
4.2	Przybliżenie superkomórki i korelacje krótkiego zasięgu	56
4.2.1	Struktura elektronowa	58
4.2.2	Dystorsja struktury krystalicznej	67
4.2.3	Wpływ dystorsji na strukturę elektronową	70
4.2.4	Parametry stanu nadprzewodnictwa	77
4.3	Wpływ ciśnienia na własności fizyczne	78
4.3.1	Struktura elektronowa	78
4.3.2	Model Debye'a-Grüneisena	83
4.3.3	Nadprzewodnictwo	87

5	Magnetyczne stopy CoCrFeNiAl	91
5.1	Energia formowania i preferencja faz	93
5.2	Struktura elektronowa	99
5.3	Własności magnetyczne	104
	Podsumowanie rozprawy	114
III	Dodatki	117
A	Weryfikacja modelu Debye’a-Grüneisena na przykładzie Ta i Nb	118
B	Wykresy zależności energii całkowitej układów CrCoFeNiAl od stałej sieci	121

Wstęp

Historia stopów metali sięga czasów starożytnych - już ok. 3300-3200 lat p.n.e. w Mezopotamii weszły do użycia przedmioty i broń wykonane z brązu [1], jak również ze stopów miedzi z arsenem lub antymonem. Przez następne stulecia pojawiały się nowe stopy, głównie dwuskładnikowe i trzyskładnikowe, szeroko stosowane m.in. w przemyśle, transporcie, budownictwie czy produkcji rzeczy codziennego użytku. Wystarczy tu wymienić chociażby spiż (stop miedzi, cyny, cynku i ołowiu), stal (stop żelaza i węgla), inwar (stop żelaza, niklu, węgla i chromu), czy stopy aluminium, kobaltu i niklu. W ludzką naturę wpisana jest jednak ciekawość i ciągłe poszukiwanie odpowiedzi na pytanie "a co by było, gdyby (...)?" - eksploracja niezbadanych rejonów - czy to geograficznych, czy też naukowych. I tak pod koniec XVIII wieku niemiecki metalurg F. K. Achard [2-4] rozpoczął prace doświadczalne nad stopami metali, w skład których wchodziło od pięciu do siedmiu różnych pierwiastków z takim samym udziałem wagowym. Otrzymane wyniki niestety nie dostarczyły dowodów bądź wskazówek na obecność nowych, interesujących własności fizycznych takich układów. Wydaje się, że z tego powodu oryginalna idea Archarda przez długie lata nie była rozwijana. Drugą potencjalną przyczynę braku zainteresowania tą tematyką trafnie opisuje cytat z pracy L. Greera [5] : *"It seems to have been widely accepted by those working on metallic glass formation that a 'confusion principle' should apply: the more elements involved, the lower the chance that the alloy can select viable crystal structures, and the greater the chance of glass formation."*

Powrót do koncepcji wieloatomowych układów metali przypada na koniec lat 70-tych XX wieku [3]. W 1979 prof. Brian Cantor wraz ze swoim doktorantem Alainem Vincentem z powodzeniem przeprowadzili syntezę wieloskładnikowego stopu $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Co}_{20}\text{Mn}_{20}$. Wyniki zostały potwierdzone przez dwóch kolejnych studentów, Petera Knighta i Isaaca Changa. Otrzymane rezultaty zaprezentowali oni na konferencji w Bangalore w 2002 roku, które dwa lata później zostały opublikowane w czasopiśmie *Materials Science and Engineering* [6]. Niemniej za pionierską publikację w tej tematyce uznaje się artykuł autorstwa grupy prof. J. W. Yeha [7], który jako pierwszy użył pojęcia "high entropy alloy" (HEA) i podał ścisłą definicję tak rozumianych układów ciała stałego. J. W. Yeh wraz z liczną grupą studentów rozpoczął prace nad wieloatomowymi stopami w 1996 roku [2,3] i do 2003 roku był promotorem aż dwunastu prac magisterskich poświęconych tej tematyce. Swoistą ciekawostką jest to, że pierwszą publikacją, w której pojawia się koncepcja nieuporządkowanych stopów wieloatomowych, jest praca prof. S. Ranganathana [8] podająca informacje o badaniach stopów HEA prowadzonych przez grupę prof. J. W. Yeha. O tym, jak naukowo atrakcyjną stała się tematyka stopów o wysokiej entropii konfiguracyjnej, może świadczyć liczba cytowań publikacji J. W. Yeha (wg. Google Scholar w

czerwcu 2022 wynosiła ona prawie 7400). Ponadto, pomiędzy 2006 a 2015 pojawiło się kilka specjalnych edycji czasopism naukowych poświęconych wyłącznie stopom o wysokiej entropii konfiguracyjnej, nakładami znanych wydawnictw (Springer, Lavoisier, Hindawi, MDPI). W literaturze można też znaleźć liczne artykuły przeglądowe (na przykład [9, 10]), a od kilku lat odbywają się światowe konferencje poświęcone tematyce HEA (np. IICHEM 2018 w Jeju, Korea; World Congress on High Entropy Alloys (HEA 2019) w Seattle, USA). Główną przyczyną tak szerokiego zainteresowania jest obecność i szczególna rola nieporządku w tych wieloatomowych układach, czego efektem są duże wartości entropii konfiguracyjnej, a co z kolei przyczynia się do lepszej stabilizacji fazy krystalicznej, zwłaszcza w wysokich temperaturach. Z punktu widzenia zastosowań technologicznych, na szczególną uwagę zwracają interesujące własności mechaniczne HEA (wysoka twardość, zwiększona granica sprężystości, wytrzymałość na pęknięcie, dobre własności antykorozyjne oraz odporność na zużycie). Nie jest więc zaskoczeniem, że unikalne własności tych układów nadal są żywo dyskutowane w środowisku fizyków i chemików ciała stałego, materiałoznawców oraz metalurgów.

Rozprawa składa się z trzech części: wstępu teoretycznego (część I), wyników obliczeń struktury elektronowej i wybranych wielkości fizycznych dla dwóch rodzin HEA: CrCoFeNiAl i TaNbHfZrTi (część II), oraz dodatków (część III). Wprowadzenie teoretyczne obejmuje trzy rozdziały. Pierwszy zawiera charakterystykę stopów o wysokiej entropii konfiguracyjnej w formie skrótowego przeglądu ich podstawowych własności. W rozdziale tym zawarto między innymi definicję HEA, zagadnienia związane ze strukturą krystaliczną i dystorsją sieci, a także krótkie omówienie obserwowanych mechanizmów oraz fenomenologicznych parametrów odpowiedzialnych za formowanie tych niezwykłych układów. Literatura przeglądowa do tego rozdziału obejmuje pozycje [2, 3, 9, 10]. Drugi rozdział stanowi wprowadzenie do metod obliczeń struktury elektronowej, za pomocą których uzyskano wyniki dyskutowane w rozprawie, i napisany został w oparciu o pozycje [11–23]. Rozdział ten przedstawia podstawowe informacje dotyczące teorii funkcjonału gęstości (DFT, *density functional theory*), metody KKR (od nazwisk twórców Korringi, Kohna i Rostokera) obliczeń struktury elektronowej oraz przybliżenia koherentnego potencjału (CPA, *coherent potential approximation*), będącego rozszerzeniem metody KKR, dedykowanej układom uporządkowanym, na stopy nieuporządkowane. Warto podkreślić, że metoda KKR-CPA, jako jedna z nielicznych technik *ab initio*, znalazła zastosowanie w obliczeniach struktury elektronowej tak silnie nieuporządkowanych chemicznie układów jak stopy wysokiej entropii konfiguracyjnej. Obecność wielu atomów na jednym węźle krystalograficznym wymagała rozszerzenia samouzgodnionej techniki CPA, pierwotnie zaimplementowanej dla nieporządku binarnego, na dowolną liczbę atomów na jednej pozycji krystalograficznej. W trzecim rozdziale umieszczono zwięzły opis nadprzewodnictwa omawiając podstawowe definicje parametrów nadprzewodzących, teorię BCS oraz zagadnienia związane z oddziaływaniem elektron-fonon. Rozdział został zredagowany na podstawie notatek własnych z wykładu i podręcznika prof. J. Spałka oraz pracy doktorskiej dr hab. inż. B. Wiendlochy [24].

Główną i najważniejszą część rozprawy stanowią dwa rozdziały opisujące rezultaty badań teoretycznych wybranych rodzin stopów HEA. Pierwszy z nich obejmuje m.in. wyniki obliczeń i symulacji numerycznych wpływu różnych czynników, takich jak ciśnienie czy dystorsja sieci

krystalicznej, na parametry naprzewodnictwa układów $(\text{TaNb})_{67}(\text{HfZrTi})_{33}$. W rozdziale tym przedstawiono również metodę opracowaną przez autorkę, która pozwala na wyznaczenie zależności temperatury Debye’a od ciśnienia dla układów z wysokim nieporządkiem chemicznym. Drugi rozdział poświęcony jest przede wszystkim zagadnieniom stabilności struktury krystalicznej i preferencji faz w układach magnetycznych CrCoFeNiAl. Dobór rozpatrywanych stopów nie był przypadkowy. Badania rodziny CrCoFeNiAl są kontynuacją obliczeń prowadzonych w ramach pracy inżynierskiej. Układ ten jest interesujący z uwagi na aspekt współistnienia wielu faz krystalicznych oraz pojawianie się strukturalnych przejść fazowych w zależności od koncentracji pierwiastków. Poznanie i zrozumienie mechanizmów prowadzących z jednej strony do formowania specyficznych struktur krystalicznych, a z drugiej do wielofazowych układów HEA, wydają się kluczowe w celu bardziej efektywnego poszukiwania nowych stopów o żądanych własnościach fizycznych (mechanicznych, magnetycznych, nadprzewodzących, termoelektrycznych). Z C pierwiastków możemy stworzyć N stopów, zgodnie z równaniem podanym przez B. Cantora w pracy [25]:

$$N = (100/x)^{C-1} \quad (1)$$

gdzie wartość x definiuje problem rozróżniania stopów, tzn. stopy uznajemy za różne, gdy stężenie przynajmniej jednego składnika różni się o przynajmniej $x\%$ pomiędzy rozpatrywanymi dwoma układami. Dysponując przykładowo 40 pierwiastkami, teoretycznie można utworzyć 10^{78} stopów, między którymi stężenie jednego ze składników różni się o 1% [2, 25]. Konieczne jest więc ograniczenie liczby badanych układów do przypadków wykazujących największe prawdopodobieństwo pojawienia się struktur o spodziewanych własnościach. Tym bardziej, że nie każda kombinacja pierwiastków gwarantuje udaną syntezę stopu spełniającego definicję stopu o wysokiej entropii konfiguracyjnej (zagadnienie to zostało szerzej opisane w rozdziale 1.1). Warto również zauważyć, iż własności mechaniczne tych układów silnie zależą od struktury krystalicznej badanego stopu. Przykładowo, stopy o strukturze bcc są twardsze od układów krystalizujących w strukturze fcc , a wytrącenia dodatkowych faz (np. fazy σ) również powodują, że HEA jest twardszy.

Na trzecią część rozprawy składają się dwa dodatki. W pierwszym zawarto szczegóły testu metody opracowanej do wyznaczenia relacji $\theta_D(P)$, przeprowadzonego na przykładach Ta i Nb. W drugim dodatku umieszczono wykresy zależności energii całkowitej od stałej sieci dla układów CrCoFeNiAl.

Część I

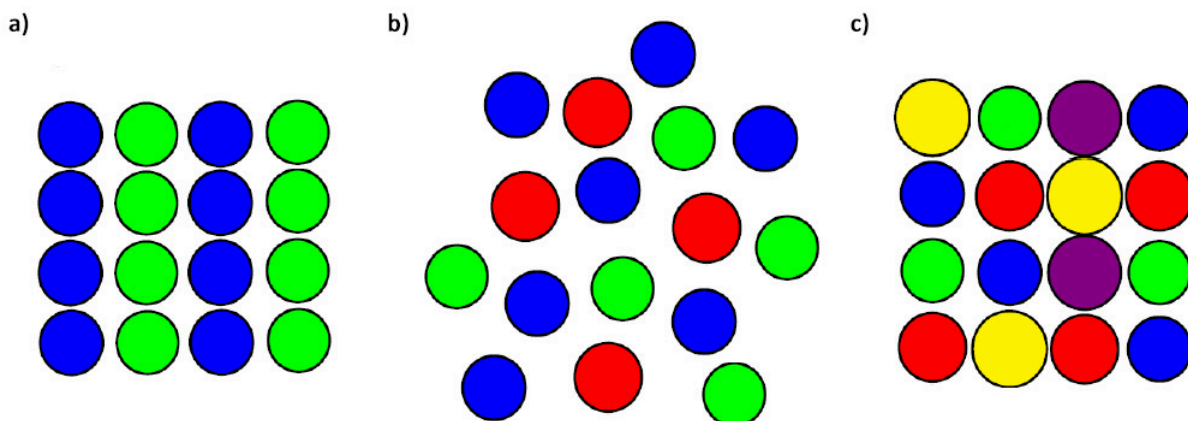
Wprowadzenie teoretyczne

Rozdział 1

Charakterystyka stopów o wysokiej entropii konfiguracyjnej

1.1 Definicja stopów o wysokiej entropii konfiguracyjnej

Opis własności stopów o wysokiej entropii konfiguracyjnej naturalnie trzeba zacząć od określenia, czym właściwie one są, co rozumiemy pod tym pojęciem? Pierwsza i bazowa definicja HEA oparta jest na kryterium liczby i koncentracji pierwiastków tworzących międzymetaliczny układ nieuporządkowany. Aby dany stop został sklasyfikowany jako stop wysokoentropowy, musi być zbudowany z co najmniej 5 głównych składników o ściśle określonych stężeniach, tj. pomiędzy 5 a 35% at. [3]. Dopuszczalna jest też obecność innych pierwiastków, ale o koncentracjach nie przekraczających 5% at., które traktujemy jako domieszki. Definicja ta jednak nie opisuje



Rysunek 1.1: Schematyczne porównanie (a) dwuatomowego stopu uporządkowanego, (b) amorficznego szkła oraz (c) stopu o wysokiej entropii konfiguracyjnej.

wystarczająco dokładnie układów HEA, gdyż w podobny sposób możemy zdefiniować szkła metaliczne (BMG, *bulk metallic glasses*). Powyższa definicja nie uwzględnia podstawowej cechy charakteryzującej układy HEA, którą jest nieporządek chemiczny przy zachowanym uporząd-

kowaniu topologicznym (przestrzennym). Jest to własność, która odróżnia stopy wysokoentropowe zarówno od szkieł metalicznych, jak i od uporządkowanych związków międzymetalicznych (Rys. 1.1). Ponadto, bez trudu można znaleźć w literaturze układy HEA, w których stężenie jednego elementu przekracza 35%. Przykładami są stopy $\text{AlCo}_3\text{FeNiTi}_{0.5}$ ($c_{\text{Co}} = 40\%$) [26], czy $\text{Al}_3\text{CoCrFeNi}$ ($c_{\text{Al}} = 42.8\%$) [27]. Nie sposób pominąć drugiej definicji HEA [3], wprowadzonej przez J. W. Yeha i opartej na wartości entropii konfiguracyjnej S_{conf} . Mianowicie, aby stop został zakwalifikowany jako HEA, wielkość tego parametru musi przekraczać $1.5R$, gdzie R to stała gazowa. Wprawdzie J.W. Yeh podał przykłady stopów, które nie spełniają jednocześnie obu definicji, tj. $\text{CoCrCu}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}$ (zapis w % at.: $\text{Co}_{29.4}\text{Cr}_{29.4}\text{Cu}_{5.9}\text{Fe}_{5.9}\text{Ni}_{29.4}$) z $S_{\text{conf}} = 1.41R$ oraz stop złożony z 25 pierwiastków (stężenia wynoszą wtedy 4%). Jednak zgodnie z wiedzą autorki, żaden z tych układów nie został dotychczas zsyntetyzowany. Największa liczba składników stopu HEA zsyntetyzowanego i opisanego w literaturze wynosi 20 pierwiastków [6].

Podsumowując, stopy o wysokiej entropii konfiguracyjnej najprecyzyjniej można zdefiniować jako roztwory stałe, złożone z co najmniej 5 pierwiastków o zawartości każdego ze składników powyżej 5%, wykazujące nieporządek chemiczny i jednocześnie uporządkowanie przestrzenne w postaci translacyjnie niezmienniczej sieci krystalicznej. Entropia konfiguracyjna takiego układu zawsze będzie wyższa od $1.5R$. Brak wzmianki o jednofazowości nie jest przypadkowy. Wbrew pierwszym doniesieniom o pojedynczych fazach HEA, dokładniejsze pomiary eksperymentalne (m.in. z wykorzystaniem wiązki synchrotronowej o wysokiej rozdzielczości i intensywności) wykazały, że tylko nieliczne stopy wysokoentropowe nie zawierają wielu faz o tej samej strukturze, ale różnych stężeniach pierwiastków lub też o różnych strukturach krystalograficznych.

1.2 Entropia konfiguracyjna

Rozważmy proces tworzenia stopu metali od strony termodynamicznej. Przyjmując, że rozpatrywany układ jest nieuporządkowany, musimy posłużyć się entropią i entalpią procesu mieszania. Wzajemny stosunek tych dwóch parametrów termodynamicznych warunkuje wartość energii swobodnej mieszania ΔG_{mix} :

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S \quad (1.1)$$

Entalpia mieszania H_{mix} może być ujemna bądź dodatnia. Tworzenie wiązań pomiędzy atomami (czyli powstawanie roztworów stałych) będzie obniżać entalpię mieszania. Z kolei przy $H_{\text{mix}} > 0$ atomy wykazują większą tendencję do tworzenia klastrów. Entropia mieszania składa się z czterech składników: entropii konfiguracyjnej, entropii magnetycznej, elektronowej i fononowej. Pierwszy parametr [28] wyraża ilościowo nieporządek chemiczny czyli nieporządek obsadzeń węzłów sieci krystalicznej przez atomy pierwiastków składowych. Im większa jest liczba możliwych konfiguracji Ω w rozpatrywanym układzie, tym wyższa będzie jej wartość. Przyjmując, że każde i -te ułożenie atomów w węzłach sieci jest realizowane z prawdopodobieństwem p_i , entropia konfiguracyjna dana jest następującym wyrażeniem:

$$\Delta S_{\text{conf}} = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega} p_i \ln(p_i) \quad (1.2)$$

Przyjmując, że prawdopodobieństwa realizacji każdej konfiguracji spośród Ω możliwych są sobie równe, otrzymujemy równanie Boltzmanna:

$$\Delta S_{conf} = k_B \ln \Omega \quad (1.3)$$

Zawężając rozważania do nieporządku chemicznego na jednym węźle sieci krystalicznej, prawdopodobieństwo obsadzenia przez atom i -tego pierwiastka można wyrazić poprzez koncentrację tego pierwiastka c_i :

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1} c_i \ln(c_i) \quad (1.4)$$

W przypadku stopów równowagowych, czyli takich, w których każdy z N pierwiastków składowych ma takie samo stężenie ($c_1 = c_2 = \dots = c_N = 1/N$), wzór 1.4 przyjmie postać:

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1} \frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} = R \ln N \quad (1.5)$$

Dla układu dwuskładnikowego entropia konfiguracyjna wynosi $0.69R$. Gdy zwiększymy liczbę składników do 5, entropia wzrośnie do $1.61R$, a przy 10 atomach ΔS_{conf} będzie wynosić $2.3R$. Dla porównania, entropia konfiguracyjna tradycyjnych stopów waha się od $0.22R$ dla lekkich stali, przez $1.15R$ dla stali nierdzewnej, do $1.37R$ dla superstopu niklowego Hastelloy X [29].

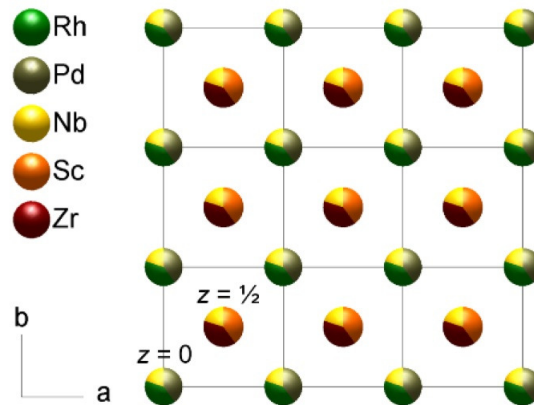
J. W. Yeh ze współpracownikami postulowali, że przyczynę do G_{mix} , pochodzący od losowego rozmieszczenia atomów przy dodatniej entalpii mieszania będzie przyczyniał się do powstawania i stabilności jednofazowych roztworów stałych. Trzeba jednak wyraźnie zaznaczyć, że sama duża wartość entropii mieszania nie jest decydującym czynnikiem w procesie formowania stopów HEA¹. Jak wcześniej wspomniano, niektóre szkła metaliczne mają S_{mix} tego samego rzędu, np. CuNiHfTiZr [30], (SrCaYbMg)₆₀(ZnCu)₂₀, (SrCaYb)₆₀(Mg_{0.45}Li_{0.55})₂₀Zn₁₀ [31], TiZrCuNiBe [32], GdTbDyAlFe, GdTbDyAlCo, GdTbDyAlNi [33], Gd₃₃Er₂₂Al₂₅Co₂₀, Gd₃₀Al₂₅Co₂₀Y₂₀Zr₅, Er_{38.5}Ho₁₁Dy_{5.5}Ni₂₅Al₂₀, Ho₃₀Y₂₆Al₂₄Co₂₀ [34], La_{27.5}Zr_{27.5}Al₂₅Cu₁₀Ni₁₀ [35], (TiZrHf)_{90-x}(NiCu)_xAl₁₀, (TiZrHfNb)_{90-x}(NiCu)_xAl₁₀, (TiZrHf)_{90-x}(NiCuAg)_xAl₁₀ ($20 < x < 70$) [36].

Kolejną kwestią jest problem jak poprawnie wyliczyć entropię konfiguracyjną układów wielofazowych, z wytrąceniami faz międzymetalicznych? Przykładowo równowagowy HEA o "wzorze" ABCDE w temperaturze bliskiej punktu topnienia [37] będzie miał entropię $1.61R$. Załóżmy, że w trakcie oziębiania do temperatury pokojowej następuje wytrącenie fazy międzymetalicznej AB. W ten sposób otrzymujemy mieszaninę związku AB (faza chemicznie uporządkowana) i roztworu stałego CDE (faza chemicznie nieuporządkowana). W takim przypadku entropia konfiguracyjna układu obniża się do $1.10R$, co wedle definicji J. W. Yeha, nie pozwala takiego układu zakwalifikować jako HEA. Z drugiej strony, układ charakteryzuje się dwiema entropiami konfiguracyjnymi. Powstaje pytanie, którą z nich należy uznać za właściwą.

¹Podważenie hipotezy wpływu entropii konfiguracyjnej na formowanie i stabilność stopów HEA pociągnęło za sobą zmianę nazewnictwa tych układów. Obecnie w literaturze coraz częściej pojawia się inne określenie tych układów - *multi-principal-element alloys* (MPEAs). Niemniej, termin HEA w ciągu kilku lat mocno zakorzenił się w literaturze naukowej i w niniejszej rozprawie będzie używane określenie stopu o wysokiej entropii konfiguracyjnej lub stopu wysokoentropowego.

1.3 Struktura krystaliczna

Jedną z bardziej intrygujących cech HEA jest ich zaskakująco prosta struktura krystaliczna, pomimo bardzo dużego stopnia nieuporządkowania chemicznego. Układy te krystalizują najczęściej w strukturach *bcc*, *fcc*, niekiedy *hcp*. Pojawiły się także doniesienia o stopach charakteryzujących się częściowo uporządkowanymi strukturami kubicznymi, na przykład strukturze CsCl (Rys. 1.2) $(\text{ScZrNb})_{1-x}(\text{RhPd})_x$ i $(\text{ScZrNbTa})_{1-x}(\text{RhPd})_x$ [38], czy o strukturze αMn : $(\text{ZrNb})_{1-x}(\text{MoReRu})_x$, $(\text{HfTaWIr})_{1-x}(\text{Re})_x$, $(\text{HfTaWPt})_{1-x}(\text{Re})_x$ [39]. Intensywne badania eks-



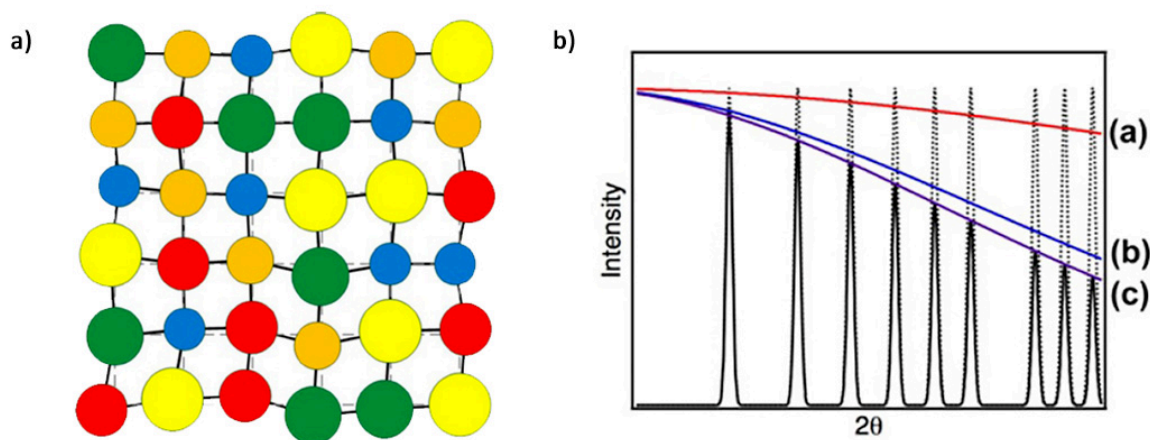
Rysunek 1.2: Schemat rozmieszczenia atomów w wysokoentropowym nadprzewodniku $(\text{ScZrNb})_{0.60}(\text{RhPd})_{0.40}$ o strukturze CsCl. Rysunek pochodzi z pracy [38].

perymentalne coraz dokładniejszymi metodami dostarczyły dowodów na to, że hipoteza o pojedynczych fazach HEA nie wydaje się być słuszną. Znakomita większość zsyntezowanych próbek stopów wysokoentropowych zawiera wytrącenia dwóch lub więcej faz nieuporządkowanych, ale o innej strukturze krystalicznej i/lub innym składzie procentowym. W literaturze można znaleźć wiele przykładów wskazujących na to, że pomimo wysokiej entropii konfiguracyjnej dany układ jest krystalicznie niestabilny i następuje jego rozpad na kilka związków międzymetalicznych. Tego typu zjawisko zaobserwowano między innymi w przypadku $\text{AlCrMoSi}_{21}\text{Ti}_{19}$, gdzie obok uporządkowanej fazy *bcc* wykazano obecność Mo_5Si_3 [40]. Kolejnym przykładem jest rodzina stopów TiCoCrNiCuAlY . W próbkach zidentyfikowano m.in. związki Cu_2Y i AlNi_2Ti [41]. Nawet stopy HEA, przez długi czas uznawane za "szteandarowe" przykłady jednofazowości, okazały się być układami wielofazowymi. Warto tu wymienić choćby stopy CoCrFeNi oraz $\text{Al}_{0.1}\text{FeNiCrCo}$ [42]. Problem próbek wielofazowych występuje również w układzie TaNbHfZrTi . W wysokich temperaturach pojawiają się dodatkowo dwie fazy, regularna, złożona głównie z Ta i Nb, oraz heksagonalna, bogata w Hf i Zr [43]. Pomiary TEM (*transmission electron microscopy*) i 3D-APT (*3D atom probe tomography*) pierwszego stopu wysokoentropowego CrCoFeMnNi (określanego mianem stopu Cantora) wykazały, że pod wpływem obróbki termicznej pojawiają się trzy nowe fazy: FeCo, MnNi i faza bogata w Cr [44]. Obliczony diagram fazowy CrCoFeMnNi w niskich temperaturach sugeruje pojawienie się związków FeCo, MnNi_3 oraz CoCrMn_2 [10]. E. J. Pickering i N. G. Jones [9] po dogłębnej analizie dostępnej literatury (stan na 2016 rok) stwierdzili, że tylko nieliczne stopy wysokoentropowe pozostają nieupo-

rzadkowymi roztworami stałymi w całym zakresie temperatur, aż do temperatury topnienia. Są to VNbMoTaW [45, 46] oraz $\text{TiV}_x\text{ZrNbMo}_y$ (dla małych x i y) [47]. Najnowsze pomiary NbMoTaVW [48] wskazują jednak, że również ten stop nie jest stabilny. Wraz ze wzrostem temperatury spiekania faza pojedyncza rozdziela się na dwie fazy bcc o różnych proporcjach pierwiastków składowych oraz pewną nieznaną fazę o strukturze hcp . Autorzy sugerują, że jest to Ta_2C , ze względu na zmierzoną stałą sieci, która odpowiada wartości parametru sieciowego węgliku tantalum. Jeżeli chodzi o drugi układ, TiVZrNbMo , to pojawienie się doniesień o wielofazowości tego stopu wydaje się jedynie kwestią czasu i dokładniejszych badań strukturalnych. Warto jeszcze zaznaczyć, że zwiększanie liczby pierwiastków składowych prowadzi wprawdzie do wzrostu entropii konfiguracyjnej, ale jednocześnie zwiększa prawdopodobieństwo wytrącenia stabilnej fazy międzymetalicznej [49, 50].

1.4 Dystorsja sieci krystalicznej

Wśród fundamentalnych cech HEA wymienia się także silną dystorsję sieci krystalicznej (Rys. 1.3-a). Jest to jednak własność, która budzi duże kontrowersje i ma tyle samo zwolenników, co przeciwników. Argumenty przemawiające za istotnymi przesunięciami atomów z pozycji tworzących idealną sieć krystaliczną to obecność poszerzenia i obniżenia pików na dyfraktogramach rentgenowskich. Dystorsja miałaby mieć swe źródło w różnicach promieni atomowych



Rysunek 1.3: (a) schemat dystorsji sieci krystalicznej HEA. Rysunek pochodzi z pracy [29]. (b) Porównanie dyfraktogramów układu (a) z dystorsją statyczną (b) z dystorsją spowodowaną drganiem termicznymi i (c) z oboma typami dystorsji. Rysunek pochodzi z pracy [51].

pierwiastków składowych, w różnicach energii wiązań między poszczególnymi atomami, a także w nieporządku chemicznym poprzez różne konfiguracje najbliższych sąsiadów. Pojawiają się jednak stwierdzenia [9], że brak jest jednoznacznych dowodów na to, iż dystorsje w HEA są większe niż 5% stałej sieci danego stopu. Trzeba też pamiętać, że przy znacznych dystorsjach dany układ nie będzie stabilny i może pojawić się strukturalne przejście fazowe bądź też dekompozycja stopu na kilka faz. Dodatkowo, poszerzenie i obniżenie wysokości pików dyfrakcyjnych

na dyfraktoqramie rentgenowskim nie pozwala jednoznacznie stwierdzić, że w danym układzie mamy do czynienia z istotną dystorsją. Tego typu zmiany dyfraktoqramu mogą być spowodowane drganiami termicznymi. Na Rysunku 1.3-b przedstawiony jest taki przypadek wraz z możliwymi przyczynami modyfikacji widma dyfrakcyjnego: piki zaznaczone przerywaną linią obrazują dyfraktoqram idealnego układu, bez drgań termicznych czy przesunięć atomów z pozycji równowagi. Linia czerwona wskazuje zmianę wysokości pików w przypadku, gdy atomy nie są w swoich położeniach równowagi, ale dystorsja jest tylko statyczna. Linia niebieska pokazuje dyfraktoqram układu, gdy atomy są w swoich położeniach równowagowych oraz występują drgania termiczne. Fioletowa linia odzwierciedla sytuację, gdy uwzględnia się oba przyczynki do dystorsji.

1.5 Mechanizmy formowania stopów wysokoentropowych

Podważenie słuszności hipotezy dotyczącej wpływu wysokiej entropii konfiguracyjnej na stabilność i liczbę faz stopów HEA skłania do dalszych poszukiwań mechanizmów odpowiedzialnych za to, że jeden układ będzie składał się z kilku faz nieuporządkowanych, inny układ będzie zawierał wytrącenia związków międzymetalicznych, a w jeszcze innym przypadku połączenie pierwiastków zaowocuje powstaniem szkła metalicznego. W przypadku stopów dwuatomowych i szkieł metalicznych kryteria formowania są jednoznacznie określone. Jeżeli chodzi o układy binarne, znane są kryteria Hume-Rothery’ego (HR) [52], które opierają się na wartościach promieni atomowych, elektroujemnościach oraz rodzajach struktur krystalicznych. Z kolei kryteria formowania szkieł metalicznych zostały sformułowane przez A. Inoue [53] następująco:

1. obecność minimum trzech głównych pierwiastków składowych
2. istotna różnica promieni atomowych pomiędzy głównymi pierwiastkami składowymi, przekraczająca 12%
3. ujemne wartości entalpii mieszania pomiędzy wszystkimi pierwiastkami składowymi

Z uwagi na to, że HEA często określa się jako ”topologicznie uporządkowane szkła metaliczne”, naturalnym było podjęcie próby sformułowania kryteriów formowania HEA na bazie wyżej wymienionych reguł. Pierwszej próby adaptacji dokonał Y. Zhang ze współpracownikami [54]. Używając argumentu, że w przypadku wysokoentropowych stopów nie można wyodrębnić rozpuszczalnika i substancji rozpuszczanej, dostosowali pierwsze kryterium HR wprowadzając parametr δ : współczynnik niedopasowania promieni atomowych lub czynnik polidispersji promieni atomowych [55]. Jest on zdefiniowany poniższym równaniem:

$$\delta^2 = \sum_{i=1}^N c_i \left(1 - r_i / \sum_{i=1}^N c_i r_i\right)^2 \quad (1.6)$$

gdzie c_i oznacza koncentrację i -tego z N pierwiastków składowych a r_i to jego promień atomowy. Drugi czynnik, który uznali za istotny w kontekście formowania stopów HEA, to entalpia mieszania ΔH_{mix} (równanie 1.7), obliczana na bazie ΔH_{mix}^{ij} równowagowych układów binarnych.

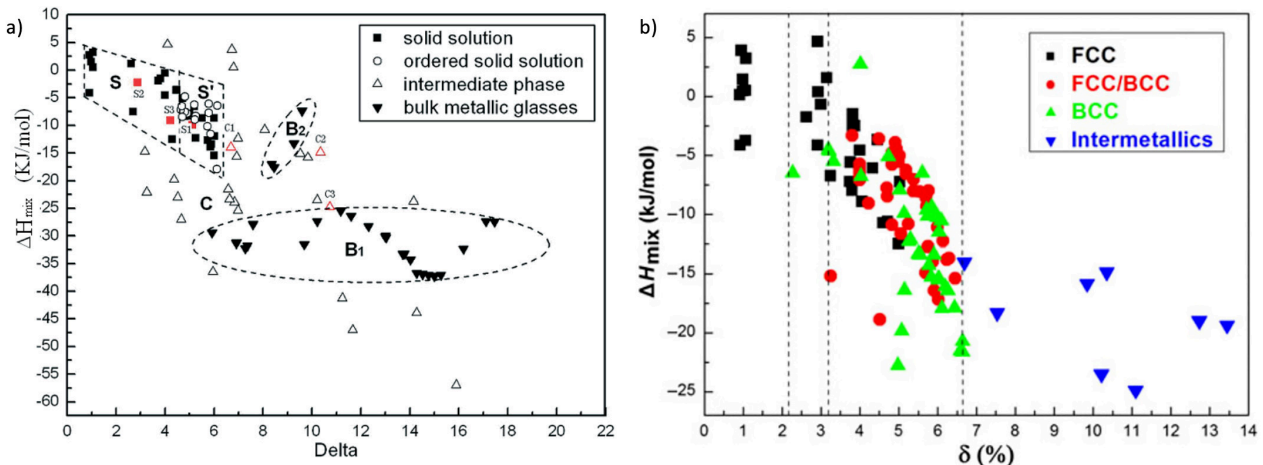
Wartości entalpii mieszania ΔH_{mix}^{ij} autorzy [54] wyznaczyli wykorzystując półempiryczny model Miedemy [56].

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^N 4\Delta H_{mix}^{ij} c_i c_j \quad (1.7)$$

Przy obliczaniu entalpii mieszania stopów zawierających pierwiastki niebędące metalami przejściowymi należy uwzględnić czynnik związany z ich przejściem w stan metaliczny ΔH_{trans} [2, 53, 54, 56]:

$$\Delta H_{mix} = 4 \sum_{i=1, i \neq j}^{n_{metal}} \Delta H_{mix}^{ij} c_i c_j + \sum_{k=1}^{n_{niemetal}} \Delta H_{trans} c_k \quad (1.8)$$

Dotyczy to m.in wodoru, boru, węgla, azotu, krzemu, fosforu i germanu, dla których entalpie przejścia ΔH_{trans} wynoszą odpowiednio 100, 30, 180, 310, 34, 17 i 25 kJ/mol. Jednocześnie w układach zawierających węgiel, wodór lub azot, ΔH_{mix}^{ij} przyjmuje się równą 0 kJ/mol [56]. Po obliczeniu powyższych parametrów dla sporej grupy znanych wtedy HEA i BMG, Y. Zhang ze współpracownikami określili zakresy δ i ΔH_{mix} , przy których prawdopodobieństwo syntezy stopu wysokoentropowego, bez wytrąceń faz uporządkowanych, jest wysokie (Rys. 1.4-a). Kilka



Rysunek 1.4: Wartości parametrów δ i ΔH_{mix} wybranych stopów HEA i szkieł metalicznych. Wykres (a) pochodzi z pracy [54]. Sformułowanie "ordered solid solution" opisuje układy, w których zaobserwowano mały procent wytrącenia fazy uporządkowanej obok głównej nieuporządkowanej (obie o prostych strukturach krystalicznych). Czerwonym kolorem zaznaczono parametry stopów zsyntetyzowanych w celu weryfikacji poprawności użycia (oraz zakresów) δ i ΔH_{mix} . Wykres (b) pochodzi z pracy [57] i jest udokładnieniem wcześniejszych analiz, poprzez zwiększenie liczby rozpatrywanych stopów.

lat później opublikowali kolejną pracę [57], tym razem skupiając uwagę na rozróżnieniu pomiędzy układami nieuporządkowanymi a stopami, w których występują wytrącenia związków międzymetalicznych. Równoległe S. Guo i in. [58] rozszerzyli analizy [57] o kolejne przykłady stopów HEA, tworząc nową zależność H_{mix} vs δ (Rys. 1.4-b). Niestety, przedziały określone przez Y. Zhanga, jak i przez S. Guo, zawiodły w przypadku określania struktury układów CrCoFeNiX (X=V, Mo, W) [59], oraz Al_{0.5}TiZrPdCuNi [60].

Systematycznie pojawiają się nowe propozycje parametrów termodynamicznych bądź struk-

turalnych, które pozwoliłyby na wstępne określenie liczby faz, stopnia ich uporządkowania chemicznego, jak również prawdopodobieństwa wytrąceń faz międzymetalicznych. Wystarczy tu wymienić chociażby relację pomiędzy H_{mix} vs δ^2 [61], zależność między entalpią i entropią mieszania (równanie 1.9) [62] czy parametr $\Lambda = \Delta S_{mix}/\delta^2$ [63].

$$\Omega = \sum_{i=1}^N c_i T_m^i \frac{\Delta S_{mix}}{|H_{mix}|} \quad (1.9)$$

W 2015 roku Y. Wang ze współpracownikami [55] zaproponowali współczynnik upakowania atomów, który miał posłużyć do określania (na etapie projektowania stopu), czy dany układ będzie roztworem stałym, czy będzie też zawierać wytrącenia faz międzymetalicznych. Pomysł oparli na pracy T. Egamiiego [64], który wykazał, że w przypadku nieuporządkowanych stopów binarnych różnice w promieniach atomowych wpływają na topologiczną stabilność upakowania atomów. Zaproponowali oni, że stabilność roztworu stałego zależy od atomów o największym i najmniejszym promieniu atomowym. Zdefiniowali tzw. współczynnik rozbieżności upakowania γ (*atomic packing misfitting*), zależny również od średniego promienia atomowego:

$$\gamma = \frac{\omega_{min}}{\omega_{max}} \quad (1.10)$$

gdzie

$$\omega_{min} = 1 - \sqrt{\frac{(r_{min} + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}{(r_{min} + \bar{r})^2}} \quad (1.11)$$

$$\omega_{max} = 1 - \sqrt{\frac{(r_{max} + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}{(r_{max} + \bar{r})^2}} \quad (1.12)$$

a r_{min} i r_{max} to odpowiednio najmniejszy i największy promień atomowy spośród promieni atomowych pierwiastków składowych. Parametr $\bar{r} = \sum c_i r_i$ to uśredniony promień atomowy stopu względem koncentracji c_i . Autorzy postulują, że wartość γ wynosząca 1.175 dobrze rozgranicza roztwory stałe od układów z wytrąceniami związków międzymetalicznych.

Oryginalne reguły Hume-Rothery'ego zawierały również kryterium elektronowe, oparte na elektroujemnościach pierwiastków. Naturalnym więc było podjęcie próby znalezienia związku między elektroujemnością składników stopu a stabilnością nieuporządkowanych faz HEA. W 2011 roku pojawiła się praca [65] dotycząca tego zagadnienia. Autorzy zdefiniowali parametr opisujący różnice elektroujemności $\Delta\chi$:

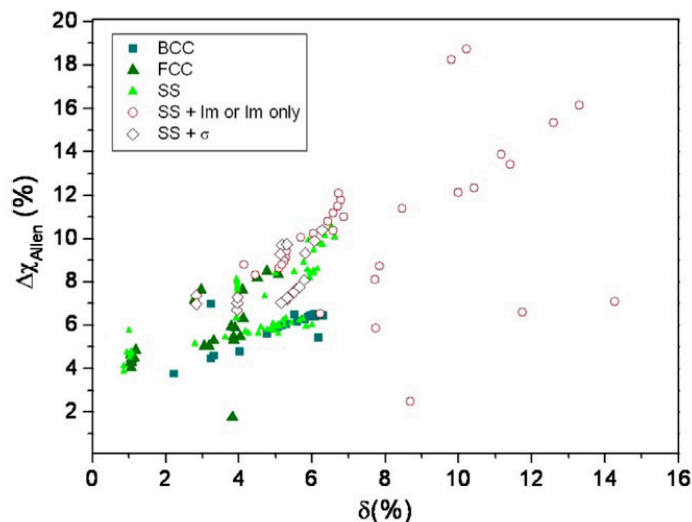
$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i (\chi_i - \bar{\chi}_i)^2} \quad (1.13)$$

gdzie χ_i jest elektroujemnością w skali Paulinga i -tego pierwiastka, c_i stężeniem, a średnia elektroujemność $\bar{\chi}_i$ dana jest następującym równaniem:

$$\bar{\chi}_i = \sum_{i=1}^N c_i \chi_i \quad (1.14)$$

Następnie obliczyli wartości $\Delta\chi$ dla 5 rodzin stopów o wysokiej entropii konfiguracyjnej, tj. $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$, $\text{Al}_x\text{CrCuFeNi}_2$, CoCrCuFeNiTi_x , $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNiTi}_x$ i $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNiV}_x$.

Mimo niewielkiej liczby układów uwzględnionych w analizie, jednoznacznie stwierdzili że kryterium elektroujemności zawodzi w przypadku HEA. Prawdopodobną przyczyną niepowodzenia zastosowania drugiej reguły Hume-Rothery’ego do stopów HEA może być fakt, że S. Guo i in. [65] skorzystali ze skali Paulinga, która zawodzi w przypadku pierwiastków metali przejściowych, które są jednymi z głównych składników stopów o wysokiej entropii. M. G. Poletti i L. Battezzati [66] zauważyli, że w opisie elektroujemności atomów z częściowo zapełnioną powłoką d bardziej adekwatna jest skala Allena [67]. Obliczone w ten sposób wartości $\Delta\chi$ zostały



Rysunek 1.5: Wartości parametrów δ i $\Delta\chi_{Allen}$ wybranych stopów HEA. Wykres pochodzi z pracy [66]

przeanalizowane w połączeniu z współczynnikami polidispersji promieni atomowych (Rys. 1.5). Udało się wprowadzić przedziały $\Delta\chi$ i δ , w których z całą pewnością dany układ będzie roztworem stałym nieuporządkowanym. Niemniej, jest też spory obszar, w którym występują oba rodzaje stopów: "czyste" i "zanieczyszczone" fazami międzymetalicznymi.

Z uwagi na to, że przywołując oryginalne reguły Hume-Rothery’ego często podaje się czwartą prawidłowość wiążącą rodzaj struktury ze średnią liczbą elektronów na atom e/a sformułowaną dla tzw. faz Hume-Rothery’ego (np. CuZn), podjęto próby dostosowania i tej zależności do układów HEA. Parametr e/a zastąpiono całkowitą liczbą elektronów walencyjnych VEC (*valence electron count*), daną równaniem 1.15 [65]

$$VEC = \sum_{i=1}^N c_i(VEC_i) \quad (1.15)$$

gdzie $(VEC)_i$ to liczba elektronów walencyjnych i -tego pierwiastka. Stopy wysokoentropowe charakteryzujące się wartościami VEC poniżej 6.87 (Rys. 1.6) powinny krystalizować w strukturze *bcc*. Walencyjność powyżej 8 wydaje się być charakterystyczna dla HEA o strukturze *fcc*. W zakresie pomiędzy tymi granicznymi wartościami, zazwyczaj mamy do czynienia ze współistnieniem tych dwóch faz.

Nasuwa się pytanie, dlaczego liczbę elektronów określono poprzez VEC a nie e/a , jak w oryginalnej regule Hume-Rothery’ego? Aby to wyjaśnić, trzeba zacząć od podstaw. Parametr

kowanych, wektory falowe nie są dobrze określone. W przypadku układów HEA o strukturze *bcc* lub *fcc*, gdzie pseudoprzerwa nie jest głęboka [70], obecny nieporządek "rozmyje" jeszcze bardziej wyjściowo małą przerwę, praktycznie niwelując ją całkowicie. Nawet w przypadku układów, gdzie obecność nieporządku nie idzie w parze z silnym rozmyciem fononowych relacji dyspersji, nie można pominąć jeszcze jednego argumentu przeciwko użyciu wartości e/a . Mianowicie wartość tego parametru nie jest uniwersalna, konkretnie i jednoznacznie przypisaną do danego pierwiastka. W przypadku metali przejściowych, które są głównymi pierwiastkami budującymi stopy HEA, wartość zależy od "środowiska", tzn. od tego, jakie inne pierwiastki budują dany stop [71]. Dla przykładu, wartość e/a niklu w NiAl wynosi 0.52, w NiZn 0.54, a w Ni₂Zn₁₁ 0.15 [71, 72]

Rozdział 2

Podstawy metod obliczeń struktury elektronowej

2.1 Teoria funkcjonału gęstości (DFT)

Podstawową metodą wyznaczania struktury elektronowej układów krystalicznych, zawierających n elektronów i N jąder atomowych, jest rozwiązanie równania Schrödingera¹ z funkcją falową postaci $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$. Hamiltonian² \hat{H} w reprezentacji położeniowej [11] składa się z operatorów energii kinetycznej \hat{H}_1 (2.1) oraz energii potencjalnej \hat{H}_2 (2.2), związanej z oddziaływaniem pomiędzy poszczególnymi typami cząstek.

$$\hat{H}_1 = - \sum_{i=1}^n \nabla^2 - \sum_{I=1}^N \frac{1}{2M_I} \nabla^2 \quad (2.1)$$

$$\hat{H}_2 = - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{2Z_I}{R_{iI}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (2.2)$$

gdzie M_I oznacza masę jądra, Z_I jest liczbą atomową I -tego atomu, a R_{iI} , r_{ij} i R_{IJ} reprezentują odległości odpowiednio jądro-jądro, elektron-jądro oraz elektron-elektron. W rzeczywistych układach mamy do czynienia z liczbą elektronów i jąder rzędu stałej Avogadro $\sim 10^{23}$ i użycie metod bezpośrednich do rozwiązania równania o tak wielkiej liczbie zmiennych jest w praktyce niewykonalne. Konieczne jest więc zastosowanie przybliżeń pozwalających na istotne zmniejszenie zmiennych, co pozwoliłoby uprościć obliczenia. Z uwagi na to, że do opisu struktury elektronowej wystarczy znajomość funkcji falowej elektronów, w równaniu Schrödingera separuje się wyrazy elektronowe i jądrowe. Zazwyczaj przyjmuje się założenie, że jądra atomowe pozostają nieruchome w węzłach sieci krystalicznej. Takie przybliżenie nosi nazwę przybliżenia Borna-Oppenheimera i związane jest z faktem, że masa protonu/neutronu jest prawie 2 tysiące

¹W przypadkach, gdy nie można pominąć efektów relatywistycznych, rozwiązuje się równanie Diraca dla stanów wszystkich elektronów rdzenia oraz walencyjnych, lub też tylko dla elektronów rdzeni atomowych, w ramach tzw. przybliżenia semirelatywistycznego

²Wszystkie równania zapisano z zastosowaniem atomowego układu jednostek, w którym przyjmuje się następujące wartości: $e^2 = 2$, $2m_e = 1$, $\hbar = 1$. Jednostką energii jest $1 \text{ Ry} = 13.6 \text{ eV}$. Odległości zaś wyrażane są w promieniach atomu Bohra $a_B = 0.529 \text{ \AA}$.

razy większa od masy elektronu. Tym sposobem funkcję falową $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ można przedstawić w postaci iloczynu funkcji falowej elektronów Ψ_{el} i funkcji falowej jąder Ψ_{nucl} :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = \Psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \times \Psi_{nucl}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \quad (2.3)$$

Wszystkie wyrazy związane z oddziaływaniem pomiędzy jądrami atomowymi i innymi elementami układu sumujemy jako jeden operator opisujący potencjał zewnętrzny \hat{V} . Zmodyfikowany hamiltonian (równanie 2.4) możemy wówczas zapisać jako sumę trzech operatorów: operatora energii kinetycznej \hat{T} , operatora oddziaływania pomiędzy cząstkami \hat{U} i operatora oddziaływania cząstek z polem zewnętrznym \hat{V} :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \nabla^2 + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \hat{V} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \quad (2.4)$$

Pomimo wprowadzonych przybliżeń, ściśle rozwiązanie równania Schrödingera z hamiltonianem danym równaniem 2.4, w przypadku układów makroskopowych dalej stanowi duże wyzwanie.

W 1964 roku P. Hohenberg i W. Kohn opublikowali pracę zawierającą dwa twierdzenia, będące fundamentem teorii funkcjonału gęstości (DFT, *density functional theory*). Centralną wielkością w formalizmie DFT jest gęstość elektronowa, definiowana jako wartość oczekiwana operatora \hat{n} :

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Phi | \hat{n} | \Phi \rangle \quad (2.5)$$

gdzie $|\Phi\rangle$ jest wielocząstkowym stanem własnym, a \hat{n} dane jest równaniem 2.6.

$$\hat{n} = \sum_{i=1}^{N_{el}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.6)$$

I twierdzenie Hohenberga-Kohna

Energia niezdegenerowanego stanu podstawowego układu elektronów jest funkcjonałem ich gęstości przestrzennej $n(\mathbf{r})$:

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + V_{ext}[n(\mathbf{r})] \quad (2.7)$$

gdzie V_{ext} jest funkcjonałem potencjału oddziaływania elektronu z jądrem (potencjału zewnętrznego):

$$V_{ext} = \int n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.8)$$

a $F[n(\mathbf{r})]$ sumą funkcjonału energii kinetycznej $T[n(\mathbf{r})]$ i energii oddziaływania między elektronami $U[n(\mathbf{r})]$.

II twierdzenie Hohenberga-Kohna

Funkcjonał energii $E[n(\mathbf{r})]$ przyjmuje wartość minimalną dla gęstości $n(\mathbf{r})$ odpowiadającej gęstości elektronowej stanu podstawowego.

Równania Kohna-Shama

Sformułowane powyżej dwa twierdzenia pozwalają na ominięcie problematycznego szukania wielocząstkowej funkcji falowej i wartości własnych energii w celu wyznaczenia struktury elektronowej z równania Schrödingera. Redukcja liczby zmiennych jest znacząca, ponieważ w podejściu jednocząstkowym gęstość elektronowa stanu podstawowego zależy jedynie od trzech zmiennych³. Niemniej, twierdzenia Hohenberga-Kohna mają poważne ograniczenie, jakim jest brak dokładnej definicji funkcjonału $F[n]$ dla układu elektronów oddziałujących ze sobą. Sposób na rozwiązanie tego problemu zaproponowali w 1965 roku W. Kohn i L. J. Sham, przedstawiając funkcjonal $F[n]$ jako sumę energii kinetycznej gazu elektronów swobodnych $T_s[n(\mathbf{r})]$, energii oddziaływania kulombowskiego elektronów $U_H[n(\mathbf{r})]$:

$$U_H[n(\mathbf{r})] = \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.9)$$

oraz tzw. energii wymiennie-korelacyjnej $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$. Ostatecznie, formułę opisującą funkcjonal energii całkowitej możemy zapisać jako

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + U_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + V_{ext} \quad (2.10)$$

Różniczkując obie strony równania 2.10 względem gęstości elektronowej otrzymujemy wyrażenie jednoelektronowe:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta n(\mathbf{r})} + 2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

Powyższe równanie można zapisać w prostszej postaci, zastępując trzy ostatnie wyrazy opisujące różnego rodzaju oddziaływania, potencjałem efektywnym V_{eff} . W ten sposób uzyskujemy formułę umożliwiającą wyznaczenie minimum energii stanu podstawowego układu nieoddziałujących elektronów poruszających się w potencjale efektywnym:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{eff} \quad (2.12)$$

Zamiast obliczania minimum $E[n]$, możemy wykorzystać zasadę wariacyjną, gdyż znikanie pierwszej pochodnej funkcjonału energii dla danej funkcji falowej jest równoważne spełnieniu przez nią równania Schrödingera. Oznacza to, że jesteśmy w stanie wyznaczyć gęstość elektronów poprzez rozwiązanie jednocząstkowych równań postaci

$$[-\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})]\varphi_i(r) = \epsilon_i\varphi_i(r) \quad (2.13)$$

gdzie $\varphi_i(r)$ to tzw. pomocnicze orbitale Kohna-Shama. Nie są one fizycznymi funkcjami falowymi, niemniej stanowią podstawę obliczania gęstości elektronowej układu w stanie podstawowym:

$$n_0(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2. \quad (2.14)$$

³Liczba zmiennych wzrasta do czterech, jeżeli rozpatrujemy układy magnetyczne i uwzględniamy zmienną spinową.

Równania Kohna-Shama rozwiązuje się stosując iteracyjny schemat samouzgodniony. W pierwszym kroku zakładamy początkową, dowolną gęstość elektronową n_{start} , a następnie wyznaczamy potencjał efektywny przy pomocy równania:

$$V_{eff} = 2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

i rozwiązujemy równania Kohna-Shama (2.13). Na tej podstawie obliczamy nową gęstość elektronową n_0 (2.14). Procedurę powtarzamy do momentu uzyskania założonego poziomu zbieżności dla gęstości elektronowej oraz potencjału efektywnego. Na podstawie uzyskanej w sposób samouzgodniony gęstości elektronowej n_0 możemy obliczyć energię całkowitą układu z równania:

$$E[n_0(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^{N_{el}} \epsilon_i - \int \frac{n_0(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + E_{xc}[n_0(\mathbf{r})] - \int n_0(\mathbf{r})v_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.16)$$

Powyższa formuła stanowi dowód wcześniej przytoczonego stwierdzenia, że orbitale Kohna-Shama nie są fizycznymi funkcjami falowymi. Fizyczny sens ma jedynie energia najwyższej obsadzonego orbitalu φ_i , która jest równa potencjałowi chemicznemu [12].

Potencjał wymiennie-korelacyjny

Osobną kwestią, która również wymaga rozwiązania, jest brak ścisłych równań definiujących energię (potencjał) wymiennie-korelacyjną E_{xc} . Niemniej, w większości układów wartość E_{xc} jest znacznie niższa od pozostałych wyrazów⁴ równania 2.16 [24]. Oznacza to, że jesteśmy w stanie przybliżyć wartość energii wymiennie-korelacyjnej, kosztem jedynie niewielkiego błędu. Dwie najczęściej stosowane metody aproksymacji E_{xc} to przybliżenie lokalnej gęstości (LDA, *local density approximation* oraz przybliżenie uogólnionego gradientu⁵ (GGA *Generalized Gradient Approximation*). W obliczeniach struktury elektronowej stopów HEA, których wyniki zaprezentowane są w niniejszej rozprawie, energia wymiennie-korelacyjna została przybliżona za pomocą LDA, dlatego tylko ta metoda zostanie pokrótce omówiona.

Punktem wyjścia przybliżenia lokalnej gęstości jest podział przestrzeni na obszary, w których gęstość elektronowa jest stała, tj. $n(\mathbf{r}) = const$. W każdym takim obszarze energię wymiennie-korelacyjną separuje się na dwie części: wkład pochodzący od efektów wymiany i wkład pochodzący od efektów korelacji:

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \quad (2.17)$$

Sumując wkłady od wszystkich obszarów, dostajemy wartość energii wymiennie-korelacyjnej:

$$E_{xc}[n] = \int [\epsilon_x[n(\mathbf{r})] + \epsilon_c[n(\mathbf{r})]]d\mathbf{r} \quad (2.18)$$

⁴Wyjątek stanowią układy silnie skorelowane, które jednak w prezentowanej rozprawie nie są omawiane - np. związki zawierające pierwiastki z niezapełnionymi powłokami 4*f* lub 5*f*, czy niektóre układy tlenków metali przejściowych.

⁵Energia wymiennie-korelacyjna w przybliżeniu GGA zależy nie tylko od gęstości elektronowej, ale i od jej gradientu $E_{xc}^{GGA}[n] = \int f[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]d\mathbf{r}$

Do obliczenia energii wymiany stosuje się prosty model Thomasa-Fermiego [24]:

$$\epsilon_x[n] = -\alpha n^{\frac{1}{3}} \quad (2.19)$$

gdzie α jest stałą wartością. W celu obliczenia formuł pozwalających na oszacowanie energii korelacji stosuje się złożone wyrażenia analityczne uzyskane w latach 80- i 90-tych, spośród których najczęściej używane są parametryzacje von Bartha i Hedina [73], Vosko, Wilka i Nusaira [74] oraz Perdew i Wanga [75]. Przybliżenie LDA nie jest jednak pozbawione pewnych ograniczeń. Po pierwsze, przeszacowuje energię kohezji kryształów. Po drugie, wyznaczanie stałych sieci poprzez minimalizację energii całkowitej wiąże się z zaniżaniem ich wartości względem stałych sieci doświadczalnych. Kolejnym minusem jest zaniżanie szerokości przerwy energetycznej w półprzewodnikach.

2.2 Metoda KKR i przybliżenie koherentnego potencjału CPA

Problem obliczania orbitali Kohna-Shama techniką samouzgodnioną można zamienić na zagadnienie poszukiwania właściwej funkcji Greena dla układu elektronowego w ramach tzw. teorii rozpraszania wielokrotnego, na której bazuje metoda KKR (Korringi-Kohna-Rostokera) [76], [77]. Do wyliczenia dowolnej wielkości fizycznej nie musimy dysponować zestawem $\varphi_i(\mathbf{r})$. Wystarczy znaleźć odpowiednią postać funkcji Greena, gdyż jest ona bezpośrednio związana z podstawową wielkością charakteryzującą układ, jaką jest funkcja gęstości stanów elektronowych.

Formalizm funkcji Greena

Z matematycznego punktu widzenia, metoda funkcji Greena jest jedną z technik rozwiązywania równań różniczkowych jednorodnych. Operator Greena \hat{G} jest operatorem odwrotnym do operatora \hat{A} w równaniu $\hat{A}|\psi\rangle = 0$ i w przypadku równania Schrödingera dany jest następującym równaniem:

$$\hat{G}(z) = (z - \hat{H})^{-1} \quad (2.20)$$

gdzie z jest wartością energii na płaszczyźnie liczb zespolonych. Hamiltonian jest operatorem hermitowskim, czyli zbiór stanów własnych równania Schrödingera, $|\phi_{\mathbf{k}}\rangle$ jest ortonormalny i zupełny:

$$\sum_{\mathbf{k}} |\phi_{\mathbf{k}}\rangle \langle \phi_{\mathbf{k}}| = \mathbf{1} \quad (2.21)$$

Każdy ze stanów własnych ma przyporządkowaną wartość wektora falowego \mathbf{k} i odpowiadającą mu rzeczywistą wartość własną energii $E_{\mathbf{k}}$. Wspomniane własności uprawniają do zdefiniowania operatora Greena w następującej postaci:

$$\hat{G}(z) = (z - \hat{H})^{-1} \sum_{\mathbf{k}} |\phi_{\mathbf{k}}\rangle \langle \phi_{\mathbf{k}}| = \sum_{\mathbf{k}} \frac{|\phi_{\mathbf{k}}\rangle \langle \phi_{\mathbf{k}}|}{z - E_{\mathbf{k}}} \quad (2.22)$$

Przechodząc do reprezentacji położeniowej

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z) = \langle \mathbf{r} | \hat{G}(z) | \mathbf{r}' \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}')}{z - E_{\mathbf{k}}} \quad (2.23)$$

gdzie $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle$, widzimy, że funkcja Greena jest określona na prawie całej płaszczyźnie zespolonej. Jedyne wyjątki stanowią punkty na osi liczb rzeczywistych, które spełniają warunek $z = E_{\mathbf{k}}$. To oznacza, że poszukiwanie wartości energii jest równoważne określeniu biegunów tak zdefiniowanej funkcji Greena. Fakt, że operator Greena, jak i funkcja Greena, są nieokreślone gdy część urojona argumentu jest zerowa, wymusza wprowadzenie tzw. granicznych operatorów Greena \hat{G}^+ i \hat{G}^- (2.24), oraz odpowiadających im granicznych reprezentacji funkcyjnych G^+ i G^- (2.25).

$$\hat{G}^{\pm}(\mathbf{r}; \mathbf{r}'; E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^{\pm}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{|\phi_{\mathbf{k}}\rangle \langle \phi_{\mathbf{k}}|}{E - E_{\mathbf{k}} \pm i\epsilon} \quad (2.24)$$

$$G^{\pm}(\mathbf{r}; \mathbf{r}'; E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^{\pm}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}')}{E - E_{\mathbf{k}} \pm i\epsilon} \quad (2.25)$$

Znajomość granicznych reprezentacji pozwala na wyznaczenie wprost z funkcji Greena m.in. gęstości stanów:

$$N(E) = -\frac{1}{\pi} \int \text{Im}(G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E)) d\mathbf{r} \quad (2.26)$$

czy precyzyjne określenie energii Fermiego przez warunek normalizacji (N jest liczbą elektronów w kryształce):

$$N = 2 \int_{-\infty}^{E_F} N(E) dE \quad (2.27)$$

gdzie czynnik 2 wynika z uwzględnienia dwóch wartości spinu elektronów.

Teoria wielokrotnego rozpraszania

Rozważmy sytuację, gdy cząstka (elektron) ulega rozpraszaniu, to znaczy gdy jej propagacja jest zaburzona przez obecność zewnętrznego potencjału (np. krystalicznego). Hamiltonian w takim przypadku będzie sumą hamiltonianu cząstki swobodnej \hat{H}_0 i operatora potencjału \hat{V} :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (2.28)$$

Operator Greena przyjmuje następującą postać:

$$\hat{G}(z) = (z - \hat{H}_0 - \hat{V})^{-1} \quad (2.29)$$

Powyższą relację można wyrazić jako kombinację operatorów Greena i potencjału, w postaci tzw. samouzgodnionego równania Dysona:

$$\hat{G}(z) = \hat{G}_0(z)(\mathbf{1} + \hat{V}\hat{G}(z)) \quad (2.30)$$

W teorii rozpraszania wielokrotnego dla matematycznej wygody definiujemy operator rozpraszania $\hat{T}(z)$ (2.31), który ma podobne własności do operatora Greena, między innymi nie jest analityczny dla energii rzeczywistych.

$$\hat{T}(z) \equiv \hat{V} + \hat{V}\hat{G}(z)\hat{V} \quad (2.31)$$

Definiujemy również operatory graniczne $\hat{T}^\pm(E)$, w podobny sposób jak $\hat{G}^\pm(E)$.

Istotną częścią teorii rozpraszania wielokrotnego jest równanie Lippmana-Schwingera, którego krótkie i proste wyprowadzenie przedstawione jest poniżej. Równanie to łączy stany rozproszone $|\psi\rangle$ ze stanami niezaburzonymi cząstki padającej $|\phi\rangle$, zdefiniowanymi jako funkcje własne równania Schrödingera cząstki swobodnej:

$$(E - \hat{H}_0)|\phi\rangle = 0 \quad (2.32)$$

Stany rozproszone na potencjale krystalicznym V z kolei spełniają równanie Schrödingera postaci:

$$(E - \hat{H}_0)|\psi\rangle = \hat{V}|\psi\rangle \quad (2.33)$$

Przekształcając równanie 2.33, otrzymujemy relację, która pozwala wyznaczyć stany rozproszone metodą samouzgodnioną. W dalszej części rozważań ograniczymy się do stanów rozproszonych na potencjale V , rozchodzących się od centrum rozpraszającego. Takie stany $|\psi^+\rangle$ generowane są przez "plusowy" operator graniczny Greena $\hat{G}_0^+(E)$:

$$|\psi^+\rangle = (E - \hat{H}_0)^{-1}\hat{V}|\psi^+\rangle \quad (2.34)$$

co jest równoznaczne z zależnością

$$|\psi^+\rangle = \hat{G}_0^+\hat{V}|\psi^+\rangle \quad (2.35)$$

Jak widać równanie to jest jednak niekompletne, gdyż przy zanikającym potencjale $V \rightarrow 0$, czyli w sytuacji gdy ruch cząstki nie jest zaburzony (lub bardzo słabo zaburzony), w poprawnym równaniu powinniśmy otrzymać $|\psi\rangle \rightarrow |\phi\rangle$. Konieczne jest więc dodanie wyrazu opisującego stan niezaburzony:

$$|\psi^+\rangle = |\phi\rangle + \hat{G}_0^+(E)\hat{V}|\psi^+\rangle \quad (2.36)$$

Powyższa zależność, łącząca stany rozproszone ze stanami niezaburzonymi swobodnej cząstki i jest wspomnianym wcześniej równaniem Lippmanna-Schwingera. W reprezentacji położeniowej przyjmuje ono następującą postać:

$$\psi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) + \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (2.37)$$

W literaturze można również spotkać dwie inne, równoważne postaci równania Lippmanna-Schwingera:

$$|\psi^+\rangle = (\mathbb{1} + \hat{G}^+(E)\hat{V})|\phi\rangle \quad (2.38)$$

$$|\psi^+\rangle = (\mathbb{1} + \hat{G}^+(E)\hat{T}^+(E))|\phi\rangle \quad (2.39)$$

Metoda KKR

Metoda KKR jest techniką, która służy do rozwiązania jednocząstkowego równania Kohna-Shama za pomocą funkcji Greena i teorii rozpraszania wielokrotnego. Wyprowadzenie metody znajduje się m.in. w [12, 17–19], dlatego też rozważania ograniczone będą do najważniejszych informacji i wzorów.

Opis elektronów w sieci krystalicznej, znajdujących się w potencjale efektywnym V_{eff} możemy zamienić na opis ruchu cząstek w układzie będącym zbiorem nienakładających się centrów rozpraszających. Potencjał jest wtedy suma efektywnych potencjałów $v_n(\mathbf{r})$, przynależnych do danego n -tego centrum (2.40). W obliczeniach struktury elektronowej, których wyniki prezentowane są w tej rozprawie, wykorzystano przybliżenie potencjału sferycznego, w którym zakładamy, że każdy atom komórki Wignera-Seitza otoczony jest sferą *muffin-tin* umieszczoną w węźle sieci krystalicznej. Wartość potencjału wewnątrz sfery zależy od odległości od jej centrum, z kolei przy odległościach większych od jej promienia R_{MT} (tzw. obszar międzywęzłowy) potencjał przyjmujemy jako stały (często równy zero).

$$V = V_{eff} = \sum_n v_n(\mathbf{r}) \quad (2.40)$$

Podstawiając tak zdefiniowany potencjał do równania 2.31, otrzymujemy wyrażenie opisujące operator dla całego układu centrów rozpraszających:

$$\hat{T}^+(E) = \sum_n (\hat{v}_n + \hat{v}_n \hat{G}_0^+(E) \hat{T}^+(E)) \quad (2.41)$$

Założmy, że rozpatrujemy rozpraszanie na pojedynczym potencjale. Wtedy operator \hat{T} sprowadza się do operatora rozpraszania na pojedynczym węźle tzw. *single site* t_n . Za jego pomocą można zdefiniować szereg rozpraszania (2.42) w interesującym nas układzie, zawierający różne wyrazy przedstawiające coraz bardziej złożone procesy rozpraszania, będące podstawą opisu teoretycznego teorii rozpraszania wielokrotnego.

$$\hat{T} = \sum_i \hat{t}_i + \sum_{j \neq i} \hat{t}_i \hat{G}_0 \hat{t}_j + \sum_{j \neq i} \sum_{m \neq j} \hat{t}_i \hat{G}_0 \hat{t}_j \hat{G}_0 \hat{t}_m \quad (2.42)$$

Z powyższego równania wynika, że elektron poruszający się w sieci krystalicznej przechodzi do stanu kwantowego będącego superpozycją stanów powstających na skutek rozproszeń typu *single site*, następnie rozproszeń dwukrotnych, trzykrotnych, czterokrotnych, aż do N -krotnych, gdzie N jest liczbą węzłów w rozpatrywanej sieci.

W konstrukcji metody KKR poza operatorami \hat{T} i \hat{t}_n , najważniejszymi wielkościami są ścieżkowy operator rozpraszania, macierz stałych struktury KKR oraz równanie sekularne umożliwiające dzięki diagonalizacji uzyskanie pasm energetycznych $E(\mathbf{k})$. Ścieżkowy operator rozpraszania τ_{nm} , zdefiniowany za pomocą (2.43) stanowi opis ścieżki rozpraszania elektronu pomiędzy dwoma centrami, oznaczonymi jako n i m . Opis uwzględnia wszystkie potencjalne ścieżki rozpraszania, czyli funkcja falowa uzyskana przy użyciu \hat{T} jest superpozycją po wszystkich możliwych ścieżkach rozpraszania.

$$\hat{T} = \sum_{n,m} \tau^{nm} \quad (2.43)$$

Zapisując operator τ^{nm} za pomocą operatora rozpraszania \hat{t}_i otrzymujemy relację samouzgodnioną:

$$\tau^{nm} = \hat{t}_n \delta_{nm} + \sum_{i \neq n} \hat{t}_i \hat{G}_0 \tau^{mi} \quad (2.44)$$

Celem obliczeń jest określenie biegunów operatora \hat{T} , które możemy pośrednio znaleźć na podstawie znajomości biegunów operatora τ^{nm} . Wprowadzając tzw. macierz stałych struktury KKR związaną z reprezentacją funkcji Greena cząstki swobodnej:

$$[B(E)]_{LL'}^{nm} = -4\pi\sqrt{E}i \sum_{L''} i^{l-l''-l''} h_{l''}^+(\sqrt{E}R_{nm}) Y_L(\hat{\mathbf{R}}_{nm}) C_{LL''}^{L'} \quad (2.45)$$

równanie 2.44 możemy przekształcić do następującej postaci:

$$\tau_{LL'}^{nm} = t_l^n(E) \left[\delta_{nm}^{LL'} + \sum_{iL''} B_{LL''}^{ni}(E) \tau_{L''L'}^{im}(E) \right] \quad (2.46)$$

W powyższych dwóch równaniach symbolem $Y_L(\hat{\mathbf{R}}_{nm})$ oznaczono harmoniki sferyczne o indeksach $L = (l, m)$, wektor $\mathbf{R}_{nm} = \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n$ opisuje wzajemne położenie centrów rozpraszania n i m , $h_l(x)$ to funkcje Hankla, a $C_{LL''}^{L'}$ to tzw. współczynniki Gaunta, dane równaniem:

$$C_{LL''}^{L'} = \int Y_L(\hat{k}) Y_{L'}(\hat{k}) Y_{L''}^*(\hat{k}) \quad (2.47)$$

Diagonalizując równanie 2.46 w przestrzeni odwrotnej, przy wykorzystaniu transformat Fouriera, oraz ograniczając się do tzw. elementów macierzowych *on the energy shell* ($k = k'$), otrzymujemy:

$$\tau(E, \mathbf{k})_{LL'} = [t(E)^{-1} - B(E, \mathbf{k})]_{LL'}^{-1} \quad (2.48)$$

gdzie $B(E, \mathbf{k})$ jest transformatą Fouriera macierzy stałych struktury KKR. Warto zwrócić uwagę na to, że macierz rozpraszania na pojedynczym potencjale krystalicznym $[t(E)]$ zależy od rodzaju atomów budujących kryształ, podczas gdy $[B(E, \mathbf{k})]$ zawiera informację wyłącznie o geometrii sieci krystalicznej. Poszukiwanie biegunów ścieżkowego rozpraszania jest równoważne określeniu miejsc zerowych wyznacznika macierzy $\tau(E, \mathbf{k})_{LL'}$:

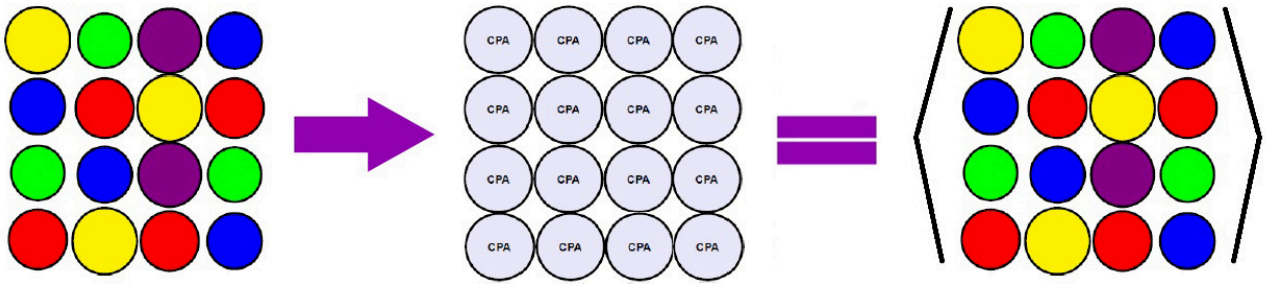
$$\det[t(E)^{-1} - B(E, \mathbf{k})] = 0 \quad (2.49)$$

Powyższe równanie jest równaniem sekularnym metody KKR. Silna nieliniowość i brak monotoniczności w zależnościach wartości własnych równania od energii mocno utrudnia numeryczne znalezienie wyznacznika tej macierzy. Problemy numeryczne związane z pojawianiem się fałszywych miejsc zerowych mają źródło w zerach $B(E, \mathbf{k})$. Stąd też w obliczeniach metodą KKR stosowanych w tej pracy, zaimplementowana została nowa postać równania sekularnego w oparciu o tzw. macierz P [78], której wartości własne zachowują liniowość przy przejściu przez oś energii. Zachowanie monotoniczności funkcji $P(E)$ pozwala w sposób zautomatyzowany wyznaczać relacje dyspersji $E(\mathbf{k})$ dla układów zawierających bardzo dużą liczbę atomów w komórce.

Metoda KKR-CPA

Metoda KKR została stworzona z myślą o układach z zachowaną dyskretną symetrią translacyjną. W przypadku związków nieuporządkowanych chemicznie, takich jak HEA, warunek istnienia symetrii nie jest spełniony. Nie możemy więc zastosować tej techniki, bez odpowiednich dodatkowych założeń i rozszerzeń, stanowiących podstawę przybliżenia koherentnego potencjału. Metoda KKR-CPA jest dedykowana właśnie układom z silnie złamaną symetrią translacyjną mającą źródło w losowym rozmieszczeniu atomów.

Założmy, że mamy układ złożony z n atomów: $A_1A_2A_3(\dots)A_n$. Stężenie i -tego atomu jest równe c_i . Losowe ułożenie atomów w węzłach sieci zastępujemy uporządkowaną siecią efektywnych centrów rozpraszających, tzw. "atomów CPA" (Rys. 2.1), będącą uśrednieniem po wszystkich możliwych konfiguracjach ułożenia atomów w sieci nieuporządkowanej⁶.



Rysunek 2.1: Schemat obrazujący koncepcję przybliżenia koherentnego potencjału, zakładającą zastąpienie rzeczywistej nieuporządkowanej chemicznie sieci, siecią efektywnych atomów CPA.

Analogicznie jak w metodzie KKR, dla uporządkowanej sieci atomów CPA definiujemy operator rozpraszania dla pojedynczego atomu $t_{CPA}(E)$ i ścieżkowy operator rozpraszania $\tau^{CPA}(E)$. Elementy macierzowe drugiego z operatorów określone są następującą formułą:

$$\tau_{LL'}^{CPA,ij}(E) = t_L^{CPA,i}(E)\delta_{ij}\delta_{LL'} + \sum_{L''} \sum_{m \neq i} t_L^{CPA,i}(E)B_{LL''}^{mj}(E)\tau_{L''L'}^{mj}(E) \quad (2.50)$$

Po diagonalizacji równanie 2.50 przyjmuje poniższą postać:

$$\tau_{LL'}^{CPA}(E, \mathbf{k}) = \left[t^{CPA}(E) - B(E, \mathbf{k}) \right]_{LL'}^{-1} \quad (2.51)$$

Założmy, że jeden z atomów CPA, o wektorze wodzącym \mathbf{R}_0 , podmieniamy atomem A_x . Innymi słowy, formułujemy problem domieszki w uporządkowanej sieci (tzw. *impurity problem*). Możemy wówczas zapisać:

$$t^i = t^{CPA} + (t^{A_x} - t^{CPA})\delta_{i0} \quad (2.52)$$

Z powyższej formuły widać wyraźnie, że rozpraszanie związane z nieporządkiem chemicznym znika, jeśli węzeł jest zajęty wyłącznie przez jeden atom. Podstawiając wyrażenie 2.52 do rów-

⁶W dalszej części rozprawy cudzysłów będzie pomijany

ania 2.50, otrzymujemy:

$$\tau_{LL'}^{A_x,00}(E) = \left[\frac{\tau^{CPA,00}(E)}{1 - [t_{A_x}^{-1}(E) - t_{CPA}^{-1}(E)]\tau^{CPA,00}(E)} \right]_{LL'} \quad (2.53)$$

gdzie $\tau_{LL'}^{CPA,00}$ dane jest równaniem:

$$\tau_{LL'}^{CPA,00}(E) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} [t_L^{CPA}(E) - B_{LL'}(E, \mathbf{k})]_{LL'}^{-1} \quad (2.54)$$

Uśrednione rozpraszanie w punkcie o wektorze \mathbf{R}_0 w sieci nieuporządkowanej musi być identyczne, jak w sieci atomów CPA i stanowi treść tzw. warunku CPA:

$$\tau_{LL'}^{CPA,00}(E) = \sum_x^n c_x \tau_{LL'}^{A_x,00}(E) \quad (2.55)$$

Macierze operatora rozpraszania są zespolone, co oznacza że zespolony jest również koherentny potencjał krystaliczny, jak i energia elektronu poruszającego się w sieci atomów CPA. Część rzeczywista energii opisuje energię pasmową elektronu (jeżeli w danym układzie można zdefiniować pasma $E(\mathbf{k})$). Z kolei część urojona powiązana jest z szerokością rozmycia pasma energetycznego i czasem życia elektronu w danym stanie τ :

$$\tau = \frac{\hbar}{2\text{Im}(E)} \quad (2.56)$$

W oparciu o efektywne funkcję Greena układu atomów CPA, będącą funkcją Greena wyśrednioną względem możliwych konfiguracji rozpatrywanego układu nieuporządkowanego:

$$G^{CPA}(E) = \sum_i c_i G_i(E) \quad (2.57)$$

możemy obliczyć całkowitą liczbę elektronów, jak też funkcje gęstości stanów.

Zastosowanie uogólnionej formuły Lloyda [21] pozwala wyznaczyć liczbę stanów elektronowych w prostszy sposób, niż poprzez obliczanie całek po stanach zajętych. Ponadto umożliwia dokładne wyznaczenie poziomu Fermiego bez konieczności uprzedniego wyznaczenia gęstości stanów elektronowych.

Metoda superkomórki

Metoda ta polega na przybliżeniu stopu nieuporządkowanego uporządkowanym układem, będącym wielokrotnością komórki elementarnej. Skala multiplikacji w każdym z trzech kierunków wyznaczonych przez kartezjański układ współrzędnych zależy od rozpatrywanego układu i jest uwarunkowana takim obsadzeniem węzłów sieci krystalicznej przez atomy bazy, aby najbardziej zbliżyć się do stechiometrii układu realnego. Przykładowo, minimalny wymiar odpowiedniej superkomórki $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ wynosi $3 \times 3 \times 1$. Taka wielokrotność gwarantuje możliwość rozmieszczenia 18 atomów, przy zachowaniu proporcji pomiędzy koncentracjami pierwiastków składowych. Technika supekomérek pozwala na modelowanie uporządkowania bliskiego zasięgu (SRO, *short range order*), jak również umożliwia obliczenia układów nieuporządkowanych z

uwzględnieniem dystorsji sieci krystalicznej. Są to niewątpliwie jej zalety, ale niestety posiada ona kilka ograniczeń. Przede wszystkim, superkomórka ma niższą symetrię niż komórka elementarna, co wpływa na kształt zmniejszonej IRBZ. Pojawia się tzw. *band folding*, utrudniający poprawną interpretację pasm elektronowych i powierzchni Fermiego. Nie bez znaczenia jest również dłuższy czas obliczeń w porównaniu do czasu trwania rachunków KKR-CPA.

Rozdział 3

Elementy teorii nadprzewodnictwa

Historia nadprzewodnictwa sięga 1911 roku, kiedy H. Kammerlingh-Onnes podczas przepuszczania prądu przez próbkę rtęci schłodzoną do temperatury ok. 4 K zaobserwował gwałtowny zanik oporu elektrycznego w pobliżu tzw. temperatury krytycznej przejścia metal-nadprzewodnik. Wartości temperatury krytycznej T_c są bardzo zróżnicowane - od ułamków K do temperatur pokojowych¹. Ze względu na wartość T_c dzielimy nadprzewodniki na niskotemperaturowe i wysokotemperaturowe, gdzie przyjętą granicą jest temperatura wynosząca około 30 K. W 1933 roku W. Meissner i R. Ochsenfeld opisali drugą fundamentalną cechę nadprzewodników: idealny diamagnetyzm, polegający na wypychaniu pola magnetycznego z wnętrza układu będącego w stanie nadprzewodzącym. To zjawisko, znane jako efekt Meissnera, stanowi podstawę drugiego podziału nadprzewodników na:

- nadprzewodniki I rodzaju, które wykazują efekt Meissnera w polu mniejszym od pewnego pola krytycznego o natężeniu $H_C(T)$, natomiast w większym polu przechodzą do stanu normalnego
- nadprzewodniki II rodzaju, które charakteryzują się obecnością dwóch pól krytycznych. Poniżej pola $H_{c1}(T)$ występuje jedynie efekt Meissnera. Pomiędzy H_{c1} a H_{c2} , gdy nadprzewodnik jest w tzw. stanie mieszanym, pole magnetyczne częściowo wnika do nadprzewodnika w postaci tzw. worteksów, a strumień wnikałego pola jest skwantowany (równanie 3.1). Powyżej $H_{c2}(T)$ pole wnika już do całej objętości próbki.

$$\phi_B = n \frac{h}{2e} \quad (3.1)$$

Istnieje kilka teorii opisujących nadprzewodnictwo niskotemperaturowe, m.in. teoria Londónów czy teoria Ginzburga-Landaua, obie będące charakterystykami fenomenologicznymi, szeroko omawianymi w podręcznikach fizyki ciała stałego. Rozważania teoretyczne nad mechanizmami nadprzewodnictwa ograniczono do przedstawienia zarysu teorii J. Bardeena, L. Coopera i J. R. Schrieffera (teorii BCS) oraz procedurę wyznaczania temperatury krytycznej w oparciu o oddziaływanie elektron-fonon.

¹Nadprzewodnictwo w temperaturach zbliżonych do pokojowych zaobserwowano m.in. w H_2S , pod wysokimi ciśnieniami.

3.1 Teoria BCS

Teoria Bardeena-Coopera-Schrieffera, sformułowana w 1957 roku, jest jedną z mikroskopowych teorii wyjaśniających mechanizm nadprzewodnictwa w nadprzewodnikach niskotemperaturowych. Teoria BCS oparta jest na pojęciu tzw. pary Coopera, będącej stanem związanym dwóch elektronów (fermionów), znajdujących się w bliskim sąsiedztwie powierzchni Fermiego i wzajemnie się przyciągających.

Hamiltonian pojedynczej pary Coopera w formalizmie II kwantyzacji jest sumą energii kinetycznej i energii związanej z procesem rozpraszania pod wpływem potencjału przyciągającego $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$, ze stanu $(\mathbf{k}' \downarrow, -\mathbf{k}' \downarrow)$ do stanu $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow)$:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \hat{a}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{a}_{\mathbf{k}'\uparrow} \quad (3.2)$$

Symbolami $\hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$ oraz $\hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}$ oznaczono odpowiednio operator kreacji i operator anihilacji elektronu w stanie o wektorze falowym \mathbf{k} i spinie σ . Przyjmujemy, że przyciągający potencjał parujący $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ jest stały i różny od zera tylko w sąsiedztwie poziomu Fermiego:

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} -V & \text{dla } k_F - \Delta k_F \leq k, k' \leq k_F + \Delta k_F \\ 0 & \text{dla pozostałych przypadków} \end{cases}$$

W rzeczywistych układach do hamiltonianu 3.2 musimy dodać wyraz $\mu N_e = -\mu \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}$, gdzie N_e to liczba elektronów. Symbolem μ oznaczono potencjał chemiczny, który przyjmujemy jako poziom odniesienia energii, tj. $\epsilon_{\mathbf{k}} \equiv \epsilon_{\mathbf{k}} - \mu$.

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \hat{a}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{a}_{\mathbf{k}'\uparrow} \quad (3.3)$$

Jednym z założeń teorii BCS jest $\mu = const$, bez względu na rozpatrywany stan układu (normalny lub nadprzewodzący) czy temperaturę². Hamiltonian uwzględnia jedynie oddziaływania pary cząstek o przeciwnych zestawach \mathbf{k} i σ , będących parą Coopera.

Korzystając z przybliżenia Hartree-Focka:

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \hat{a}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{a}_{\mathbf{k}'\uparrow} \simeq \langle \hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle \hat{a}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{a}_{\mathbf{k}'\uparrow} + \langle \hat{a}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{a}_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle \hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} - \langle \hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle \langle \hat{a}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{a}_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle \quad (3.4)$$

i wprowadzając nowy parametr $\Delta_{\mathbf{k}}$:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle \hat{a}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{a}_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle \quad (3.5)$$

$$\Delta_{\mathbf{k}}^* = \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle \hat{a}_{\mathbf{k}'\uparrow}^{\dagger} \hat{a}_{-\mathbf{k}'\downarrow}^{\dagger} \rangle \quad (3.6)$$

otrzymujemy wyjściowy hamiltonian (3.2) w postaci:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}} (\Delta_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} + \Delta_{\mathbf{k}}^* \hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow}) - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle \hat{a}_{\mathbf{k}'\uparrow}^{\dagger} \hat{a}_{-\mathbf{k}'\downarrow}^{\dagger} \rangle \langle \hat{a}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{a}_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle \quad (3.7)$$

²założenie słuszne tylko dla nadprzewodników klasycznych

W dalszych rozważaniach korzystne będzie wprowadzenie reprezentacji dwuwymiarowej Nambu (elektronowo-dziurowej). Definiujemy następujące obiekty pseudowektorowe:

$$(\hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger, \hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}) \quad (3.8)$$

oraz

$$\begin{pmatrix} \hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \equiv (\hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger, \hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow})^\dagger \quad (3.9)$$

Hamiltonian 3.7 możemy przedstawić wtedy w postaci:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{\mathbf{k}} (\hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger, \hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}) \begin{pmatrix} \epsilon_{\mathbf{k}}, & \Delta_{\mathbf{k}} \\ \Delta_{\mathbf{k}'}^*, & -\epsilon_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \\ & + \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle \hat{a}_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger \hat{a}_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger \rangle \langle \hat{a}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{a}_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle \end{aligned} \quad (3.10)$$

Macierz o wymiarze 2×2 , będąca częścią pierwszego wyrazu opisującego energię kinetyczną, ma dwie wartości własne:

$$\pm E_{\mathbf{k}} = \pm \sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2} \quad (3.11)$$

Przyjmujemy, że stany kwazielektronowe mają energię $E_{\mathbf{k}}$, a kwazidziurowe $-E_{\mathbf{k}}$. Z uwagi na to, że nie są to wartości własne stanów określonych przez operatory $\hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger$ i $\hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}$, koniecznym jest zdefiniowanie nowych, właściwych operatorów. W tym celu posłużymy się diagonalizującą transformacją Bogoliubova, wprowadzającą operatory kwazicząstkowe $\hat{\alpha}_{\mathbf{k}}$ oraz $\hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger$:

$$\begin{pmatrix} \hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} & -\nu_{\mathbf{k}} \\ \nu_{\mathbf{k}} & u_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\alpha}_{\mathbf{k}} \\ \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

gdzie $u_{\mathbf{k}}$ i $\nu_{\mathbf{k}}$ to tzw. czynniki koherencji³:

$$u_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 + \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

$$\nu_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.14)$$

Hamiltonian po transformacji przyjmuje następującą postać:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} \left(\hat{\alpha}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\alpha}_{\mathbf{k}} - \hat{\beta}_{\mathbf{k}} \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger \right) + \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} + \frac{\Delta^2}{V} \quad (3.15)$$

gdzie

$$\Delta \equiv \Delta_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle \hat{a}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{a}_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle = -V \sum_{\mathbf{k}} \langle \hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \quad (3.16)$$

³Wyznaczenie czynników koherencji wymaga przyjęcia warunku znikania wyrazów pozadiagonalnych postaci $\hat{\alpha}_{\mathbf{k}} \hat{\beta}_{\mathbf{k}}$, $\hat{\alpha}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger$ w hamiltonianie po diagonalizacji

jest tzw. przerwą energetyczną. Przechodząc do reprezentacji kwazicząstkowej, z powyższego równania możemy wyprowadzić równanie samouzgodnione pozwalające wyznaczyć wartość Δ . Korzystając z transformacji odwrotnej do transformacji opisanej równaniem 3.12, otrzymujemy:

$$\Delta = V \sum_{\mathbf{k}} [-u_{\mathbf{k}} \nu_{\mathbf{k}} \langle \hat{a}_{-\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} \rangle + u_{\mathbf{k}} \nu_{\mathbf{k}} \langle \hat{\beta}_{\mathbf{k}} \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle] \quad (3.17)$$

Ponieważ kwazicząstki są fermionami, operatory $\hat{a}_{\mathbf{k}}$ oraz $\hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger$ spełniają fermionowe reguły antykomutacji, a liczby kwazicząstek podlegają statystyce Fermiego-Diraca. Pierwsza własność pozwala zmodyfikować równanie 3.17 do postaci:

$$\Delta = V \sum_{\mathbf{k}} -u_{\mathbf{k}} \nu_{\mathbf{k}} [\langle \hat{a}_{-\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} \rangle + \langle \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\beta}_{\mathbf{k}} \rangle + 1] \quad (3.18)$$

a druga umożliwia wyprowadzenie szukanego równania samouzgodnionego:

$$\Delta = V \Delta \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2E_{\mathbf{k}}} \tanh \left(\frac{E_{\mathbf{k}}}{2k_B T} \right) \quad (3.19)$$

Rozwiązaniem powyższego równania, obok rozwiązania trywialnego opisującego stan normalny ($\Delta = 0$), jest następująca zależność:

$$1 = V \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}} \tanh \left(\frac{\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}}{2k_B T} \right) \quad (3.20)$$

Zamieniając sumę w powyższym równaniu na całkę względem energii, w granicach $[-\hbar\omega_D, \hbar\omega_D]$ gdzie ω_D jest częstością Debye'a, jesteśmy w stanie obliczyć wartość przerwy energetycznej w temperaturze zera bezwzględnego⁴:

$$\Delta_0 = 2\hbar\omega_D \exp \left(- \frac{1}{VN(E_F)} \right) \quad (3.21)$$

Możemy również wyznaczyć, z warunku znikania przerwy energetycznej, wartość temperatury krytycznej, jako energii termodynamicznej potrzebnej do rozerwania pary Coopera:

$$k_B T_c \simeq 1.13 \hbar\omega_D \exp \left(- \frac{1}{VN(E_F)} \right) \quad (3.22)$$

W równaniach 3.21 i 3.22 po prawej stronie mamy ten sam czynnik $\hbar\omega_D \exp(-\frac{1}{VN(E_F)})$, stąd też przyrównując oba równania uzyskujemy relację łączącą przerwę nadprzewodzącą z temperaturą krytyczną:

$$\frac{2\Delta_0}{k_B T_c} \simeq 3.53 \quad (3.23)$$

3.2 Oddziaływanie elektron-fonon

Podstawy teorii drgań sieci krystalicznej

Zgodnie z klasyczną teorią drgań, energię potencjalną sieci krystalicznej $E(\mathbf{R})$ możemy rozwinąć w szereg Taylora względem wychylenia z położenia równowagi μ -tego atomu (w n -tej komórce

⁴Zakładamy, że oddziaływanie przyciągające jest słabe, czyli $VN(E_F) \ll 1$

prymitywnej) \mathbf{U}_μ^n . Pomijamy wyrazy wyższe od kwadratowych, które opisują efekty anharmoniczne. Nie uwzględniamy również pierwszej pochodnej, ponieważ w stanie podstawowym jest ona równa 0. Formuła opisująca energię potencjalną ma następującą postać:

$$E(\mathbf{R}) = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mu, \mathbf{m}, \nu} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R}_\mu^n, \mathbf{R}_\nu^m)}{\partial \mathbf{U}_\mu^n \partial \mathbf{U}_\nu^m} \mathbf{U}_\mu^n \mathbf{U}_\nu^m \quad (3.24)$$

Symbolem \mathbf{R}_μ^n oznaczono wektor wodzący atomu μ w n -tej komórce prymitywnej, a E_0 jest energią w stanie równowagi. Pochodne II rzędu definiują tzw. macierz stałych siłowych:

$$\Phi_{ij}(\mathbf{n}, \mu; \mathbf{m}, \nu) = \frac{\partial^2 E(\mathbf{R}_\mu^n, \mathbf{R}_\nu^m)}{\partial \mathbf{U}_{i,\mu}^n \partial \mathbf{U}_{j,\nu}^m} \quad (3.25)$$

która jest niezmiennicza względem translacji:

$$\Phi_{ji}(\mathbf{m}, \nu; \mathbf{n}, \mu) = \Phi_{ij}(\mathbf{n}, \mu; \mathbf{m}, \nu) = \Phi_{ij}(0, \mu; (\mathbf{m} - \mathbf{n}), \nu) \quad (3.26)$$

Klasyczne równanie ruchu możemy zapisać w postaci:

$$M_\mu \frac{\partial^2 \mathbf{U}_i(\mathbf{n}, \mu)}{\partial^2 t} = - \sum_{\mathbf{m}, \nu, j} \Phi_{ij}(0, \mu; (\mathbf{m} - \mathbf{n}), \nu) \mathbf{U}_j(\mathbf{m}, \nu) \quad (3.27)$$

Powyższe równanie można rozwiązać korzystając z transformacji Fouriera wektorów wychyleń do przestrzeni wektora falowego:

$$\mathbf{U}_i(\mathbf{n}, \mu) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu}} \epsilon_{i\mu}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\mu^n - \omega t)} \quad (3.28)$$

gdzie $\epsilon_{i\mu}(\mathbf{k})$ jest wektorem polaryzacji. W dalszych rozważaniach skupimy się na pojedynczej, centralnej komórce prymitywnej, czyli przyjmujemy $n = 0$. Po przegrupowaniu wyrazów równanie ruchu uwzględniające transformację współrzędnych przyjmuje postać:

$$\omega^2 \epsilon_{i\mu}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_\nu M_\mu}} \sum_{\mathbf{m}, \nu, j} \Phi_{ij}(0, \mu; \mathbf{m}, \nu) \epsilon_{j\nu}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_\nu^m - \mathbf{R}_\mu^0)} \quad (3.29)$$

Wprowadzając macierz dynamiczną $\mathbf{D}(\mathbf{k}, \mu, \nu)$, definiowaną przez stałe siłowe w przestrzeni odwrotnej:

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}, \mu, \nu) = \frac{1}{\sqrt{M_\nu M_\mu}} \sum_{\mathbf{m}} \Phi(0, \mu; \mathbf{m}, \nu) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_\nu^m - \mathbf{R}_\mu^0)} \quad (3.30)$$

możemy uprościć równanie 3.29 do postaci:

$$\omega^2 \epsilon_{i\mu}(\mathbf{k}) = \mathbf{D}(\mathbf{k}, \mu, \nu) \epsilon_{j\nu}(\mathbf{k}) \quad (3.31)$$

którą z kolei można identyfikować jako równanie własne macierzy dynamicznej, umożliwiające dzięki diagonalizacji macierzy $\mathbf{D}(\mathbf{k}, \mu, \nu)$, wyznaczenie wartości ω^2 :

$$\det|\mathbf{D}(\mathbf{k}, \mu, \nu) - \omega^2| = 0 \quad (3.32)$$

Oddziaływanie elektron-fonon

Teoretyczny opis oddziaływania elektron-fonon zaczniemy od zdefiniowania hamiltonianu. Korzystając z przybliżenia adiabaticznego, możemy rozseparować składową elektronową od fononowej, rozpatrując oddzielnie hamiltoniany H_{el} i H_{ph} . Powiniśmy jednak jeszcze uwzględnić oddziaływanie pomiędzy elektronami i fononami, polegające na rozpraszaniu elektronu ze stanu \mathbf{k} do stanu $\mathbf{k} + \mathbf{q}$, przy równoległej absorpcji fononu o pędzie \mathbf{q} albo emisji fononu o pędzie $-\mathbf{q}$. Pełny hamiltonian jest zatem sumą trzech wyrazów:

$$\hat{H}_F = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{ph} + \hat{H}_{ep} \quad (3.33)$$

gdzie

$$\hat{H}_{el} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} E(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}, \sigma} \quad (3.34)$$

$$\hat{H}_{ph} = \sum_{\mathbf{q}, \nu} \omega(\mathbf{q}) (b_{\mathbf{q}, \nu}^\dagger b_{\mathbf{q}, \nu} + \frac{1}{2}) \quad (3.35)$$

$$\hat{H}_{ep} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma, \mathbf{q}, \nu} g_\nu(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}) a_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}, \sigma} [b_{\mathbf{q}, \nu} + b_{-\mathbf{q}, \nu}^\dagger] \quad (3.36)$$

Powyższe wkłady do hamiltonianu zapisane zostały w formalizmie II kwantyzacji, gdzie $a_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger$ i $a_{\mathbf{k}, \sigma}$ są operatorami kreacji i anihilacji elektronu, a $b_{\mathbf{q}, \nu}^\dagger$ oraz $b_{\mathbf{q}, \nu}$ operatorami kreacji i anihilacji fononu. Element macierzowy $g_\nu(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ określający siłę oddziaływania pomiędzy elektronami i fononami, stanowi funkcję sprzężenia elektron-fonon:

$$g_\nu(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\sqrt{\frac{1}{2MN\omega(\mathbf{q}, \nu)}} \langle \psi_{\mathbf{k}} | \epsilon(\mathbf{q}, \nu) \nabla_{\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) | \psi_{\mathbf{k}'} \rangle \quad (3.37)$$

W celu scharakteryzowania rozpraszania elektronów do wszystkich możliwych stanów o określonej energii $E(\mathbf{k}) \pm \omega(\mathbf{q})$, leżących w sąsiedztwie energii Fermiego musimy wprowadzić ogólniejszą funkcję sprzężenia $\alpha^2 F(\omega; \mathbf{k})$:

$$\alpha^2 F(\omega; \mathbf{k}) \equiv \sum_{\nu} \sum_{\mathbf{k}'} |g_\nu(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 \delta(E(\mathbf{k}') - E_F) \delta(\omega - \omega(\mathbf{q}, \lambda)) \quad (3.38)$$

Obliczając średnią z funkcji sprzężenia po wszystkich stanach początkowych zlokalizowanych na powierzchni Fermiego, definiujemy tzw. funkcję sprzężenia Eliashberga $\alpha^2 F(\omega)$:

$$\langle \alpha^2 F(\omega; \mathbf{k}) \rangle_{\mathbf{k}} \equiv \alpha^2 F(\omega) \quad (3.39)$$

Funkcja $\alpha^2 F(\omega)$ stanowi podstawę jednego z najważniejszych parametrów charakteryzujących stan nadprzewodzący w nadprzewodnikach klasycznych, czyli bezwymiarowej stałej sprzężenia elektron-fonon λ :

$$\lambda = 2 \int_0^{\omega_{max}} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (3.40)$$

Określa ona siłę oddziaływania pomiędzy elektronami i fononami. Zazwyczaj przyjmuje wartości z zakresu od 0.1 do 2, przy czym za granicę wyznaczającą silne sprzężenie elektron-fonon

przyjmuje się wartość 1. Niestety, ściśle wyznaczenie funkcji sprzężenia Eliashberga jest często trudne, na przykład w układach domieszkowanych czy też silnie nieuporządkowanych. Istnieje jednak inny sposób, polegający na rozdzieleniu wkładu fononowego i wkładu elektronowego. Jest to możliwe dzięki spostrzeżeniu McMillana, że pierwszy moment funkcji $\alpha^2 F(\omega)$, dany wyrażeniem postaci $\omega \alpha^2 F(\omega) d\omega$, nie zależy od widma fononowego. Stała sprzężenia elektron-fonon określona jest przez stosunek parametrów zależnych jedynie od struktury elektronowej, masy atomów oraz czynnika $\langle \omega^2 \rangle$, mającego wymiar średniej kwadratowej częstości drgań i zależnego od gęstości stanów fononowych.

$$\lambda = \frac{N(E_F) \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle} \quad (3.41)$$

W powyższym równaniu $\langle I^2 \rangle$ jest średnią po powierzchni Fermiego z elementu macierzowego $\langle \mathbf{k} | \epsilon(\mathbf{q}, \nu) \nabla_{\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' \rangle$. Iloczyn $N(E_F)$ i $\langle I^2 \rangle$ jest tzw. parametrem McMillana-Hopfielda η :

$$\eta = N(E_F) \langle I^2 \rangle \quad (3.42)$$

Warto także zauważyć, że $\langle \omega^2 \rangle$ nie jest średnią kwadratową w sensie matematycznym drugiego momentu funkcji gęstości stanów fononowych $F(\omega)$, tylko funkcji $\alpha^2 F(\omega)/\omega$.

$$\langle \omega^2 \rangle \equiv \int_0^{\omega_{max}} \omega \alpha^2 F(\omega) d\omega / \int_0^{\omega_{max}} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (3.43)$$

Wartość $\langle \omega^2 \rangle$ dla dużej liczby pierwiastków i związków wyznacza się na podstawie fononowej gęstości stanów, z powodu zbliżonych kształtów funkcji sprzężenia Eliashberga i $F(\omega)$ [24]. W przypadku układów monoatomowych, możemy również skorzystać z przybliżenia wiążącego $\langle \omega^2 \rangle$ z temperaturą Debye'a [79–81]:

$$\langle \omega^2 \rangle \simeq \frac{1}{2} \theta_D^2 \quad (3.44)$$

Formuła będąca definicją $\langle I^2 \rangle$ ma skomplikowaną postać, przez co obliczenie tego parametru jest trudnym zadaniem. Istnieje jednak technika pozwalająca na efektywne wyznaczenie $\langle I^2 \rangle$: przybliżenie RMTA (*Rigid Muffin Tin Approximation*). Metoda została zaproponowana przez G. D. Gaspariego i B. L. Gyorffy'ego [82–84] dla układów jednoatomowych, aczkolwiek po odpowiednim rozszerzeniu wykorzystywane jest również w obliczeniach układów wieloatomowych. Wkład elektronowy η_i do stałej sprzężenia elektron-fonon, pochodzący od i -tego atomu, jest funkcją parametrów, które bezpośrednio można wyznaczyć na podstawie obliczeń struktury elektronowej:

$$\eta_i = \sum_l \frac{(2l+2) n_l^i(E_F) n_{l+1}^i(E_F)}{(2l+1)(2l+3) N(E_F)} \left| \int_0^{R_{MT}^i} r^2 R_l^i(E_F, r) \frac{dV^i(r)}{dr} R_{l+1}^i(E_F, r) \right|^2, \quad (3.45)$$

gdzie l to orbitalna liczba kwantowa, $n_l^i(E_F)$ - parcjalne gęstości stanów na poziomie Fermiego, $N(E)$ - całkowita gęstość stanów, R_{MT}^i - promień sfery *muffin-tin* i -tego atomu, $V(r)$ - potencjał krystaliczny, a symbol R_l^i oznacza funkcję radialną, znormalizowaną do jedności wewnątrz sfery

muffin-tin. Stała sprzężenia elektron-fonon jest sumą wkładów od poszczególnych atomów w komórce elementarnej:

$$\lambda = \sum_i \lambda_i = \sum_i \frac{\eta_i}{M_i \langle \omega_i^2 \rangle} \quad (3.46)$$

Dla układów charakteryzujących się silnym sprzężeniem pomiędzy elektronami a drganiami sieci krystalicznej, temperaturę krytyczną można wyznaczyć stosując analityczny wzór McMillana [85]:

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp \left[- \frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right] \quad (3.47)$$

gdzie μ^* jest bezwymiarowym parametrem oddziaływania kulombowskiego. Jego wartość zazwyczaj przyjmuje się pomiędzy 0.10 a 0.13.

Część II

Wyniki obliczeń

Szczegóły techniczne obliczeń

Obliczenia struktury elektronowej stopów o wysokiej entropii, których analiza stanowi treść następujących rozdziałów rozprawy, prowadzone były za pomocą metody Korringi-Kohna-Rostokera w ramach przybliżenia koherentnego potencjału, stanowiącej trzon kodów obliczeniowych autorstwa prof. dr hab. Stanisława Kaprzyka Katedry Fizyki Materii Skondensowanej Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. Dla rozróżnienia, skrótem FD (*full disorder*) oznaczane będą wyniki uzyskane dla układu całkowicie nieuporządkowanego, symbolem D(-) rezultaty obliczeń superkomórek $3 \times 3 \times 1$ z założeniem idealnej sieci krystalicznej, z kolei symbol D(+) będzie używany w opisie wyników rachunków superkomórek z uwzględnioną dystorsją.

W rachunkach korzystano z przybliżenia potencjału sferycznego *muffin-tin*. Dobór promienia sfery R_{MT} zależał od stopnia nieuporządkowania chemicznego. W przypadku obliczeń zakładających całkowite nieuporządkowanie chemiczne, wartość promienia ustalono tak aby zapewnić maksymalny współczynnik upakowania. W tym celu posłużono się relacją $R_{MT} = a\sqrt{3}/4$, gdzie a to stała sieci danego stopu. Z kolei w rachunkach superkomórek $3 \times 3 \times 1$ D(-) i D(+) dobór wartości R_{MT} okazał się problematyczny. W obliczeniach modeli D(-) optymalnym było zapewnienie maksymalnego współczynnika upakowania przez zastosowanie wyżej wspomnianej relacji. Niestety, w przypadku obliczeń uwzględniających dystorsję taka wartość promienia skutkowałą nakładaniem się sfer *muffin-tin* na siebie. Z tego powodu zmniejszono R_{MT} do $2.5a_B$. Taką samą wartość promienia sfery *muffin-tin* użyto w obliczeniach układów D(-), ponieważ przy dwóch różnych zestawach parametrów pojawia się problem wiarygodności porównania wyników ze względu na pewien wpływ wartości R_{MT} na takie wielkości jak $N(E_F)$ czy współczynniki McMillana-Hopfielda.

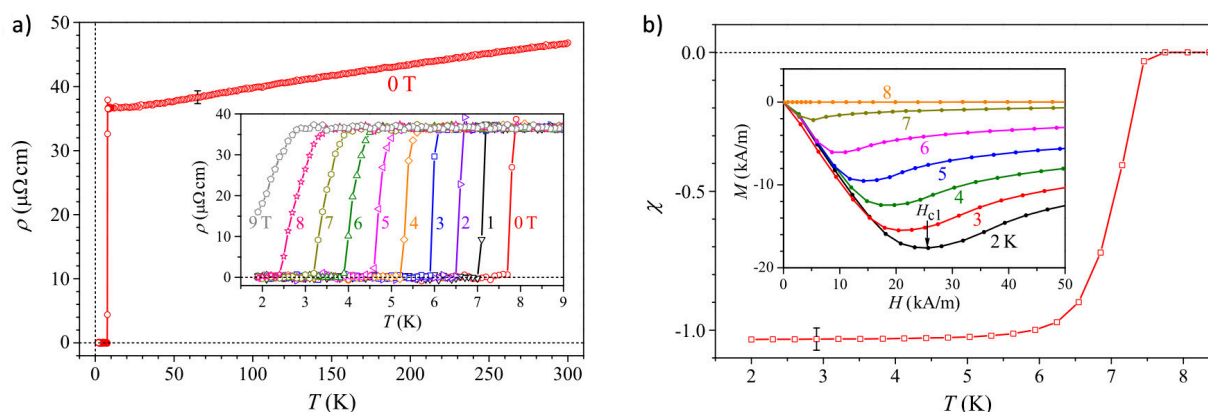
Używane parametryzacje przybliżenia LDA to parametryzacja Perdew i Wanga [75] oraz parametryzacja Bartha-Hedina [73]. Przyjęto maksymalną wartość orbitalnej liczby kwantowej l_{max} równą 3, co jest wystarczające w przypadku pierwiastków budujących rozpatrywane stopy. Poziom Fermiego wyznaczany był przy pomocy uogólnionej formuły Lloyda. Siatka punktów \mathbf{k} w przestrzeni odwrotnej zbudowana była z ~ 450 punktów. W używanych kodach obliczeniowych do wyznaczania gęstości stanów korzystano z metody całkowania po tetraedrach w przestrzeni odwrotnej. W przypadku prezentowanych obliczeń liczbę tetraedrów ustalono na 2500–2800.

Weryfikacja modelu Debye’a-Gruneisena na przykładzie Ta i Nb wymagała wyznaczenia gęstości stanów fononowych. Obliczenia te przeprowadzono za pomocą pakietu Quantum Espresso [86, 87], korzystając z potencjałów wymiennie-korelacyjnych w parametryzacji Perdew-Burke-Ernzerhof’a (*PBE*) [88]. Dystorsja sieci krystalicznej symulowana była poprzez relaksację położeń atomów, wykonaną przy pomocy pakietu Wien2k [89].

Rozdział 4

Nadprzewodzące stopy TaNbHfZrTi

Pierwszym opisanym w literaturze stopem z grupy TaNbHfZrTi był układ równowagowy, zawierający pierwiastki w identycznych stężeniach. Niemniej, był on badany jedynie pod kątem własności strukturalnych i mechanicznych [90]. W 2014 roku grupa badawcza ze Słowenii, we współpracy z fizykami ze Szwajcarii i Niemiec [91] rozszerzyła badania tej rodziny stopów o własności nadprzewodzące poprzez stworzenie układu o wzorze $\text{Ta}_{0.34}\text{Nb}_{0.33}\text{Hf}_{0.08}\text{Zr}_{0.14}\text{Ti}_{0.11}$. Analiza dyfraktogramu wykazała, że związek ten krystalizuje w strukturze przestrzennie centrowanej *bcc* (grupa przestrzenna $Im\bar{3}m$, nr 229) o stałej sieci równej 3.36 Å. Nie zidentyfikowano innych faz krystalicznych. Obliczony teoretyczny parametr sieciowy na bazie stałych sieci pierwiastków

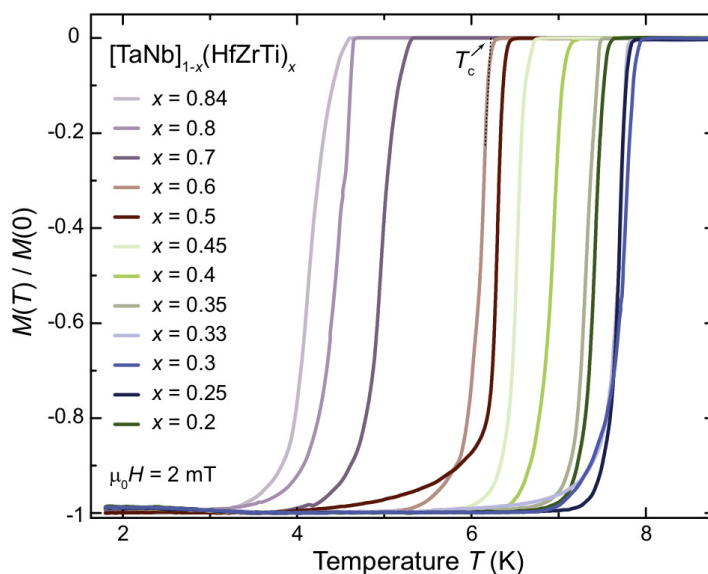


Rysunek 4.1: $\text{Ta}_{0.34}\text{Nb}_{0.33}\text{Hf}_{0.08}\text{Zr}_{0.14}\text{Ti}_{0.11}$: (a) zależność oporności elektrycznej ρ od temperatury T . (b) Podatność magnetyczna χ zmierzona w polu magnetycznym równym 5 mT, w zakresie temperatur bliskich temperatury krytycznej. Wykres wewnętrzny obrazuje krzywe magnetyzacji. Oba wykresy pochodzą z pracy [91].

w ich stanach podstawowych¹, przy wykorzystaniu prawa Vegarda, pozostaje w zgodności z wartością eksperymentalną. Potwierdza to istnienie nieporządku chemicznego w układzie. Poszerzenie pików dyfrakcyjnych autorzy publikacji [91] przypisują istnieniu dystorsji. Na Rysunku 4.1-a przedstawiona jest zależność oporności elektrycznej ρ od temperatury [91]. Widoczny jest

¹stałe sieci Hf, Zr, Ti w strukturach *bcc*, poddano ekstrapolacji z granicy wysokotemperaturowej do poziomu temperatury pokojowej

wyraźny, gwałtowny spadek ρ jednoznacznie świadczący o przejściu układu do stanu nadprzewodzącego. Stop $\text{Ta}_{0.34}\text{Nb}_{0.33}\text{Hf}_{0.08}\text{Zr}_{0.14}\text{Ti}_{0.11}$ charakteryzuje się stosunkowo niską temperaturą krytyczną, wynoszącą 7.27 ± 0.07 K. Taka wartość T_c odpowiada stałej sprzężenia elektron-fonon wynoszącej ok. 0.8, co wskazuje na słabe sprzężenie elektron-fonon. Kształty krzywych magnetyzacji, jak i ich ewolucja przy rosnącym natężeniu pola magnetycznego są typowe dla nadprzewodników drugiego rodzaju (Rys. 4.1-b). Wartości pól krytycznych $\mu_0 H_{c1}$ i $\mu_0 H_{c2}$ wynoszą odpowiednio 32 mT oraz 8.15 T. Druga wartość jest o wiele niższa od granicy Pauliego dla słabego sprzężenia elektron-fonon, co potwierdza tezę o konwencjonalnym mechanizmie nadprzewodnictwa, wynikającym z oddziaływania elektronów ze wzbudzeniami sieci krystalicznej. Dopasowanie zależności $C(T)$ postaci $C/T = \gamma + \alpha T^2$ do wartości pomiarowych pozwoliło

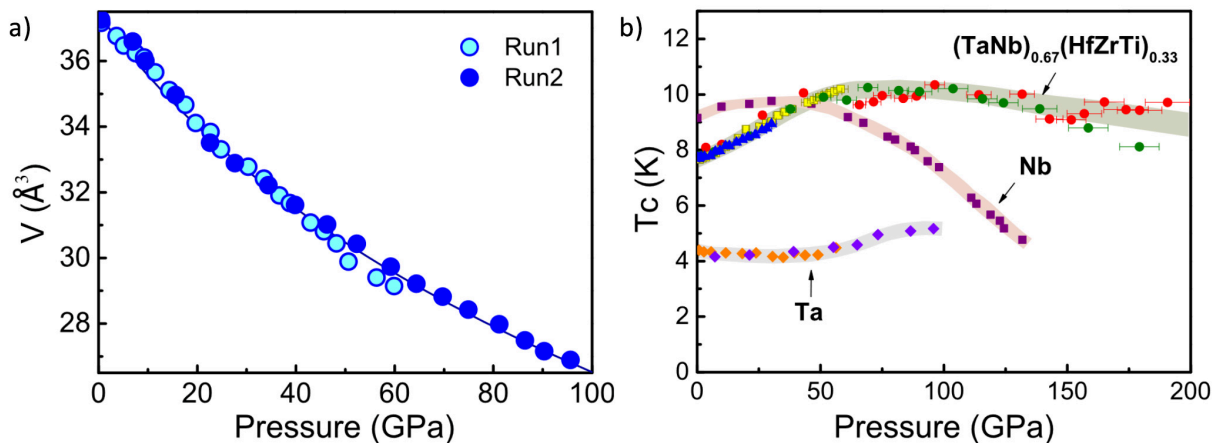


Rysunek 4.2: $(\text{TaNb})_{1-x}(\text{HfZrTi})_x$: wpływ stężeń pierwiastków składających się z stopów na wartości temperatury krytycznej, zobrazowany pomiarami magnetyzacji w zewnętrznym polu magnetycznym $\mu_0 H$ wynoszącym 2 mT. Wykres pochodzi z publikacji [92]

na wyznaczenie wartości elektronowego ciepła właściwego γ , równego $8.3 \pm 0.1 \text{ mJ/mol K}^2$, a także sieciowego ciepła właściwego α ($0.14 \pm 0.01 \text{ mJ/mol K}^4$). Drugi z parametrów posłużył do obliczenia temperatury Debye'a, równej $243 \pm 5 \text{ K}$. Oszacowany na podstawie powyższych danych stosunek $\Delta C(T_c)/\gamma T_c$ wyniósł 1.63 ± 0.06 . Taka wartość, zbliżona do wartości 1.43 wynikającej z modelu BCS, jest kolejnym argumentem za nadprzewodnictwem konwencjonalnym. Stanowiło to inspirację do podjęcia badań teoretycznych metodami *ab initio*, których wyniki opublikowane zostały w 2016 roku [93] i stanowią część niniejszej rozprawy. Jednym z ważniejszych rezultatów było opisanie relacji pomiędzy liczbą elektronów walencyjnych na atom² (e/a) a wartością stałej sprzężenia elektron-fonon. Niemal równolegle pojawiła się publikacja zawierająca analizę wyników badań eksperymentalnych stopów $(\text{TaNb})_{1-x}(\text{HfZrTi})_x$, dla wartości x z przedziału 0.2-0.84, w której znalazło się potwierdzenie teoretycznych przewidywań dotyczą-

²W przypadku rozpatrywanych układów TaNbHfZrTi i TaNbVHfZrTi parametr e/a jest ściśle określony i tożsamy z VEC

cych zależności $\lambda(e/a)$. Dokładne wartości parametru x podane są na Rysunku 4.2. Struktura krystaliczna wszystkich układów z tej grupy to bcc^3 . Stałe sieci zawierają się w przedziale od 3.33 do 3.43 Å. Temperatura krytyczna, wyznaczona z pomiarów magnetyzacji (Rys. 4.2) rośnie od ok. 4 K dla $(\text{TaNb})_{0.16}(\text{HfZrTi})_{0.84}$ do ok. 8 K dla $(\text{TaNb})_{0.7}(\text{HfZrTi})_{0.3}$. Następnie spada wraz ze spadkiem wartości x . Dokładniejsze wartości otrzymane z pomiarów oporności wynoszą 8.03 K, 7.56 K, 6.46 K i 4.52 K odpowiednio dla układów $(\text{TaNb})_{0.7}(\text{HfZrTi})_{0.3}$, $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$, $(\text{TaNb})_{0.6}(\text{HfZrTi})_{0.4}$, $(\text{TaNb})_{0.5}(\text{HfZrTi})_{0.5}$ oraz $(\text{TaNb})_{0.16}(\text{HfZrTi})_{0.84}$. W 2017 roku pojawiła się praca opisująca wpływ zewnętrznego ciśnienia hydrostatycznego na



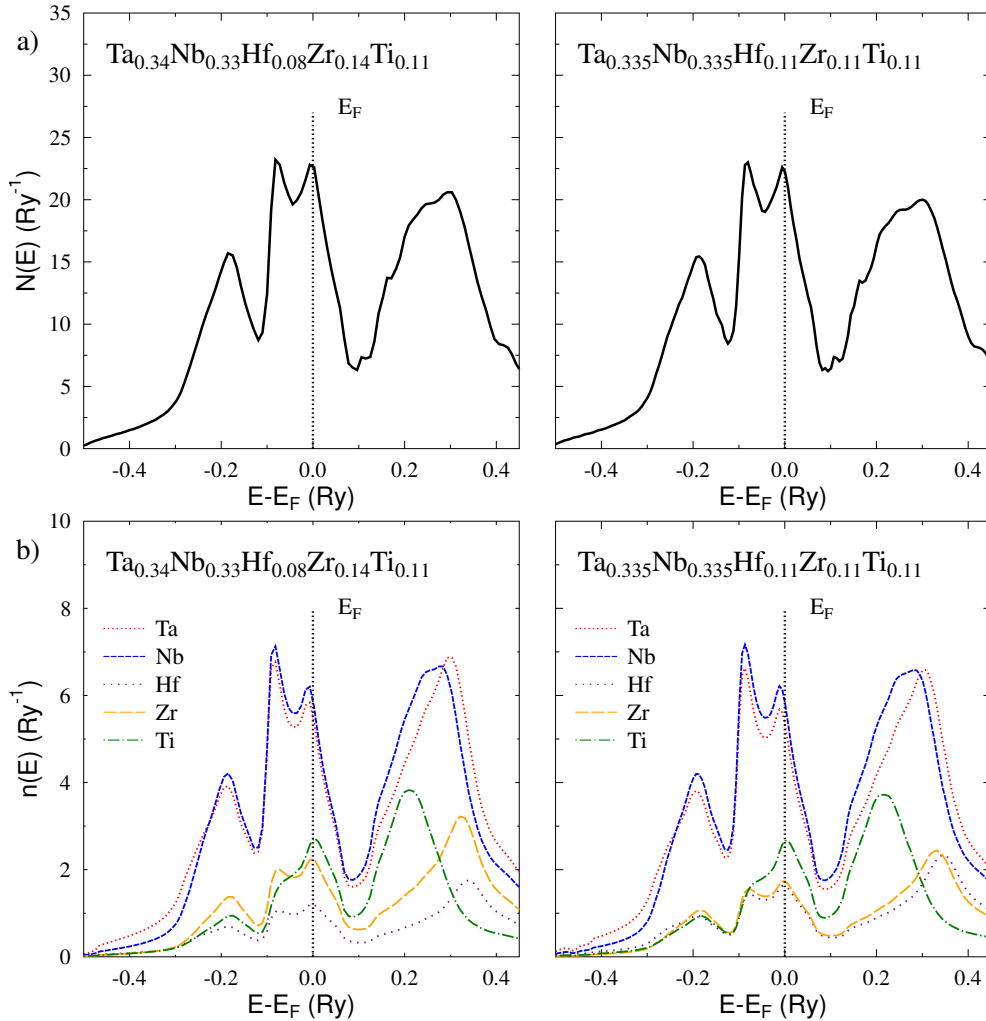
Rysunek 4.3: $\text{Ta}_{0.335}\text{Nb}_{0.335}\text{Hf}_{0.11}\text{Zr}_{0.11}\text{Ti}_{0.11}$: wpływ zewnętrznego ciśnienia hydrostatycznego na (a) objętość komórki elementarnej oraz (b) temperaturę krytyczną. Wykresy pochodzą z pracy [94].

nadprzewodnictwo układu $\text{Ta}_{0.335}\text{Nb}_{0.335}\text{Hf}_{0.11}\text{Zr}_{0.11}\text{Ti}_{0.11}$ [94]. W warunkach atmosferycznych parametry stanu nadprzewodzącego nie różnią się znacząco od parametrów izoelektronowego $\text{Ta}_{0.34}\text{Nb}_{0.33}\text{Hf}_{0.08}\text{Zr}_{0.14}\text{Ti}_{0.11}$. $\text{Ta}_{0.335}\text{Nb}_{0.335}\text{Hf}_{0.11}\text{Zr}_{0.11}\text{Ti}_{0.11}$ charakteryzuje się temperaturą krytyczną wynoszącą 7.7 K. W dwóch niezależnych eksperymentach [92] i [95] otrzymano podobne wartości współczynnika elektronowego ciepła właściwego γ (7.97 i 7.7 mJ/mol K^2), temperatury Debye'a θ_D (225 i 216 K), a także stosunku $\Delta C(T_c)/\gamma T_c$ (1.89 i 1.93). Na Rysunku 4.3-a zobrazowana jest zmiana objętości komórki elementarnej pod wpływem ciśnienia. Wyniki pochodzą z dwóch niezależnych pomiarów XRD. W zakresie ciśnienia 0-96 GPa nie stwierdzono istnienia strukturalnego przejścia fazowego. Ekstrapolacja zależności $V(P)$ do ciśnienia 190 GPa sugeruje kompresję objętości o ok. 53%. Szczególnie interesująca jest zależność $T_c(P)$ (Rys. 4.3-c). W przedziale pomiędzy 0 a 190 GPa można wyróżnić trzy zakresy ciśnień, z odmiennymi ewolucjami temperatury krytycznej. Pomiedzy 0 a 50-60 GPa widać wyraźny wzrost T_c , do wartości 10 K. Następnie temperatura krytycznie pozostaje w przybliżeniu stała, aż do $P = 100\text{GPa}$. Powyżej tej granicy następuje lekki spadek do 9 K przy ciśnieniu 190 GPa.

³Co ciekawe, w tej strukturze krystalizują nawet stopy charakteryzujące się x większym od 0.5, w składzie których przeważają ilościowo pierwiastki o strukturze heksagonalnej

4.1 Struktura elektronowa i nadprzewodnictwo

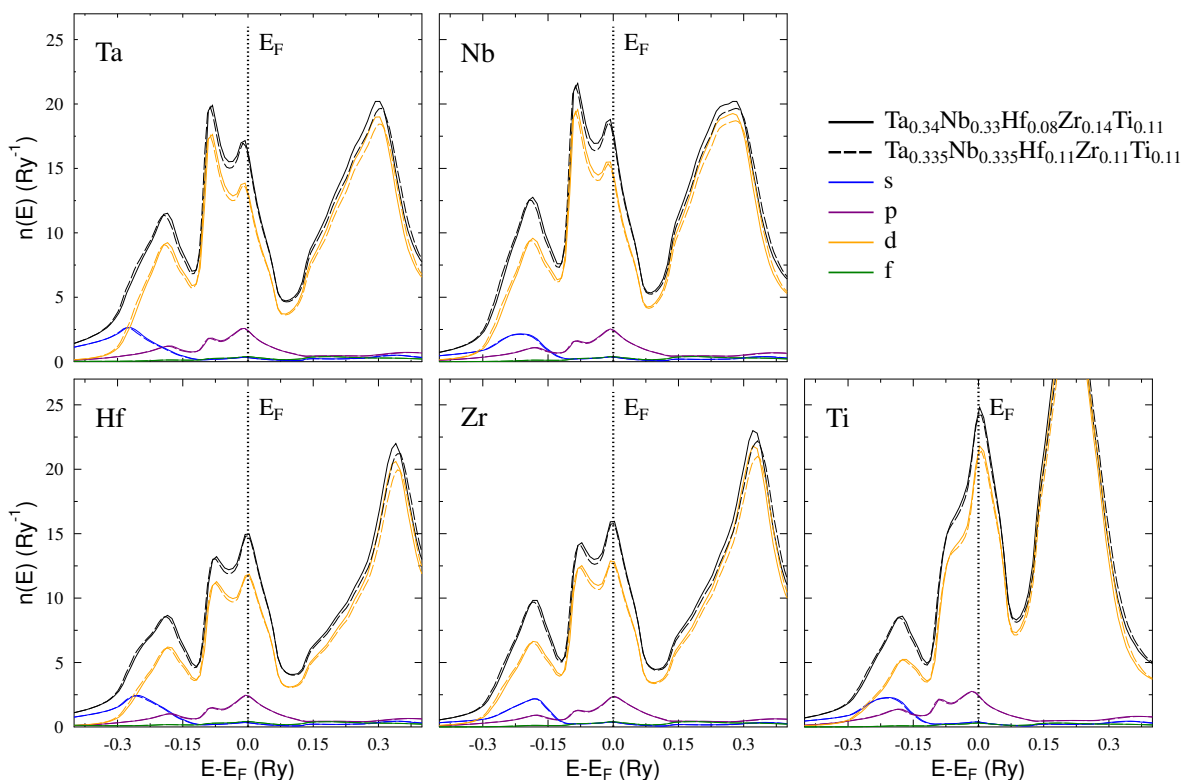
Kształty krzywych całkowitych i atomowych gęstości stanów $\text{Ta}_{0.335}\text{Nb}_{0.335}\text{Hf}_{0.11}\text{Zr}_{0.11}\text{Ti}_{0.11}$ nie różnią się znacząco od kształtów funkcji $N(E)$ i $n(E)$ wyznaczonych w obliczeniach układu $\text{Ta}_{0.34}\text{Nb}_{0.33}\text{Hf}_{0.08}\text{Zr}_{0.14}\text{Ti}_{0.11}$ (Rys. 4.4-a i 4.4-b). Jedyne różnice, najbardziej widoczne w przypadku hafnu i cyrkonu, mają źródło w skalowaniu atomowych gęstości stanów względem koncentracji pierwiastków. Stany $4f$ tantalumu i hafnu, tworzące wąskie piki zlokalizowane ok. 1.4 Ry (Ta) i 0.9 Ry (Hf) poniżej poziomu Fermiego, zostały włączone do głównego pasma. Nie zostały jednak uwzględnione na wykresie, ze względu na duże oddalenie od E_F . Stany te można



Rysunek 4.4: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: porównanie (a) całkowitych i (b) atomowych gęstości stanów elektronowych $\text{Ta}_{0.34}\text{Nb}_{0.33}\text{Hf}_{0.08}\text{Zr}_{0.14}\text{Ti}_{0.11}$ i $\text{Ta}_{0.335}\text{Nb}_{0.335}\text{Hf}_{0.11}\text{Zr}_{0.11}\text{Ti}_{0.11}$. Atomowe gęstości stanów, przeskalowano zgodnie z koncentracjami poszczególnych atomów wchodzących w skład stopów. Skala energii przesunięta jest tak, żeby energia Fermiego była równa 0 Ry.

zakwalifikować jako stany półrdzeniowe. Główny obszar pasma walencyjnego rozciągnięty jest na przedziale energii od 0.45 Ry poniżej E_F do poziomu 0.20 Ry powyżej energii Fermiego. Największy wkład do $N(E)$ pochodzi od stanów d atomów tantalumu i niobu, ze względu na ich trzykrotnie wyższe stężenie w stopie w porównaniu do stężeń hafnu, cyrkonu i tytanu. Kształty

krzywych atomowych gęstości stanów Ta i Nb, pierwiastków izoelektronowych, są do siebie bardzo zbliżone. Podobieństwo w przebiegu funkcji $n(E)$ można zaobserwować także w przypadku hafnu i cyrkonu. Z kolei główną różnicą pomiędzy DOS atomów z 4 elektronami walencyjnymi (Hf i Zr) a $n(E)$ atomów posiadających 5 elektronów walencyjnych (Ta, Nb), jest stosunek wysokości pików na poziomie Fermiego i pików zlokalizowanych tuż pod nim. Kształt krzywej DOS tytanu (jedyne go pierwiastka 3d) różni się od kształtu krzywych DOS pozostałych pierwiastków składowych stopu. Przede wszystkim, pik zlokalizowany ok. 0.1 Ry poniżej E_F zlewa się z pikami umiejscowionymi na poziomie Fermiego, co widać w postaci "podbicia" na rosnącym zboczach $n(E)$. Stany s tworzą najniższą położoną część krzywej gęstości stanów. W przypadku

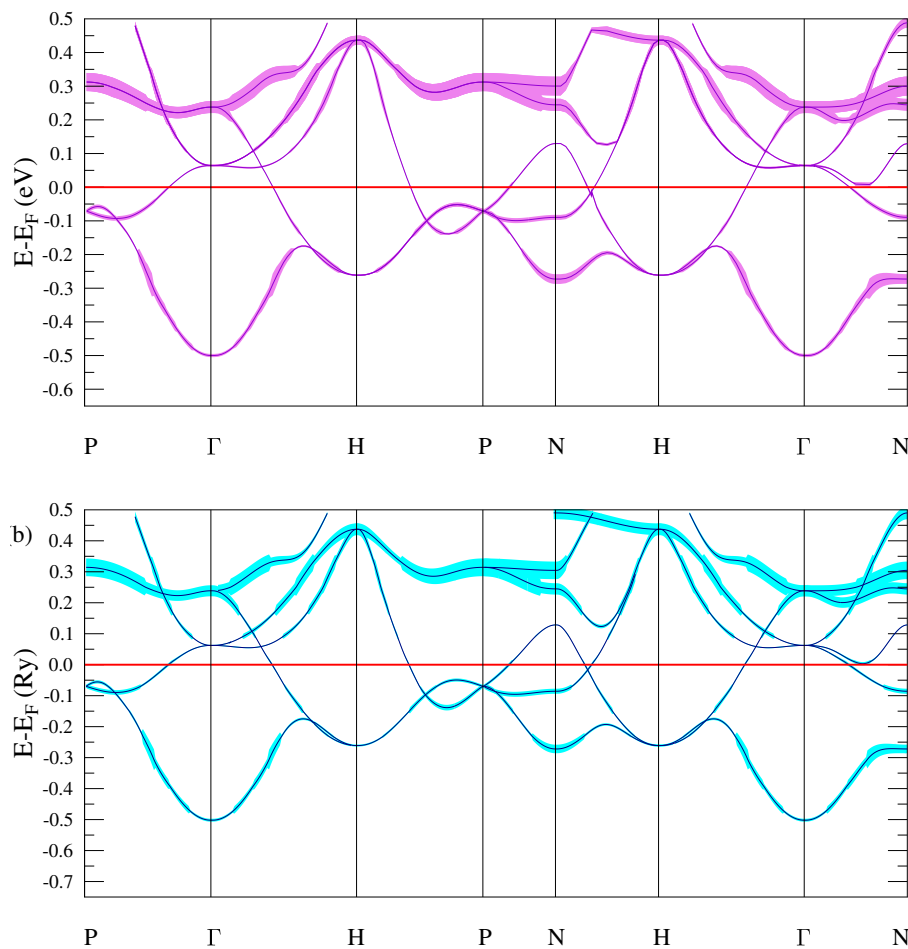


Rysunek 4.5: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: porównanie parcyjnych wkładów do atomowych gęstości stanów elektronowych $\text{Ta}_{0.34}\text{Nb}_{0.33}\text{Hf}_{0.08}\text{Zr}_{0.14}\text{Ti}_{0.11}$ i $\text{Ta}_{0.335}\text{Nb}_{0.335}\text{Hf}_{0.11}\text{Zr}_{0.11}\text{Ti}_{0.11}$. Skala energii przesunięta jest tak, żeby energia Fermiego była równa 0 Ry.

Ta i Hf, pik stanów s przesunięty jest względem najniższego położonego pików stanów d . Powoduje to lekkie podbicie krzywej gęstości stanów pomiędzy 0.45 Ry a 0.3 Ry poniżej E_F , które równocześnie jest nieobecne w przypadku krzywych atomowych DOS niobu, cyrkonu i tytanu. Fakt, że występuje ono tylko w przypadku tantalu i hafnu, skłania do powiązania go z obecnością stanów *semi-core* 4*f*. Stany p każdego z atomów składowych stopu tworzą trzy piki. Jeden z nich, bardzo niski, jest widoczny w okolicach 0.15 Ry poniżej E_F . Szczyt najwyższego pików zlokalizowany jest dokładnie na poziomie Fermiego, co skutkuje podwyższeniem $n(E_F)$.

Jak zostało zaznaczone we wstępie teoretycznym, obecność nieporządku w strukturach krystalicznych powodująca złamanie symetrii translacyjnej wiąże się z rozmyciem pasm ener-

tycznych. Konieczne staje się wyjście poza ramy klasycznej relacji dyspersji. Można to zrobić na dwa sposoby, przy czym wybór metody zależy od stopnia rozpraszania elektronów związanego z nieporządkiem chemicznym. Jeżeli rozpraszanie elektronów jest silne i prowadzi do znacznego rozmycia pasma, relację dyspersji $E(\mathbf{k})$ najlepiej uzyskać poprzez obliczenie funkcji spektralnych Blocha [96, 97]. W przeciwnym przypadku można skorzystać z drugiej opcji, czyli metody pasm zespolonych [98, 99]. Technika ta powiązana jest z przybliżeniem CPA, przywracającym symetrię translacyjną poprzez układ jednakowych atomów CPA. Jednocześnie otrzymuje się zespolone wartości energii, przy czym część rzeczywista informuje o środku poszerzonego pasma, a część urojona o szerokości rozmycia pasma. Czas życia elek-



Rysunek 4.6: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: elektronowe krzywe dyspersji (a) $\text{Ta}_{0.34}\text{Nb}_{0.33}\text{Hf}_{0.08}\text{Zr}_{0.14}\text{Ti}_{0.11}$ i (b) $\text{Ta}_{0.335}\text{Nb}_{0.335}\text{Hf}_{0.11}\text{Zr}_{0.11}\text{Ti}_{0.11}$ obliczone w kierunkach wysokiej symetrii. Fioletową/niebieską linią zaznaczono środek pasma (część rzeczywistą energii). Szerokość pasma (wielkość rozmycia) oznaczono kolorem jasnofioletowym/jasnoniebieskim.

tronu można wyznaczyć przy znajomości doświadczalnej wartości oporności resztkowej ρ_0 stopu. Zgodnie z wiedzą autorki, w literaturze nie ma informacji o wykonanych pomiarach ρ_0 próbek $\text{Ta}_{0.335}\text{Nb}_{0.335}\text{Hf}_{0.11}\text{Zr}_{0.11}\text{Ti}_{0.11}$. Rozważania oparto na dostępnej doświadczalnej wartości oporności resztkowej $\text{Ta}_{0.34}\text{Nb}_{0.33}\text{Hf}_{0.08}\text{Zr}_{0.14}\text{Ti}_{0.11}$, wynoszącej $36 \mu\Omega \text{ cm}$. Jest to wartość zbliżona (w niektórych przypadkach wyższa) do ρ_0 równowagowych stopów binarnych, złożo-

nych z pierwiastków składowych HEA, przykładowo Ti-Hf ($25 \mu\Omega \text{ cm}$), Ti-Zr ($45 \mu\Omega \text{ cm}$), Zr-Hf ($12 \mu\Omega \text{ cm}$), Nb-Ta ($10 \mu\Omega \text{ cm}$) [100], Nb-Zr (45) [101]. Ponieważ oporność resztkowa jest ściśle powiązana z czasem życia elektronu na poziomie Fermiego, wartości $\tau(E_F)$ $\text{Ta}_{0.335}\text{Nb}_{0.335}\text{Hf}_{0.11}\text{Zr}_{0.11}\text{Ti}_{0.11}$ powinny być tego samego rzędu, co w przypadku wymienionych stopów, czyli $\sim 10^{-14}$ s. Wykorzystując relację 2.56, otrzymano stosunkowo niską $Im(E_F) \approx 0.01 R_y$. Można zatem spodziewać się słabego rozmycia pasm, co uzasadnia wykorzystanie techniki pasm zespolonych, zamiast obliczania funkcji spektralnych. Otrzymane elektronowe krzywe dyspersji stopów $\text{Ta}_{0.34}\text{Nb}_{0.33}\text{Hf}_{0.08}\text{Zr}_{0.14}\text{Ti}_{0.11}$ oraz $\text{Ta}_{0.335}\text{Nb}_{0.335}\text{Hf}_{0.11}\text{Zr}_{0.11}\text{Ti}_{0.11}$ w kierunkach wysokiej symetrii zobrazowane są na Rysunku 4.6. Widać wyraźne potwierdzenie przypuszczeń o stosunkowo dobrze określonych pasmach. Jest poniekąd zadziwiające, że pomimo tak wysokiego poziomu nieporządku chemicznego, rozmycie jest niewielkie. Wąskie pasma są widoczne zwłaszcza w okolicach poziomu Fermiego. Oszacowane na podstawie wartości $Im(E_F)$ czasy życia elektronów wahają się pomiędzy ok. $0.5 - 1 \times 10^{-14}$ s.

Ponieważ, zgodnie z przewidywaniami, struktura elektronowa tych dwóch izoelektronowych stopów jest niemal identyczna, dokładną analizę nadprzewodnictwa ograniczono do własności układu $\text{Ta}_{0.335}\text{Nb}_{0.335}\text{Hf}_{0.11}\text{Zr}_{0.11}\text{Ti}_{0.11}$. W celu skrócenia notacji, w dalszej części rozprawy stop ten będzie zapisywany jako $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$. Wartości atomowych gęstości stanów na poziomie Fermiego $n(E_F)$ zebrane są w Tabeli 4.1, wraz z obliczonymi współczynnikami McMillana-Hopfielda i wyszczególnionymi wartościami całki $\beta_{l;l+1}$ (4.1), będącej częścią równania pozwalającego wyznaczyć wkład elektronowy η (3.42) do EPC. Wartości parametrów

Tablica 4.1: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: masy atomowe M_i (u), atomowe gęstości stanów elektronowych na poziomie Fermiego $n(E_F)$ wraz z wkładami parcjalnymi n_l ($\text{Ry}^{-1}/\text{f.u}$), współczynniki McMillana-Hopfielda η_i wraz z wkładami od poszczególnych kanałów rozpraszania $l \rightarrow l + 1$ (mRy/a_B^2) oraz wartości parametru $\beta_{l;l+1}$ określonego równaniem 4.1.

	M_i	$n(E_F)$	n_s	n_p	n_d	n_f	η_i	η_{sp}	η_{pd}	η_{df}	β_{sp}	β_{pd}	β_{df}
Ta	181	16.5	0.32	2.47	13.3	0.39	151.8	0.83	49.1	101.9	0.07	0.25	5.11
Nb	93	18.1	0.35	2.51	14.8	0.39	157.1	4.47	53.2	99.4	0.34	0.24	4.50
Hf	179	15.2	0.33	2.46	12.0	0.43	156.3	1.58	66.2	88.6	0.13	0.38	4.55
Zr	91	16.2	0.37	2.39	13.0	0.40	165.0	6.55	73.2	85.3	0.50	0.39	4.25
Ti	48	24.8	0.38	2.51	21.6	0.30	119.2	4.81	43.6	70.8	0.34	0.14	2.84

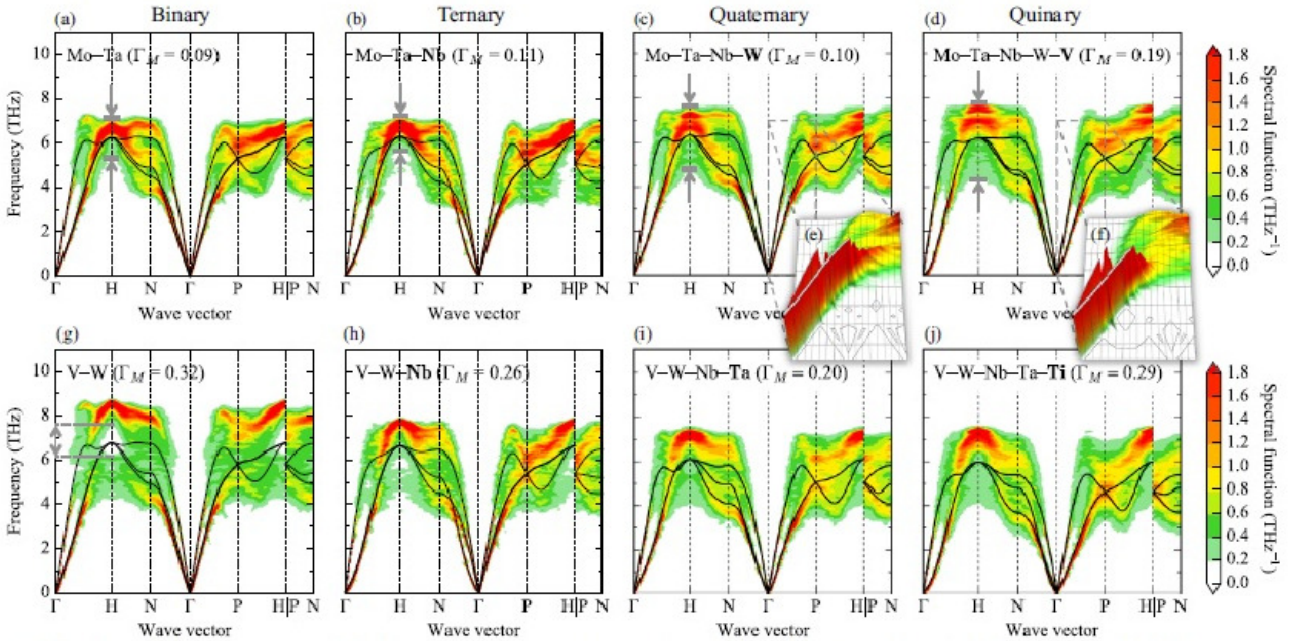
McMillana-Hopfielda $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ pozostają w dobrej zgodności z wartościami wyznaczonymi dla $\text{Ta}_{0.34}\text{Nb}_{0.33}\text{Hf}_{0.08}\text{Zr}_{0.14}\text{Ti}_{0.11}$ [93]. Pomimo względnie niskiej wartości $n(E_F)$, atomy Zr charakteryzują się największym parametrem η_i , wynoszącym $165 \text{ mRy}/a_B^2$. Najniższą zaś wartością współczynnika McMillana-Hopfielda, równą $119.2 \text{ mRy}/a_B^2$ otrzymano dla tytanu. Tak niski wynik w przypadku Ti jest zaskakujący, biorąc pod uwagę, że $n(E_F)$ tego pierwiastka była znacząco większa od gęstości stanów na poziomie Fermiego pozostałych atomów wchodzących w skład stopu. Patrząc jednak na wartości $\beta_{l;l+1}$, widać że β_{pd} i β_{df} są około 2 razy mniejsze od wartości tych parametrów innych pierwiastków. Interesującą obserwacją jest stwierdzenie niskiej różnicy pomiędzy η_{pd} i η_{df} atomów cyrkonu. W przypadku pozostałych

atomów mamy do czynienia z typowym dla metali przejściowych zjawiskiem, czyli dominacją kanału rozpraszania df względem pozostałych kanałów: sp oraz pd .

$$\beta_{l;l+1} = \left| \int_0^{R_{MT}} r^2 R_l(E_F, r) \frac{dV(r)}{dr} R_{l+1}(E_F, r) \right|^2, \quad (4.1)$$

Przeskalowanie wartości parametrów McMillana-Hopfielda względem koncentracji danych pierwiastków dostarczyło informacji na temat wkładów elektronowych do stałej sprężenia elektron-fonon. Największe wkłady pochodzą od atomów Ta i Nb, odpowiednio $50.85 \text{ mRy}/a_B^2$ i $52.63 \text{ mRy}/a_B^2$. Pozostałe trzy atomy mają mniejszy udział, wynoszący $17.19 \text{ mRy}/a_B^2$, $18.15 \text{ mRy}/a_B^2$ i $13.11 \text{ mRy}/a_B^2$ odpowiednio dla Hf, Zr i Ti.

Do obliczenia stałej sprężenia elektron-fonon konieczna jest również znajomość wielkości wkładu fononowego. Niestety, obecnie nie istnieją metody pozwalające na dokładne wyznaczenie fononowych relacji dyspersji (a dokładniej fononowych funkcji spektralnych) układów tak wysoce nieuporządkowanych, jakimi są stopy o wysokiej entropii konfiguracyjnej. W chwili obecnej trwają prace nad metodami opartymi m.in. na przybliżeniu koherentnego potencjału [102, 103] (ICPA, *itinerant coherent potential approximation*), a także na konstrukcji superkomórek [104] (*band unfolding*). Twórcy drugiej z metod przeprowadzili za jej pomocą obliczenia fononowych relacji dyspersji w układzie binarnym $\text{Cu}_{0.75}\text{Au}_{0.25}$, otrzymując dobrą zgodność swoich wyników z danymi doświadczalnymi. W kolejnej publikacji [105] Y. Ikeda wraz ze współpracownikami zaprezentowali wyniki implementacji metody *band unfolding*, metody ICPA i metody bazującej na uśrednionej masie i stałych siłowych w obliczeniach dwóch układów nieuporządkowanych chemicznie oraz magnetycznie, $\text{Fe}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ i $\text{Fe}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$. Wszystkie trzy podejścia



Rysunek 4.7: Stopień rozmycia fononowych relacji dyspersji w zależności od liczby elementów stopu nieuporządkowanego. Czarną, ciągłą linią oznaczono relację dyspersji obliczoną za pomocą metody uśrednionych mas i uśrednionych stałych siłowych. Rysunek pochodzi z pracy [106]

dały rezultaty pozostające w dobrej zgodności z danymi pochodzącymi z pomiarów. Słabsze rozbieżności otrzymano w przypadku układu $\text{Fe}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$, prawdopodobnie z powodu mniejszej różnicy mas atomów i bardziej zbliżonych do siebie wartości stałych siłowych. Z tych dwóch metod, jedynie technika *band unfolding* została zastosowana w wyznaczaniu fononowych relacji dyspersji stopów o wysokiej entropii konfiguracyjnej⁴ [106]. Autorzy, z powodu braku danych eksperymentalnych, wyniki skonfrontowali jedynie z rezultatami obliczeń zakładających jedną uśrednioną masę oraz uśrednione stałe siłowe (MMFC⁵, *mean mass and force constant*) (Rys. 4.7). Warto zwrócić uwagę na relację pomiędzy parametrem rozpraszania fononów (związany z fluktuacjami mas atomów) Γ_M [107] (równanie 4.2), a stopniem rozmycia linii fononowych, oraz przede wszystkim na zgodność metody *band unfolding* i metody MMFC. Symbolem \bar{M} oznaczono uśrednioną masę, c_i to koncentracja i -tego składnika stopu, a M_i - jego masa atomowa. Wartości Γ_M wymienione w pracy [106] mieszczą się w przedziale od 0.09 do 0.32. Widać wyraźnie, że im wyższy parametr Γ_M , tym większy stopień rozmycia krzywych fononowych, jak również pogorszenie zgodności pomiędzy wynikami *band unfolding* i MMFC. Wartości Γ_M obliczone dla $\text{Fe}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ (0.10) oraz $\text{Fe}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$ (0.44) zdają się potwierdzać tą tezę. Dla przypomnienia, w przypadku $\text{Fe}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ uzyskano lepszą zgodność wyników obliczeń teoretycznych i danych pochodzących z nieelastycznego rozpraszania neutronów [108]. Mniejszego stopnia rozbieżności pomiędzy *band unfolding* a MMFC osiąga się w obliczeniach układów o niskiej wartości Γ_M . Analizując wyniki z pracy [106], za bezpieczną granicę można przyjąć wartość ok. 0.19-0.20.

$$\Gamma_M = \sum_i c_i (M_i - \bar{M})^2 / \bar{M}^2 \quad (4.2)$$

Nie bez znaczenia jest również stopień dystorsji sieci krystalicznej, która wpływa na wartości stałych siłowych poprzez zróżnicowane odległości między atomami. Im mniejsza dystorsja, tym niższe różnice w wartościach Φ . W takim przypadku zastosowanie jednej, wspólnej dla wszystkich atomów stałej siłowej $\bar{\Phi}$ nie będzie zbyt daleko idącym przybliżeniem. Widać to na przykładzie wspomnianych stopów $\text{Fe}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ i $\text{Fe}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$. W przypadku drugiego stopu słabsza zgodność wyników obliczeń i danych eksperymentalnych wynika najprawdopodobniej również z większej dystorsji sieci krystalicznej.

Powyższa analiza dowodzi, że w wybranych przypadkach stopów chemicznie nieuporządkowanych można zastosować metodę MMFC. Gdy obliczona dla konkretnego układu wartość Γ_M mieści się we wspomnianym przedziale, możemy potraktować dany stop jako układ "jednoatomowy", złożony z "atomów" o masie \bar{M} i stałej siłowej $\bar{\Phi}$, o prostej strukturze krystalicznej. Pozwala to na przybliżenie $\langle \omega^2 \rangle$ za pomocą temperatury Debye'a θ_D zgodnie z równaniem 3.44. Otrzymujemy w ten sposób formułę pozwalającą obliczyć stałą sprzężenia elektron-fonon w nadprzewodzących stopach o wysokiej entropii konfiguracyjnej:

$$\lambda = 2 \sum_i \frac{c_i \eta_i}{\bar{M} \theta_D^2} \quad (4.3)$$

⁴Trwają prace nad rozszerzeniem równań ICPA na stopy zawierające trzy i więcej składników. Niemniej jest to trudne zadanie, z powodu wysokiego stopnia złożoności formuł.

⁵Skrót ten nie jest oficjalnie używany, został wprowadzony przez autorkę w celu uproszczenia zapisu

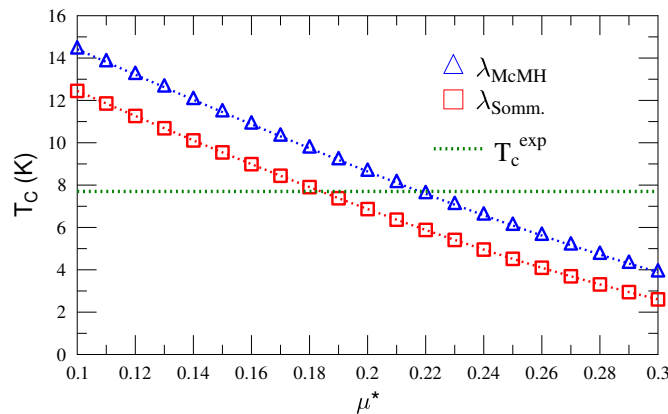
Parametr Γ_M układu $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ wynosi 0.15. W literaturze nie ma informacji o badaniach eksperymentalnych stopnia dystorsji sieci krystalicznej rozpatrywanego układu. Obliczenia przeprowadzone w przybliżeniu superkomórki, których wyniki opisane są w rozdziale 4.2, wykazały że dystorsja w ogólności nie przekracza 5%. Tak niska wartość Γ_M , jak i możliwość uśrednienia stałych siłowych, pozwalają na przybliżenie części fononowej stałej EPC za pomocą średniej masy i temperatury Debye'a. Podstawiając do 4.3 obliczone wartości η_i , średnią masę i doświadczalną wartość temperatury Debye'a wynoszącą 216 K [95] otrzymuje się $\lambda_{McMH} = 1.11$. Dysponując wartością całkowitej gęstości stanów na poziomie Fermiego $N(E_F)$ (22.5 Ry^{-1}), można obliczyć współczynnik elektronowego ciepła właściwego (Sommerfelda) γ_0 . Warto zaznaczyć, że "doświadczalna" wartość $N(E_F)$ jest niewiele wyższa i wynosi 25.84 Ry^{-1} [92].

$$\gamma_0 = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} N(E_F) \quad (4.4)$$

Na podstawie γ_0 równego $3.87 \text{ (mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2})$ i doświadczalnej wartości współczynnika elektronowego ciepła właściwego $\gamma = 7.7 \text{ (mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2})$ obliczono wartość λ_{Somm} 4.5 która wyniosła 0.97.

$$\lambda_{Somm} = \gamma/\gamma_0 - 1 \quad (4.5)$$

Zależność między temperaturą krytyczną obliczoną za pomocą wzoru McMillana (3.47) a wartością μ^* pokazana jest na Rysunku 4.8. Przyjęcie standardowej wartości pseudopotencjału kulombowskiego, wynoszącej 0.13, i zastosowanie λ_{McMH} daje prawie dwukrotnie wyższą temperaturę krytyczną (12.62 K) niż eksperymentalna (7.7 K). Odtworzenie doświadczalnej tempe-



Rysunek 4.8: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: zależność temperatury krytycznej od wartości pseudopotencjału kulombowskiego, wyznaczona z użyciem λ_{Somm} oraz λ_{McMH} . Dodatkowo uwzględniono doświadczalną temperaturę krytyczną T_c^{exp}

ratury krytycznej wymaga przyjęcia wysokiej wartości μ^* , równej 0.22. Taka wartość wybiega znacznie poza ramy standardowych wartości, wynoszących zazwyczaj od 0.10 do 0.13. Niemniej, w literaturze można znaleźć przykłady podobnego problemu z wysoką wartością μ^* , między in-

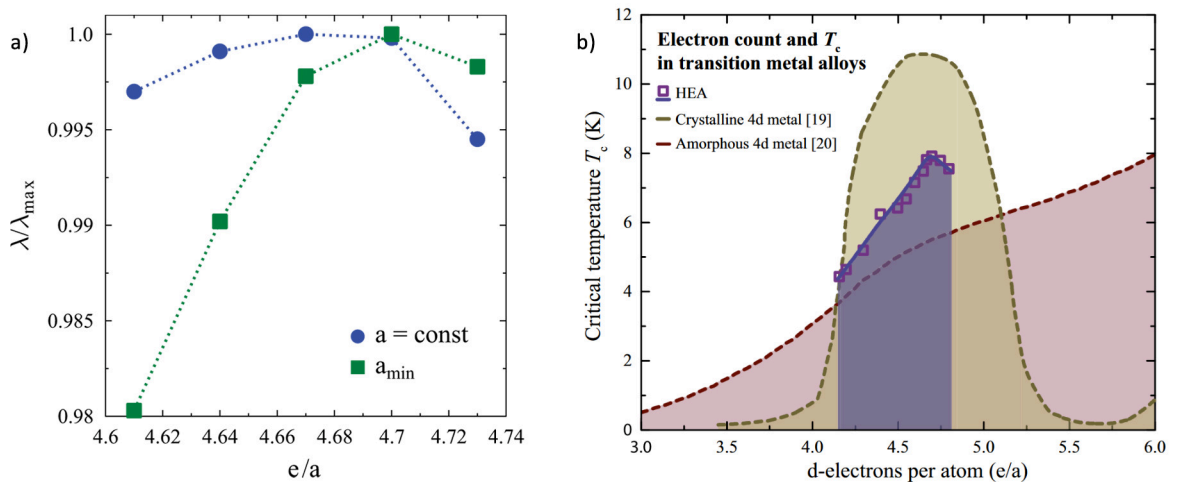
nymi w przypadku Nb_3Ge ($\mu^* = 0.24$) [109], V ($\mu^* = 0.30$) [110] czy MgCNi_3 ($\mu^* = 0.29$) [111]. Zastosowanie w obliczeniach λ_{Somm} zmniejsza różnice między obliczoną (10.68 K) a doświadczalną (7.7 K) temperaturą krytyczną. Niestety, niezmiennie potrzebne jest użycie wysokiej wartości parametru μ^* do odtworzenia eksperymentalnej T_C ($\mu^*=0.18$).

Przeprowadzono również obliczenia mające na celu sprawdzenie, jak na nadprzewodnictwo wpływa zmiana stężeń pierwiastków składowych, równoważna zmianie liczby elektronów walencyjnych wyrażonej jako e/a . Rachunki wykonano dla pięciu stopów: $(\text{TaNb})_{0.61}(\text{HfZrTi})_{0.39}$,

Tablica 4.2: $(\text{TaNb})_{1-x}(\text{HfZrTi})_x$: liczba elektronów walencyjnych na atom e/a , średnie masy atomowe \bar{M} (u) oraz równowagowe stałe sieci a_{min} (Å).

	e/a	\bar{M}	a_{min}
$(\text{TaNb})_{0.61}(\text{HfZrTi})_{0.39}$	4.61	124.81	3.302
$(\text{TaNb})_{0.64}(\text{HfZrTi})_{0.36}$	4.64	125.74	3.299
$(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$	4.67	126.67	3.297
$(\text{TaNb})_{0.70}(\text{HfZrTi})_{0.30}$	4.70	127.61	3.294
$(\text{TaNb})_{0.73}(\text{HfZrTi})_{0.27}$	4.73	128.54	3.291

$(\text{TaNb})_{0.64}(\text{HfZrTi})_{0.36}$, $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$, $(\text{TaNb})_{0.70}(\text{HfZrTi})_{0.30}$ i $(\text{TaNb})_{0.73}(\text{HfZrTi})_{0.27}$. Brak dokładnych danych o wartościach stałych sieci (poza przypadkiem $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$) wymusił przeprowadzenie minimalizacji energii całkowitej względem stałej sieci. Otrzymane wartości a_{min} zebrano w Tabeli 4.2. Wkład elektronowy wyznaczono dwoma sposobami. W pierwszym w obliczeniach wykorzystano tę samą stałą sieci dla każdego wariantu e/a , z kolei w drugim użyto równowagowych a_{min} . Wartości średnich mas \bar{M} poszczególnych stopów są do siebie zbliżone, podobnie jak stałe sieci i powiązane z nimi odległości międzyatomowe. Pozwala to stwierdzić, że również stałe siłowe będą porównywalne. W takiej sytuacji można przyjąć, że

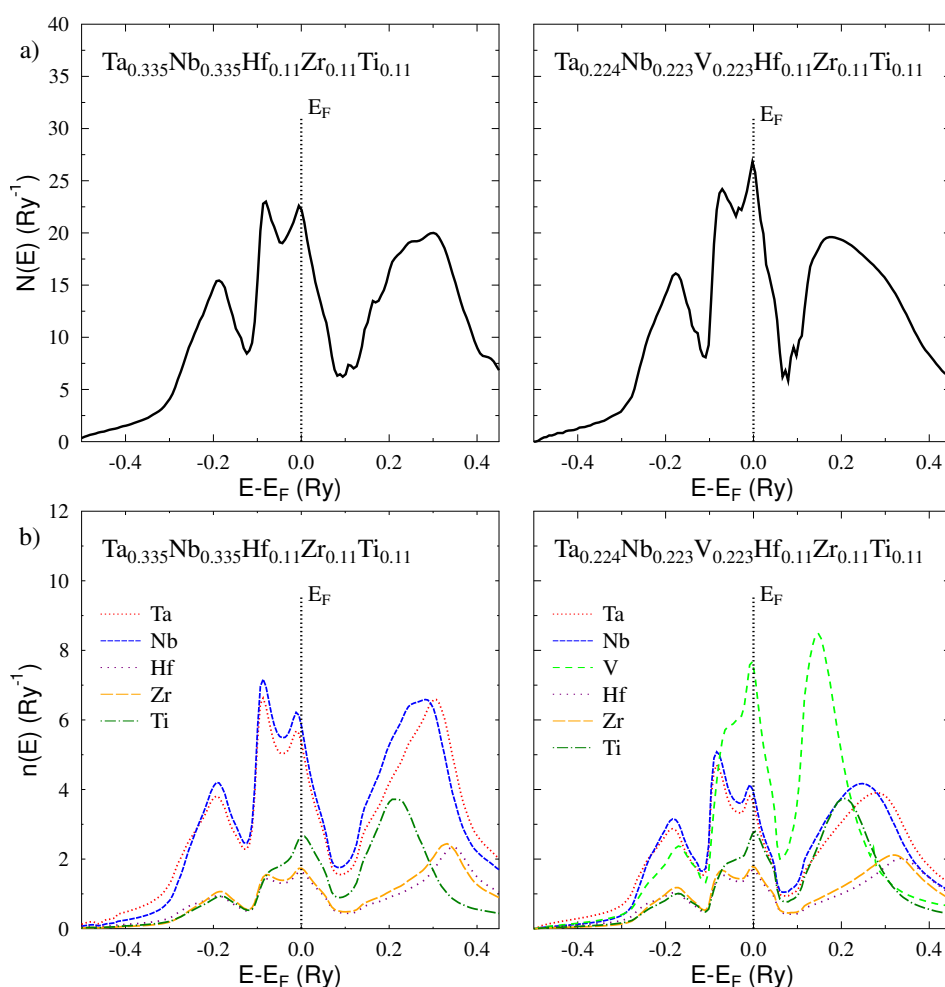


Rysunek 4.9: $(\text{TaNb})_{1-x}(\text{HfZrTi})_x$: (a) teoretyczna zależność pomiędzy stałą sprzężenia elektron-fonon a liczbą elektronów walencyjnych na atom e/a oraz (b) doświadczalne wartości temperatury krytycznej w funkcji liczby elektronów walencyjnych na atom. Wykres pochodzi z pracy [92].

wkład fononowy jest taki sam dla każdego ze stopów, i postawić znaki równości pomiędzy η/η_{max} i λ/λ_{max} . Maksimum w relacji $\lambda(e/a)$ zależy od sposobu obliczenia. Dla $a = const$ najwyższą wartość EPC uzyskano dla e/a równego 4.67 (Rys. 4.9). Po uwzględnieniu zmian w stałych sieci maksimum przypada w punkcie e/a wynoszącym 4.7. Dla identycznej wartości Hulm i in. [112] zaobserwowali maksymalną λ w binarnych stopach metali przejściowych A_xB_{1-x} gdzie A i B to pierwiastki z następującego zbioru: Hf, Zr, Ti, Ta, V, Cr, Mo, Nb, Re.

TaNbVHfZrTi

Autorzy pracy [92] zsyntetyzowali także stop $(\text{TaNbV})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ i przeprowadzili pomiary ciepła właściwego w celu określenia temperatury krytycznej i innych parametrów nadprzewodnictwa. Wbrew przewidywaniom opartych na wnioskach z analizy zależności $\lambda(e/a)$, wartość T_c $(\text{TaNbV})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ okazała się być niższą od temperatury przejścia w stan nadprzewodnictwa układu $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$. Dodanie wanadu do układu $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$



Rysunek 4.10: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}/(\text{TaNbV})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: Porównanie (a) całkowitych i (b) atomowych gęstości stanów elektronowych $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ i $(\text{TaNbV})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$. Atomowe gęstości stanów przeskalowano zgodnie z koncentracjami poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład stopów. Skala energii przesunięta jest tak, żeby energia Fermiego była równa 0 Ry.

Tablica 4.3: $(\text{TaNbV})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: atomowe gęstości stanów elektronowych na poziomie Fermiego $n(E_F)$ wraz z wkładami parcjalnymi n_l ($\text{Ry}^{-1}/\text{f.u}$) oraz współczynniki McMillana-Hopfielda η_i z wkładami od poszczególnych kanałów rozpraszania $l \rightarrow l + 1$ (mRy/a_B^2).

	$n(E_F)$	$n_s(E_F)$	$n_p(E_F)$	$n_d(E_F)$	$n_f(E_F)$	η_i	η_{sp}	η_{pd}	η_{df}
Ta	16.07	0.32	2.57	12.78	0.39	145.57	0.78	46.38	98.41
Nb	17.53	0.36	2.61	14.15	0.40	152.35	4.47	49.65	98.25
V	33.86	0.38	2.47	30.70	0.30	136.52	3.33	36.03	97.10
Hf	15.34	0.33	2.55	12.05	0.41	152.84	1.53	65.12	86.17
Zr	16.24	0.38	2.43	13.02	0.42	164.59	6.58	69.47	88.54
Ti	25.20	0.38	2.57	21.94	0.32	122.73	4.57	42.34	75.82

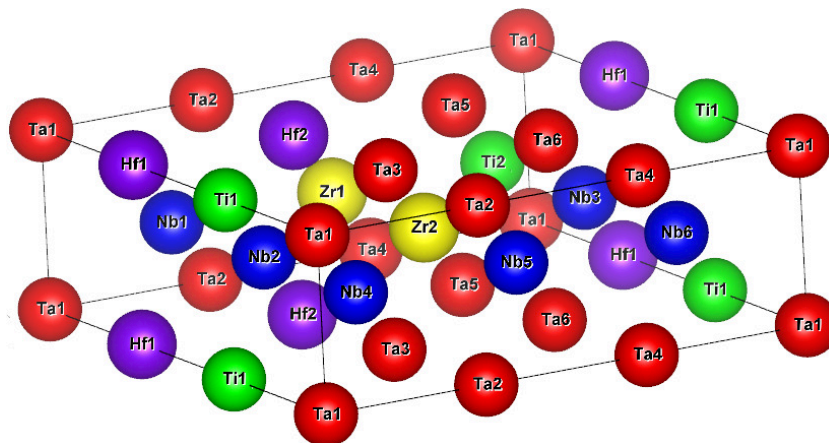
spowodowało obniżenie T_c z 7.75 K na 4.11 K, natomiast nie wpłynęło na wartość współczynnika elektronowego ciepła właściwego. Izoelektronowość, identyczna wartość γ_{el} właściwego, zbliżone wartości gęstości stanów elektronowych na poziomie Fermiego wynoszące 1.9 eV^{-1} i 2.1 eV^{-1} odpowiednio dla $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ i $(\text{TaNbV})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$, silnie przemawiają za porównywalnymi stałymi sprzężenia elektron-fonon i stoją w sprzeczności z różnicą temperatur krytycznych. Powyższe obserwacje skłoniły do przeprowadzenia obliczeń struktury elektronowej i parametrów McMillana-Hopfielda stopu $(\text{TaNbV})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ w celu zidentyfikowania przyczyny rozbieżności. Na potrzeby rachunków przyjęto, że stężenia atomów układzie $(\text{TaNbV})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ wynoszą odpowiednio 22.4%, 22.3% i 11% dla tantalu, niobu i wanadu, oraz hafnu, cyrkonu i tytanu. Z racji braku danych o stałej sieci $\text{Ta}_{0.224}\text{Nb}_{0.223}\text{V}_{0.223}\text{Hf}_{0.11}\text{Zr}_{0.11}\text{Ti}_{0.11}$, przeprowadzono minimalizację energii względem stałej sieci. Równowagowa a_{min} wyniosła 3.218 Å. Ponieważ jest to wartość o ok. 2.5% mniejsza od stałej sieci $(\text{TaNbV})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ oszacowanej z prawa Vegarda (3.298 Å), można założyć, że analogicznie jak w przypadku $\text{Ta}_{0.34}\text{Nb}_{0.33}\text{Hf}_{0.08}\text{Zr}_{0.14}\text{Ti}_{0.11}$ [91], wartość a_{Vegard} będzie porównywalna z a_{exp} . Z tego powodu obliczenia przeprowadzono przy użyciu a_{Vegard} . Na Rysunku 4.10 przedstawione jest porównanie krzywych gęstości stanów elektronowych $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ i $(\text{TaNbV})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$. Układ z wanadem charakteryzuje się wyższym pikiem na poziomie Fermiego, co jest zgodne z danymi eksperymentalnymi. Dokładne wartości $N(E_F)$ wynoszą 26.12 i 22.50 Ry^{-1} , odpowiednio dla $(\text{TaNbV})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ i $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$. Można też zauważyć, że obecność V wiąże się ze zmianą położenia na osi energii maksimum pików powyżej poziomu Fermiego. Kształt krzywej funkcji $n(E)$ wanadu jest zbliżony do kształtu krzywej gęstości stanów tytanu. Różnice w wysokościach pików spowodowane są głównie przeskalowaniem gęstości stanów względem koncentracji danego pierwiastka: c_V jest dwukrotnie większe od c_{Ti} . Widoczna jest również zwiększona hybrydyzacja stanów d Ta, Nb i Ti, zwłaszcza w obszarze zbocza opadającego pików z maksimum na poziomie Fermiego.

W Tabeli 4.3 zebrano atomowe gęstości stanów na poziomie Fermiego wraz z orbitalnymi wkładami parcjalnymi oraz parametry McMillana-Hopfielda. Mimo wysokiego $n(E_F)$, współczynnik McMillana-Hopfielda wanadu nie odbiega znacząco od η_i pozostałych atomów. Całkowity wkład elektronowy do stałej sprzężenia elektron-fonon w przypadku $(\text{TaNbV})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$

wynosi $145.44 \text{ mRy}/a_B^2$ i jest nieznacznie niższy niż suma η_i obliczona dla $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ równa $151.93 \text{ mRy}/a_B^2$. Średnie masy wynoszą 107.54 u i 126.67 u , odpowiednio dla $(\text{TaNbV})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ oraz $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$. Oba stopy mają zbliżone temperatury Debye'a, więc zgodnie z przewidywaniami wkłady fononowe do stałej sprzężenia elektron-fonon są porównywalne. Stosunek $\bar{M}\theta_D^2$ układu z wanadem i $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ wynosi 0.93. Przy wykorzystaniu temperatury Debye'a równej 216 K [95] stosunek wynosi 1.01. Po podstawieniu otrzymanych wartości wkładu fononowego i elektronowego do równania, λ stopu $(\text{TaNbV})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ wyniosła 1.05. Jest to wartość niewiele niższa od stałej sprzężenia elektron-fonon $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$. Jedynym wytłumaczeniem rozbieżności pomiędzy temperaturami krytycznymi jest różnica w wartości parametru μ^* . Jak zostało wcześniej wspomniane, odtworzenie T_c^{exp} wanadu wymaga zastosowania pseudopotencjału kulombowskiego równego ok. 0.30. Obliczona w ten sposób $T_c = 3.35 \text{ K}$ $(\text{TaNbV})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ jest zbliżona do doświadczalnej temperatury krytycznej.

4.2 Przybliżenie superkomórki i korelacje krótkiego zasięgu

W celu zbadania wpływu korelacji krótkiego zasięgu zbudowano pięć superkomórek $3 \times 3 \times 1$ (Rys. 4.11), różniących się ułożeniem atomów w węzłach sieci krystalicznej (Tabela 4.4). Trzykrotne zwiększenie komórki elementarnej wzdłuż dwóch osi x i y pozwala na zachowanie proporcji pomiędzy stężeniami poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład $(\text{TaNb})_{67}(\text{HfZrTi})_{33}$, przy minimalnym wymiarze superkomórki. Tak skonstruowana superkomórka zawiera 18 atomów: po 6 atomów Ta i Nb oraz po dwa atomy Hf, Zr i Ti. Te same modele superkomórek wykorzystano w kolejnym etapie prac nad układem $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$, w którym skupiono się na zagadnieniu wpływu dystorsji sieci krystalicznej na strukturę elektronową i parametry nadprzewodnictwa. Pierwszy z rozpatrywanych modeli został stworzony następująco: najpierw



Rysunek 4.11: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: superkomórka $3 \times 3 \times 1$ na przykładzie modelu 1 (Tabela 4.4)

do wszystkich węzłów sieci krystalicznej o współrzędnej z równej 0 przypisano atomy tantalu, a do pozostałych węzłów przyporządkowano atomy niobu. Następnie trzy atomy Ta i trzy atomy Nb losowo podmieniono atomami hafnu, cyrkonu i tytanu. Model 2 różni się od modelu 1 jedy-

Tablica 4.4: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: obsadzenia węzłów sieci krystalicznej w poszczególnych modelach superkomórek.

Model 1								
$(0; 0; 0)$	$(\frac{1}{3}; 0; 0)$	$(\frac{2}{3}; 0; 0)$	$(0; \frac{1}{3}; 0)$	$(\frac{1}{3}; \frac{1}{3}; 0)$	$(\frac{2}{3}; \frac{1}{3}; 0)$	$(0; \frac{2}{3}; 0)$	$(\frac{1}{3}; \frac{2}{3}; 0)$	$(\frac{2}{3}; \frac{2}{3}; 0)$
Ta(1)	Hf(1)	Ti(1)	Ta(2)	Hf(2)	Ta(3)	Ta(4)	Ta(5)	Ta(6)
$(\frac{1}{6}; \frac{1}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{5}{6}; \frac{1}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{6}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$	$(\frac{5}{6}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{6}; \frac{5}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}; \frac{5}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{5}{6}; \frac{5}{6}; \frac{1}{2})$
Nb(1)	Nb(2)	Nb(4)	Zr(1)	Zr(2)	Nb(5)	Ti(2)	Nb(3)	Nb(6)
Model 2								
$(0; 0; 0)$	$(\frac{1}{3}; 0; 0)$	$(\frac{2}{3}; 0; 0)$	$(0; \frac{1}{3}; 0)$	$(\frac{1}{3}; \frac{1}{3}; 0)$	$(\frac{2}{3}; \frac{1}{3}; 0)$	$(0; \frac{2}{3}; 0)$	$(\frac{1}{3}; \frac{2}{3}; 0)$	$(\frac{2}{3}; \frac{2}{3}; 0)$
Ta(1)	Hf(1)	Ti(1)	Ta(2)	Zr(1)	Ta(3)	Ta(4)	Ta(5)	Ta(6)
$(\frac{1}{6}; \frac{1}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{5}{6}; \frac{1}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{6}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$	$(\frac{5}{6}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{6}; \frac{5}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}; \frac{5}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{5}{6}; \frac{5}{6}; \frac{1}{2})$
Nb(1)	Nb(2)	Nb(4)	Zr(2)	Hf(2)	Nb(5)	Ti(2)	Nb(3)	Nb(6)
Model 3								
$(0; 0; 0)$	$(\frac{1}{3}; 0; 0)$	$(\frac{2}{3}; 0; 0)$	$(0; \frac{1}{3}; 0)$	$(\frac{1}{3}; \frac{1}{3}; 0)$	$(\frac{2}{3}; \frac{1}{3}; 0)$	$(0; \frac{2}{3}; 0)$	$(\frac{1}{3}; \frac{2}{3}; 0)$	$(\frac{2}{3}; \frac{2}{3}; 0)$
Ta(1)	Ta(4)	Nb(5)	Ta(2)	Ta(5)	Ta(3)	Hf(1)	Hf(2)	Zr(1)
$(\frac{1}{6}; \frac{1}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{5}{6}; \frac{1}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{6}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$	$(\frac{5}{6}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{6}; \frac{5}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}; \frac{5}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{5}{6}; \frac{5}{6}; \frac{1}{2})$
Nb(1)	Nb(2)	Zr(2)	Ta(6)	Nb(4)	Ti(1)	Nb(6)	Nb(3)	Ti(2)
Model 4								
$(0; 0; 0)$	$(\frac{1}{3}; 0; 0)$	$(\frac{2}{3}; 0; 0)$	$(0; \frac{1}{3}; 0)$	$(\frac{1}{3}; \frac{1}{3}; 0)$	$(\frac{2}{3}; \frac{1}{3}; 0)$	$(0; \frac{2}{3}; 0)$	$(\frac{1}{3}; \frac{2}{3}; 0)$	$(\frac{2}{3}; \frac{2}{3}; 0)$
Ti(1)	Hf(1)	Ta(3)	Ti(2)	Ta(6)	Zr(1)	Zr(2)	Nb(1)	Nb(4)
$(\frac{1}{6}; \frac{1}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{5}{6}; \frac{1}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{6}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$	$(\frac{5}{6}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{6}; \frac{5}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}; \frac{5}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{5}{6}; \frac{5}{6}; \frac{1}{2})$
Nb(2)	Nb(3)	Ta(1)	Nb(6)	Nb(5)	Ta(5)	Hf(2)	Ta(4)	Ta(2)
Model 5								
$(0; 0; 0)$	$(\frac{1}{3}; 0; 0)$	$(\frac{2}{3}; 0; 0)$	$(0; \frac{1}{3}; 0)$	$(\frac{1}{3}; \frac{1}{3}; 0)$	$(\frac{2}{3}; \frac{1}{3}; 0)$	$(0; \frac{2}{3}; 0)$	$(\frac{1}{3}; \frac{2}{3}; 0)$	$(\frac{2}{3}; \frac{2}{3}; 0)$
Ti(1)	Hf(1)	Ta(3)	Ta(1)	Ta(6)	Zr(2)	Zr(1)	Nb(1)	Nb(4)
$(\frac{1}{6}; \frac{1}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{5}{6}; \frac{1}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{6}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$	$(\frac{5}{6}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{6}; \frac{5}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}; \frac{5}{6}; \frac{1}{2})$	$(\frac{5}{6}; \frac{5}{6}; \frac{1}{2})$
Nb(2)	Nb(3)	Hf(2)	Nb(6)	Nb(5)	Ta(5)	Ti(2)	Ta(4)	Ta(2)

nie położeniem atomów hafnu i cyrkonu w węzłach $(\frac{1}{3}; \frac{1}{3}; 0)$ i $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$. Model 3 skonstruowano tak, aby uzyskać duży klastery atomów Ta i Nb przy jednoczesnej minimalizacji liczby wiązań pomiędzy atomami Hf i Zr. W modelu 4 atomy całkowicie losowo przyporządkowano do węzłów sieci krystalicznej. Na jego bazie powstał model 5, poprzez wprowadzenie następujących zmian:

- atom tytanu Ti(2) przesunięty został z węzła o współrzędnych $(0; \frac{1}{3}; 0)$ na węzeł $(\frac{1}{6}; \frac{5}{6}; \frac{1}{2})$
- współrzędne atomu Hf(2) zmieniono z $(\frac{1}{6}; \frac{5}{6}; \frac{1}{2})$ na $(\frac{5}{6}; \frac{1}{6}; \frac{1}{2})$
- współrzędne atomu Ta(1) zmieniono z $(\frac{5}{6}; \frac{1}{6}; \frac{1}{2})$ na $(0; \frac{1}{3}; 0)$

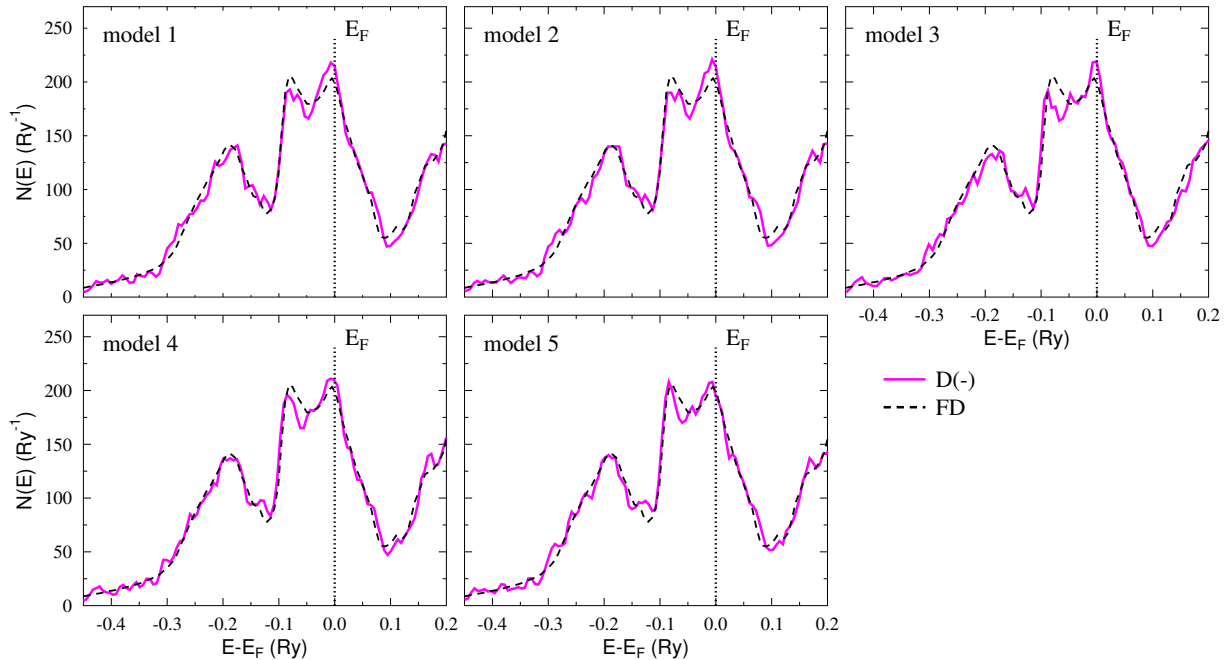
Tabela 4.5: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: wartości energii formowania $E_{form}^{D(-)}$ (mRy) poszczególnych modeli superkomórek D(-).

	model 1	model 2	model 3	model 4	model 5
$E_{form}^{D(-)}$	-79.11	-79.59	-82.06	-79.12	-79.96

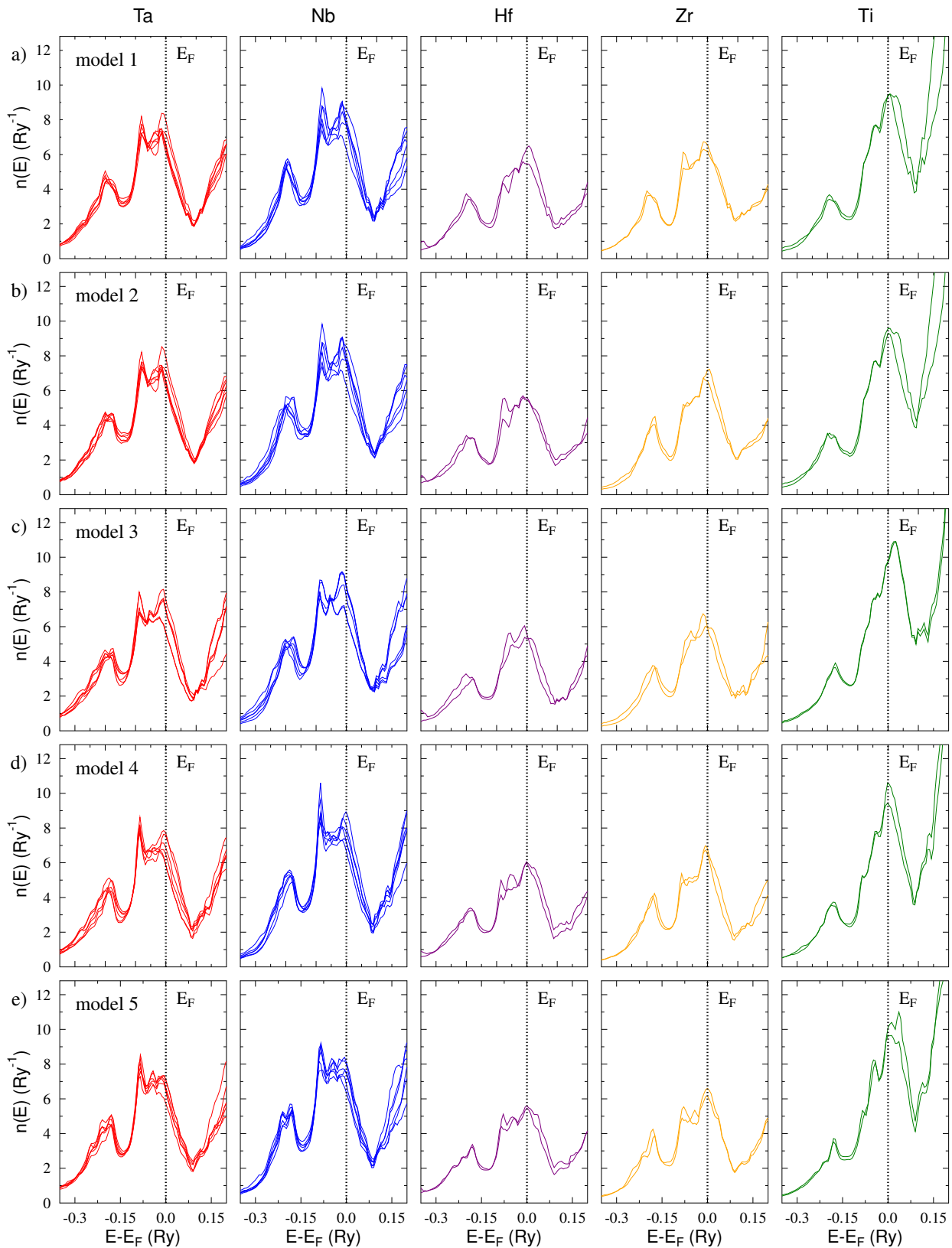
W Tabeli 4.4 zebrane są wartości energii formowania $E_{form}^{D(-)}$ poszczególnych modeli superkomórki. Dla porównania, energia formowania układu FD wynosi -73.5 mRy. Ważnym wnioskiem płynącym z analizy energii jest stwierdzenie największej (w wartościach bezwzględnych) wartości $E_0^{D(-)}$ modelu 3. Ten konkretny wariant superkomórki charakteryzuje się obecnością "skupiska" tantalu i niobu, co sugeruje istotną rolę lokalnych uporządkowań atomów w stabilności układów.

4.2.1 Struktura elektronowa

Porównania całkowitych gęstości stanów elektronowych wyznaczonych dla każdego modelu superkomórki oraz dla układu z pełnym nieporządkiem chemicznym zobrazowane są na Rysunku 4.12. Mając na uwadze, że w obliczeniach układów D(-) użyto mniejszego promienia sfery *muffin-tin*, niż promień zapewniający maksymalny współczynnik wypełnienia, podjęto decyzję o powtórzeniu rachunków układu FD z przyjęciem $R_{MT} = 2.5a_B$, czyli wartości identycznej jak w obliczeniach struktury elektronowej superkomórek D(-).



Rysunek 4.12: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: porównanie gęstości stanów elektronowych superkomórek D(-) i odpowiednio przeskalowanej funkcji DOS układu całkowicie nieuporządkowanego.



Rysunek 4.13: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: atomowe gęstości stanów elektronicznych poszczególnych modeli superkomórki D(-).

Wartości gęstości stanów na poziomie Fermiego uległy obniżeniu średnio o 2.3 Ry^{-1} . Otrzymane funkcję gęstości stanów elektronowych odpowiednio przeskalowano, mnożąc przez liczbę komórek elementarnych budujących superkomórkę.

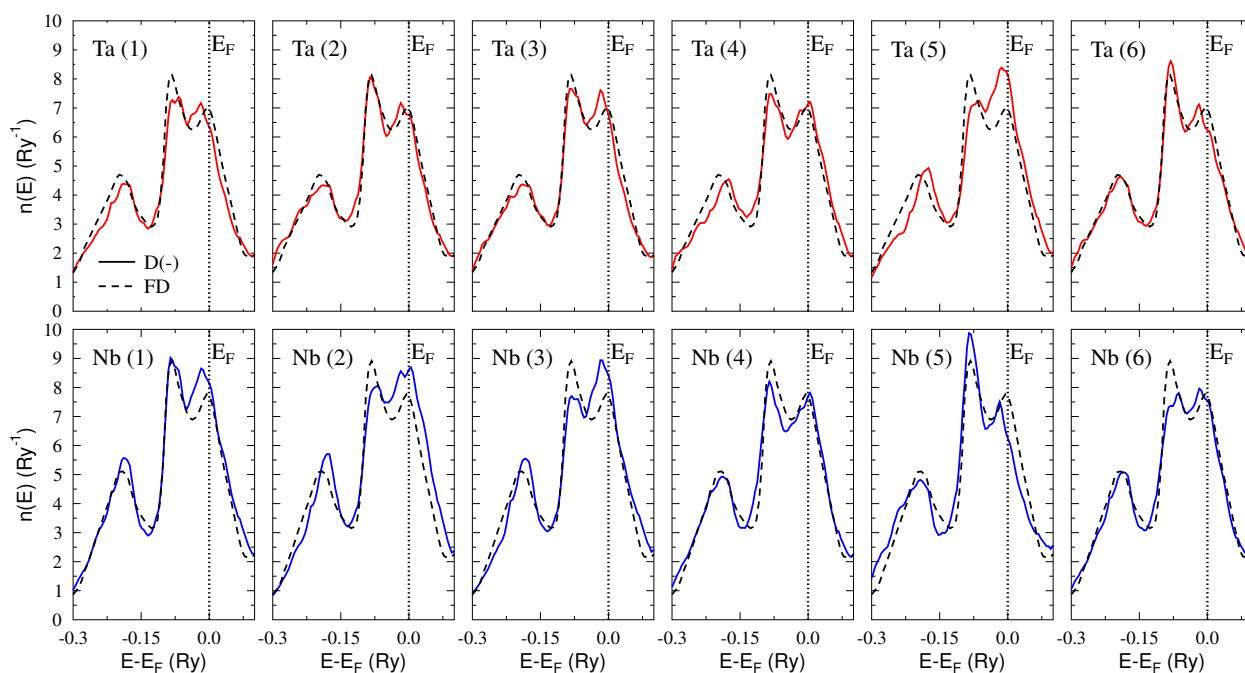
W rejonie niskich energii, pomiędzy -0.3 a -0.15 Ry poniżej poziomu Fermiego, widoczna jest bardzo dobra zgodność krzywych TDOS D(-) i FD. Jedyne w przypadku modelu 3, który prezentuje najwyższy stopień uporządkowania, lokalne maksimum jest nieznacznie obniżone w porównaniu do maksimum w układzie nieuporządkowanym. Zmienia się też liczba stanów budujących minimum pomiędzy pikami najniższym położonym na osi energii a pikiem środkowym. Na wartości $N(E)$ w rozpatrywanym przedziale energii wpływa również skala uporządkowania. Największa różnica występuje pomiędzy krzywymi TDOS modelu 3 i układu FD, przy czym jest ona najmocniej zaznaczona w przedziale energii $(-0.1 - E_F; E_F)$. W układach D(-) wysokości maksimum pików środkowego i pików na poziomie Fermiego, jak i ich wzajemny stosunek, zależą od wariantu rozmieszczenia atomów w węzłach sieci krystalicznej.

Na wykresach TDOS modeli 1 i 2 widoczna jest dominacja pików na poziomie Fermiego, którego maksimum jest jednocześnie większe niż maksimum odpowiadającego pików w układzie FD. W modelu 3 również dominuje pik na poziomie Fermiego. Wysokość maksimum pików środkowego w układzie D(-) jest zdecydowanie niższa, zarówno w stosunku do pików TDOS układu nieuporządkowanego, jak i pików TDOS pozostałych czterech modeli. Krzywe całkowitej gęstości stanów modeli 4 i 5 są najbardziej zbliżone do krzywej TDOS uzyskanej w obliczeniach KKR-CPA. Widoczna jest niewielka zmiana nachylenia zbocza opadającego pików środkowego, jak i powiększenie głębokości lokalnego minimum pomiędzy pikiem środkowym i pikiem na poziomie Fermiego. Największe atomowe wkłady do całkowitej gęstości stanów pochodzą od atomów tantalu i niobu (Rys. 4.13). Te dwa pierwiastki charakteryzują się wyższymi wartościami $n(E)$ w porównaniu do atomów Hf i Zr w całym rozpatrywanym oknie energetycznym. W pobliżu poziomu Fermiego dominują piki atomowych DOSów tytanu; niemniej i w tym obszarze największy wkład pochodzi od Ta i Nb, przez większą ich liczbę w superkomórce. Dokładniejsza analiza atomowych DOSów w układach D(-), jak i porównanie z atomowymi DOSami układu FD przedstawiona jest w dalszej części rozdziału. Omówienie ograniczono do krzywych atomowych gęstości stanów elektronowych atomów modeli 1 i 3, jako przypadków najbardziej reprezentatywnych. Istnieją dwa powody takiej decyzji. Po pierwsze, rezultaty rachunków uzyskanych dla wariantów superkomórki oznaczonych numerami 1 i 2 są identyczne. Drugim argumentem jest fakt, że analiza struktury elektronowej modeli 4 i 5 nie dostarczyła nowych wniosków poza tymi, które zostały sformułowane na bazie wyników uzyskanych dla modeli 1 i 3.

Model 1

Zestawienie krzywych gęstości stanów elektronowych atomów Ta w modelu 1 superkomórki (Rys. 4.14) uwidoczniało interesującą zależność pomiędzy obsadzeniem I strefy koordynacyjnej a wysokościami poszczególnych pików DOS. Kształty krzywych $n(E)$ atomów Ta(2), Ta(3), Ta(6) są do siebie zbliżone. Wymienione atomy charakteryzują się taką samą konfiguracją najbliższych sąsiadów, złożoną z trzech atomów niobu i atomu cyrkonu (Rys. 4.18-a). Podobnym zestawem atomów budujących I strefę koordynacyjną charakteryzuje się atom Ta(1), przy czym

zamiast atomu Zr jest atom Ti. Obecność tytanu może tłumaczyć niewiele niższe maksimum piku środkowego. Tę cechę możemy zauważyć na wykresach gęstości stanów pozostałych atomów tantalumu, które mają w swoim bezpośrednim otoczeniu atom Ti czyli atomy Ta(1), Ta(4) oraz Ta(5). Wśród krzywych DOS atomów tantalumu zdecydowanie wyróżnia się krzywa funkcji $n(E)$ atomu Ta(5). Jest to jedyny atom tantalumu, który w swojej I strefie koordynacyjnej posiada dwa atomy cyrkonu, atom tytanu i tylko jeden atom niobu. Przewaga liczebna pierwiastków z 4 elektronami walencyjnymi powiązana jest ze wzrostem liczby stanów elektronowych o energiach zbliżonych do E_F . Dokładne wartości $n(E_F)$ atomów tantalumu zebrano w Tabeli 4.6. Wahają się one w przedziale od 6.11 Ry^{-1} do 7.97 Ry^{-1} . Średnia wartość wynosi 6.77 Ry^{-1} i jest niewiele niższa od $n(E_F)$ tantalumu w układzie nieuporządkowanym równej 7.14 Ry^{-1} . Na wykresach funk-

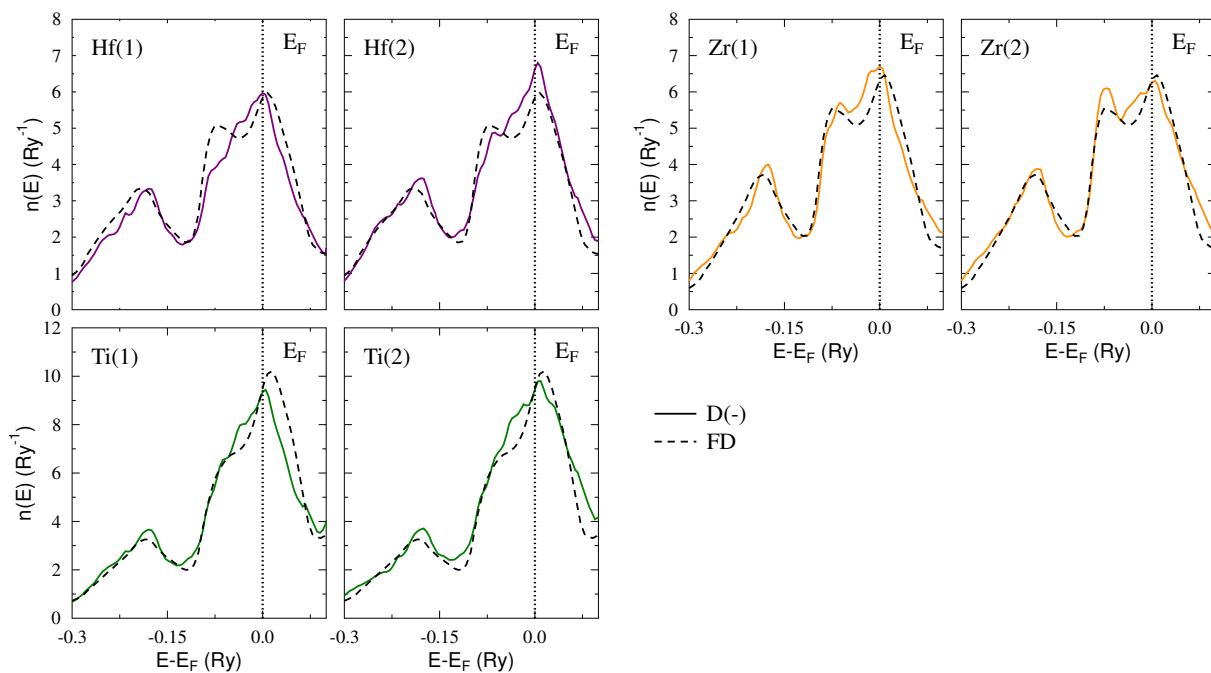


Rysunek 4.14: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: porównanie atomowych gęstości stanów elektronowych tantalumu i niobu modelu 1 superkomórki D(-) z gęstościami stanów Ta i Nb układu FD.

cji $n(E)$ atomów Nb(1), Nb(2) oraz Nb(3) można zaobserwować wyższe maksima piku najniżej położonego na osi energii. Bardziej widoczne różnice pomiędzy DOSami poszczególnych atomów dotyczą obszaru zaczynającego się ok. -0.1 Ry poniżej E_F i sięgającego do ok. 0.05 Ry powyżej poziomu Fermiego. Tak samo jak w przypadku tantalumu, atomy niobu które tworzą conajmniej jedno wiązanie z atomem Ti charakteryzują się niższymi maksimami piku środkowego. Są to atomy Nb(2), Nb(3), Nb(4) i Nb(6). Najwyższy pik środkowy obserwujemy na krzywej DOS atomu Nb(5), który jest otoczony jedynie przez atomy tantalumu. Wspólną cechą atomów Nb(1), Nb(2) oraz Ta(5) jest pierwsza strefa koordynacyjna zawierająca conajmniej 2 atomy hafnu i/lub cyrkonu. Kształty krzywych DOS wymienionych atomów niobu są zbliżone do kształtu funkcji $n(E)$ atomu Ta(5), co potwierdza związek konfiguracji najbliższych sąsiadów z kształtem krzywej gęstości stanów atomu. Niewielkie obniżenie piku środkowego DOSu Nb(2) związane

jest z obecnością tytanu w najbliższym sąsiedztwie. Zwraca uwagę wysoka liczba stanów o energiach zbliżonych do energii Fermiego, widoczna na wykresie funkcji $n(E)$ atomu Nb(3). Wysokość pików jest porównywalna z wysokością pików DOSu Nb(1) lub Nb(2), mimo że atom Nb(3) tworzy wiązanie tylko z jednym atomem hafnu. Pełna konfiguracja najbliższych sąsiadów Nb(3) to Hf-Ti-Ta-Ta. Zbliżone obsadzenie I strefy koordynacyjnej posiada np. atom Ta(4) lub atomy Ta(1), Ta(2), Ta(3) i Nb(5) wchodzące w skład modelu 3, przy czym najbliższym sąsiadem z 4 elektronami walencyjnymi nie jest Hf, tylko Zr. Wysokości pików na poziomie Fermiego w przypadku atomów tworzących pojedyncze wiązanie z cyrkonem są zdecydowanie niższe, niż w przypadku Nb(3). Fakt ten może wskazywać na istotną rolę stanów $4f$ hafnu, które zostały włączone do pasma jako stany półrdzeniowe. W przypadku niobu średnia gęstość stanów na poziomie Fermiego wynosząca 7.64 Ry^{-1} jest niższa od $n(E_F)$ niobu w układzie FD, równej 7.89 Ry^{-1} .

Hf(1) jest kolejnym przykładem atomu, którego krzywa DOS charakteryzuje się niskim maksimum pików środkowego z powodu obecności atomu tytanu w I strefie koordynacyjnej (Rys. 4.15). Obniżenie jest na tyle duże, że pik praktycznie "wtapia się" w zbocze narastające pików zlokalizowanych bliżej poziomu Fermiego. Krzywa DOS atomu Hf(2), w porównaniu do krzywej



Rysunek 4.15: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: porównanie atomowych gęstości stanów elektronowych hafnu, cyrkonu i tytanu w modelu 1 superkomórki D(-) z gęstościami stanów Hf, Zr i Ti układu FD.

gęstości stanów Hf(1), jest bardziej zbliżona do przebiegu funkcji $n(E)$ hafnu w układzie z pełnym nieporządkiem chemicznym. Zwraca uwagę wysoki pik na poziomie Fermiego, związany z obecnością dwóch atomów Zr w najbliższym sąsiedztwie. Brak tytanu w I strefie koordynacyjnej powoduje, że obniżenie środkowego pików jest słabiej wyrażone. Kształty krzywych DOS atomów Zr(1) i Zr(2) różnią się pomiędzy sobą w niewielkim stopniu. Oba atomy mają takie same

Tablica 4.6: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: atomowe gęstości stanów elektronowych na poziomie Fermiego $n(E_F)$ wraz z wkładami parcjalnymi n_l ($\text{Ry}^{-1}/\text{f.u.}$) oraz współczynniki McMillana-Hopfielda η_i z wkładami od poszczególnych kanałów rozpraszania $l \rightarrow l + 1$ (mRy/a_B^2), wyznaczone dla modelu 1 superkomórki D(-).

atom	$n_i(E_F)$	$n_s(E_F)$	$n_p(E_F)$	$n_d(E_F)$	$n_d(E_F)$	$\eta_i^{D(-)}$	$\eta_{i(sp)}^{D(-)}$	$\eta_{i(pd)}^{D(-)}$	$\eta_{i(df)}^{D(-)}$
Ta(1)	6.35	0.08	0.75	5.42	0.10	8.57	0.09	3.44	5.04
Ta(2)	6.60	0.13	0.74	5.63	0.10	9.04	0.11	3.53	5.41
Ta(3)	6.48	0.13	0.69	5.56	0.10	8.79	0.10	3.28	5.41
Ta(4)	7.16	0.10	0.71	6.26	0.09	8.94	0.09	3.62	5.24
Ta(5)	7.97	0.12	0.81	6.95	0.10	11.24	0.12	4.78	6.35
Ta(6)	6.11	0.11	0.69	5.21	0.10	8.35	0.09	3.08	5.18
Nb(1)	7.70	0.09	0.78	6.73	0.10	10.88	0.34	4.53	6.00
Nb(2)	8.55	0.10	0.83	7.52	0.09	11.08	0.42	4.98	5.69
Nb(3)	7.99	0.09	0.82	6.98	0.10	10.89	0.36	4.83	5.70
Nb(4)	7.67	0.11	0.77	6.71	0.08	8.81	0.36	3.85	4.60
Nb(5)	6.28	0.10	0.81	5.26	0.10	7.71	0.33	3.06	4.31
Nb(6)	7.65	0.09	0.73	6.74	0.09	9.09	0.29	3.72	5.08
Hf(1)	5.47	0.09	0.74	4.52	0.12	10.18	0.18	5.44	4.56
Hf(2)	6.39	0.14	0.69	5.44	0.13	10.82	0.18	5.04	5.59
Zr(1)	6.56	0.13	0.77	5.56	0.11	11.03	0.61	5.75	4.67
Zr(2)	6.19	0.13	0.73	5.22	0.10	9.72	0.62	5.08	4.02
Ti(1)	9.45	0.12	0.71	8.54	0.08	6.64	0.28	2.60	3.76
Ti(2)	9.37	0.10	0.74	8.45	0.08	6.52	0.27	2.59	3.66

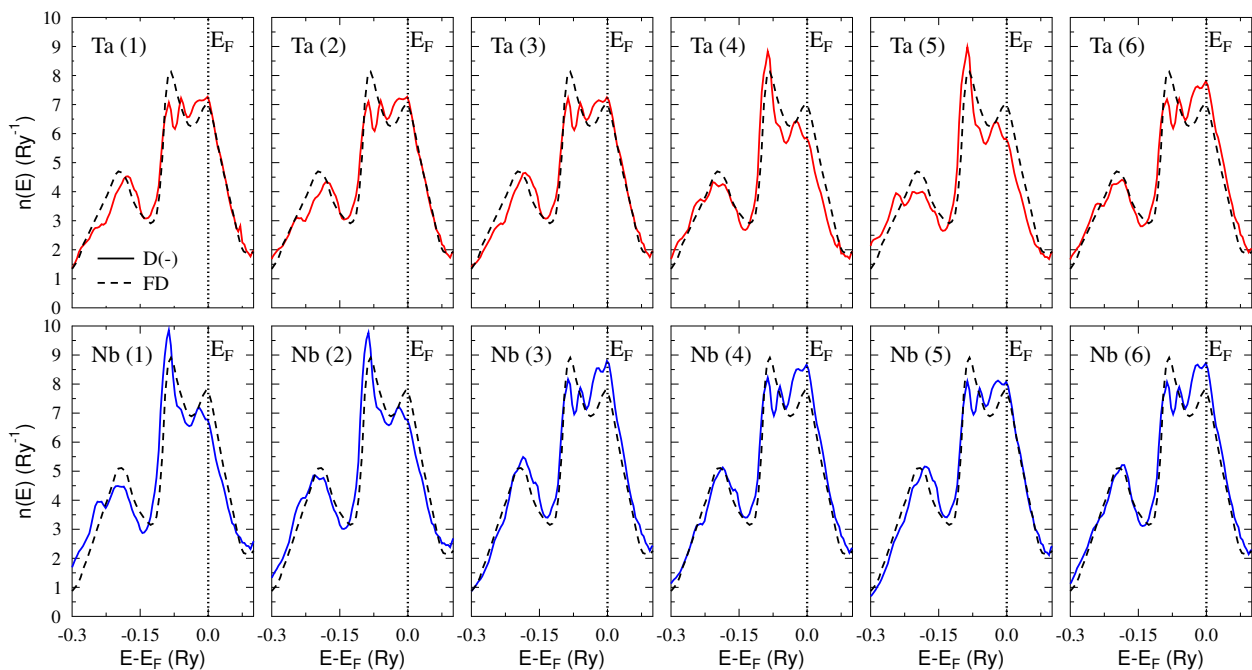
obsadzenia pierwszej strefy koordynacyjnej, na które składają się trzy atomy tantalu i jeden atom Hf. Największa różnica pomiędzy krzywymi DOS Ti(1) i Ti(2) widoczna jest w pobliżu energii Fermiego. Mniejsza liczba atomów z czterema elektronami walencyjnymi w najbliższym sąsiedztwie przy równoczesnym stworzeniu wiązania pomiędzy Hf i Ti związana jest z poszerzeniem głównego pik atomowego DOSu Ti(2) oraz niewielkim wzrostem jego maksimum. Średnia wartość $n(E_F)$ (Tabela 4.6) w przypadku Hf wynosi 5.93 Ry^{-1} , Zr 6.37 Ry^{-1} , Ti 9.41 Ry^{-1} . Wszystkie trzy są niższe od $n(E_F)$ wyznaczonych w obliczeniach układu nieuporządkowanego, wynoszących odpowiednio 6.41 , 6.96 i 10.66 Ry^{-1} .

Wpływ konfiguracji pierwszej strefy koordynacyjnej na wartości $n(E_F)$ znajduje odzwierciedlenie w wartościach parametrów McMillana-Hopfielda (Tabela 4.6). Wśród atomów tantalu najniższym parametrem η_i równym $8.35 mRy/a_B^2$, charakteryzuje się atom Ta(6). Z kolei największą wartość, wynoszącą $11.24 mRy/a_B^2$, uzyskano dla atomu Ta(5). Rozpiętość wartości η_i atomów niobu jest porównywalna. Dolną granicę przedziału wyznacza współczynnik McMillana-Hopfielda atomu Nb(5) równy $7.71 mRy/a_B^2$, a górną η_i atomu Nb(2) wynoszący $11.08 mRy/a_B^2$. Co ciekawe, w przypadku Hf(1) kanał *pd* jest kanałem dominującym. Z kolei w przypadku Hf(2) widoczna jest typowa dominacja kanału *df*. Dominacja kanału rozpraszania

pd w przypadku atomów Zr(1) i Zr(2) jest prawdopodobnie jedynie pochodną użycia w obliczeniach promienia sfery R_{MT} równej $2.5 a_B$. W obliczeniach układu nieuporządkowanego przy założeniu R_{MT} zapewniającego maksymalny współczynnik upakowania, nie zaobserwowano takiej zależności między η_{pd} a η_{df} cyrkonu. Z kolei symulacja wpływu ciśnienia na właściwości $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$, której wyniki opisane są w kolejnym rozdziale, wykazała że powyżej 20 GPa następuje zmiana kanału dominującego. Taka wartość ciśnienia odpowiada stałej sieci $6.147 a_B$ i promieniowi sfery *muffin – tin* równemu $2.662 a_B$. Poniżej tej wartości R_{MT} obserwuje się stałą dominację kanału pd . Tytan, pomimo najwyższych wartości $n(E_f)$, charakteryzuje się najniższymi wartościami η_i , z największymi wkładami pochodzącymi od kanału df .

Model 3

Analiza krzywych DOS poszczególnych atomów składowych modelu 3 superkomórki (Rys. 4.16 i 4.17) potwierdza stwierdzoną zależność pomiędzy kształtem krzywej gęstości stanów a obsadzeniem I strefy koordynacyjnej. Ze względu na konfigurację najbliższych sąsiadów, atomy Ta i Nb można podzielić na trzy grupy. Atomy Ta(1), Ta(2), Ta(3) oraz Nb(5) tworzą wiązania z dwoma atomami Ta i/lub Nb, jednym atomem Zr i jednym atomem Ti (Rys. 4.18-c). W skład drugiej grupy wchodzi atomy Ta(4), Ta(5), Nb(1) i Nb(2), otoczone wyłącznie atomami tantalu i niobu. Przedstawicielami trzeciej grupy są atomy Ta(6), Nb(3), Nb(4) oraz Nb(6), posiadające dwa atomy hafnu i dwa atomy Ta i/lub Nb w swojej I strefie koordynacyjnej. Pod względem konfiguracji najbliższych sąsiadów, atomy z grupy pierwszej są odpowiednikami atomu Ta(4) z modelu 1. Atomy z grupy drugiej są odpowiednikami atomu Nb(5), a atomy z grupy trzeciej są

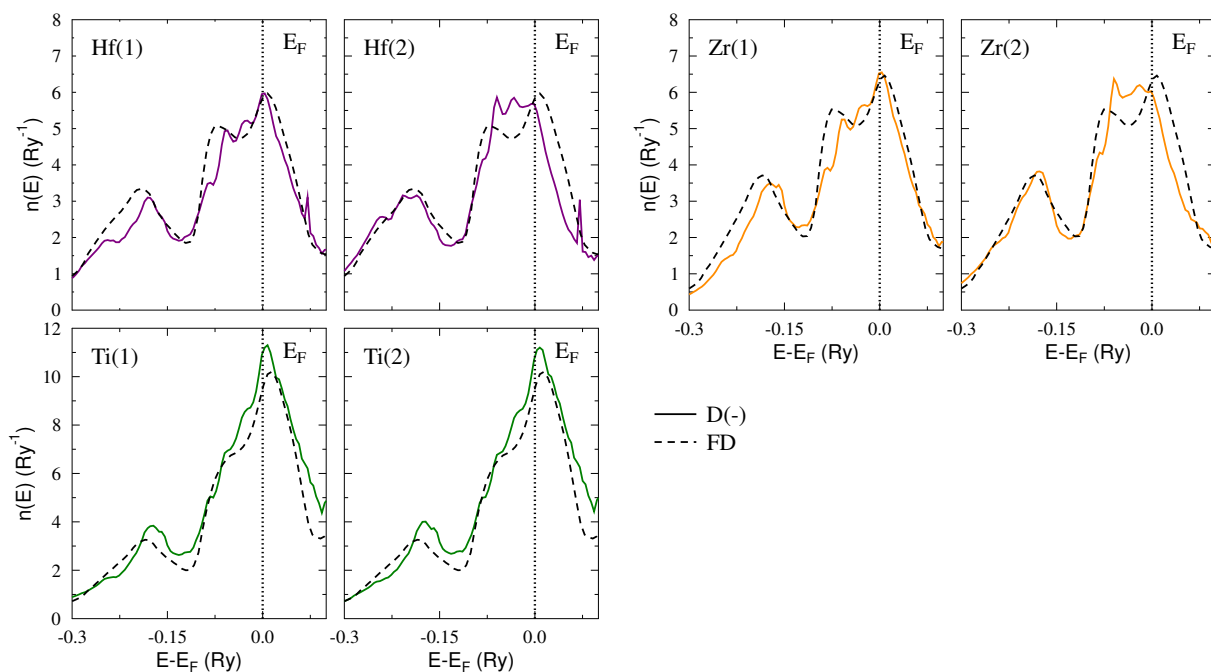


Rysunek 4.16: $(\text{TaNb})_{67}(\text{HfZrTi})_{33}$: porównanie atomowych gęstości stanów elektronowych tantalu i niobu modelu 3 superkomórki D(-) z gęstościami stanów Ta i Nb układu FD.

odpowiednikami przykładowo atomu Nb(1). Kształty DOSów każdego z atomu z danej grupy są niemal identyczne jak kształty krzywych ich odpowiedników z modelu 1. Średnia wartość $n(E_F)$ tantalu w modelu 3 wynosi 6.58 Ry^{-1} i jest niższa od $n(E_F)$ otrzymanej w obliczeniach układu nieuporządkowanego. Analogiczna relacja pomiędzy gęstościami stanów na poziomie Fermiego występuje w przypadku niobu. Dokładne wartości wynoszą 7.59 Ry^{-1} i 7.89 Ry^{-1} odpowiednio dla układu D(-) i FD.

Atomy Hf(1) i Zr(1) charakteryzują się identyczną konfiguracją najbliższych sąsiadów. Pomimo obecności dwóch atomów Ta i/lub Nb w I strefie koordynacyjnej, widoczna jest redukcja liczby stanów w obszarze ok. -0.1 Ry poniżej E_F w porównaniu do krzywej funkcji $n(E)$ w układzie FD. Jest to spowodowane oddziaływaniem pomiędzy Hf (Zr) i dwoma atomami tytanu. Wysokie maksimum pików środkowych, widoczne na wykresach gęstości stanów atomów Hf(2) i Zr(2), związane jest z obsadzeniem I stref koordynacyjnych wyłącznie atomami Ta i/lub Nb. Kształty krzywych gęstości stanów D(-) obu atomów tytanu są identyczne. Łatwo zauważyć podobieństwo z przebiegiem funkcji $n(E)$ Ti w układzie FD. I strefa koordynacyjna zarówno Ti(1), jak i Ti(2), zbudowana jest z atomów czterech różnych pierwiastków, co imituje "lokalne nieuporządkowanie". Jedyne oba atomy tytanu nie tworzą wiązania, co prawdopodobnie wpływa na wysokość pików na poziomie Fermiego. Średnia wartość $n(E_F)$ Hf w układzie D(-) wynosi 5.41 Ry^{-1} , Zr - 5.93 Ry^{-1} , Ti - 9.72 Ry^{-1} . Wszystkie trzy wartości są niższe od odpowiadających $n(E_F)$ w układzie FD, wynoszących odpowiednio 6.41 , 6.96 i 10.66 Ry^{-1} .

Ze względu na wartości parametrów McMillana-Hopfielda (Tabela 4.7), atomy tantalu możemy podzielić na 3 grupy, analogicznie jak w analizie atomowych gęstości stanów. Atomy



Rysunek 4.17: $(\text{TaNb})_{67}(\text{HfZrTi})_{33}$: porównanie atomowych gęstości stanów elektronowych hafnu, cyrkonu i tytanu modelu 3 superkomórki D(-) z gęstościami stanów Hf, Zr i Ti układu FD.

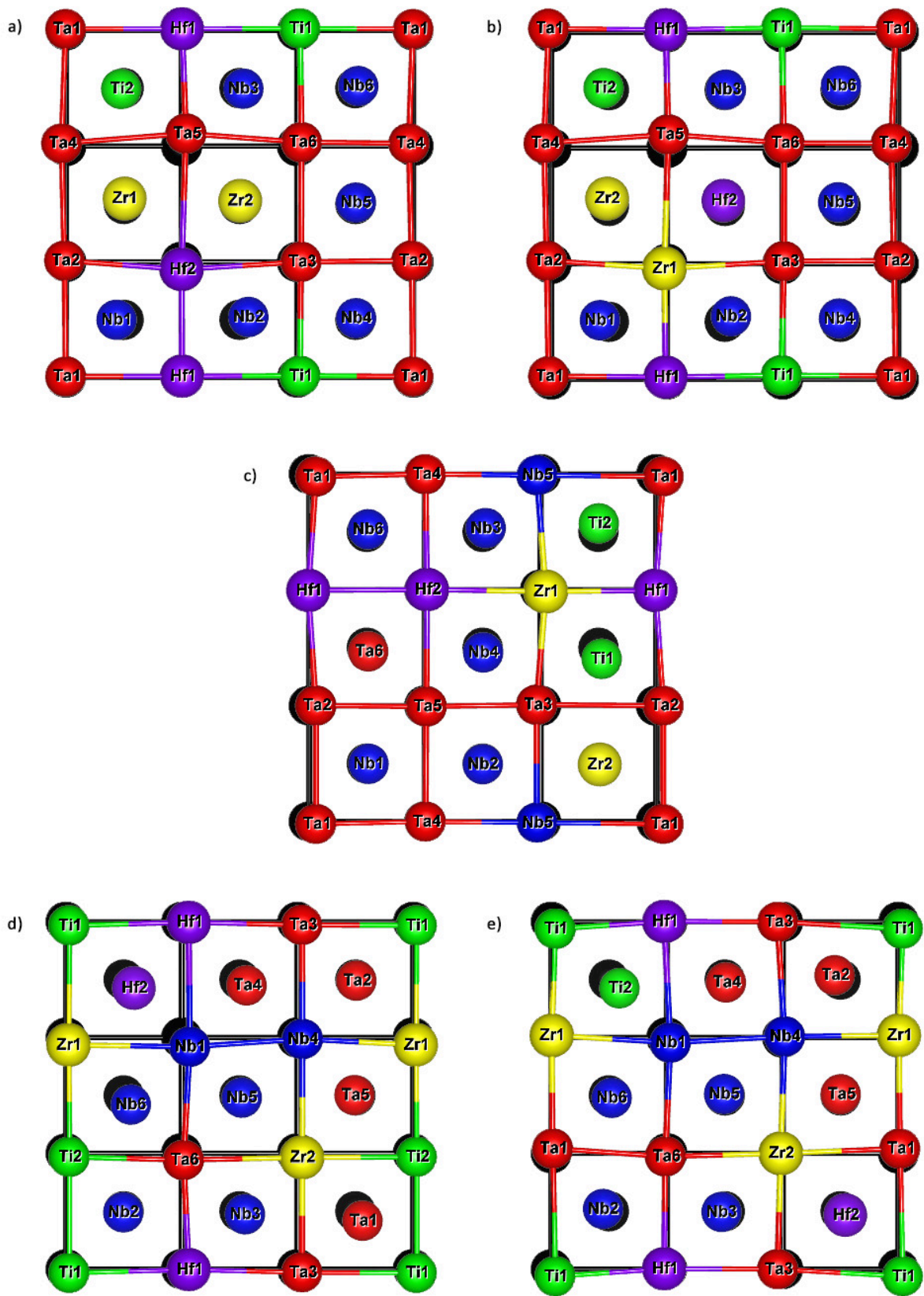
Tablica 4.7: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: atomowe gęstości stanów elektronowych na poziomie Fermiego $n(E_F)$ wraz z wkładami parcjalnymi n_l ($\text{Ry}^{-1}/\text{f.u}$) oraz współczynniki McMillana-Hopfielida η_i z wkładami od poszczególnych kanałów rozpraszania $l \rightarrow l + 1$ (mRy/a_B^2), wyznaczone dla modelu 3 superkomórki D(-).

atom	$n_i(E_F)$	$n_s(E_F)$	$n_p(E_F)$	$n_d(E_F)$	$n_d(E_F)$	$\eta_i^{D(-)}$	$\eta_{i(sp)}^{D(-)}$	$\eta_{i(pd)}^{D(-)}$	$\eta_{i(df)}^{D(-)}$
Ta(1)	6.94	0.10	0.73	6.06	0.10	9.73	0.09	3.93	5.71
Ta(2)	6.91	0.09	0.68	6.08	0.10	9.63	0.08	3.72	5.83
Ta(3)	6.91	0.11	0.71	6.04	0.09	9.56	0.10	3.92	5.53
Ta(4)	5.66	0.14	0.70	4.76	0.09	7.16	0.11	2.70	4.35
Ta(5)	5.59	0.12	0.69	4.72	0.09	7.14	0.09	2.60	4.45
Ta(6)	7.49	0.10	0.72	6.60	0.10	10.61	0.09	4.08	6.45
Nb(1)	6.55	0.11	0.82	5.56	0.08	7.77	0.37	3.25	4.15
Nb(2)	6.60	0.12	0.81	5.62	0.08	7.66	0.40	3.26	4.01
Nb(3)	8.31	0.12	0.69	7.44	0.09	10.95	0.38	4.35	6.23
Nb(4)	8.23	0.10	0.69	7.37	0.10	10.75	0.34	4.19	6.22
Nb(5)	7.66	0.11	0.74	6.75	0.09	9.88	0.40	4.20	5.28
Nb(6)	8.22	0.11	0.73	7.31	0.09	10.92	0.37	4.42	6.14
Hf(1)	5.28	0.07	0.80	4.31	0.11	10.59	0.19	6.30	4.10
Hf(2)	5.54	0.09	0.68	4.64	0.14	9.69	0.14	4.48	5.07
Zr(1)	5.93	0.10	0.74	5.01	0.09	10.90	0.64	6.52	3.74
Zr(2)	5.92	0.10	0.72	5.00	0.11	9.99	0.51	5.09	4.39
Ti(1)	9.76	0.10	0.74	8.85	0.07	7.77	0.27	3.20	4.31
Ti(2)	9.68	0.11	0.79	8.71	0.07	7.78	0.32	3.36	4.10

tantalu należące do grupy pierwszej, tj. Ta(1), Ta(2) i Ta(3), charakteryzują się zbliżonymi wartościami η_i . Z kolei wkłady elektronowe do stałej sprzężenia elektron-fonon pochodzące od atomów z grupy drugiej (Ta(4) i Ta(5)) są najniższe, z powodu niskich wartości $n(E_F)$. Atom Ta(6), prezentujący wysoką wartość gęstości stanów na poziomie Fermiego, charakteryzuje się największą wartością η_i . Zależność wysokości współczynników McMillana-Hopfielida od obsadzenia pierwszej strefy koordynacyjnej widoczna jest również w przypadku atomów niobu. Atomy Nb(1) i Nb(2), otoczone wyłącznie atomami Ta/Nb, mają najniższe wartości η_i . Z kolei atomy Nb(3), Nb(4) i Nb(6), tworzące dwa wiązania z atomami Hf lub Zr, charakteryzują się η_i większymi niż $10.75 mRy/a_B^2$. Zamiana jednego atomu Hf lub Zr na atom tytanu powoduje obniżenie współczynnika McMillana-Hopfielida do wartości $9.88 mRy/a_B^2$ (Nb(5)). Współczynniki McMillana-Hopfielida atomów Hf(1) i Zr(1) są wyższe od wartości η_i atomów Hf(2) i Zr(2) o ok. $1 mRy/a_B^2$. W przypadku atomów tytanu, wartości η_i , jak i wkłady od poszczególnych kanałów rozpraszania Ti(1) i Ti(2) są do siebie zbliżone.

4.2.2 Dystorsja struktury krystalicznej

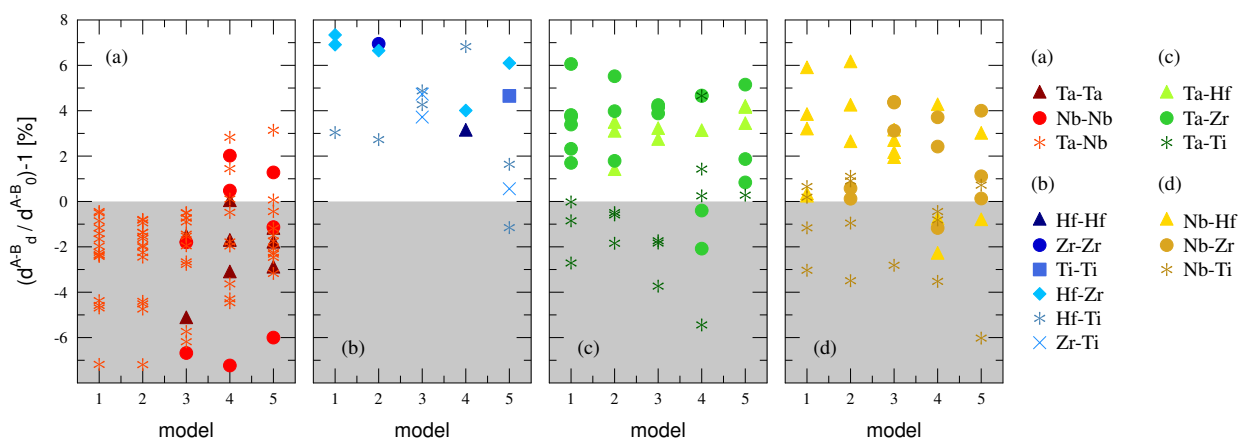
Rzuty modeli superkomórek $D(+)$ na płaszczyznę xy pokazane są na Rysunku 4.18. Zmiany współrzędnych z atomów wynosiły ok. 10^{-3} , dlatego ograniczono się do zobrazowania przesunięć atomów wzdłuż osi x oraz osi y . Czarnym kolorem w tle zaznaczono rzut superkomórki $D(-)$, w celu lepszej wizualizacji stopnia dystorsji. W modelu 1 (Rys. 4.18-a) dystorsja najbardziej widoczna jest w obszarze, w którym znajdują w bliskim sąsiedztwie dwa atomy Zr i jeden atom Hf. Nie jest to rzecz zaskakująca, biorąc pod uwagę, że hafn i cyrkon charakteryzują się największymi promieniami atomowymi spośród promieni atomowych pierwiastków składowych stopu, wynoszącymi odpowiednio 1.541 i 1.551 Å. Dla porównania, promień atomowy tantalu wynosi 1.430 Å, niobu - 1.429 Å, a tytanu - 1.418 Å. Zamiana miejscami atomów Zr(2) i Hf(2) nie wpływa istotnie na stopień dystorsji (Rys. 4.18-b). Atom tantalu Ta(5), sąsiadujący z atomami cyrkonu, jest wyraźnie przesunięty wzdłuż osi y , tak samo jak Hf(2). Długość boku "komórki elementarnej" wyznaczona przez te dwa atomy, wyraźnie się zwiększa. Co ciekawe, atomy Zr prawie nie zmieniają swojego położenia względem węzłów sieci krystalicznej. Z kolei duże przesunięcie widać w przypadku Nb(1) i Nb(2). W obszarze, w którym ilościowo dominują atomy Ta i Nb, na przykład pierwsza strefa koordynacyjna atomu Nb(5), dystorsja nie jest silna. W przypadku atomów tantalu oznaczonych numerami 1, 2, 3, 4 oraz 6, a także atomów niobu : Nb(4), Nb(5), Nb(6), różnica pomiędzy współrzędnymi położenia w superkomórkach $D(-)$ i $D(+)$ jest niewielka. W modelu 3 mamy dwie "komórki elementarne", złożone z atomów tantalu i niobu. Pierwsza, zlokalizowana w lewym dolnym rogu superkomórki, w narożnikach ma atomy Ta : Ta(1), Ta(2), Ta(4) i Ta(5), a w środku - atom niobu, oznaczony cyfrą 1. Druga, sąsiadująca z pierwszą od prawej strony, zbudowana jest z 3 atomów Ta i dwóch atomów Nb. Można popatrzeć na te dwie "komórki elementarne" jako na wytrącenie nieuporządkowanego układu TaNb. Tantal ma stałą sieci (3.303 Å) praktycznie taką samą jak Nb (3.301 Å). Nie ma też dużej różnicy pomiędzy ich promieniami atomowymi. Można się zatem spodziewać, że w takim rejonie, złożonym jedynie z atomów Ta/Nb, dystorsja będzie bardzo niewielka. I rzeczywiście, po relaksacji położenia atomów, współrzędne atomów Nb(1), Nb(2), Ta(4), Ta(5) nie uległy dużej zmianie; różnice są rzędu 10^{-3} . Dystorsja w tym obszarze związana jest głównie z trzecią "komórką elementarną", której granice wyznaczają atomy Ta(3), Ta(2), Ta(1) oraz Nb(4). Lokalizacja atomu Zr(2) w środku "komórki" powoduje zwiększenie odległości pomiędzy wymienionymi wcześniej atomami Ta i Nb. Przekłada się to na zmniejszenie wymiarów pierwszej i drugiej "komórki elementarnej" w kierunku wyznaczonym przez oś x ; tj. połączeń Ta(2)-Ta(5), Ta(5)-Ta(3), Ta(1)-Ta(4) oraz Ta(4)-Nb(5). Co ciekawe, atom Zr(2) nie zmienia swojego położenia względem sieci krystalicznej $D(-)$. Opisując dystorsję w modelu 3 (Rys. 4.18-c), trzeba odnotować również duże zniekształcenie sieci w rejonie, w którym znajdują się atomy tytanu, atom cyrkonu i atom hafnu. Widoczne jest przesunięcie Ti(1) i Ti(2) w stronę atomów Ta i Nb. Skraca się też odległość między Zr(1) a Hf(1). Dystorsja w modelu 4 (Rys. 4.18-d) jest szczególnie widoczna w pierwszej strefie koordynacyjnej atomu Nb(1). Atomy Nb(5), Nb(1), Hf(2), Ta(6), Ta(1) są wyraźnie przesunięte względem odpowiadających węzłów sieci bez dystorsji. Przesunięcie dotyczy również Zr(1), Ti(1), Ti(2), Hf(1) i Nb(3), chociaż w mniejszym stopniu. Głównym czynnikiem powodującym dystorsję jest bliskie sąsiedztwo atomu tytanu i



Rysunek 4.18: $(\text{Ta Nb})_{0.67}(\text{Hf Zr Ti})_{0.33}$: zobrazowanie dystorsji modelu a) 1, b) 2, c) 3, d) 4 oraz e) 5 superkomórki $3 \times 3 \times 1$ w postaci rzutu na płaszczyznę xy .

atomu hafnu, a także atomu Zr w pierwszej strefie koordynacyjnej atomu Hf. Sieć krystaliczna modelu 5 (Rys. 4.18-e) jest zdystorsyjowana w mniejszym stopniu, niż w przypadku modelu 4. Przede wszystkim mamy parę Ti-Ti, wokół której najmocniej widać przesunięcia atomów; głównie Ti(2) i w mniejszym stopniu Nb(1). Warto zauważyć, że w tym modelu atomy Hf i Zr oprócz Zr(2) i Hf(2) nie tworzą par najbliższych sąsiadów - takie umiejscowienia, z daleka od siebie, powoduje brak dużych lokalnych dystorsji, jakie występują w modelach 1-3. Obecność "klastrów" atomów Hf/Zr/Ti może tłumaczyć doniesienia o wytrącaniu fazy heksagonalnej w podobnym układzie TaNbHfZrTi [113], [114]. Hafn, cyrkon i tytan, jak również stopy binarne złożone z tych pierwiastków, w niskiej temperaturze charakteryzują się strukturą heksagonalną. Obliczenia fononowe (w temperaturze zera bezwzględnej) wykazały, że Hf, Zr, Ti w strukturze *bcc* charakteryzują się niestabilnością strukturalną spowodowaną obecnością miękkiego modu [115], [116].

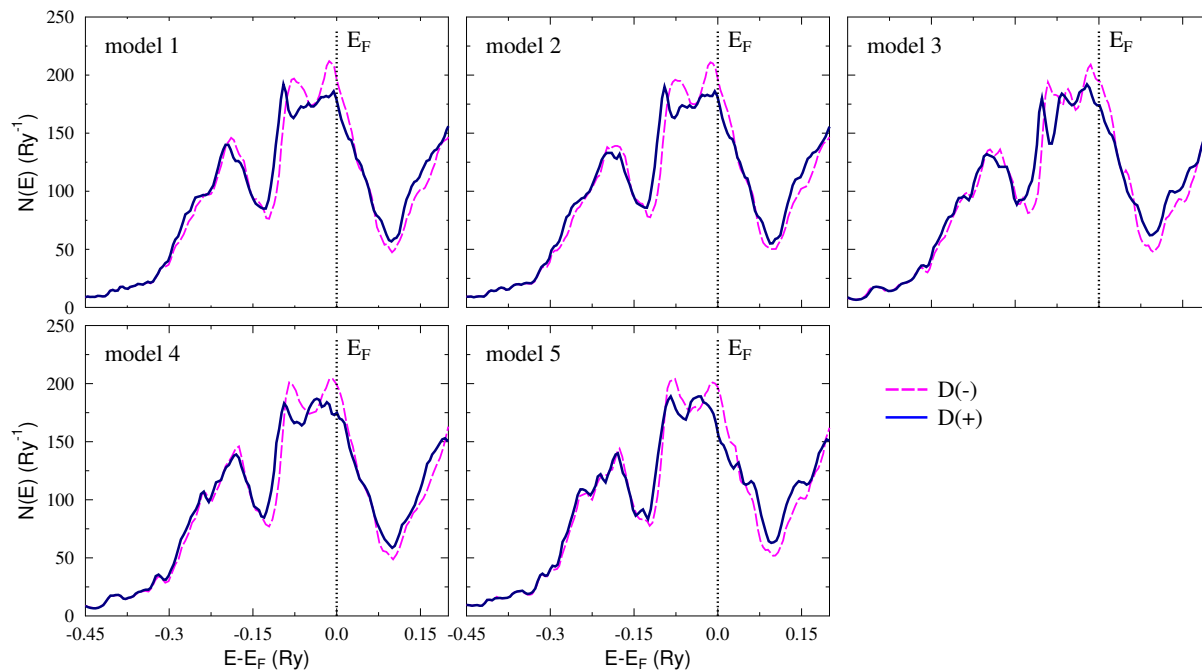
Na wykresach znajdującym się na Rysunku 4.19 zebrano procentowe zmiany odległości międzyatomowych $(d_d^{A-B}/d_0^{A-B}) - 1$ pomiędzy poszczególnymi atomami, będącymi najbliższymi sąsiadami. Przedział wartości rozciąga się od -8 do 8%. Wyniki podzielono na cztery grupy. Do pierwszej i drugiej zaliczono zmiany odległości obliczone dla par złożonych z atomów o tej samej liczbie elektronów walencyjnych. Trzeci zestaw zawiera wartości $(d_d^{A-B}/d_0^{A-B}) - 1$ uzyskane dla połączeń atomu Ta z atomami Hf, Zr lub Ti. Czwartą grupę stanowią obliczone zmiany odległości pomiędzy atomem Nb a atomami Hf, Zr, Ti. Widoczna jest silna tendencja do zmniejszania odległości pomiędzy atomami z pięcioma elektronami walencyjnymi, tj. w parach Ta-Ta, Ta-Nb oraz Nb-Nb. Jedynie w przypadku wariantów superkomórki oznaczonych numerami 4 i 5 dystans pomiędzy atomami niobu się powiększa, choć w niewielkim stopniu, do 2%. Z kolei w parach złożonych z Hf, Zr, Ti następuje zwiększenie odległości pomiędzy atomami. Największe procentowe przesunięcia dotyczą par złożonych z dwóch atomów cyrkonu, jak również tych składających się z Hf i Zr. W przypadku par mieszanych, tj. połączeń Ta/Nb z Hf/Zr/Ti jednoznaczne określenie preferencji do zwiększania/zmniejszania odległości jest niemożliwe.



Rysunek 4.19: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: wpływ dystorsji na odległości międzyatomowe w rozpatrywanych modelach superkomórek.

4.2.3 Wpływ dystorsji na strukturę elektronową

Porównanie krzywych całkowitej gęstości stanów elektronowych układów D(-) i D(+) pokazane jest na Rysunku 4.20. Całkowita szerokość pasma walencyjnego układów D(-) i D(+) jest zbliżona. Dystorsja nie wpływa znacząco na kształt i wysokość maksimum pików najniższej położonego na osi energii. Największe różnice pomiędzy krzywymi DOS układów D(-) i D(+) dotyczą pików środkowego i pików na poziomie Fermiego. W każdym z rozpatrywanych modeli zbrocze narasta-

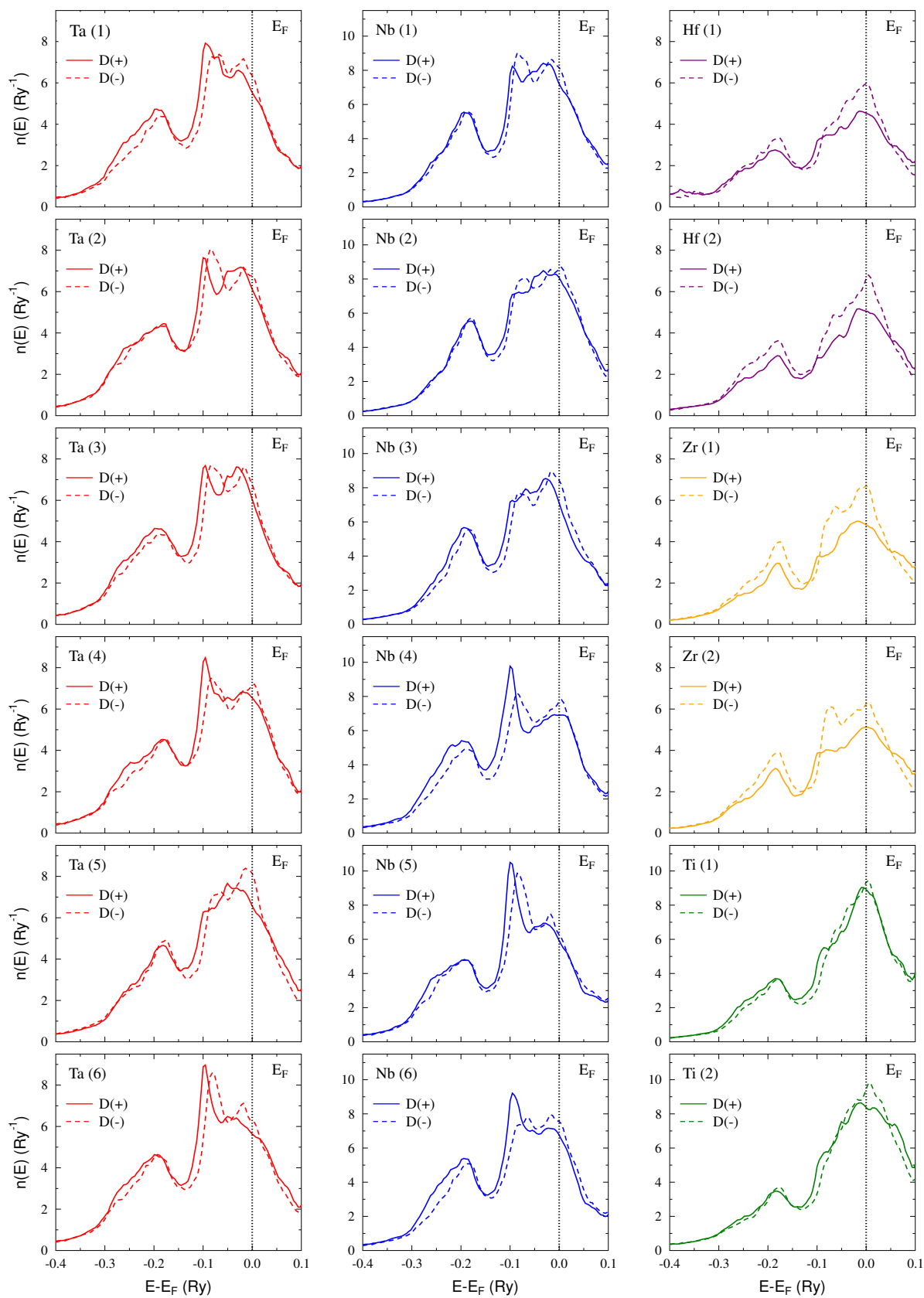


Rysunek 4.20: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: porównanie gęstości stanów elektronowych poszczególnych modeli superkomórek D(-) i D(+).

jące pików środkowego DOS przesunięte jest w stronę niższych energii. W przypadku modeli 1 i 2 wspomniany pik nie zmienia kąta nachylenia. Przyczyną poszerzenia rozpatrywanego obszaru DOS jest przesunięcie stanów elektronowych z poziomu Fermiego. Na wykresach widoczne jest znaczne obniżenie wartości $N(E_F)$, wynoszące od 31.4 do 42.7 stanów/Ry na superkomórkę. Przeliczając to na jedną komórkę prymitywną *bcc*, zmiana wynosi od 1.74 do 2.38 Ry^{-1} . Warto przyrzeć się modelowi 3. Superkomórka D(-) charakteryzuje się krzywą DOS zawierającą dwa piki, podczas gdy wykres gęstości stanów elektronowych układu D(+) składa się z trzech pików. W kolejnej części podrozdziału prezentowane są wyniki analizy atomowych gęstości stanów elektronowych. Tak jak przy opisie struktury elektronowej układów D(-), dyskusję ograniczono do analizy krzywych gęstości stanów modeli 1 i 3.

Model 1

Wpływ dystorsji na kształt krzywej DOS atomu Ta(1) widoczny jest w całym rozpatrywanym zakresie energii (Rys. 4.21). Zmiany w odległościach międzyatomowych przyczyniają się do



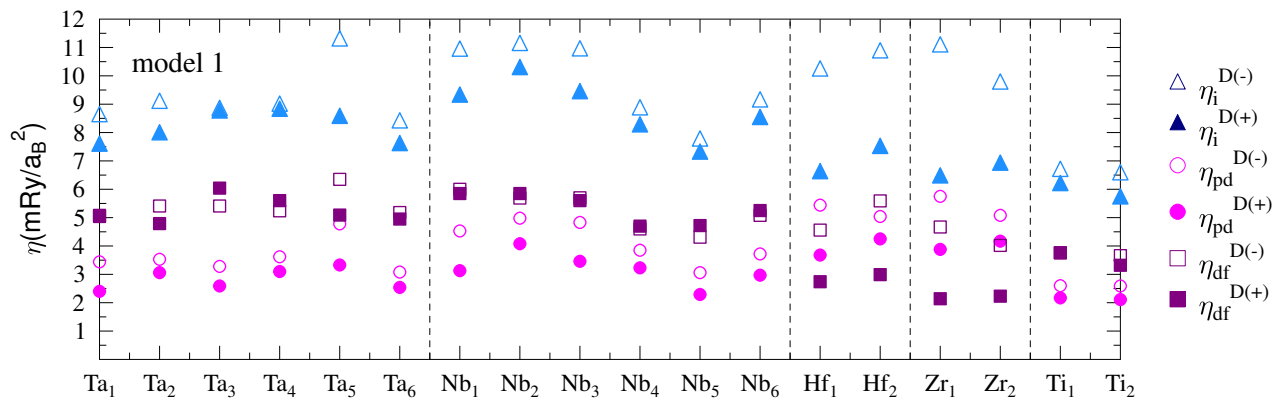
Rysunek 4.21: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: porównanie atomowych gęstości stanów w modelu 1 superkolumnki D(-) i D(+).

przesunięcia stanów elektronowych z poziomu Fermiego w stronę niższych energii. Zwiększa się liczba stanów budujących rosnące zbocze piku położonego najniżej na osi E . Widoczna jest również zmiana położenia piku środkowego z jednoczesnym wzrostem jego maksimum. Podobne zmiany dotyczą krzywych funkcji $n(E)$ atomów Ta(4) i Ta(6). Z analizy opisanej w podrozdziale 4.2.2 wiadomo, że w układzie D(+) odległości pomiędzy Ta(1) i otaczającymi go trzema atomami niobu są mniejsze niż w układzie D(-). Powoduje to nasilenie wzajemnego oddziaływania i zmiany krzywej DOS analogiczne do zmian związanych z wpływem zwiększania liczby atomów Ta i/lub Nb w pierwszej strefie koordynacyjnej tantalu. Odległość pomiędzy Ta(1) i Ti(2) nie ulega znaczącej zmianie, co oznacza że wszystkie różnice w kształcie krzywych gęstości stanów rozpatrywanego atomu tantalu związane są z jego oddziaływaniem z atomami niobu. Różnice pomiędzy funkcjami $n(E)$ atomu Ta(2) w układzie D(-) i D(+) są najmocniej zaznaczone w przedziale $(0.1 - E_F; E_F)$. Identyczna zmiana rozkładu liczby stanów spowodowana dystorsją, widoczna w postaci zawężenia piku środkowego i poszerzenia piku w najbliższym sąsiedztwie poziomu Fermiego, obecna jest na zestawieniu krzywych DOS atomu Ta(3). Największy wpływ dystorsji na kształt krzywej gęstości stanów dotyczy atomu Ta(5). Pik środkowy i pik w najbliższym sąsiedztwie E_F łączą w jeden szeroki pik, którego maksimum jest niższe od maksimum piku na poziomie Fermiego w układzie D(-). Atom Ta(5) jest zlokalizowany w obszarze z najsilniejszą lokalną dystorsją (Rys. 4.18-a), która powoduje zwiększenie odległości w parach Ta(5)-Zr(1) i Ta(5)-Zr(2). Równocześnie następuje skrócenie odległości pomiędzy Ta(5) i Nb(3) oraz Ta(5) i Ti(2). Większy dystans pomiędzy atomami tantalu i cyrkonu pociąga za sobą wyraźne obniżenie liczby stanów na poziomie Fermiego. Z kolei niższe maksimum piku środkowego związane jest z silniejszym oddziaływaniem pomiędzy tantalem i tytanem. Zbliżony wpływ dystorsji na kształt $n(E)$ obserwuje się w przypadku atomów Nb(1) i Nb(2). Oba atomy zwiększają dystans z atomem Hf(1), co jest przyczyną przesunięcia stanów z poziomu Fermiego do lokalnego minimum, położonego -0.05 Ry poniżej E_F . Większe obniżenie maksimum piku środkowego DOS Nb(2) związane jest ze skróceniem odległości pomiędzy Nb(2) i Ti(1). Warto zwrócić uwagę, że obniżenie piku środkowego funkcji $n(E)$ atomu Nb(3) związane z uwzględnieniem dystorsji jest minimalne. Jest to efekt połączenia trzech rzeczy - silniejszego oddziaływania między atomami w związku ze skróceniem odległości międzyatomowych w parach Ta-Nb, większej liczby atomów tantalu w pierwszej strefie koordynacyjnej atomu Nb(3), oraz faktem, że odległość pomiędzy Nb(3) i Ti(1) nie ulega znaczącej zmianie. Niewielkie zwiększenie odległości międzyatomowych w parach Nb(4)-Ti(1) oraz Nb(6)-Ti(1) skutkuje wyraźnym wzrostem maksimum piku środkowego. Nie bez znaczenia jest również skrócenie odległości pomiędzy wymienionymi atomami niobu a atomami tantalu. Zwraca uwagę fakt, że maksimum piku środkowego Nb(5) w układzie D(+) nie jest znacząco wyższe w porównaniu do układu D(-). Brak tytanu, jak również obecność czterech atomów tantalu w najbliższym sąsiedztwie Nb(5) powinny skutkować większą liczbą stanów o energiach ok. 0.1 Ry niższych od E_F . Tymczasem nie obserwuje się tak mocno zaznaczonej różnicy między $n(E)$ D(-) i D(+) jak w przypadku Nb(4) i Nb(6). Jest to związane z tym, że odległości międzyatomowe w parach Nb(5)-Ta są praktycznie niezmiennie.

W przypadku każdego z atomów Hf i Zr dystorsja powoduje zmniejszenie liczby stanów elektronowych w całym rozpatrywanym przedziale energii. Dystorsja ma większy wpływ na

funkcję $n(E)$ atomu Hf(2) niż na DOS atomu Hf(1). Zwiększenie odległości pomiędzy Hf(1) a dwoma atomami niobu powoduje obniżenie DOSu głównie w bliskim sąsiedztwie poziomu Fermiego. Z kolei osłabienie oddziaływania pomiędzy Hf(2) a atomami Zr wiąże się ze spadkiem liczby stanów o energiach pomiędzy -0.1 a -0.05 Ry poniżej poziomu Fermiego. Różnice między krzywymi $n(E)$ układu D(-) i D(+) dla obu atomów cyrkonu są do siebie zbliżone. Nie jest to wynik zaskakujący. Na schemacie obrazującym dystorsję w modelu 1 (Rys. 4.18-a), w obszarze wyznaczonym przez atomy Ta(2)-Hf(2)-Ta(3)-Ta(6)-Ta(5)-Ta(4) widoczna jest pewnego stopnia symetria w przesunięciach atomów Zr(1) i Zr(2) względem węzłów sieci "idealnej". Ponadto obsadzenia I stref koordynacyjnych Zr(1) i Zr(2) są takie same. Jest to równoznaczne z podobnym stopniem zmniejszania/zwiększania wzajemnych oddziaływań pomiędzy atomami cyrkonu a najbliższymi sąsiadami. W przypadku atomów tytanu, różnice pomiędzy krzywymi DOS układu D(-) i D(+) są niewielkie, poza dwoma wyjątkami. Po pierwsze, na wykresie gęstości stanów atomu Ti(1) w układzie D(+) zбочe rosnące piku w pobliżu poziomu Fermiego charakteryzuje się wypłaszczeniem w okolicach 0.07 Ry. Poniżej tej wartości ramię przesunięte jest w stronę niższych wartości energii. Tę samą cechę DOS obserwujemy również na wykresie $n(E)$ atomu Ti(2).

Rysunek 4.22 przedstawia porównanie wartości współczynników McMillana-Hopfielda w układach D(-) i D(+). Uwzględniono także wkłady od dwóch głównych kanałów rozpraszania, tj. kanału pd oraz kanału df . W prezentacji wyników pominięto kanał sp , ponieważ nie stanowi



Rysunek 4.22: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: porównanie atomowych współczynników McMillana-Hopfielda wraz z wyszczególnieniem kanałów rozpraszania pd i df , wyznaczonych dla modelu 1 superkomórki D(-) i D(+).

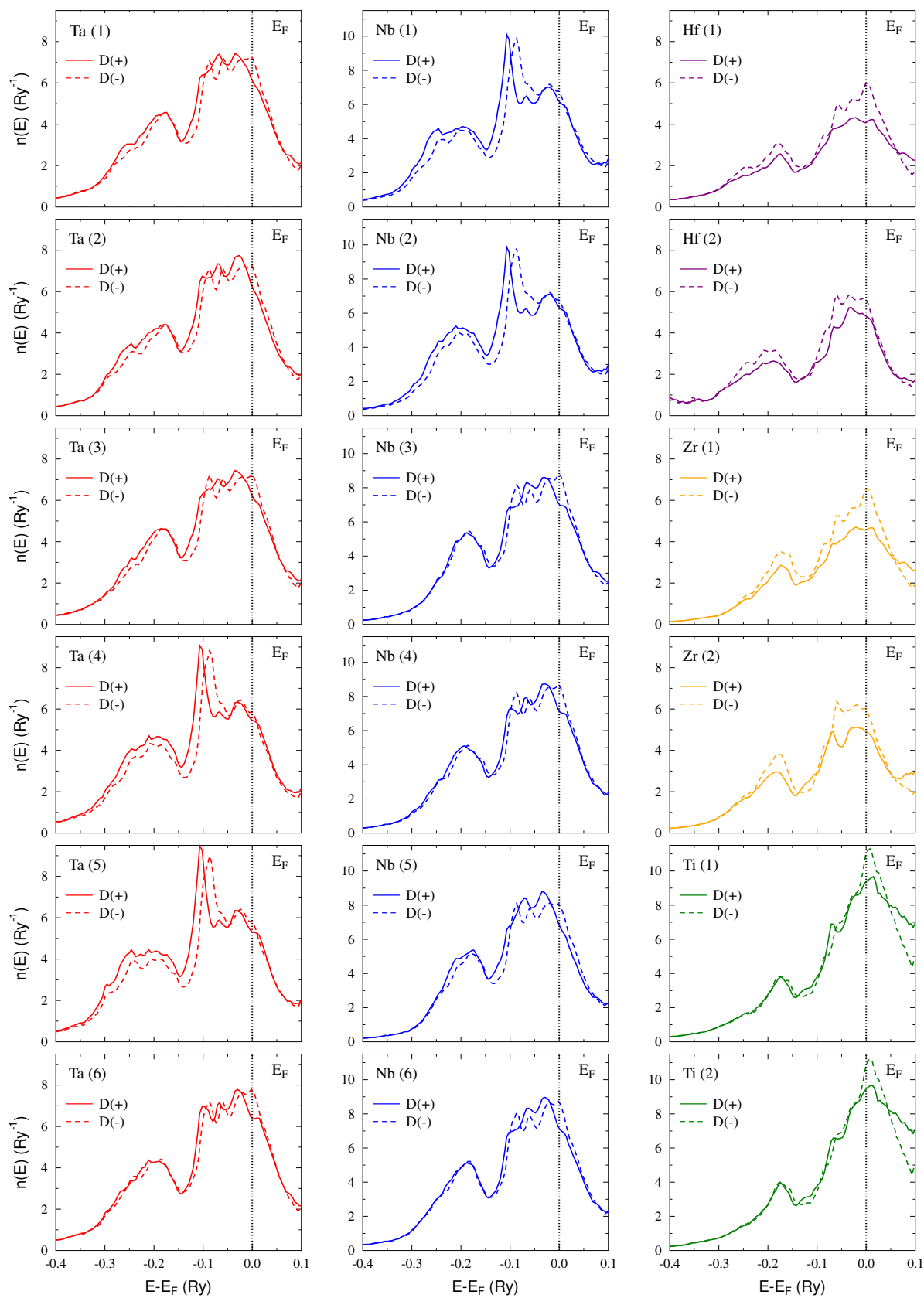
istotnego przyczynka do atomowych wartości η_i . Ponadto, dystorsja nie ma dużego wpływu na jego wartości. Maksymalne różnice wynoszą ok. $0.1 \text{ mRy}/a_B^2$. Wariant D(+) charakteryzuje się niższymi wartościami η_i atomów tantalu. Wpływ dystorsji na parametr McMillana-Hopfielda najsilniej widać w przypadku Ta(5), gdzie widoczne jest obniżenie η_i o prawie $3 \text{ mRy}/a_B^2$. Wartości η_i atomów Ta(3) i Ta(4) w układzie D(-) są niewiele wyższe od η_i w układzie D(+). Warto zauważyć, że w przypadku tych dwóch atomów dystorsja powoduje wzrost znaczenia kanału

rozpraszania df . Ten efekt jest nieobecny w przypadku pozostałych atomów tantalu. Niemniej, wzrost η_{df} jest kompensowany przez obniżenie wartości η_{pd} . Uwzględnienie dystorsji w obliczeniach powoduje obniżenie η_i każdego z atomów niobu. Zmiany są spowodowane zmniejszaniem się udziału kanału rozpraszania pd . Porównując bezwzględne wartości η_i , najmniejszą różnicę pomiędzy układem D(-) i D(+) uzyskano dla atomu Nb(5). Zmiany w wartościach η_i atomów hafnu i cyrkonu spowodowane dystorsją są 2-3 razy większe niż zmiany η_i atomów Ta i Nb. W przypadku η_i atomu Zr(1) różnica jest zauważalnie większa. Hf(1) prezentuje podobne zmiany kanałów pd i df , podczas gdy dystorsja silniej wpływa na kanał df na atomu Hf(2). Podobną sytuację zauważyć można w przypadku atomu Zr(1). Najsłabszy wpływ dystorsji na wartości η_i dotyczy atomów tytanu. Współczynniki McMillana-Hopfielda w układzie D(+) są niższe o $0.50 mRy/a_B^2$ i $0.85 mRy/a_B^2$, odpowiednio dla Ti(1) i Ti(2). Z drugiej strony, uwzględnienie dystorsji nie powoduje zmiany w przewodze wkładu do η_i pochodzącego od kanału rozpraszania df . Wartości η_{df} Ti(1) w układzie D(-) i D(+) są do siebie zbliżone. W przypadku Ti(2) obecność dystorsji wiąże się z obniżeniem η_{df} .

Model 3

Porównanie atomowych gęstości stanów elektronowych w układach D(-) i D(+) dla modelu 3 przedstawione są na Rysunku 4.23. Atomy tantalu oznaczone numerami 1-3 wykazują podobne zmiany kształtu funkcji $n(E)$ związane z uwzględnieniem dystorsji w obliczeniach. Wymienione atomy mają taką samą I strefę koordynacyjną, zbudowaną z dwóch atomów Ta i/lub Nb, atomu Zr i atomu Ti. Zmniejszenie odległości pomiędzy centralnym atomem tantalu a atomem tytanu powoduje obniżenie piku, którego maksimum leży ok. $-0.1 Ry$ poniżej poziomu Fermiego. Jednocześnie efekt związany z oddziaływaniem pomiędzy Ta i Ti jest kompensowany przez zmniejszenie odległości pomiędzy Ta i Nb. Stany z poziomu Fermiego przesuwają się w stronę niższych energii, z powodu osłabienia hybrydyzacji pomiędzy Ta i Zr, wynikającego z powiększenia dystansu między tymi atomami. Różnice pomiędzy funkcjami $n(E)$ atomu Ta(4) w układzie D(-) i D(+) dotyczą głównie piku zlokalizowanego $-0.1 Ry$ poniżej poziomu Fermiego. Zmienia on swoje położenie na osi energii przy jednoczesnym zwiększeniu maksimum. Identyczny wpływ dystorsji obserwuje się w przypadku atomów Ta(5), Nb(1) oraz Nb(2). Wszystkie te atomy łączy I strefa koordynacyjna złożona wyłącznie z atomów Ta i/lub Nb. Zmniejszenie odległości pomiędzy atomem Ta(6) i dwoma atomami Hf wiąże się z obniżeniem piku na poziomie Fermiego. Ten sam efekt można zaobserwować w przypadku atomu Nb(3), Nb(4) oraz Nb(6).

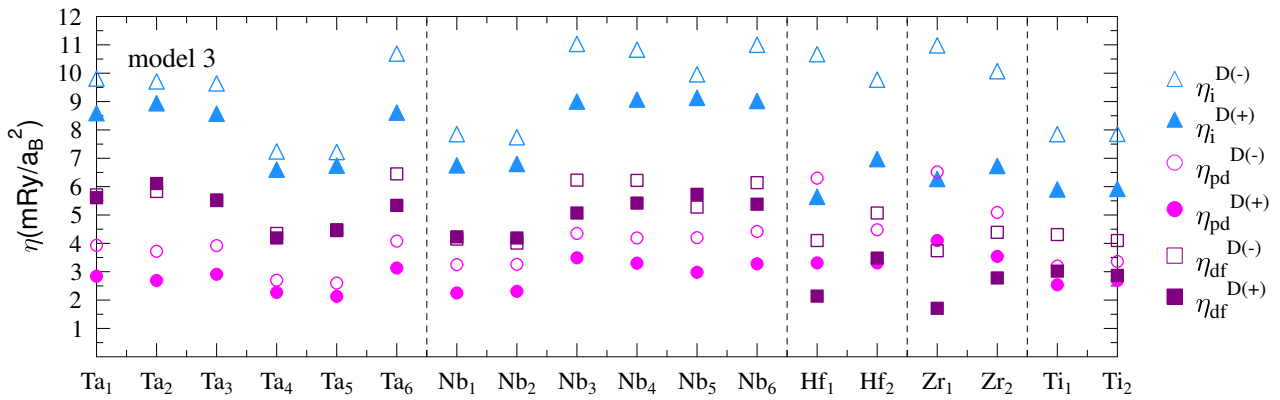
Podobieństwo zmian krzywych DOS wynikających z uwzględnienia dystorsji widoczne jest na wykresach gęstości stanów atomów Hf(1) i Zr(1). W obu przypadkach obserwujemy obniżenie najniższej położonego piku oraz piku na poziomie Fermiego, który jednocześnie staje się bardziej płaski. Najniższy położony pik DOSu atomu Hf(2) pod wpływem dystorsji obniża swoją wysokość. W układzie D(+) krzywa gęstości stanów charakteryzuje się niższym maksimum w okolicach $0.1 Ry$ poniżej poziomu Fermiego. Obniżenie DOS w tym punkcie na osi energii obserwujemy również na krzywej gęstości stanów atomu Zr(2). Dystorsja powoduje zwiększenie odległości pomiędzy pikiem środkowym i pikiem na poziomie Fermiego, a lokalne minimum między nimi jest głębsze. W przypadku obu atomów tytanu, dystorsja wiąże się tylko i wyłącz-



Rysunek 4.23: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: porównanie atomowych gęstości stanów tantalu w modelu 3 superkomórki D(-) i D(+).

nie obniżeniem maksimum pików stanów na poziomie Fermiego oraz zmianą nachylenia zbocza opadającego tego pików.

Porównanie wartości współczynników McMillana-Hopfielda w układzie D(-) i D(+) pokazane jest na Rysunku 4.24. Dystorsja skutkuje niższymi wartościami η_i dla atomów tantalu i niobu. Zwraca uwagę większa różnica pomiędzy $\eta_i^{D(-)}$ i $\eta_i^{D(+)}$ atomu Ta(6), wynosząca $1.11 mRy/a_B^2$, która wynika z dużego obniżenia wkładu pochodzącego od kanału rozpraszania df . Zbliżone wartości zmian η_{df} obserwujemy w przypadku Nb(3), Nb(4) i Nb(6). Każdy z wymienionych pierwiastków charakteryzował się widocznym obniżeniem $n(E_F)$. Widoczny jest również wzrost znaczenia kanału df w η_i atomu Ta(2) oraz Nb(5) spowodowany uwzględnieniem dystorsji. Spadek wartości η_{pd} oscyluje wokół $1 mRy/a_B^2$, oprócz η_{pd} atomu Ta(4) i Ta(5), dla których spadki wynoszą odpowiednio $0.43 mRy/a_B^2$ i $0.47 mRy/a_B^2$. Różnica pomiędzy

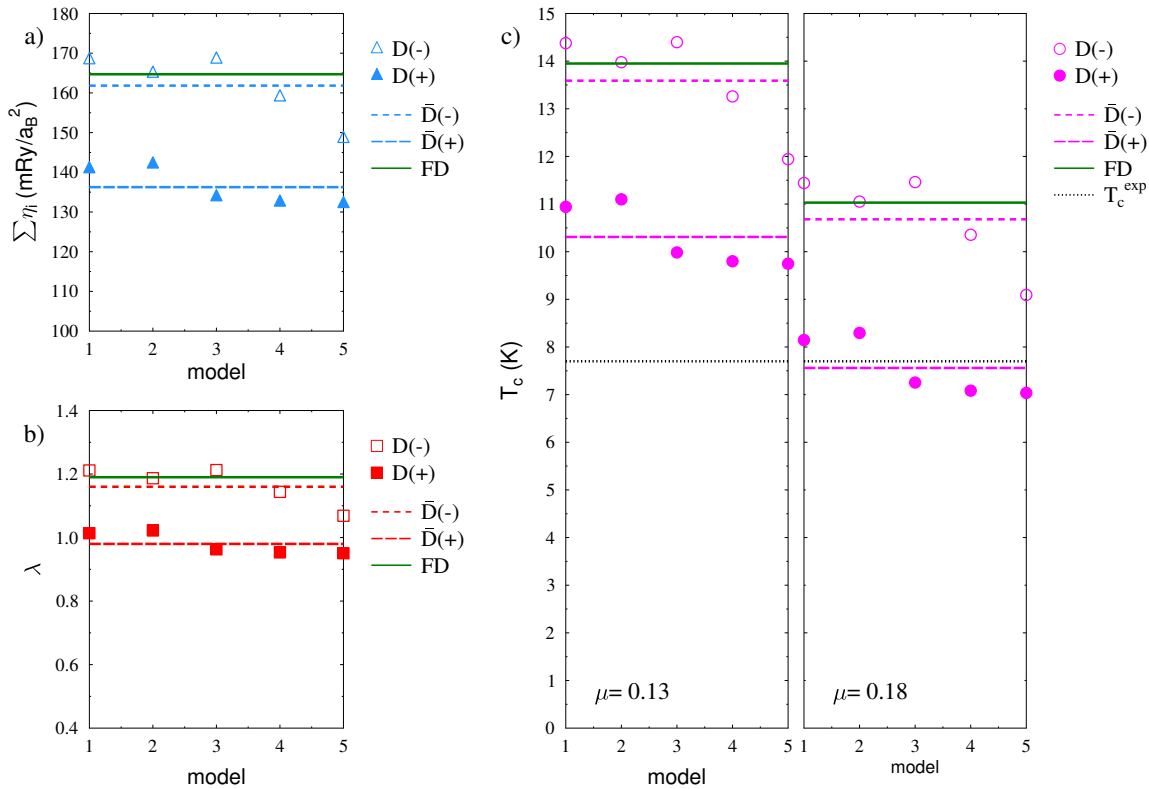


Rysunek 4.24: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: porównanie atomowych współczynników McMillana-Hopfielda wraz z wyszczególnieniem kanałów rozpraszania pd i df , wyznaczonych dla modelu 3 superkomórki D(-) i D(+).

współczynnikiem McMillana-Hopfielda atomu Hf(1) w układzie D(-) i D(+) jest wyraźna, ponieważ dystorsja prowadzi do obniżenia wkładu zarówno od kanału rozpraszania pd , jak i kanału df . W przypadku atomu Zr(1) różnica w wartości η_i wynosi $4.71 mRy/a_B^2$. Wysokość wkładu pochodząca od kanału rozpraszania df , równa $2.02 mRy/a_B^2$, jest niemal identyczna jak η_{df} obliczona dla atomu Hf(1). Z kolei różnica w wartościach η_{pd} jest niższa w porównaniu do różnicy obliczonej w przypadku Hf(1). Wartość η_i atomu Hf(2) na skutek dystorsji obniża się o $2.80 mRy/a_B^2$. Zmiany w odległościach pomiędzy atomami silniej wpływają na różnicę pomiędzy wartościami η_{df} . W przypadku atomu Zr(2) współczynnik McMillana-Hopfielda zmniejsza się o $3.33 mRy/a_B^2$. Wkłady od obu rozpatrywanych kanałów rozpraszania maleją w podobnym stopniu. Wartości parametru η_i obu atomów tytanu są niemal identyczne, zarówno w przypadku układu D(-), jak i układu D(+). Co ciekawe, bardzo zbliżone są również spadki wartości η_{pd} i η_{df} . Dla atomu Ti(1) wynoszą one odpowiednio $0.66 mRy/a_B^2$ i $1.29 mRy/a_B^2$, a dla atomu Ti(2) $0.67 mRy/a_B^2$ i $1.23 mRy/a_B^2$.

4.2.4 Parametry stanu nadprzewodnictwa

W oszacowaniu wkładu fononowego do stałej sprzężenia elektron-fonon superkomórek $3 \times 3 \times 1$ zastosowano to samo przybliżenie, co w przypadku obliczeń EPC układu całkowicie nieuporządkowanego. Analiza wyników obliczeń przedstawiona w podrozdziale poświęconym dystorsji sieci krystalicznej pokazała, że zmiany w odległościach międzyatomowych w większości przypadków⁶ nie przekraczają 5-6%, co stanowi ok. 4-5% a_0 . Taki stopień dystorsji nie powinien mieć znaczącego wpływu na wartości stałych siłowych, co oznacza że użycie MMFC i aproksymacji $M_i \langle \omega^2 \rangle \simeq \frac{1}{2} \bar{M} \theta_D^2$ w wyznaczeniu EPC zarówno układów D(-) i D(+) wydaje się jakościowo uzasadnione. Wartości wkładu elektronowego, liczonego jako suma poszczególnych parametrów



Rysunek 4.25: $(TaNb)_{0.67}(HfZrTi)_{0.33}$: porównanie (a) całkowitego wkładu elektronowego do stałej sprzężenia elektron-fonon, (b) stałej sprzężenia elektron-fonon oraz (c) temperatury krytycznej obliczonych dla układu D(-) i D(+) przy założeniu $R_{MT} = 2.5a_B$. Dodatkowo uwzględniono wyniki uzyskane dla układu z pełnym nieporządkiem chemicznym (FD) oraz uśrednione wartości $\sum \eta_i$, EPC oraz T_c .

McMillana-Hopfielda pokazane są na Rysunku 4.25. W układach D(-) widoczny jest duży rozrzutem wartości η . W przypadku modeli 1-3 η są porównywalne, a w przypadku modelu 5 jest najniższa. Uwzględnienie dystorsji wiąże się z obniżeniem wkładu elektronowego o 25-30 mRy/a_B^2 ; jedynie w modelu 5 różnica wynosi 15 mRy/a_B^2 . Na podkreślenie zasługuje fakt, że w modelach z uwzględnioną dystorsją konfiguracja atomów w węzłach sieci ma mniejszy wpływ na wartość wkładu elektronowego do EPC, w porównaniu do układów D(-). Porównując średnie

⁶Wyjątki dotyczą obszarów zbudowanych głównie z atomów Hf i Zr.

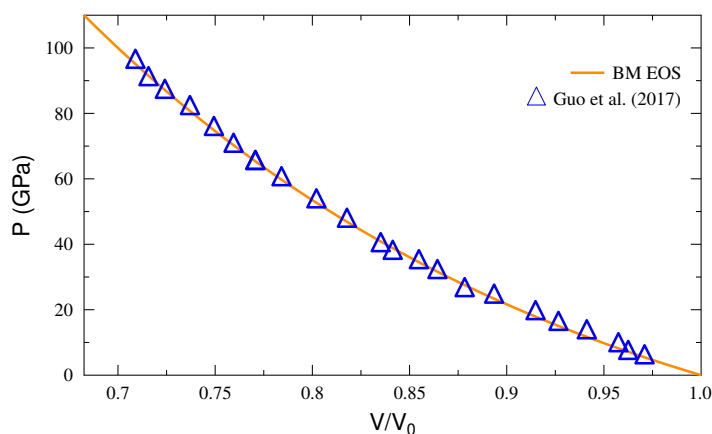
wartości η , to D(-) i FD(+) są do siebie zbliżone. Jednak najciekawszym i najbardziej istotnym rezultatem jest niższa o 23.42 mRy/a_B^2 średnia η układów D(+) w porównaniu do η układów D(-) i FD. Przekłada się to na obniżenie średniej stałej sprężenia elektron-fonon z poziomu 1.16 do wartości 0.98. Uwzględnienie dystorsji powoduje również widoczne zmniejszenie rozbieżności pomiędzy obliczoną a eksperymentalną temperaturą krytyczną, nawet przy standardowej wartości μ równej 0.13.

4.3 Wpływ ciśnienia na własności fizyczne

4.3.1 Struktura elektronowa

Modelowanie wpływu zewnętrznego ciśnienia na strukturę elektronową i parametry nadprzewodnictwa ograniczono do zakresu ciśnień rozpatrywanego w badaniach eksperymentalnych, tj. od 0 do 96 GPa. Ponieważ obliczenia prowadzone były z krokiem 10 GPa, górną granicę zakresu zaokrąglono do 100 GPa. W omawianym przedziale P nie stwierdzono doświadczalnie wystąpienia strukturalnego przejścia fazowego. Próby rozszerzenia rachunków do zakresu pomiędzy 0 a 200 GPa nie powiodły się, ze względu na problem związany z nakładaniem się stanów rdzenia i stanów półrdzeniowych powyżej 110 GPa, co niekorzystnie wpływało na wiarygodność wyników obliczeń. W celu wyznaczenia stałych sieci przy wybranych wartościach ciśnień, dane eksperymentalne (Rys. 4.26) zostały dopasowane do równania stanu Bircha-Murnaghana III rzędu [117]:

$$P(V) = \frac{3}{2}B \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4}(B' - 4) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}, \quad (4.6)$$

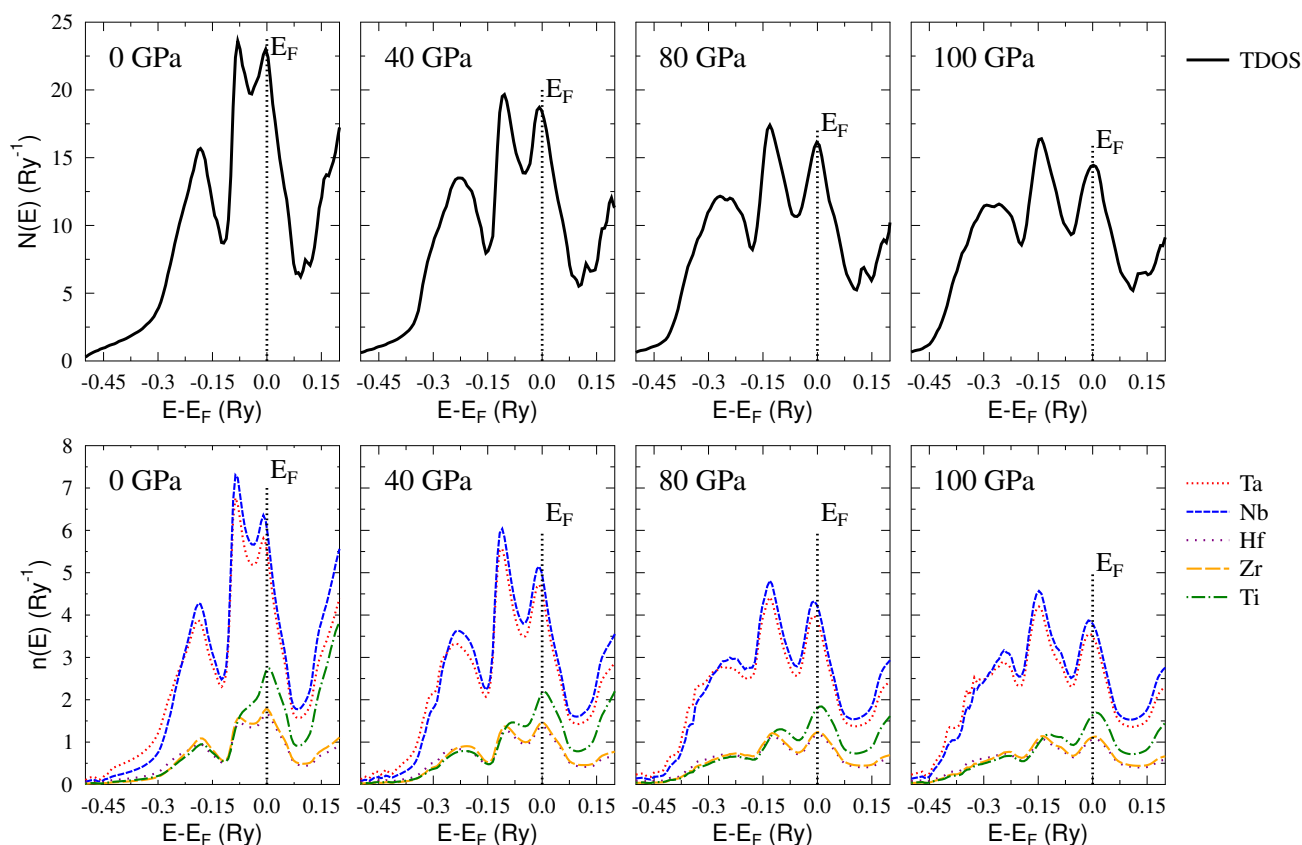


Rysunek 4.26: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: zależność pomiędzy ciśnieniem zewnętrznym a objętością komórki elementarnej. Niebieskimi trójkątami oznaczono dane doświadczalne pochodzące z pracy Guo i in. [94]. Pomarańczowa, ciągła linia reprezentuje dopasowane równanie stanu Bircha-Murnaghana III rzędu.

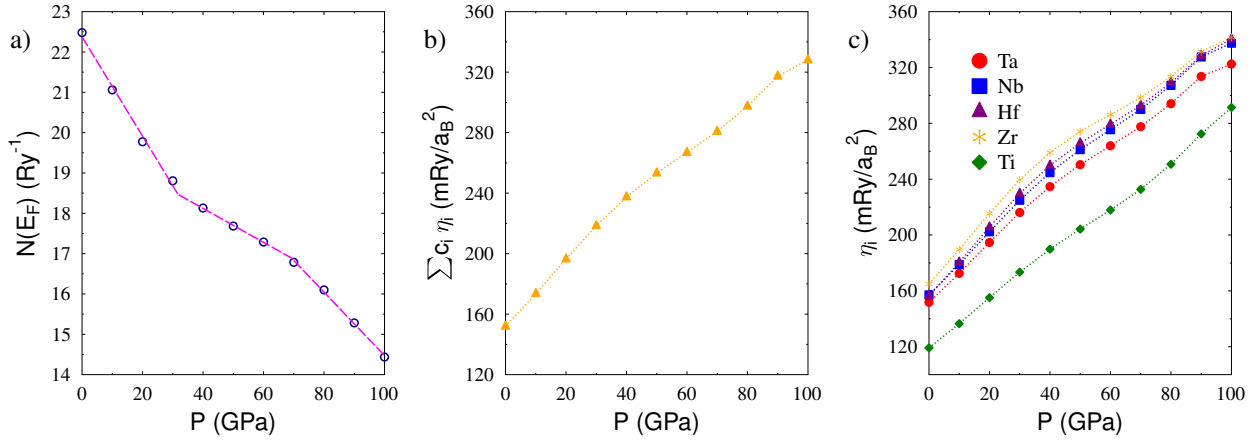
gdzie V_0 jest objętością komórki elementarnej w warunkach atmosferycznych. Symbolem B oznaczono moduł sprężystości, a B' jego pochodną względem ciśnienia. Na podstawie parametrów dopasowania ich wartości wyniosły odpowiednio 177.36 GPa i 2.87.

Na wykresach znajdujących się na Rysunku 4.27 przedstawione są gęstości stanów elektronowych $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ w głównym obszarze pasma walencyjnego, dla wybranych czterech reprezentacyjnych wartości ciśnień: 0, 40, 80 i 100 GPa. Wpływ ciśnienia na kształt krzywej gęstości stanów elektronowych jest interesujący. Przede wszystkim, z powodu kompresji objętości komórki elementarnej i zwiększającej się hybrydyzacji, zmniejszają się wysokości pików gęstości stanów elektronowych. Wraz ze wzrostem ciśnienia zwiększa się dystans między dwoma najwyższymi położonymi pikami, spowodowany przesuwaniem stanów elektronowych z okolic poziomu Fermiego do stanów o niższej energii. Rośnie także szerokość głównego obszaru, na skutek przesuwania stanów elektronowych w stronę niższych energii. Najniższy położony pik nie zmienia znacząco swej maksymalnej wysokości, jedynie staje się szerszy.

Analiza wpływu ciśnienia na przebieg funkcji $n(E)$ tantalu i niobu dostarcza takich samych wniosków jak opisane powyżej. Szczególnie interesujący jest wpływ ciśnienia na kształt krzywej

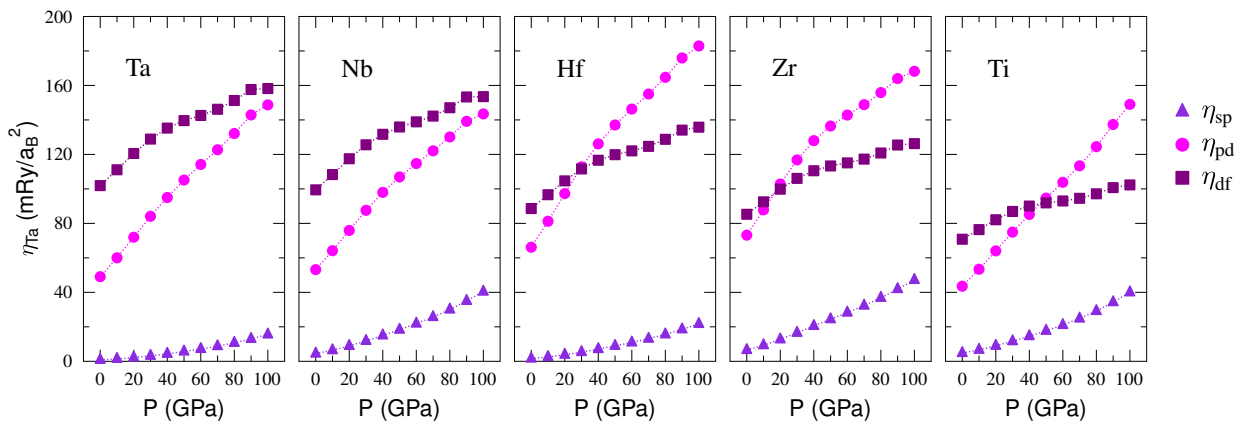


Rysunek 4.27: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: całkowita gęstość stanów elektronowych (panel górny) wyznaczona pod ciśnieniem 0, 40, 80 i 100 GPa. Na dolnym panelu zaprezentowane są wkłady pochodzące od poszczególnych atomów wchodzących w skład stopu. Atomowe DOSy zostały przeskalowane zgodnie z koncentracją danego pierwiastka.



Rysunek 4.28: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: wpływ ciśnienia na (a) gęstość stanów elektronowych na poziomie Fermiego (b) całkowity wkład elektronowego do stałej sprzężenia elektron-fonon oraz (c) poszczególne η_i .

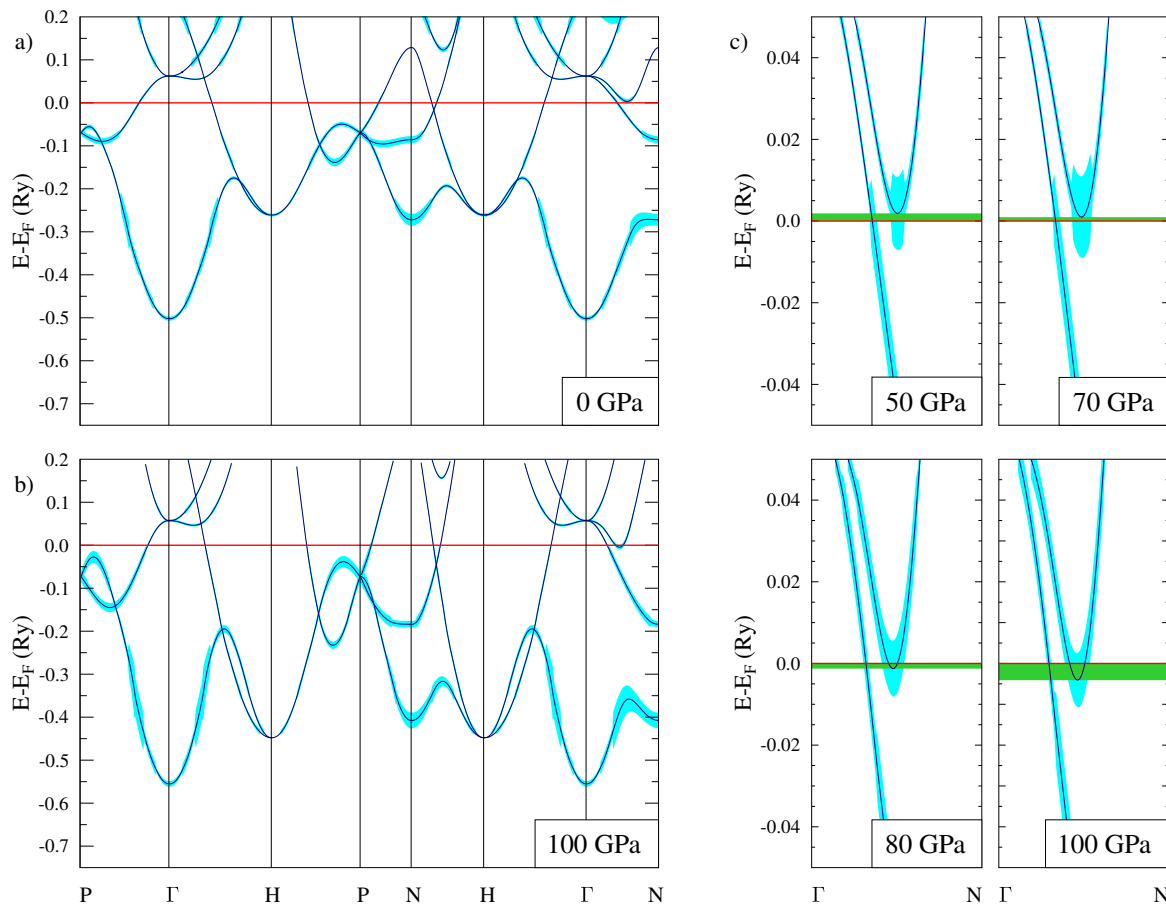
atomowego DOSu tytanu. Ciśnienie powoduje przesuwanie elektronów o energii Fermiego do stanów niżej energetycznych. Najwięcej stanów elektronowych lokalizuje się w okolicach 0.1 Ry poniżej E_F , tworząc nowy, trzeci pik. Kształt krzywej DOS staje się coraz bardziej zbliżony do kształtu krzywych atomowych gęstości stanów hafnu i cyrkonu, jednoznacznie wskazując na rosnącą hybrydyzację pomiędzy Hf/Zr a Ti. Na wykresie pokazującym zależność całkowitej gęstości stanów na poziomie Fermiego od ciśnienia (Rys. 4.28-a) możemy wyróżnić trzy zakresy. Pierwszy, przy ciśnieniach pomiędzy 0 a 40 GPa, charakteryzuje się szybkim tempem spadku $N(E_F)$. Na każdy jeden GPa przypada obniżenie gęstości stanów na poziomie Fermiego o 0.123 Ry^{-1} . Następnie, aż do ciśnienia ok. 70 GPa, nachylenie prostej $N(E_F)(P)$ jest mniejsze i wynosi $-0.042 \text{ Ry}^{-1}/\text{GPa}$. Powyżej 70 GPa widoczne jest przyspieszenie zmian $N(E_F)$ w funkcji ciśnienia. Nachylenie krzywej zwiększa się do $-0.079 \text{ Ry}^{-1}/\text{GPa}$.



Rysunek 4.29: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: ewolucja ciśnieniowa wartości wkładów do współczynników McMillana-Hopfielda pochodzących od poszczególnych kanałów rozpraszania $l \rightarrow l + 1$.

Wpływ ciśnienia na całkowity wkład elektronowy do stałej sprężenia elektron-fonon oraz na wartości parametrów McMillana-Hopfielda zilustrowany jest odpowiednio na wykresach (4.28-b) i (4.28-c). W obu przypadkach zależność jest monotoniczna, chociaż w relacji pomiędzy sumą współczynników η_i a ciśnieniem można zauważyć drobną zmianę w nachyleniu krzywej. Zmiana ta pojawia się pomiędzy 40 a 50 GPa, czyli przy ciśnieniach przy których zaobserwowano zmianę w przebiegu funkcji $N(E)$. W ogólności, zależność $\eta(P)$ jest typowa - wartości parametrów McMillana-Hopfielda zazwyczaj rosną wraz z ciśnieniem [118]. Wpływ P na poszczególne kanały rozpraszania: sp , pd oraz df pokazany jest na Rysunku 4.29. W przypadku atomów z grupy 4 (Hf, Zr, Ti), widać zmianę kanału dominującego przy zwiększaniu ciśnienia. W przypadku Ta i Nb nie zaobserwowano takiej zmiany, ale przy wyższych wartościach ciśnienia η_{pd} i η_{df} uzyskane dla tych pierwiastków zaczynają być zbliżone.

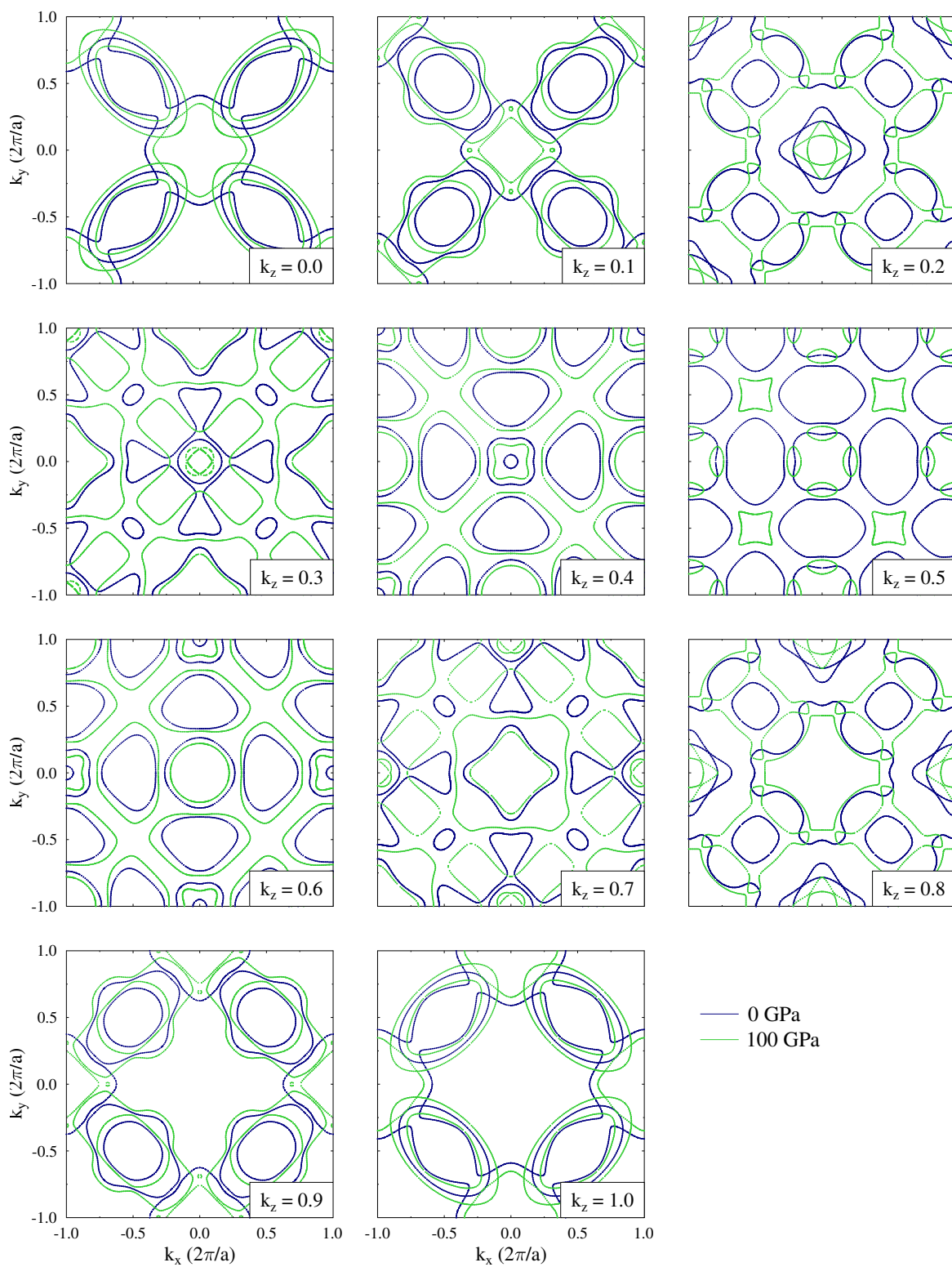
Na Rysunku 4.30 pokazane są elektronowe relacje dyspersji przy ciśnieniach granicznych dla rozpatrywanego przedziału P . W okolicach poziomu Fermiego ciśnienie nie wpływa na szerokość



Rysunek 4.30: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: elektronowe relacje dyspersji w kierunkach wysokiej symetrii wyznaczone przy ciśnieniu (a) 0 i (b) 100 GPa. Niebieską linią zaznaczono środek pasma (część rzeczywistą energii). Szerokość pasma (wielkość rozmycia) oznaczono kolorem jasnoniebieskim; c) ewolucja ciśnieniowa struktury pasmowej w kierunku wysokiej symetrii $\Gamma - N$ z widocznym przejściem Lifshitz. Odległość pomiędzy środkiem pasma i poziomem Fermiego zaznaczona jest kolorem zielonym.

rozmycia stanów elektronowych, z kolei szerokości pasm niskoenergetycznych istotnie zwiększają się wraz z postępującą kompresją komórki.

Zarówno stany obsadzone, jak i stany puste, pod ciśnieniem przemieszczają się w stronę ener-



Rysunek 4.31: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: porównanie przekrojów przez powierzchnię Fermiego w płaszczyźnie $k_x k_y$ pod ciśnieniem 0 (niebieska linia) i 100 GPa (zielona linia).

gii Fermiego. Bardzo interesującym rezultatem jest zaobserwowanie przejścia Lifshitza [119] w badanym układzie, związane z lokalnym minimum jednego z pasm w kierunku $N - \Gamma$ leżącego w bliskim sąsiedztwie poziomu Fermiego. Pod wpływem rosnącego zewnętrznego ciśnienia minimalnie przesuwa się ono w dół i przy 100 GPa znajduje się poniżej E_F (Rys. 4.30). Obserwacja ta skłoniła do bliższego przyjrzenia się strukturze pasmowej w węższym zakresie ciśnień, ograniczając obliczenia i analizę do wspomnianego kierunku wysokiej symetrii (Rys. 4.30-c).

Przy ciśnieniu ok. 50 GPa środek tego pasma znajduje się bardzo blisko E_F , jednocześnie część rozmyta wchodzi w poziom Fermiego. Tłumaczy to obserwację zmian w nachyleniu krzywej $N(E_F)(P)$ w okolicach 40 GPa. Pojawienie się dodatkowych stanów elektronowych na poziomie Fermiego kompensuje obniżanie $N(E_F)$ związane ze wzrostem ciśnienia. Dalsza kompresja komórki powoduje, że środek rozpatrywanego pasma przecina poziom Fermiego pomiędzy 70 a 80 GPa. Zmiana topologii części rzeczywistej "powierzchni" Fermiego zobrazowana jest na Rysunku 4.31, gdzie znajdują się obliczone przekroje w płaszczyźnie $k_x - k_y$ pod ciśnieniem 0 i 100 GPa.

Warto odnotować, że przejściu Lifshitza ulega jeden z pierwiastków wchodzący w skład stopu $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$. Doświadczalna relacja między T_C a P w przypadku niobu wykazała istnienie dwóch anomalii [120]: wzrost temperatury krytycznej o 0.7 K przy ciśnieniu 5-6 GPa oraz jej spadek o 1 K przy ciśnieniu 60 GPa. Obliczenia wykonane przez Tse i in. [121] wykazały, że przy tych ciśnieniach topologia powierzchni Fermiego ulega zmianie, przy czym przy większej kompresji komórki elementarnej modyfikacja jest o wiele bardziej widoczna. Tse jednak nie uwzględnił poprawek relatywistycznych, co okazało się mieć znaczenie. W 2000 ukazała się praca prezentująca wyniki obliczeń przeprowadzonych metodą LMTO z pełnym potencjałem w przybliżeniu relatywistycznym [122]. Wyniki tych rachunków wykazały istnienie tylko jednego przejścia Lifshitza, przy wyższym ciśnieniu (60 GPa). Autorzy [122] zasugerowali, że pierwsza anomalia w eksperymentalnej zależności $T_C(P)$ może mieć związek z niehydrostatycznym ciśnieniem albo polikrystaliczną naturą badanej próbki.

4.3.2 Model Debye'a-Grüneisena

Wyznaczenie zależności $\lambda(P)$ wymaga również znajomości wpływu ciśnienia (lub równoważnie wpływu zmiany objętości) na temperaturę Debye'a. Często jedyną dostępną wartością θ_D jest ta zmierzona przy ciśnieniu atmosferycznym, tak jak w przypadku rozważanego stopu $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$. Konieczne stało się opracowanie modelu analitycznego⁷ pozwalającego na wyznaczenie zależności $\theta_D(P)$.

Punktem wyjścia jest parametr Grüneisena γ_G [28], którego wartość można otrzymać bezpośrednio z eksperymentu. W ogólności, parametr ten określa, jak częstotliwość fononu $\omega(\mathbf{q})$ jest modyfikowana przez niewielkie zmiany w objętości komórki elementarnej danego układu:

$$\gamma(\mathbf{q}) = -\frac{V}{\omega(\mathbf{q})} \left(\frac{\partial \omega(\mathbf{q})}{\partial V} \right) \quad (4.7)$$

⁷Warto podkreślić, że schemat został opracowany dla prostych układów kubicznych, takich jak $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$.

Równorzędna definicja oparta jest na m -tych momentach częstotliwości $\omega(m)$ i odpowiadających temperaturach Debye'a $\theta_D(m)$, uogólnionych do pełnego spektrum częstości:

$$\gamma(m; V) = -\frac{\partial \ln \omega(m)}{\partial \ln V} = -\frac{\partial \ln \theta_D(m)}{\partial \ln V}. \quad (4.8)$$

Termodynamiczna (makroskopowa) definicja parametru Grüneisena (przy ciśnieniu atmosferycznym), dana jest równaniem:

$$\gamma_G = \frac{\alpha B V_0 N_A}{C_V}, \quad (4.9)$$

gdzie V_0 jest objętością komórki prymitywnej, N_A oznacza liczbę Avogadro, B moduł sprężystości, a C_V molowe ciepło właściwe przy stałej objętości. W obliczeniach przyjęto wartość C_V określoną prawem Dulonga-Petita, tj. $24.94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. W przypadku układów niemagnetycznych, wartość γ_G w granicy wysokotemperaturowej jest proporcjonalna do $\gamma(0; V)$, a w zakresie niskich temperatur do $\gamma(-3; V)$. Niemniej, w prezentowanym schemacie, dla każdego m relacja jest identyczna, dlatego w dalszej części wyprowadzenia przyjmujemy $\gamma(m; V) \equiv \gamma_G(V)$.

$$\gamma_G = -\frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} \quad (4.10)$$

Parametr Grüneisena jest na ogół wartością stałą, jeżeli zmiany objętości są niewielkie. Niemniej, w granicy wysokich czy wręcz ekstremalnych ciśnień konieczne staje się uwzględnienie zależności γ_G od objętości. Wprowadza się tzw. parametr Grüneisena drugiego rzędu q , dany poniższym równaniem:

$$q(V) = \frac{\partial \ln \gamma_G(V)}{\partial \ln V} \quad (4.11)$$

Znalezienie rozwiązań równań 4.10 oraz 4.11 stwarza jednak sporo trudności. Zarówno γ , jak i q wykazują zależność od ciśnienia, co uniemożliwia wykonanie prostego całkowania po objętości. Sposób na rozwiązanie tego problemu zaproponował Jeanloz [123], zakładając, iż pochodna logarytmiczna q względem objętości jest wartością stałą:

$$q'(V) = \frac{\partial \ln q(V)}{\partial \ln V} = \text{const} \quad (4.12)$$

Wtedy $q(V)$ można zapisać jako zależność potęgową:

$$q(V) = q_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^n \quad (4.13)$$

gdzie $q_0 \equiv q(V_0)$ jest wartością w ciśnieniu atmosferycznym, a n pewną dodatnią stałą, charakterystyczną dla danego układu. Dla ułatwienia zapisu, w kolejnych równaniach używana będzie skrócona notacja $\zeta \equiv V/V_0$. Porównując stronami równania 4.11 i 4.13 otrzymujemy równanie pozwalające wyznaczyć $\gamma_G(V)$ [124]:

$$\gamma_G(V) = \gamma_G^0 \exp \left[\frac{q_0}{n} (\zeta^n - 1) \right]. \quad (4.14)$$

Po podstawieniu wyrażenia 4.14 do zależności 4.10:

$$\int \gamma_G^0 \exp \left[\frac{q_0}{n} (\zeta^n - 1) \right] \frac{dV}{V} = -\ln(\theta_D) \quad (4.15)$$

otrzymujemy równanie, które można rozwiązać rozwijając eksponentę w szereg Taylora i ograniczając się do pierwszych czterech wyrazów⁸:

$$\exp\left[\frac{q_0}{n}(\zeta^n - 1)\right] = \sum_{t=0}^{\infty} \frac{1}{t!} \left[\frac{q_0}{n}(\zeta^n - 1)\right]^t \quad (4.16)$$

$$\theta_D(V) = \theta_D^0 \zeta^{\gamma_G^0 a_1} \exp\left[\gamma_G^0 \left[b_1(1 - \zeta^n) + b_2(1 - \zeta^{2n}) + b_3(1 - \zeta^{3n})\right]\right] \quad (4.17)$$

$$a_1 = \frac{q_0^3}{6n^3} - \frac{q_0^2}{2n^2} + \frac{q_0}{n} - 1 \quad (4.18)$$

$$b_1 = \frac{q_0}{n^2} - \frac{q_0^2}{n^3} + \frac{q_0^3}{2n^4} \quad (4.19)$$

$$b_2 = \frac{q_0^2}{2n^3} - \frac{q_0^3}{4n^4} \quad (4.20)$$

$$b_3 = \frac{q_0^3}{18n^4} \quad (4.21)$$

Ponieważ interesują nas wartości dyskretne $\theta_D(V)$, nie zaś kształt funkcji dla całego spektrum objętości, możemy najpierw obliczyć parametr Grüneisena przy ustalonej objętości, a następnie podstawić uzyskaną wartość $\gamma_G(V)$ do równania 4.10. Pełne wyrażenie, pozwalające wyznaczyć temperaturę Debye'a ma następującą postać:

$$\theta_D(V) = \theta_D^0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma_G^0 \exp\left[\frac{q_0}{n}(\zeta^n - 1)\right]} \quad (4.22)$$

Wartości θ_D^0 i γ_G^0 można otrzymać na podstawie danych eksperymentalnych. Pozostaje jeszcze kwestia wyznaczenia parametrów q_0 i n . Zgodnie z najlepszą wiedzą autorki nie ma metody pozwalającej na wyznaczenie teoretycznej wartości n , jest on wyznaczany empirycznie. Jeżeli chodzi o parametr Grüneisena drugiego rzędu, wyrażenie umożliwiające jego obliczenie podał Anderson [125, 126]:

$$q_0 = 1 + \delta_T - B' \quad (4.23)$$

gdzie B' jest pochodną ciśnieniową modułu sprężystości, a δ_T to tzw. parametr Grüneisena-Andersona [127] definiowany następująco:

$$\delta_T \equiv \frac{\partial \ln \alpha}{\partial \ln V} = -\frac{1}{\alpha} \left(\frac{d \ln B}{dT}\right) \quad (4.24)$$

gdzie α to współczynnik rozszerzalności cieplnej.

⁸Uwzględnienie czterech pierwszych wyrazów było wystarczające do osiągnięcia dobrej zbieżności obliczeń testowych.

Inną postać parametru Grüneisena-Andersona (równanie 4.25) zaproponował Chang [128], bazując na pracy Dugdale’a i MacDonalda [129]. Parametr Grüneisena γ_G powiązany został z modułem sprężystości $B = -V \frac{\partial P}{\partial V}$, $\gamma_G = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{dB}{dp}$:

$$\delta_T = 2\gamma_G^0 \quad (4.25)$$

W publikacji Changa [128] znajduje się również wyprowadzenie parametru Grüneisena-Andersona, bazujące z kolei na równaniu z pracy Slatera [130] $\gamma_G = -\frac{1}{6} + \frac{1}{2} \frac{dB}{dp}$; równanie Dugdale’a i MacDonalda daje jednak prawidłową wartość $\gamma_G = 0$ dla układów harmoniczych.

Połączenie równań 4.23 i 4.25 daje formułę umożliwiającą wyznaczenie wartości q_0 jedynie przy pomocy danych eksperymentalnych [128]

$$q_0 = 1 + 2\gamma_G^0 - B' \quad (4.26)$$

Znając postać funkcji $\theta_D(V)$, korzystając z równania stanu (przykładowo równania Bircha-Murnaghana III rzędu) można wyznaczyć wartości temperatury Debye’a przy wybranych ciśnieniach.

Opisany powyżej schemat wyznaczania zależności $\theta_D(V)$ został przetestowany na przykładzie Ta i Nb. Wybór tych dwóch pierwiastków nie był przypadkowy. Po pierwsze, są one bazą rozpatrywanego stopu $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$, po drugie, znane są wartości pochodnej ciśnieniowej modułu sprężystości, parametru Grüneisena oraz temperatury Debye’a przy ciśnieniu atmosferycznym tych dwóch pierwiastków. Ponadto, obliczenie fononowych gęstości stanów pod

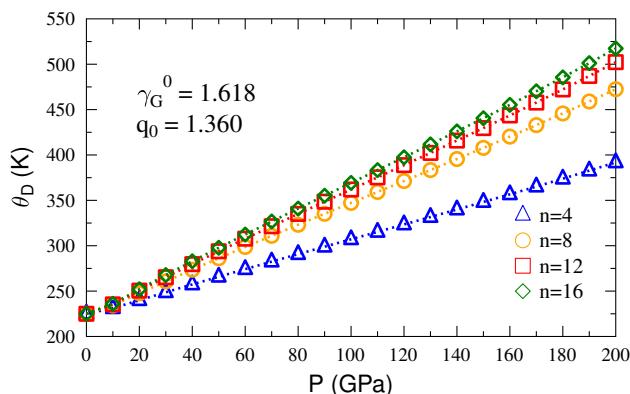
Tablica 4.8: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: objętościowy współczynnik rozszerzalności cieplnej α_V (K^{-1}), bezwymiarowy parametr Grüneisena γ_G^0 oraz moduł sprężystości B (GPa) [95]. Wartości wymienionych parametrów charakteryzujące inne stopy o wysokiej entropii konfiguracyjnej pochodzą z publikacji [131] oraz [132].

	α_V	γ_G^0	B
TNHZT	2.07	1.62	177.36
TiZrHfVNb	3.60	1.83	79.00
TiZrVNb	3.34	1.65	84.20
TiZrVNbMo	3.32	2.19	125.00
NbTaMoW	2.67	2.40	162.50
NbHfZrTi	2.30	-	88.3

wybranymi ciśnieniami (i na tej podstawie wyznaczenie zależności $\theta(P)$) dla układów o strukturze *bcc* jest mniej czasochłonne niż rachunki prowadzone dla struktur bardziej skomplikowanych. Opis wraz z wynikami testu umieszczono w dodatku A.

Niezbędny do wyznaczenia parametru Grüneisena objętościowy współczynnik rozszerzalności cieplnej α_V stopu $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ uzyskano dzięki współpracy z grupą eksperymentalną prof. T. Klimczuka z Politechniki Gdańskiej. Porównanie α_V , modułu sprężystości B

oraz wyliczonego parametru Grüneisena układu $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ z wartościami parametrów stopów HEA o podobnym składzie pierwiastków zamieszczono w Tabeli 4.8. Objętościowy współczynnik rozszerzalności cieplnej $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ jak i parametr Grüneisena, są niższe od α_V i γ_G pozostałych HEA. Z kolei moduł sprężystości jest zauważalnie wyższy. Znajomość



Rysunek 4.32: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: wpływ ciśnienia na wartości temperatury Debye'a θ_D .

γ_G^0 i pochodnej ciśnieniowej modułu sprężystości B' pozwoliła na obliczenie wartości parametru Grüneisena drugiego rzędu q_0 (1.36) a następnie wyznaczenie relacji $\theta_D(P)$ dla różnych wartości n (Rys. 4.32). Za wartość $\theta_D(0)$ przyjęto wynik doświadczalny równy 216 K [95].

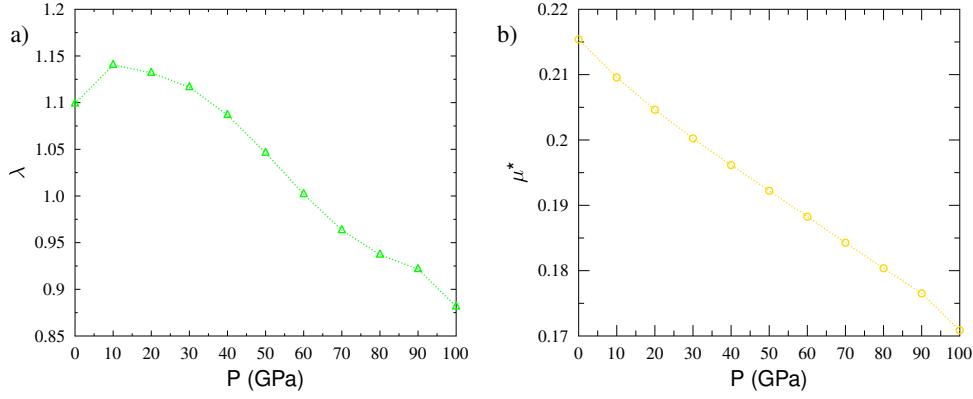
4.3.3 Nadprzewodnictwo

Zależność $\lambda(P)$, obliczona na podstawie otrzymanych wartości $\eta_i(P)$ i wyznaczonej relacji $\theta_D(P)$ przedstawiona jest na Rysunku 4.33-a. Pomijając początkowy wzrost (w przedziale 0-10 GPa), wartości λ wykazują tendencję spadkową przy coraz większej kompresji komórki. Związane jest to z faktem, że zmiana siły sprzężenia elektron-fonon związana jest z dwoma efektami: wzrostem wartości wkładu elektronowego przy jednoczesnym zwiększaniu się częstości drgań fononów. Licząc pochodną $\ln \lambda$ względem ciśnienia otrzymujemy:

$$\frac{d \ln \lambda}{dP} = -\frac{1}{\tilde{B}} \left(\frac{d \ln \eta}{d \ln V} + 2\gamma_G \right) \quad (4.27)$$

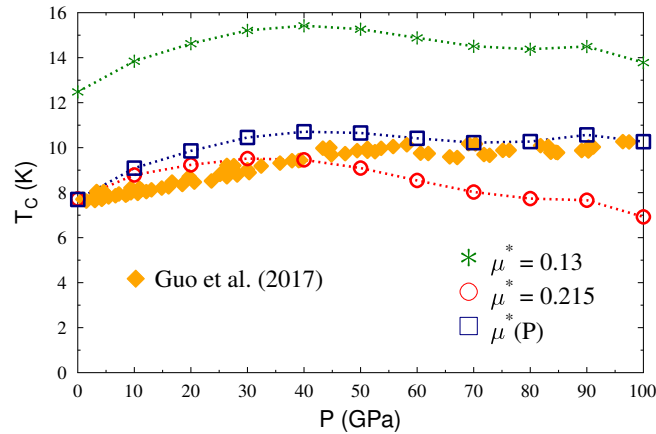
Przy zamianie różniczkowania względem ciśnienia na różniczkowanie względem objętości, wykorzystano proste równanie stanu postaci⁹ $V = V_0 \exp(-P/\tilde{B})$. W ogólności wartości parametrów McMillana-Hopfielda rosną wraz ze zwiększaniem kompresji komórki, dlatego wartość $\frac{d \ln \eta}{d \ln V}$ jest ujemna [118, 133] i zazwyczaj mieści się w przedziale od -1.0 do -3.0. Z równania 4.27 wynika, że stała sprzężenia elektron-fonon będzie wzrastać wraz z ciśnieniem, gdy $-\frac{d \ln \eta}{d \ln V} > 2\gamma_G$. W przypadku $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ podwojony parametr Grüneisena wynosi ok. 3. Wartość $-\frac{d \ln \eta}{d \ln V}$ przy ciśnieniach wyższych od 20 GPa, jest mniejsza od 3. Fakt ten pozostaje w zgodności z zaobserwowanym spadkiem λ pod wpływem ciśnienia w tym konkretnym zakresie P . Jedynie przy 10 GPa warunek $-\frac{d \ln \eta}{d \ln V} > 2\gamma_G$ jest zachowany, i rzeczywiście $\lambda(10)$ jest większa od $\lambda(0)$.

⁹Wartość tak zdefiniowanego "modułu sprężystości" \tilde{B} nie jest istotna w tej analizie.



Rysunek 4.33: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: wpływ ciśnienia na wartości (a) stałej sprzężenia elektron-fonon oraz (b) pseudopotencjału kulombowskiego μ^* .

Dla ciśnienia 0 GPa λ wynosi 1.10, przy 10 GPa wzrasta do 1.15, potem spada do 0.88 przy ciśnieniu 100 GPa.



Rysunek 4.34: $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$: porównanie teoretycznych relacji $T_c(P)$ z danymi doświadczalnymi pochodzącymi z pracy [94]. W obliczeniach wykorzystano dwie stałe wartości pseudopotencjału kulombowskiego (0.13 i 0.215), oraz zależność $\mu^*(P)$.

Wartości temperatury krytycznej obliczonej przy stałym parametrze μ^* równym 0.215 (odtworzącym $T_c(0)$) pokazane są na Rysunku 4.34. Można zaobserwować dobrą zgodność z eksperymentem tylko do 40 GPa, potem różnice się pogłębiają z każdym kolejnym wzrostem ciśnienia o 10 GPa. Pokazuje to, że trzeba uwzględnić zależność pseudopotencjału kulombowskiego od ciśnienia. Wzór pozwalający na obliczenie relacji $\mu^*(P)$, wynikającej ze zmiany $N(E_F)$ w funkcji P sformułowali Benneman i Garland [134]:

$$\mu^* = \frac{AN(E_F)}{1 + N(E_F)}, \quad (4.28)$$

gdzie $N(E_F)$ podana jest w eV^{-1} na atom. Autorzy równania przyjęli stałą A równą 0.26, bo taka wartość zapewniała otrzymanie standardowej μ^* wynoszącej 0.13 (przy $N(E_F)$ równym

1 eV⁻¹). W przypadku (TaNb)_{0.67}(HfZrTi)_{0.33} koniecznym okazało się przyjęcie $A = 0.345$ w celu odtworzenia $\mu^*(0)$ wynoszącej 0.215. Relacja $\mu^*(P)$ policzona z wykorzystaniem zależności $N(E_F)(P)$ pokazana jest na Rysunku 4.33-b. Wartości μ^* maleją przy rosnącym ciśnieniu, do ok. 0.17 przy ciśnieniu 100 GPa. Temperatura krytyczna obliczona z uwzględnieniem zmian μ^* daje znacznie lepszą zgodność z danymi eksperymentalnymi przy ciśnieniach powyżej 40 GPa.

Podsumowanie rozdziału 4

W rozdziale 4 przedstawiono wyniki badań teoretycznych stopów (TaNb)_{0.67}(HfZrTi)_{0.33}, przeprowadzonych głównie pod kątem struktury elektronowej i nadprzewodnictwa. Układy te są nadprzewodnikami II rodzaju, o silnym sprzężeniu elektron-fonon, ze stałą sprzężenia elektron-fonon $\simeq 1.0 - 1.1$. Analiza wyników obliczeń potwierdziła klasyczny mechanizm nadprzewodnictwa. Wykazano dominującą rolę atomów Ta i Nb we wkładzie elektronowym do stałej sprzężenia elektron-fonon. Podjęto udaną próbę rozszerzenia przybliżenia znanego z modelowania nadprzewodnictwa układów monoatomowych, polegającego na zastąpieniu średniej częstości drgań atomu kwadratem temperatury Debye'a θ_D , na przypadki układów HEA poprzez zastosowanie przybliżenia $M_i\langle\omega^2\rangle = \frac{1}{2}\bar{M}\theta_D$. Oszacowana przy pomocy powyższego przybliżenia stała sprzężenia elektron-fonon pozostaje w dobrej zgodności z wartością λ wyznaczoną przy pomocy renormalizowanego współczynnika ciepła właściwego. Wykazano również, że odtworzenie doświadczalnej temperatury krytycznej wymaga zastosowania względnie wysokiego pseudopotencjału kulombowskiego $\mu^* \simeq 0.18 - 0.22$. Oszacowany czas życia elektronu (ok. 0.4×10^{-15}) wskazywał na niewielkie rozmycie pasm elektronowych, co zostało potwierdzone przy pomocy obliczeń wykonanych techniką pasm zespolonych. Przeprowadzono również analizę zależności stałej sprzężenia elektron-fonon od liczby elektronów walencyjnych, uzyskując maksimum funkcji dla parametru e/a wynoszącego $\simeq 4.7$, co jest zgodne z wynikami eksperymentu, a także obserwacjami Hulma i in. [112]. Ponadto wykazano, że niższa temperatura krytyczna izoelektronowego stopu (TaNbV)_{0.67}(HfZrTi)_{0.33} jest związana z wyższym parametrem $\mu^* \simeq 0.3$.

Zaprojektowanie i konstrukcja zestawu superkomórek $3 \times 3 \times 1$ w celu zbadania wpływu dystorsji na strukturę elektronową i nadprzewodnictwo pozwoliło również na określenie korelacji pomiędzy $n(E_F)$ danego atomu a obsadzeniem jego pierwszej strefy koordynacyjnej. Obliczenia układów z obecną dystorsją sieci krystalicznej wykazały, że uwzględnienie dystorsji zwiększa zgodność pomiędzy teoretycznymi parametrami nadprzewodnictwa : stałą sprzężenia elektron-fonon i temperaturą krytyczną, oraz danymi eksperymentalnymi przy zastosowaniu w rachunkach niższej wartości μ^* wynoszącej $\simeq 0.15$.

Trzecia część rozdziału 4 poświęcona jest zagadnieniu wpływu ciśnienia na własności badanego stopu. Obliczenia wykazały możliwość przejścia Lifshitz'a. W celu wyznaczenia zmian wkładu fononowego do EPC opracowano metodę pozwalającą na wyznaczenie funkcji $\theta_D(P)$ na bazie parametrów które można w prosty sposób uzyskać na drodze eksperymentalnej : temperatury Debye'a w warunkach atmosferycznych, parametru Grüneisena γ_G , współczynnika rozszerzalności cieplnej α , modułu sprężystości B oraz jego pochodnej ciśnieniowej B' . Uzyskano zaskakująco dobrą zgodność obliczonej relacji $T_c(P)$ z wynikami doświadczalnymi.

Większość wyników prezentowanych w rozdziale została opublikowana w dwóch publikacjach:

1. K. Jasiewicz, B. Wiendlocha, P. Korbeń, J. Tobała, "Superconductivity of $\text{Ta}_{34}\text{Nb}_{33}\text{Hf}_8\text{Zr}_{14}\text{Ti}_{11}$ high entropy alloy from first principles calculations", *Physica Status Solidi Rapid Research Letters*, (2016)
2. K. Jasiewicz, B. Wiendlocha, K. Górnicka, K. Gofryk, M. Gazda, T. Klimczuk, J. Tobała, "Pressure effects on the electronic structure and superconductivity of $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ high entropy alloy", *Physical Review B*, 100, 184503, (2019)

Rozdział 5

Magnetyczne stopy CoCrFeNiAl

W poniższym rozdziale rozprawy przedstawiona jest analiza wyników obliczeń przeprowadzonych dla pięciu przedstawicieli rodziny CrCoFeNiAl: $\text{Cr}_x\text{CoFeNiAl}$, $\text{CrCo}_x\text{FeNiAl}$, $\text{CrCoFe}_x\text{NiAl}$, $\text{CrCoFeNi}_x\text{Al}$ oraz CrCoFeNiAl_x . Wartość x zawiera się w przedziale od 0 do 2.15, co odpowiada stężeniom od 0 do 35% zgodnie z relacją:

$$c = \frac{x}{4+x} \cdot 100\% \quad (5.1)$$

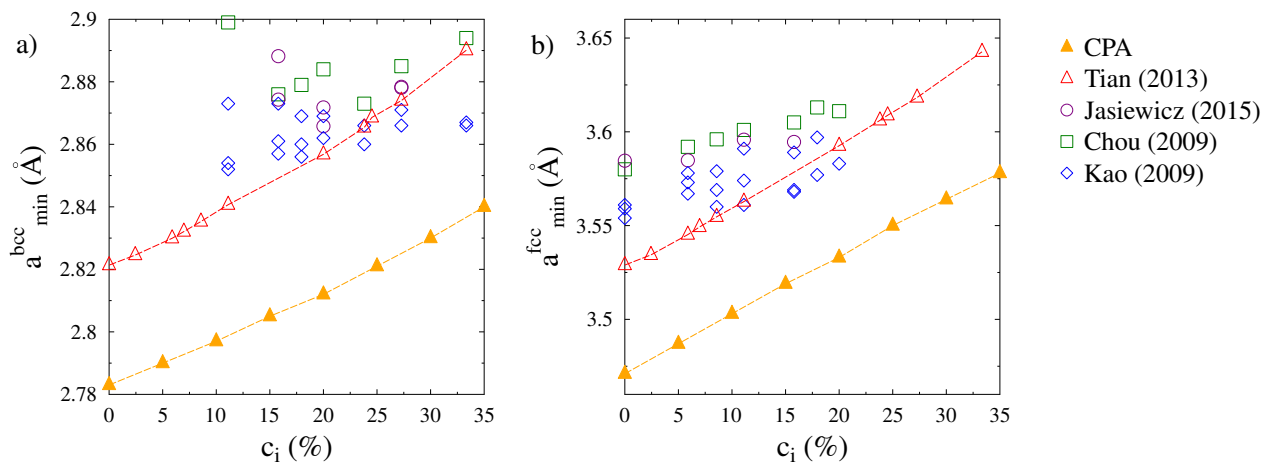
Dla wszystkich rozpatrywanych stopów przeprowadzono minimalizację energii całkowitej względem parametru sieciowego, osobno dla obu rozważanych struktur krystalicznych, tj. struktury kubicznej przestrzennie centrowanej *bcc* i struktury kubicznej powierzchniowo centrowanej *fcc*. Wykresy zależności $E(a)$ znajdują się w Dodatku B (Rysunek B.1-B.5). Równowagowe stałe sieci zebrano w Tabeli 5.1. Faza *fcc* charakteryzuje się wyższymi wartościami parametru sie-

Tabela 5.1: CrCoFeNiAl: równowagowe stałe sieci a_{min}^{bcc} i a_{min}^{fcc} [Å], otrzymane na drodze minimalizacji energii całkowitej względem parametrów sieciowych.

$c_i[at\%]$	Cr		Co		Fe		Ni		Al	
	a_{min}^{bcc}	a_{min}^{fcc}	a_{min}^{bcc}	a_{min}^{fcc}	a_{min}^{bcc}	a_{min}^{fcc}	a_{min}^{bcc}	a_{min}^{fcc}	a_{min}^{bcc}	a_{min}^{fcc}
0	2.813	3.541	2.829	3.559	2.817	3.549	2.823	3.543	2.783	3.471
5	2.813	3.540	2.824	3.553	2.816	3.545	2.820	3.541	2.790	3.487
10	2.813	3.537	2.820	3.546	2.815	3.541	2.818	3.538	2.797	3.503
15	2.813	3.535	2.816	3.539	2.813	3.537	2.815	3.536	2.805	3.519
20	2.812	3.533	2.812	3.533	2.812	3.533	2.812	3.533	2.812	3.533
25	2.812	3.532	2.809	3.526	2.811	3.528	2.809	3.530	2.821	3.550
30	2.812	3.532	2.805	3.521	2.810	3.524	2.806	3.527	2.830	3.564
35	2.811	3.532	2.802	3.516	2.809	3.519	2.803	3.524	2.840	3.578

ciowego niż faza *bcc*. Niemniej, odległości międzyatomowe w obu fazach są porównywalne: w fazie *fcc* są one większe o około 0.02 Å. Zwiększanie udziału procentowego glinu w układzie CrCoFeNiAl_x skutkuje wzrostem wartości stałych sieci a_{min} , zarówno w fazie *bcc*, jak i w fazie *fcc*. Wzrost ten jest związany z faktem, że Al charakteryzuje się największym promieniem

atomowym spośród wszystkich pierwiastków składowych rodziny stopów CrCoFeNiAl. Porównanie wyników obliczeń CrCoFeNiAl_x z dostępnymi danymi eksperymentalnymi znajduje się na Rysunku 5.1. Stopy CrCoFeNiAl różniące się stężeniem aluminium są najczęściej badanymi



Rysunek 5.1: CrCoFeNiAl_x: równowagowe stałe sieci dla stężeń glinu z zakresu 0% do 35%, w fazie (a) bcc a_{min}^{bcc} oraz (b) fcc a_{min}^{fcc} . Wartości otrzymane w obliczeniach zaznaczone są pomarańczowymi trójkątami. Czerwone trójkąty to wyniki teoretyczne pochodzące z pracy [135]. Pozostałe dane to eksperymentalne stałe sieci [136], [137] i [138].

układami wśród układów należących do tej rodziny. Z tego powodu graficzne porównanie wyników obliczeń z wartościami doświadczalnymi ograniczono do CrCoFeNiAl_x. Obliczone wartości a_{min} metodą KKR-CPA są niższe o ok. 0.04 Å w fazie bcc i ok. 0.06 Å w fazie fcc od stałych sieci uzyskanych przy pomocy techniki EMTO-CPA [135]. Różnice, choć niewielkie, mają swoje źródło w wykorzystaniu innych metod obliczeniowych. EMTO-CPA [139], w przeciwieństwie do KKR-CPA, nie opiera się na założeniu nieprzekrywających się sfer *muffin-tin*. Warto jednak podkreślić, że zależności $a_{min}^{fcc}(c_{Al})$ i $a_{min}^{bcc}(c_{Al})$ uzyskane obiema technikami obliczeniowymi mają niemal identyczny stopień nachylenia krzywej. Jeżeli chodzi o porównanie teoretycznych stałych sieci, wyznaczonych przy pomocy metody KKR-CPA, z wartościami pochodzącymi z pomiarów XRD, widoczne są różnice sięgające 3.5%. Jest to typowy błąd spowodowany użyciem przybliżenia LDA.

Zmiana stężenia chromu w układach Cr_xCoFeNiAl nie wpływa znacząco na wartość stałej sieci, zarówno w fazie bcc , jak i w fazie fcc . Pomiar XRD próbek układów Cr_xCoFeNiAl (0 ≤ x ≤ 1.5) [140] wykazały, że w fazie bcc stała sieci zmienia się w zakresie od 2.878 Å, przy $x = 0$ do 2.883 Å, dla wartości $x = 1.0$. Jednocześnie faza fcc jest obecna w zakresie stężeń chromu od 11% ($x = 0.5$) do 27% ($x = 1.5$). Wartości stałych sieci zawierają się w przedziale od 3.597 Å do 3.599 Å. Obserwacja na podstawie analizy wyników obliczeń, dotycząca szybkości zmian stałych sieci w funkcji stężenia chromu znajduje potwierdzenie w wynikach eksperymentalnych. Pod względem różnic pomiędzy wartościami doświadczalnymi a teoretycznymi również osiągnięto satysfakcjonującą zgodność: różnice wynoszą ok. 2%.

Układ CrCoFeNi_xAl w zakresie wartości x pomiędzy 1.9 ($c_{Ni}=32\%$) a 2.3 ($c_{Ni}=36.5\%$) charakteryzuje się współistnieniem dwóch faz: fcc i bcc [141]. Wzrost stężenia niklu pociąga za sobą

zmniejszenie stałych sieci z 3.594 do 3.558 Å i z 2.875 do 2.871 Å, odpowiednio dla fazy *fcc* i *bcc*. Malejący charakter funkcji $a_{min}(c)$ zaobserwowano również w wynikach minimalizacji energii całkowitej CrCoFeNi_xAl, w całym rozpatrywanym zakresie stężeń niklu. Różnice między wynikami pomiarów XRD a wartościami a_{min} i w tym przypadku nie przekraczają akceptowalnego błędu.

Zgodnie ze stanem wiedzy autorki, w literaturze brak jest informacji o doświadczalnych stałych sieci układów CrCo_xFeNiAl. Jeżeli chodzi o stopy CrCoFe_xNiAl, pomiary przeprowadzane były jedynie dla dwóch układów: CrCoFe_{1.5}NiAl i CrCoFe₂NiAl. W obu przypadkach zidentyfikowano dwie fazy *bcc*, jedną uporządkowaną (B2), drugą nieuporządkowaną. Stałe sieci fazy B2 to 2.875 i 2.874 Å, a fazy nieuporządkowanej - 2.879 i 2.880 Å, odpowiednio dla x równego 1.5 i 2. Wartości te pozostają w dobrej zgodności z wynikami minimalizacji funkcji $E(a)$.

5.1 Energia formowania i preferencja faz

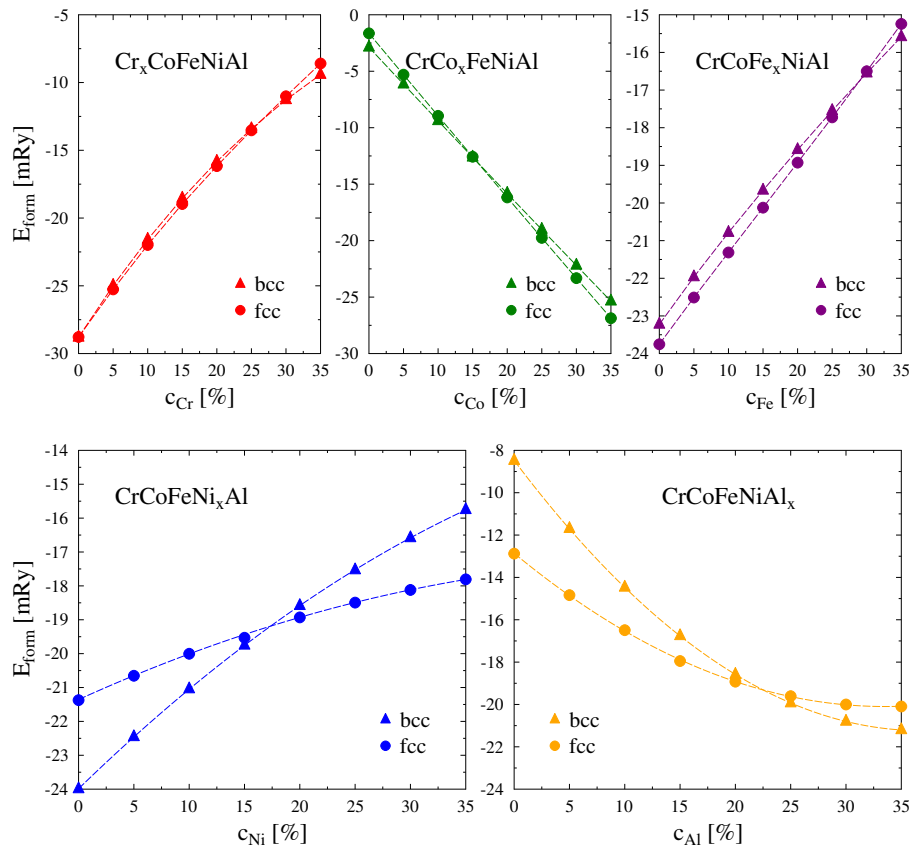
Energię formowania każdego z rozpatrywanych układów w obu fazach obliczono jako różnicę pomiędzy sumą energii pierwiastków w stanach podstawowych E_i (przeskalowanych względem ich stężenia w stopie c_i) oraz energią stopu E_0 , otrzymaną w schemacie minimalizacji energii całkowitej względem stałej sieci:

$$E_{form}^{fcc/bcc} = E_0 - \sum_i^N c_i E_i \quad (5.2)$$

Wszystkie otrzymane wartości są ujemne (Rys. 5.2), co pozwala stwierdzić z dużym prawdopodobieństwem, że każdy z układów w całym rozpatrywanym zakresie stężeń jest strukturalnie stabilny. Wzrosty stężenia chromu w układzie Cr_xCoFeNiAl oraz żelaza w układzie CrCoFe_xNiAl pociągają za sobą spadek stabilności obu faz krystalicznych. W przypadku stopów CrCoFe_xNiAl wartości energii formowania rosną w przedziale od -24 do -15 mRy, niemal wprost proporcjonalnie do stężenia żelaza. Z kolei krzywa $E_{form}(c)$ wyznaczona dla stopów Cr_xCoFeNiAl charakteryzuje się większym stopniem nachylenia. Zakres wartości E_{form} obejmuje przedział od -30 do ok. -8 mRy. Z tego wynika, że chrom ma o wiele większy wpływ na stabilność obu faz krystalicznych niż żelazo. Być może powyżej stężenia granicznego następuje przejście układu nieuporządkowanego do układu prezentującego uporządkowanie krótkiego bądź dalekiego zasięgu. Dekompozycja do struktur dwu- lub trzyskładnikowych jest również możliwa. Wartości różnic $E_{form}^{bcc} - E_{form}^{fcc}$ są niewielkie i sięgają (w wartościach bezwzględnych) maksymalnie 0.3-0.4 mRy.

Wzrost stężenia kobaltu w układzie CrCo_xFeNiAl przyczynia się do wzrostu stabilności poprzez obniżanie energii formowania, w obu rozpatrywanych typach struktury krystalicznej. Jednocześnie rosnące wartości c_{Co} są równoznaczne ze spadkiem stężeń chromu i żelaza, co dodatkowo wpływa na stabilizację faz nieuporządkowanych. Nie uwzględniamy wpływu glinu i niklu, ponieważ dla ustalonego stężenia chromu/żelaza/kobaltu c_{Al} i c_{Ni} są takie same. Warto zwrócić uwagę na układ CrFeNiAl, który jest na granicy stabilności. Natomiast jeżeli chodzi o wartości $E_{form}^{bcc} - E_{form}^{fcc}$, zmieniają się one od -2.62 mRy przy c_{Co} równym 0% do 2.05 mRy przy stężeniu Co wynoszącym 35%.

Otrzymane krzywe E_{form}^{bcc} i E_{form}^{fcc} układów $\text{CrCoFeNi}_x\text{Al}$ i CrCoFeNiAl_x różnią się między sobą w większym stopniu, niż analogiczne krzywe uzyskane dla wyżej opisanych stopów ze zmiennym stężeniem chromu, kobaltu i żelaza. W przypadku $\text{CrCoFeNi}_x\text{Al}$ energie formowania rosną wraz ze zwiększaniem się udziału procentowego niklu. Rosnące stężenie glinu w układach CrCoFeNiAl_x z kolei wiąże się ze stabilizacją struktury krystalicznej. W obu przypadkach stopów różnice $E_{form}^{bcc} - E_{form}^{fcc}$ są już wyższe i sięgają 4.75 mRy. Do pełnej analizy stabilności brakuje



Rysunek 5.2: CrCoFeNiAl : wartości energii formowania w funkcji stężenia chromu w układzie $\text{Cr}_x\text{CoFeNiAl}$, kobaltu w układzie $\text{CrCo}_x\text{FeNiAl}$, żelaza w układzie $\text{CrCoFe}_x\text{NiAl}$, niklu w układzie $\text{CrCoFeNi}_x\text{Al}$ oraz glinu w układzie CrCoFeNiAl_x . Trójkątami oznaczono wyniki obliczeń przeprowadzonych przy założeniu struktury bcc (E_{bcc}), natomiast koła reprezentują wartości E_{fcc} .

obliczeń fononowych i wykluczenia (bądź stwierdzenia) obecności miękkiego modu. Stabilność można jeszcze określić na podstawie tzw. kryteriów Borna [28] opartych na wartościach stałych elastycznych c_{11} , c_{12} i c_{44} . Parametry te można oszacować przy pomocy metody wykorzystującej rozwinięcie energii całkowitej stopu względem odkształceń [142]. Warto wspomnieć, że kwadrat częstości fononów poprzecznych jest powiązany wprostproporcjonalnie z wartością c_{44} [143].

Tabela 5.2 zawiera listę preferowanych struktur krystalicznych każdego z rozpatrywanych układów. Preferencja fazy bcc albo fcc została określona na podstawie różnic w energiach formowania. W przypadku układów $\text{Cr}_x\text{CoFeNiAl}$ i $\text{CrCoFe}_x\text{NiAl}$ faza fcc jest korzystniejsza energetycznie w stopach, w których stężenia chromu/żelaza zawierają się w przedziale od 5 do 25%. Przy wyższych stężeniach struktura bcc jest bardziej preferowana. Zmiana preferencji

struktury krystalicznej z *bcc* na *fcc* w układach $\text{CrCo}_x\text{FeNiAl}$ i $\text{CrCo}_x\text{FeNiAl}$ następuje przy stężeniu kobaltu (niklu) powyżej 15%. Jeżeli zaś chodzi o stopy CrCoFeNiAl_x , struktura *bcc* jest korzystniejsza energetycznie jedynie przy c_{Al} poniżej 25%.

Tablica 5.2: CrCoFeNiAl : preferowane struktury krystaliczne układów $\text{Cr}_x\text{CoFeNiAl}$, $\text{CrCo}_x\text{FeNiAl}$, $\text{CrCoFe}_x\text{NiAl}$, $\text{CrCoFeNi}_x\text{Al}$ oraz CrCoFeNiAl_x , w funkcji stężenia pierwiastka oznaczonego indeksem x . Preferencję określono na podstawie otrzymanych wartości energii formowania (Rys. 5.2). Kolory dodano w celu lepszej wizualizacji.

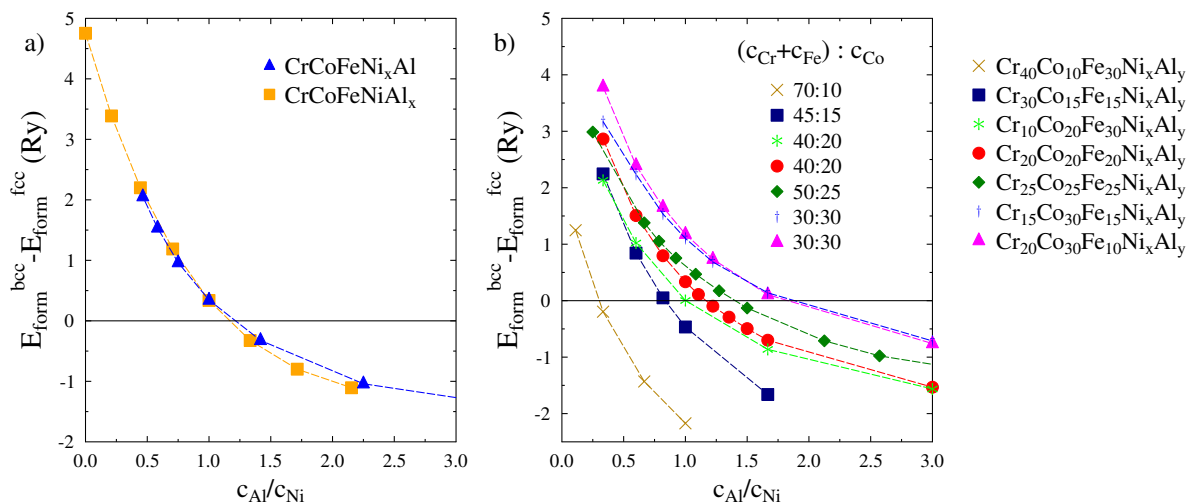
c_x [%]	0	5	10	15	20	25	30	35
$\text{Cr}_x\text{CoFeNiAl}$	<i>bcc</i>	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>	<i>bcc</i>	<i>bcc</i>
$\text{CrCo}_x\text{FeNiAl}$	<i>bcc</i>	<i>bcc</i>	<i>bcc</i>	<i>bcc</i>	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>
$\text{CrCoFe}_x\text{NiAl}$	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>	<i>bcc</i>	<i>bcc</i>
$\text{CrCoFeNi}_x\text{Al}$	<i>bcc</i>	<i>bcc</i>	<i>bcc</i>	<i>bcc</i>	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>
CrCoFeNiAl_x	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>	<i>bcc</i>	<i>bcc</i>	<i>bcc</i>

Dokładniejsza analiza zależności różnic $E_{form}^{bcc} - E_{form}^{fcc}$ od stężeń pierwiastków w układach $\text{CrCoFeNi}_x\text{Al}$ i CrCoFeNiAl_x uwidoczniła interesującą zależność. Rosnące stężenie glinu przy spadającym stężeniu niklu w CrCoFeNiAl_x powoduje stopniowe zmniejszanie się różnicy pomiędzy energiami formowania fazy *bcc* i *fcc*. Odwrotną sytuację obserwujemy w przypadku $\text{CrCoFeNi}_x\text{Al}$. Skłoniło to do wprowadzenia nowego parametru c_{Al}/c_{Ni} , będącego stosunkiem stężeń Al i Ni. Zależności $E_{form}^{bcc} - E_{form}^{fcc}$ od wartości c_{Al}/c_{Ni} dla obu serii układów (Rys. 5.3-a) są niemal identyczne. Jest to silna przesłanka do stwierdzenia, że struktura krystaliczna zależy głównie od stosunku udziału procentowego glinu i niklu. Z drugiej strony, przy stałym c_{Al}/c_{Ni} wynoszącym 1 w układach $\text{CrCo}_x\text{FeNiAl}$, różnice $E_{form}^{bcc} - E_{form}^{fcc}$ były niższe, ale jednak niepomijalne. Ponieważ w układach $\text{CrCoFeNi}_x\text{Al}$ i CrCoFeNiAl_x mamy takie same stosunki $c_{Cr} : c_{Co} : c_{Fe}$, koniecznym było sprawdzenie czy i jak na wartości $E_{form}^{bcc} - E_{form}^{fcc}$ wpływają inne proporcje pomiędzy Cr/Co/Fe niż 1:1:1. W tym celu przeprowadzono dodatkowe obliczenia następujących, hipotetycznych stopów¹:

1. $\text{Cr}_{40}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{10}\text{Ni}_x\text{Al}_{20-x}$, $5 \leq x \leq 10$
2. $\text{Cr}_{30}\text{Fe}_{15}\text{Co}_{15}\text{Ni}_x\text{Al}_{40-x}$, $10 \leq x \leq 30$
3. $\text{Cr}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{20}\text{Ni}_x\text{Al}_{40-x}$, $10 \leq x \leq 30$
4. $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_x\text{Al}_{40-x}$, $10 \leq x \leq 30$
5. $\text{Cr}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_x\text{Al}_{25-x}$, $5 \leq x \leq 20$
6. $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Co}_{30}\text{Ni}_x\text{Al}_{40-x}$, $10 \leq x \leq 30$
7. $\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{15}\text{Co}_{30}\text{Ni}_x\text{Al}_{40-x}$, $10 \leq x \leq 30$

¹Zgodnie ze stanem wiedzy autorki, wymienione stopy nie zostały opisane w literaturze.

Równowagowe stałe sieci wyznaczono na drodze minimalizacji energii całkowitej względem parametru sieciowego. Obliczone różnice pomiędzy energiami formowania w fazie *bcc* i *fcc* pokazane są na Rysunku (5.3-b). Okazuje się, że preferencja struktury krystalicznej nie zależy jedynie od wzajemnego stosunku stężeń glinu i niklu. Widoczny jest duży wpływ kobaltu. Im wyższa wartość c_{Co} , tym silniejsza preferencja fazy *fcc*. Przy takim samym stężeniu Co i niewielkich różnicach w c_{Fe} i c_{Cr} pomiędzy układami $Cr_{20}Fe_{10}Co_{30}Ni_xAl_{40-x}$ i $Cr_{15}Fe_{15}Co_{30}Ni_xAl_{40-x}$, krzywe $E_{form}^{bcc} - E_{form}^{fcc}(c_{Al}/c_{Ni})$ są niemal identyczne. Taką samą tendencję zaobserwowano w badaniach układów nieuporzadkowanych NiAl-X (X=Co,Cr,Fe) [144]. Jednym z rozpatrywanych w [144] stopów jest układ $Ni_{21}Al_{15}Fe_{64}$, krystalizujący w strukturze *bcc*. Wartość parametru c_{Al}/c_{Ni} tego stopu wynosi 0.71. Z diagramu fazowego stopu dwuskładnikowego NiAl wynika,

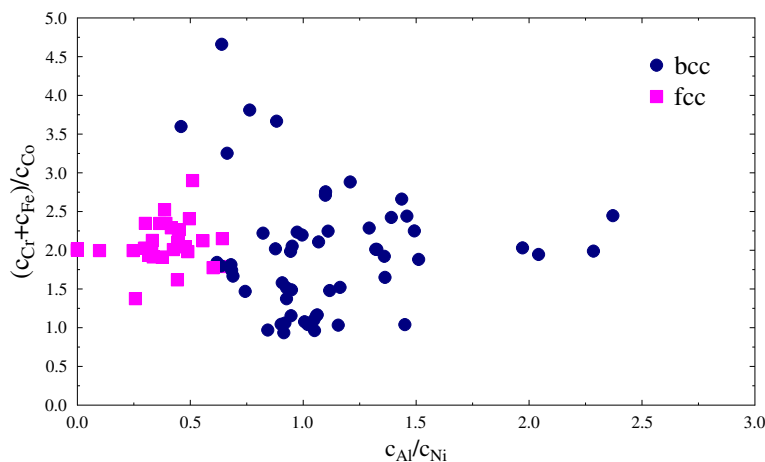


Rysunek 5.3: CrCoFeNiAl: wartości różnic $E_{form}^{bcc} - E_{form}^{fcc}$ w funkcji stosunku stężenia glinu do stężenia niklu c_{Al}/c_{Ni} w (a) układach $CrCoFeNi_xAl$ i $CrCoFeNiAl_x$ oraz (b) serii układów z różnymi proporcjami pomiędzy udziałem procentowym chromu, kobaltu i żelaza.

że przy stężeniach glinu pomiędzy 40 a 60% układ ten charakteryzuje się strukturą *bcc* (B2). Ten przedział stężeń odpowiada stosunkowi c_{Al}/c_{Ni} z zakresu 0.67-1.5. Z tego wynika, że bazą $Ni_{21}Al_{15}Fe_{64}$ jest układ NiAl o strukturze *bcc* i że dodanie żelaza nie wpływa na strukturę krystaliczną. Z kolei zamiana żelaza na kobalt w podobnym stężeniu (układ $Ni_{20}Al_{14}Co_{66}$) wiąże się już ze zmianą struktury krystalicznej na *fcc* [144]. Analizując zależności przedstawione na Rysunku 5.3-b, można odnotować jeszcze jeden interesujący fakt. Gdyby preferencja fazy zależała jedynie od stężenia kobaltu, odstępów pomiędzy poszczególnymi krzywymi byłyby takie same. Musi więc istnieć dodatkowy czynnik. Jak się okazało, zależność pomiędzy stężeniami Fe, Cr i Co, określona jako $(c_{Cr} + c_{Fe})/c_{Co}$, jest powiązana z wielkością różnicy pomiędzy E_{form}^{bcc} i E_{form}^{fcc} . Im większy udział żelaza i chromu, w stosunku do stężenia kobaltu, tym bardziej preferowana faza *bcc*.

Konfrontacja wniosków z analizy obliczeń teoretycznych z danymi eksperymentalnymi dała pozytywne rezultaty. Na Rysunku 5.4 zebrane są dane pochodzące z pomiarów doświadczalnych, posegregowane według wartości c_{Al}/c_{Ni} oraz $(c_{Cr} + c_{Fe})/c_{Co}$. Fioletowymi kwadratami

oznaczone są układy o strukturze *fcc*, natomiast granatowe koła reprezentują stopy z eksperymentalnie stwierdzoną strukturą *bcc*. Konfrontacja wniosków z analizy obliczeń teoretycznych z danymi eksperymentalnymi potwierdza zależność między parametrami opartymi na stosunkach stężeń poszczególnych pierwiastków, a preferowanym typem fazy. Przykładowo, stopy z wartością c_{Al}/c_{Ni} wynoszącą ok. 0.5 krystalizują albo w strukturze *fcc* albo w strukturze *bcc*. Typ



Rysunek 5.4: CrCoFeNiAl: struktury krystaliczne uzyskane w pomiarach doświadczalnych. Dane pochodzą z [137], [140], [145–148].

struktury zależy od wielkości stosunku $(c_{Cr}+c_{Fe})/c_{Co}$. Niemniej, wyznaczenie dokładnych zakresów c_{Al}/c_{Ni} i $(c_{Cr}+c_{Fe})/c_{Co}$ na bazie obliczeń z pierwszych zasad nie jest możliwe. Rachunki *ab initio* dotyczą stanu podstawowego, czyli opisują układ w temperaturze zera bezwzględnego. Aby miarodajnie scharakteryzować stany wysokotemperaturowe, trzeba obliczyć i uwzględnić wartości entropii konfiguracyjnej oraz magnetycznej. Autorzy [135] wyznaczyli zakresy preferencji faz krystalicznych w układach $CrCoFeNiAl_x$ w zależności od wartości temperatury wynoszącej 0, 300 i 600 K. Entropię magnetyczną obliczyli na podstawie wyników rachunków wykonanych z użyciem modelu DLM (*disordered local moments*). Wzrost temperatury z 0 K do 600 K spowodował przesunięcie wartości x_0 , będącej punktem równowagi między fazą *bcc* a fazą *fcc* z 1.11 na 0.85. Jednoznacznie wskazuje to na konieczność wykonania dalszych obliczeń, tym razem uwzględniających zmianę własności magnetycznych w temperaturze powyżej 0 K.

Kolejną kwestią wymagającą krótkiego omówienia jest zagadnienie współistnienia dwóch faz o różnych strukturach krystalicznych. W przypadku układów CrCoFeNiAl rozpatrujemy równoczesną obecność fazy o strukturach *fcc* i *bcc*. Trzeba jednak podkreślić, że odniesienie wyników teoretycznych do danych eksperymentalnych jest problematyczne, ponieważ współistniejące fazy w rzeczywistych próbkach różnią się nie tylko strukturą krystaliczną, ale i stężeniami poszczególnych pierwiastków. W obliczeniach zaś przyjmujemy, że poszczególne fazy mają taki sam skład procentowy. W przypadku stopów binarnych, zakres współistnienia dwóch faz wyznacza się poprzez obliczenie zależności energii swobodnej Gibbsa G od stężenia jednego z pierwiastków składowych dla każdej z rozpatrywanych faz, a następnie poprowadzenie wspólnej

linii stycznej do obu krzywych. W ogólności, energia swobodna Gibbsa w układzie binarnym jest sumą potencjałów chemicznych przeskalowanych przez stężenia pierwiastków składowych:

$$G = x_1\mu_1 + x_2\mu_2 \quad (5.3)$$

Ograniczając liczbę zmiennych, przez podstawienie $x_2 = 1 - x_1$, możemy przekształcić powyższe równanie do postaci:

$$G = \mu_1 + (1 - x_1)(\mu_2 - \mu_1) \quad (5.4)$$

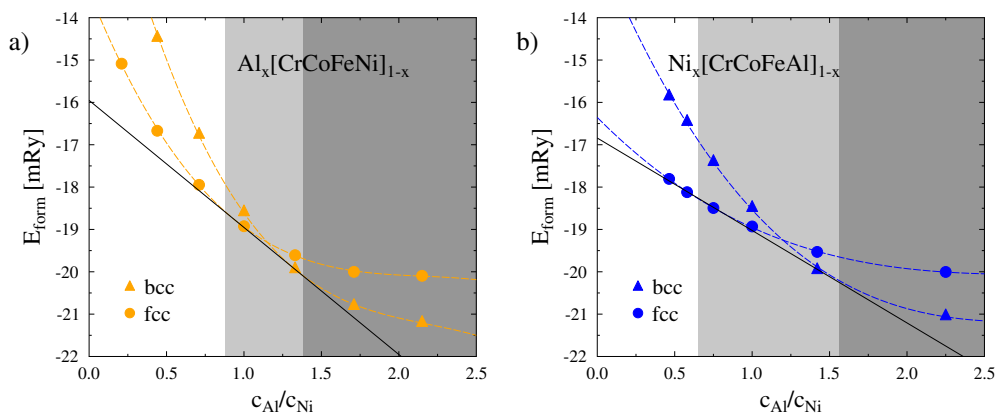
Warunkiem współistnienia fazy A i B (stanu równowagi) jest równość ich potencjałów chemicznych:

$$\mu_1^{fcc} = \mu_1^{bcc} \quad (5.5)$$

$$\mu_2^{fcc} = \mu_2^{bcc}$$

a to oznacza, że krzywe energii muszą posiadać wspólną linię styczną. Określona jest ona równaniem 5.4.

Opisaną metodę można zastosować również w przypadku wieloskładnikowych układów, jakimi są stopy o wysokiej entropii konfiguracyjnej. Wystarczy potraktować rozpatrywany stop jako układ pseudobinarny; dla przykładu CrCoFeNiAl_x możemy zapisać jako układ pseudobinarny złożony z "atomem" $[\text{CrCoFeNi}]$ o stężeniu $(1 - x)$ i atomu glinu z $c_{Al} = x$. Patrząc na



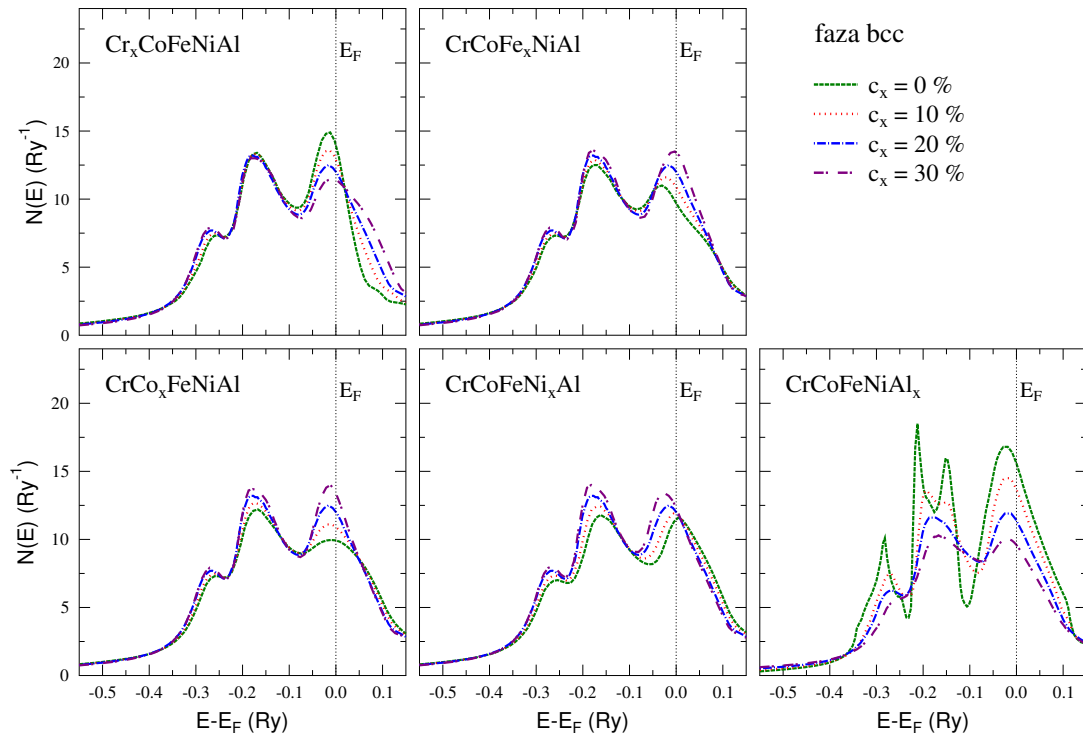
Rysunek 5.5: CrCoFeNiAl : wartości energii formowania w funkcji stosunku c_{Al}/c_{Ni} dwóch układów pseudobinarnych (a) $\text{Ni}_x[\text{AlCrCoFe}]_{1-x}$ oraz (b) $\text{Al}_x[\text{NiFeCrCo}]_{1-x}$. Trójkątami oznaczono wyniki obliczeń przeprowadzonych przy założeniu struktury bcc (E_{bcc}), natomiast okręgi reprezentują wartości E_{fcc} . Kolorami: białym, jasnoszarym i szarym zaznaczono przedziały c_{Al}/c_{Ni} , w których fazami preferowanymi są odpowiednio: fcc , $bcc + fcc$ i bcc

wykresy energii formowania (Rys. 5.2), regułą wspólnej linii stycznej można zastosować wprost jedynie w przypadku stopu CrCoFeNiAl_x . W przypadku stopu ze zmiennym stężeniem niklu, na

wyznaczenie zakresu współlistnienia faz pozwoliła zmiana stężenia c_{Ni} na stosunek c_{Al}/c_{Ni} (Rys. 5.5). W układzie $CrCoFeNiAl_x$ stężenie c_{Al} wyższe od 18%, równoważne c_{Al}/c_{Ni} wynoszącemu 0.88, powoduje, że bcc przestaje być jedyną fazą krystaliczną i pojawia się równolegle faza fcc . Dalsze zwiększanie procentowego udziału glinu wiąże się ze zmniejszaniem udziału fazy bcc i przejściem układu w stan jednofazowości przy c_{Al}/c_{Ni} wynoszącym 1.38 ($c_{Al} = 26\%$). W przypadku stopu $CrCoFeNi_xAl$ przedział c_{Al}/c_{Ni} , w którym układ charakteryzuje się dwoma fazami, jest szerszy i wynosi od 0.65 do 1.56, co odpowiada stężeniom niklu w zakresie 14-28%. Mimo wspomnianych wcześniej kwestii utrudniających porównanie wyników obliczeń i danych eksperymentalnych, uzyskane zakresy współlistnienia fazy fcc i bcc w przypadku stopu $CrCoFeNiAl_x$ są zaskakująco zbliżone do przedziałów wyznaczonych doświadczalnie : 11-23.8% [136]. Okazuje się również, że zakresy zależą od metody przygotowania próbek [137]. W przypadku próbek otrzymanych przy pomocy techniki *as-cast* dwie fazy zidentyfikowano dla c_{Al} pomiędzy 10 a 18%. W przypadku próbek określonych jako *homogenized*, zakres współlistnienia faz jest szerszy i wynosi 7-23%.

5.2 Struktura elektronowa

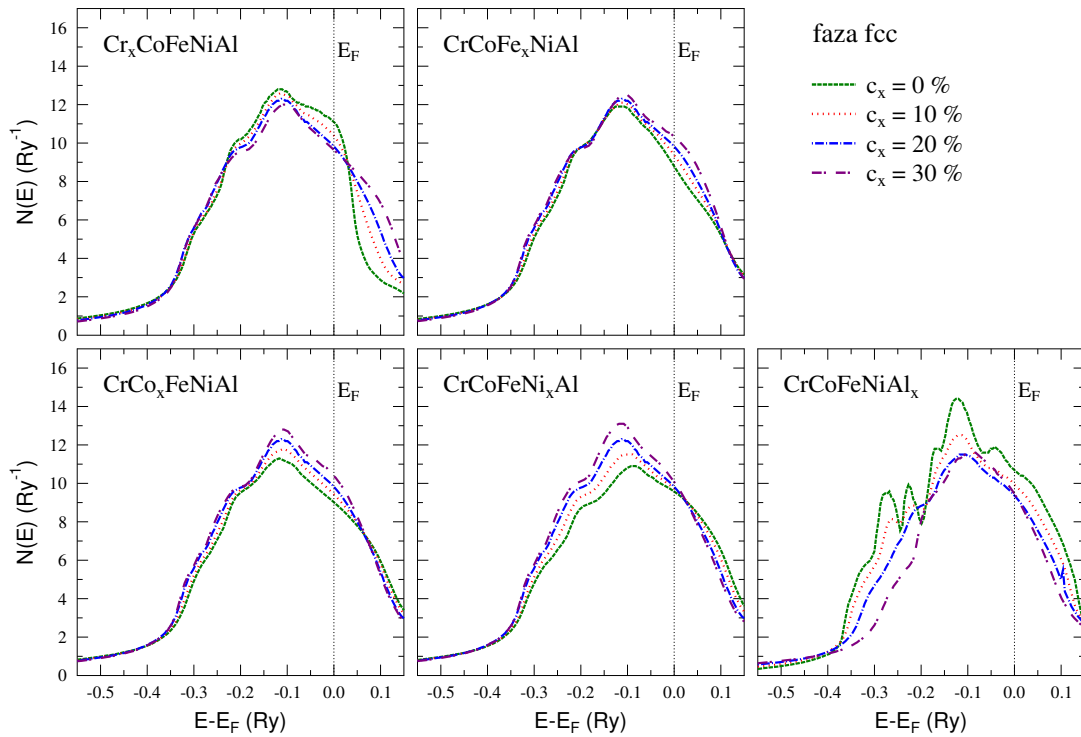
Na Rysunkach 5.6 i 5.7 przedstawione są krzywe gęstości stanów elektronowych (bez polaryzacji spinowej) układów $Cr_xCoFeNiAl$, $CrCo_xFeNiAl$, $CrCoFe_xNiAl$, $CrCoFeNi_xAl$ oraz $CrCoFeNiAl_x$, odpowiednio w fazie bcc i fcc . Układy $Cr_xCoFeNiAl$, $CrCo_xFeNiAl$, $CrCoFe_xNiAl$ oraz $CrCoFeNi_xAl$ w strukturze krystalicznej bcc charakteryzują się bardzo podobnymi krzywymi całkowitych gęstości stanów elektronowych. Krzywe $N(E)$ zbudowane są z dwóch wyraźnych pików. Pierwszy obejmuje obszar energii pomiędzy 0.2 a 0.1 Ry poniżej E_F . Szerokość okna energetycznego drugiego pików zależy już od konkretnego układu. Widoczny jest również załamek pików na ramieniu wstępującym pików położonego niżej na skali energii. Zwiększanie stężenia chromu w układzie $Cr_xCoFeNiAl$ o strukturze bcc przesuwają się stany elektronowe z bliskiego sąsiedztwa E_F do obszarów położonych powyżej poziomu Fermiego, przez co zwiększa się nachylenia zbocza pików w rejonie stanów niezapełnionych. Część stanów przesunięta jest również do obszaru pomiędzy 0.2 a 0.1 Ry poniżej E_F . Wraz ze wzrostem c_{Cr} maleją udziały procentowe pozostałych pierwiastków metali przejściowych, które mają więcej elektronów walencyjnych. W rezultacie, wewnątrz rozpatrywanego przedziału stężenia chromu wartość VEC obniża się z 7.50 do 6.98. Fakt ten wyjaśnia obserwowaną ewolucję kształtu krzywej TDOS układu $Cr_xCoFeNiAl$. Wzrost koncentracji żelaza w układach $CrCoFe_xNiAl$ oraz kobaltu w stopach $CrCo_xFeNiAl$ ma wpływ głównie na gęstości stanów w najbliższym sąsiedztwie poziomu Fermiego. Im większy procentowy udział żelaza, tym wyższe maksimum pików i tym większe przesunięcie szczytu w stronę E_F . Przy 30% Fe maksimum zlokalizowane jest idealnie na poziomie Fermiego. W przypadku całkowitych gęstości stanów $CrCo_xFeNiAl$ również można zaobserwować zwiększanie się liczby stanów w okolicy E_F , wraz ze zwiększaniem stężenia kobaltu, aczkolwiek maksimum pików nie zmienia swojego położenia, tak jak w przypadku $CrCoFe_xNiAl$. Widać także niewielki wzrost pików położonego ok. 0.15 Ry poniżej E_F . Zwiększanie gęstości stanów w tym rejonie jest mocniej zaznaczone w układach ze zmiennym stężeniem niklu. Wzrost c_{Ni} po-



Rysunek 5.6: CrCoFeNiAl: całkowite gęstości stanów elektronowych układów $\text{Cr}_x\text{CoFeNiAl}$, $\text{CrCo}_x\text{FeNiAl}$, $\text{CrCoFe}_x\text{NiAl}$, $\text{CrCoFeNi}_x\text{Al}$ oraz CrCoFeNiAl_x w fazie *bcc*. Kolory linii odpowiadają funkcjom TDOS obliczonym przy założeniu różnych stężeń c_x pierwiastka oznaczonego indeksem x .

woduje przesuwanie się maksimum obu największych pików w stronę niższych energii. Ciekawa jest ewolucja TDOS układów CrCoFeNiAl_x . Obniżenie wysokości pików związane jest z przesunięciem stanów elektronowych, które "wypełniają" lokalne minima krzywej TDOS, położone w okolicach 0.2 Ry i 0.1 Ry poniżej energii Fermiego. Zwiększanie stężenia Al pociąga za sobą dalsze obniżanie pików, przy jednoczesnym niezmiennym przesuwaniu stanów do wspomnianych minimów. Krzywe TDOS rozpatrywanych układów z rodziny CrCoFeNiAl o strukturze krystalicznej *fcc* tworzą jeden szeroki pik, rozciągnięty na przedziale energii $(-0.3-E_F; 0.2-E_F)$. Wzrost stężenia żelaza w stopach $\text{CrCoFe}_x\text{NiAl}$, kobaltu w $\text{CrCo}_x\text{FeNiAl}$ oraz niklu w $\text{CrCoFeNi}_x\text{Al}$ ma niewielki wpływ na kształt krzywej gęstości stanów elektronowych. Jedynie w przypadku układów $\text{CrCoFeNi}_x\text{Al}$ widoczne jest wyraźniejsze zwiększanie wysokości pików przy rosnącym c_{Ni} . Z kolei wzrost procentowego udziału chromu w $\text{Cr}_x\text{CoFeNiAl}$, podobnie jak w przypadku TDOSów wyznaczonych dla struktury *bcc*, związany jest ze zmianami nachylenia zbocza pików w obszarze stanów pustych. Tendencja ta również spowodowana jest przesuwaniem stanów elektronowych powyżej poziomu Fermiego. Wpływ zmiany stężenia Al na kształt krzywej DOS w fazie *fcc* układu CrCoFeNiAl_x jest taki sam, jak w przypadku funkcji $N(E)$ fazy o strukturze przestrzennie centrowanej.

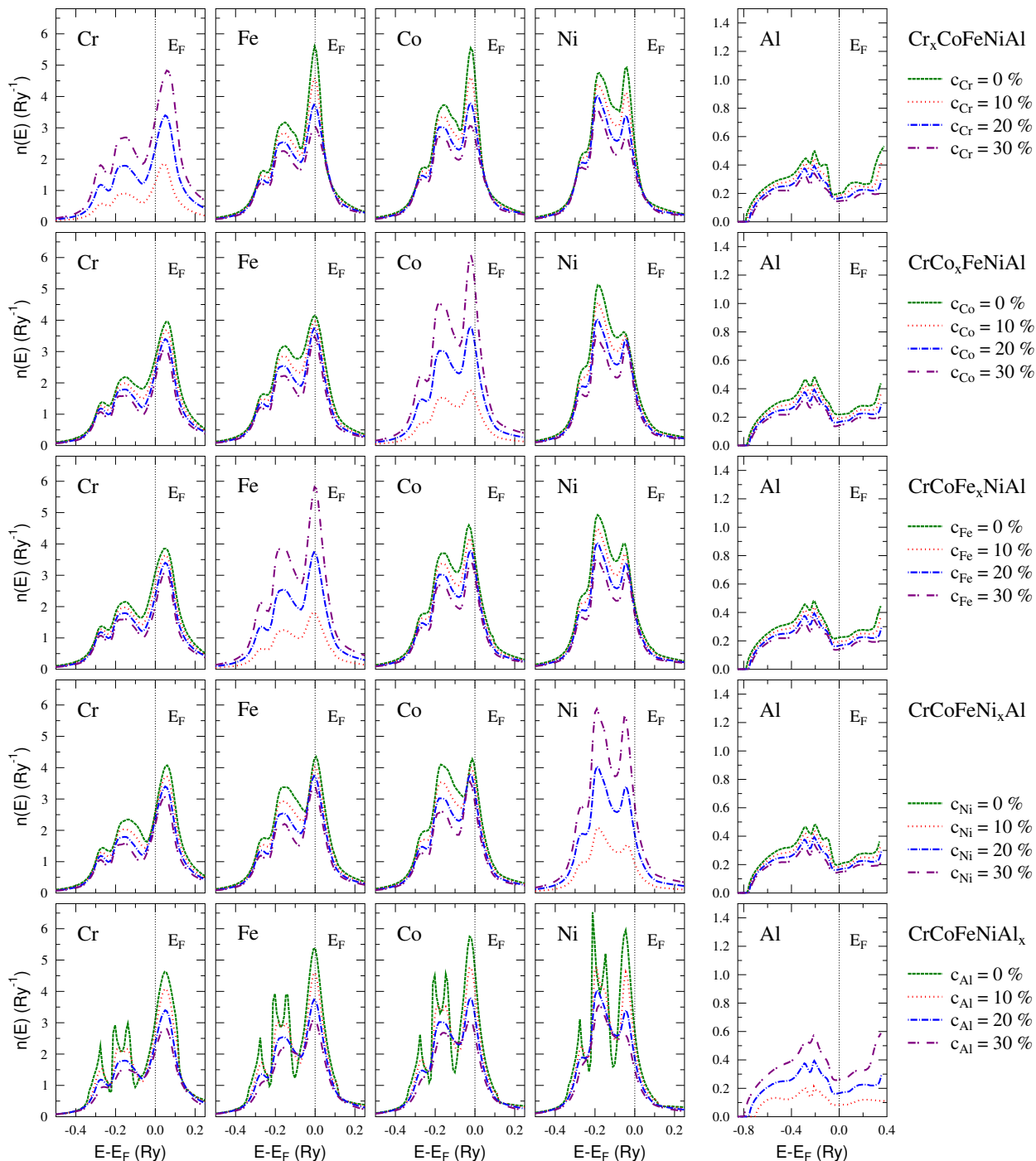
Atomowe gęstości stanów elektronowych układów CrCoFeNiAl o strukturze krystalicznej przestrzennie centrowanej zebrane są na Rysunku 5.8. Wykresy przedstawiające krzywe $n(E)$ metali przejściowych zostały posortowane zgodnie ze wzrostem liczby elektronów walencyjnych pierwiastków. Można wyróżnić kilka wspólnych cech atomowych DOSów wszystkich rozpa-



Rysunek 5.7: CrCoFeNiAl: całkowite gęstości stanów elektronowych układów $\text{Cr}_x\text{CoFeNiAl}$, $\text{CrCo}_x\text{FeNiAl}$, $\text{CrCoFe}_x\text{NiAl}$, $\text{CrCoFeNi}_x\text{Al}$ oraz CrCoFeNiAl_x w fazie *fcc*. Kolory linii odpowiadają funkcjom TDOS obliczonym przy założeniu różnych stężeń c_x pierwiastka oznaczonego indeksem x .

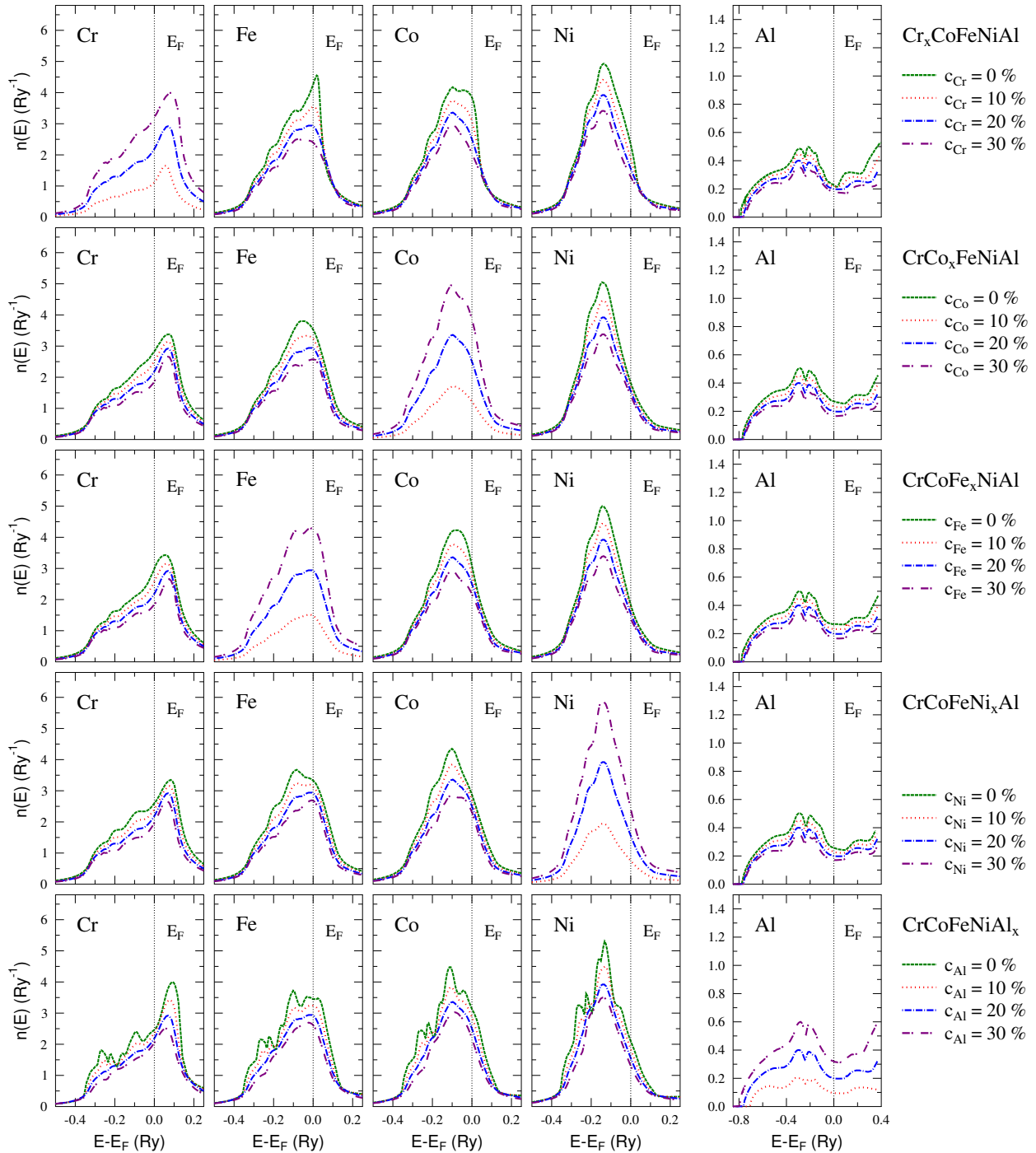
trywanych układów. Po pierwsze, maksimum pików zlokalizowanego w najbliższym sąsiedztwie poziomu Fermiego systematycznie się przesuwają w stronę niższych energii, wraz ze wzrostem liczby elektronów walencyjnych danego pierwiastka. Stany 3*d* chromu budują głównie obszar stanów niezapełnionych. W przypadku żelaza, szczyt wspomnianego pików pokrywa się z E_F . Na atomowych DOSach kobaltu i niklu widoczne jest dalsze przesuwanie się omawianego maksimum względem poziomu Fermiego. Analizując krzywe atomowych gęstości stanów wszystkich rozpatrywanych wariantów stopu CrCoFeNiAl, można dostrzec kolejną tendencję. Mianowicie, stany 3*d* chromu budują głównie obszar stanów pustych, powyżej poziomu Fermiego, podczas gdy gęstości stanów w oknie energetycznym pomiędzy 0.2 a 0.1 Ry poniżej E_F są stosunkowo niskie. Każdy dodatkowy elektron walencyjny kolejnych pierwiastków - dwa w przypadku żelaza, trzy w przypadku kobaltu i cztery w przypadku niklu - powoduje systematyczny wzrost gęstości stanów w tym przedziale energii. Co ciekawe, maksima pików wydają się nie być związane z kompozycjami procentowymi układów $\text{Cr}_x\text{CoFeNiAl}$, $\text{CrCo}_x\text{FeNiAl}$ i $\text{CrCoFe}_x\text{NiAl}$. Niezależnie, czy popatrzymy na atomowy DOS żelaza w układzie $\text{Cr}_x\text{CoFeNiAl}$, czy w układzie $\text{CrCo}_x\text{FeNiAl}$, liczba stanów elektronowych budujących maksimum jest identyczna. Inaczej jest w przypadku $\text{CrCoFeNi}_x\text{Al}$ - krzywe DOS w tym obszarze energii różnią się od krzywych DOS w układach wymienionych wyżej. Procentowe udziały poszczególnych pierwiastków mają jednak duży wpływ na gęstości stanów elektronowych o energiach bliskich E_F . Krzywe atomowych DOSów chromu, żelaza, kobaltu, niklu różnią się między poszczególnymi stopami. Różnice dotyczą głównie wysokości maksimum najwyżej położonego pików, aczkolwiek nie dotyczy to stanów 3*d*

chromu, leżących w obszarze stanów pustych. Największe zmiany w wysokościach pików w pobliżu E_F , związane z koncentracjami pierwiastków, można zaobserwować w przypadku układów $\text{Cr}_x\text{CoFeNiAl}$. Wzrost stężenia chromu wiąże się z dużym wzrostem gęstości stanów w obszarze powyżej poziomu Fermiego. Pociąga to za sobą znaczące spadki w wartościach $n(E)$ dla energii bliskich E_F . Podobne obniżenia widać na wykresach krzywych gęstości stanów CrCoFeNiAl_x .



Rysunek 5.8: CrCoFeNiAl : atomowe gęstości stanów elektronowych w fazie *bcc*, przeskalowane zgodnie z koncentracją danego pierwiastka. Kolory linii odpowiadają funkcjom DOS obliczonym przy różnych stężeniach pierwiastka oznaczonego indeksem x .

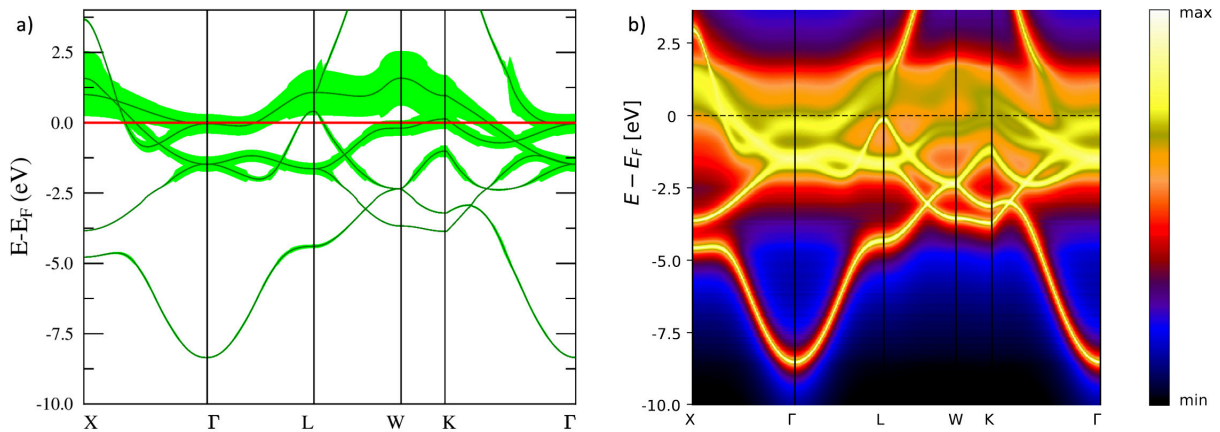
Jednak w przeciwieństwie do $\text{Cr}_x\text{CoFeNiAl}$, największe zmiany dotyczą atomowego DOSu niklu. Wnioski i obserwacje płynące z analizy atomowych gęstości stanów elektronowych układów CrCoFeNiAl o strukturze krystalicznej powierzchniowo centrowanej (Rys. 5.9) są takie same jak w przypadku stopów o strukturze *bcc*. Jediną różnicą, jest liczba pików budujących obszar stanów walencyjnych - w układach o strukturze *fcc* mamy jeden szeroki pik, obejmujący



Rysunek 5.9: CrCoFeNiAl : atomowe gęstości stanów elektronowych w fazie *bcc*, przeskalowane zgodnie z koncentracją danego pierwiastka. Kolory linii odpowiadają funkcjom DOS obliczonym przy założeniu różnych stężeń pierwiastka oznaczonego indeksem x .

przedział energii od -0.35 Ry poniżej E_F do 0.1 Ry powyżej poziomu Fermiego. Jedyne w przypadku atomowego DOSu chromu przedział ten jest szerszy.

Wartości oporności rezystywnej eksperymentalnie zostały wyznaczone jedynie dla układów CrCoFeNiAl_x [149] i mieszczą się w zakresie od $111.06 \mu\Omega\text{cm}$ dla CrCoFeNi do $196.49 \mu\Omega\text{cm}$ dla CrCoFeNiAl_2 . Wartości są kilkukrotnie wyższe od ρ_0 stopu $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$, wynoszącej ok. $36 \mu\Omega\text{cm}$. Wskazuje to na silniejsze rozpraszanie elektronów w układach CrCoFeNiAl_x i można spodziewać się większego rozmycia pasm elektronowych. Na wykresie elektronowych relacji dyspersji CrCoFeNi otrzymanych za pomocą metody pasm zespolonych widoczne jest poszerzenie pasm w bliskim sąsiedztwie energii Fermiego, sięgające 2.5 eV. Dla porównania, maksymalna szerokość rozmycia pasma w $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ wynosi 0.8 eV. Przewidywania teoretyczne zostały potwierdzone także zarówno przez obliczenia, jak i pomiary doświadczalne autorstwa Robarts i in. [150]. Wyznaczyli oni powierzchnię Fermiego stopu CrCoFeNi za pomocą rozpraszania Comptona wysokiej rozdzielczości, konfrontując wyniki z funkcją spektralną Blocha (BSF, *Bloch spectral functions*) uzyskaną w obliczeniach wykonanych metodą KKR-CPA w przybliżeniu DLM (*disordered local moment*). Uzyskane przez nich rezultaty doświadczalne i teoretyczne pozostają w zaskakująco dobrej zgodności. Lokalizacja obszarów znaczącego rozmycia w wynikach eksperymentalnych odpowiada umiejscowieniu pików BSF.



Rysunek 5.10: CrCoFeNi : (a) pasma elektronowe w kierunkach wysokiej symetrii fazy fcc , uzyskane przy pomocy metody pasm zespolonych. Zieloną linią zaznaczono środek pasma (część rzeczywistą energii). Szerokość pasma (stopień rozmycia) oznaczono kolorem jasnozielonym; (b) funkcje spektralne Blocha w kierunkach wysokiej symetrii (skala logarytmiczna) obliczone za pomocą metody KKR-CPA-DLM. Wykres pochodzi z pracy [150].

5.3 Własności magnetyczne

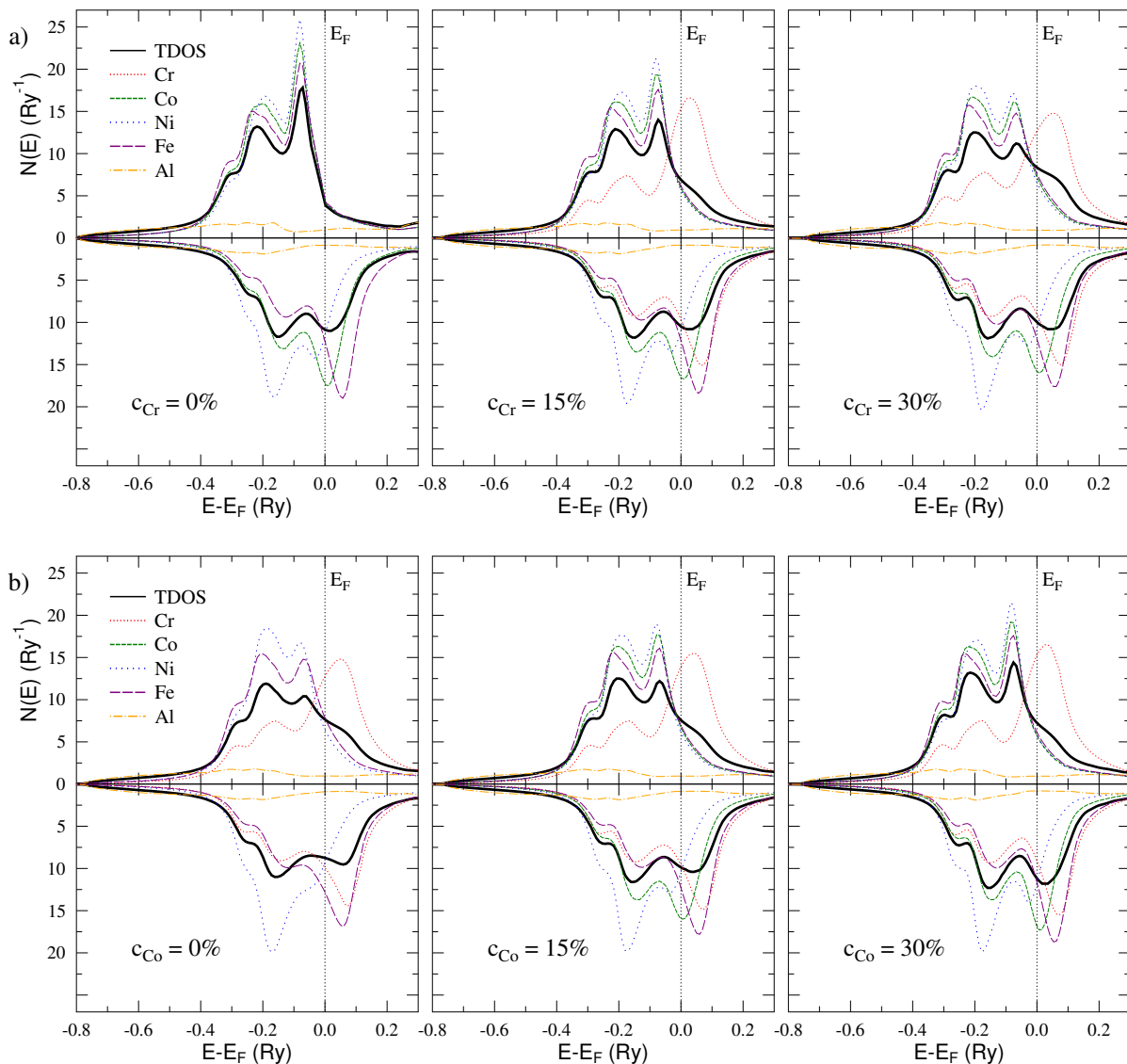
Omówienie własności magnetycznych układów CrCoFeNiAl rozpoczniemy od krótkiej analizy stonerowskiej. W myśl kryterium Stonera, w danym układzie możemy spodziewać się wystąpienia ferromagnetyzmu gdy parametr Stonera definiowany jako $ln(E_F)$ jest większy od 1. Równania służące do wyznaczania współczynnika Stonera S są podane w pracy [22]. Ponieważ

Tablica 5.3: CrCoFeNiAl : gęstości stanów d na poziomie Fermiego $n_d(E_F)$ ($\text{Ry}^{-1}/\text{spin}$) metali przejściowych wchodzących w skład stopów. W tabeli uwzględniono wybrane stężenia pierwiastków danego układu. Kolorami zaznaczono rodzaj fazy danego układu wyznaczonego z analizy energii formowania : *bcc* (kolor niebieski), *fcc* (kolor żółty), współistnienie *bcc* i *fcc* (kolor jasnozielony).

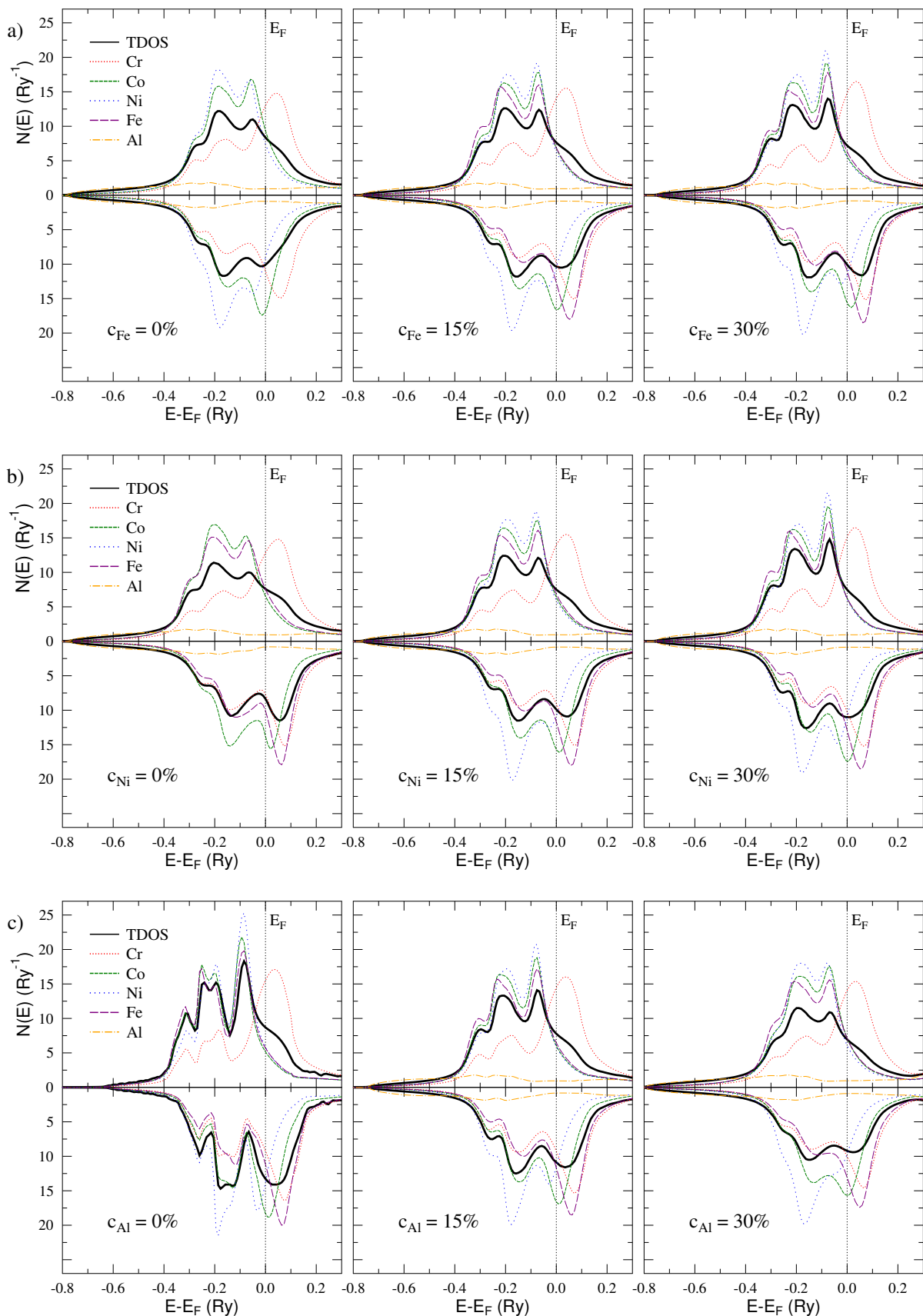
Cr _x CoFeNiAl								
	<i>bcc</i>				<i>fcc</i>			
c_{Cr}	$n_d^{Cr}(E_F)$	$n_d^{Co}(E_F)$	$n_d^{Fe}(E_F)$	$n_d^{Ni}(E_F)$	$n_d^{Cr}(E_F)$	$n_d^{Co}(E_F)$	$n_d^{Fe}(E_F)$	$n_d^{Ni}(E_F)$
0	-	18.88	22.86	9.351	-	15.11	16.71	8.999
10	12.28	17.14	20.42	9.114	10.66	13.43	15.43	7.952
20	11.45	15.99	18.68	8.925	10.45	12.15	14.20	7.303
30	10.59	15.18	17.29	8.878	10.17	11.27	13.26	6.885
CrCo _x FeNiAl								
	<i>bcc</i>				<i>fcc</i>			
c_{Co}	$n_d^{Cr}(E_F)$	$n_d^{Co}(E_F)$	$n_d^{Fe}(E_F)$	$n_d^{Ni}(E_F)$	$n_d^{Cr}(E_F)$	$n_d^{Co}(E_F)$	$n_d^{Fe}(E_F)$	$n_d^{Ni}(E_F)$
0	10.83	-	16.41	8.305	10.84	-	13.72	6.745
10	11.12	15.14	17.63	8.568	10.68	11.75	13.97	6.999
20	11.45	15.99	18.68	8.925	10.45	12.15	14.20	7.303
30	11.74	16.97	19.97	9.225	10.18	12.54	14.36	7.661
CrCoFe _x NiAl								
	<i>bcc</i>				<i>fcc</i>			
c_{Fe}	$n_d^{Cr}(E_F)$	$n_d^{Co}(E_F)$	$n_d^{Fe}(E_F)$	$n_d^{Ni}(E_F)$	$n_d^{Cr}(E_F)$	$n_d^{Co}(E_F)$	$n_d^{Fe}(E_F)$	$n_d^{Ni}(E_F)$
0	12.14	14.15	-	7.755	11.49	11.96	-	6.786
10	11.73	15.05	18.06	8.252	10.96	12.11	14.49	7.069
20	11.45	15.99	18.68	8.925	10.45	12.15	14.20	7.303
30	11.16	17.14	19.62	9.534	9.981	12.08	13.82	7.469
CrCoFeNi _x Al								
	<i>bcc</i>				<i>fcc</i>			
c_{Ni}	$n_d^{Cr}(E_F)$	$n_d^{Co}(E_F)$	$n_d^{Fe}(E_F)$	$n_d^{Ni}(E_F)$	$n_d^{Cr}(E_F)$	$n_d^{Co}(E_F)$	$n_d^{Fe}(E_F)$	$n_d^{Ni}(E_F)$
0	9.912	15.53	17.22	-	9.947	11.10	12.98	-
10	10.73	15.76	17.96	9.054	10.19	11.57	13.53	7.033
20	11.45	15.99	18.68	8.925	10.45	12.15	14.20	7.303
30	12.16	16.33	19.53	8.840	10.75	12.91	15.05	7.668
CrCoFeNiAl _x								
	<i>bcc</i>				<i>fcc</i>			
c_{Al}	$n_d^{Cr}(E_F)$	$n_d^{Co}(E_F)$	$n_d^{Fe}(E_F)$	$n_d^{Ni}(E_F)$	$n_d^{Cr}(E_F)$	$n_d^{Co}(E_F)$	$n_d^{Fe}(E_F)$	$n_d^{Ni}(E_F)$
0	11.68	18.22	20.95	10.27	8.990	11.55	12.75	7.609
10	11.74	17.57	20.24	9.869	9.512	11.75	13.29	7.417
20	11.45	15.99	18.68	8.925	10.45	12.15	14.20	7.303
30	11.65	14.73	17.59	8.130	12.50	13.57	16.43	7.696

dla metali przejściowych 3d parametr I wynosi ok. 0.035 Ry [24], gęstości stanów $n(E_F)$ dowolnego atomu powinna wynosić conajmniej $15 \text{ Ry}^{-1}/\text{spin}$ aby kryterium Stonera było spełnione.

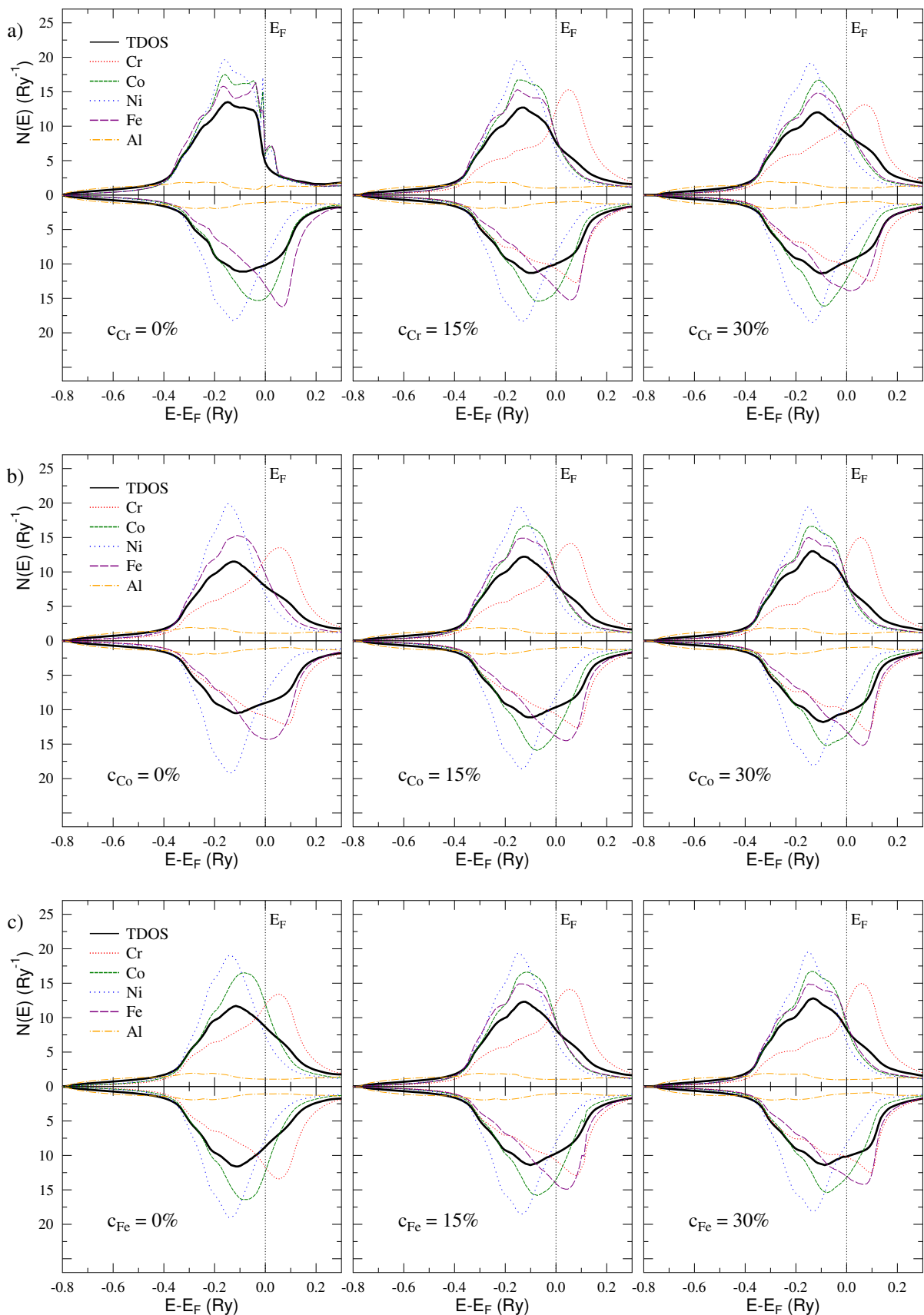
Tabela 5.3 zawiera wartości gęstości stanów 3d na poziomie Fermiego $n_d(E_F)$ atomów metali przejściowych tworzących stopy CrCoFeNiAl, uzyskane w obliczeniach bez polaryzacji spinowej. Kolorami zaznaczono, która faza/fazy są preferowane zgodnie z wynikami analizy energii formowania przeprowadzonych w jednym z wcześniejszych podrozdziałów. Wartości $n(E_F)$ żelaza w fazie *bcc* każdego z rozpatrywanych stopów przekraczają wspomnianą graniczną wartość $15 \text{ Ry}^{-1}/\text{spin}$. Pozwala to stwierdzić, że układy, w których struktura przestrzennie centrowana jest fazą preferowaną, powinny być ferromagnetykami w swoich stanach podstawowych.



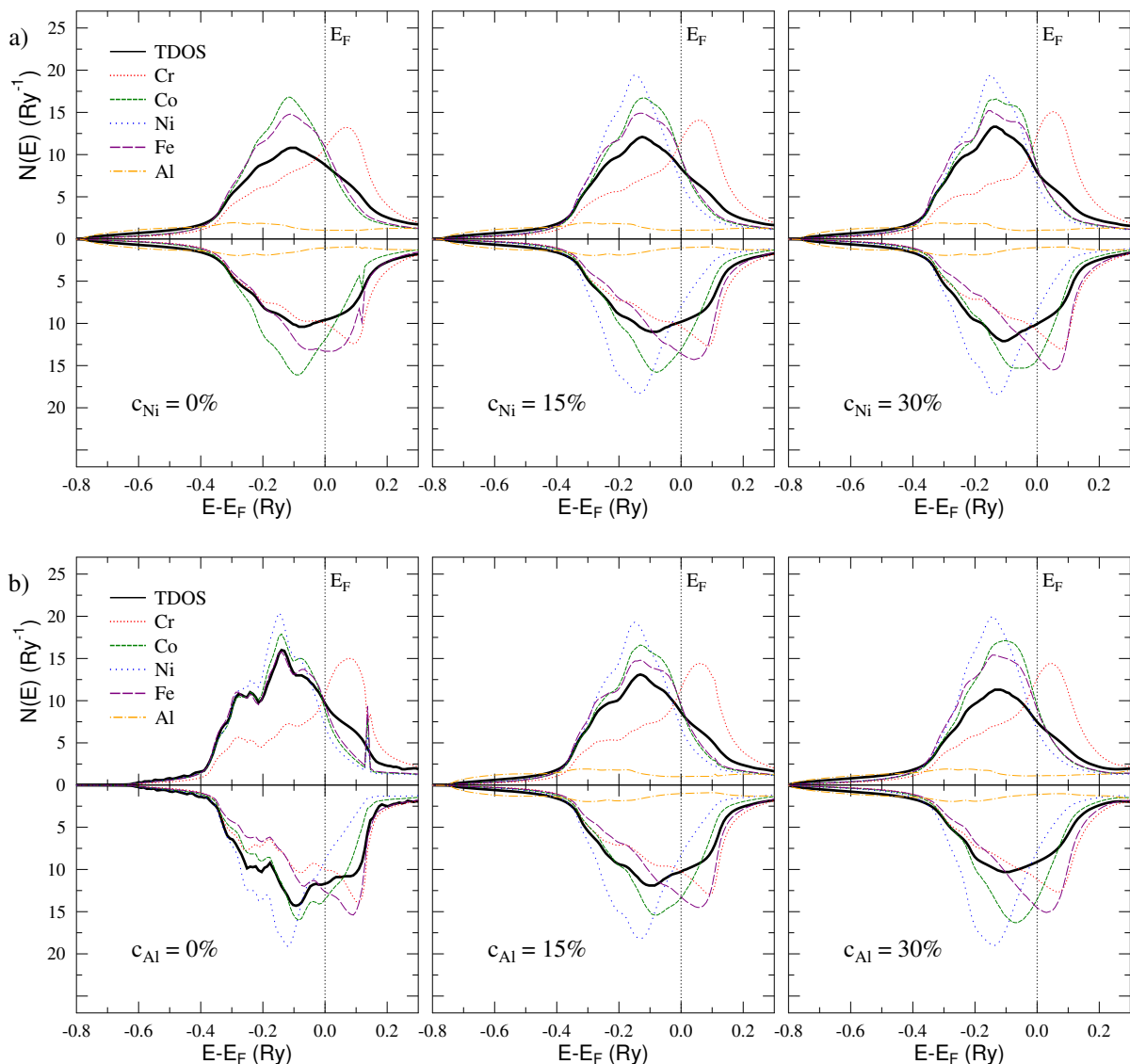
Rysunek 5.11: CrCoFeNiAl: spinowo spolaryzowane całkowite i atomowe gęstości stanów elektronowych (a) $\text{Cr}_x\text{CoFeNiAl}$ i (b) $\text{CrCo}_x\text{FeNiAl}$ w fazie *bcc*. Kolorami oznaczono wkłady od poszczególnych atomów.



Rysunek 5.12: CrCoFeNiAl: spinowo spolaryzowane całkowite i atomowe gęstości stanów elektronowych (a) CrCoFe_xNiAl, (b) CrCoFeNi_xAl i (c) CrCoFeNiAl_x w fazie *bcc*. Kolorami oznaczono wkłady od poszczególnych atomów.



Rysunek 5.13: CrCoFeNiAl: spinowo spolaryzowane całkowite i atomowe gęstości stanów elektronowych (a) $\text{Cr}_x\text{CoFeNiAl}$, (b) $\text{CrCo}_x\text{FeNiAl}$ i (c) $\text{CrCoFe}_x\text{NiAl}$ w fazie *fcc*. Kolorami oznaczono wkłady od poszczególnych atomów.



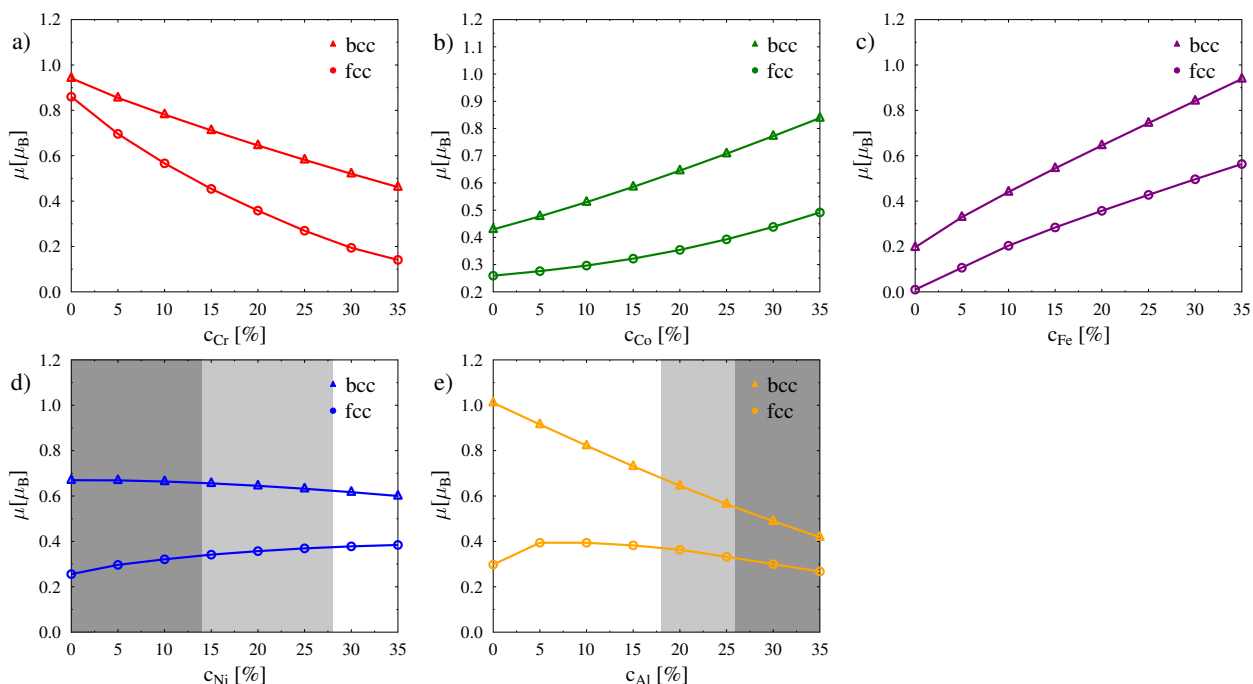
Rysunek 5.14: CrCoFeNiAl: spinowo spolaryzowane całkowite i atomowe gęstości stanów elektronowych (a) $\text{Cr}_x\text{CoFeNiAl}$ i (b) $\text{CrCo}_x\text{FeNiAl}$ w fazie *fcc*. Kolorami oznaczono wkłady od poszczególnych atomów.

Wysokie gęstości stanów otrzymano również dla atomów kobaltu; jedyny wyjątek stanowi $n(E_F)$ Co w układzie CrCoFeNiAl_{30} . Inaczej sprawa się prezentuje w przypadku struktury *fcc*. Jedynie w przypadku $\text{Cr}_{10}\text{CoFeNiAl}$ gęstość stanów na poziomie Fermiego żelaza gwarantuje spełnienie warunku Stonera. Mimo to, obliczenia struktury elektronowej przy założeniu polaryzacji spinowej (Rys. 5.11-5.14) wykazały istnienie stanu ferromagnetycznego w każdej fazie wszystkich układów CrCoFeNiAl. Wyraźnie widoczne jest rozsuniecie krzywych gęstości stanów obliczonych dla dwóch kierunków spinu.

W fazie *bcc* $\text{Cr}_x\text{CoFeNiAl}$ ewolucja gęstości stanów elektronowych wskazuje na stopniowe obniżanie namagnesowania układu. Ciekawą obserwacją w tym stopie jest również stwierdzenie zmiany nachylenia ramienia opadającego piku krzywej DOS "spin up", którego maksimum znajduje się tuż poniżej poziomu Fermiego. Na wykresach gęstości stanów pozostałych układów (w

fazie *bcc*) cecha ta nie jest tak silnie zaznaczona, aczkolwiek widać, że spadek stężenia chromu w stopach $\text{Cr}_x\text{CoFeNiAl}$, $\text{Cr}_x\text{CoFeNiAl}$ oraz $\text{Cr}_x\text{CoFeNiAl}$ wiąże się ze zmianą nachylenia ramienia opadającego wspomnianego piku, jak i ze wzrostem jego maksimum. Wpływ atomów Cr na nachylenie można zauważyć również na wykresach gęstości stanów elektronowych układów w fazie *fcc*.

Całkowite momenty magnetyczne układów CrCoFeNiAl w obu fazach przedstawione są na wykresie 5.15, wraz z zaznaczeniem preferencji faz krystalicznych. Wyższe wartości μ obserwujemy w przypadku faz *bcc*. Jest to zgodne z wynikami pomiarów eksperymentalnych [149]. Doświadczalnie wyznaczona wartość μ $\text{CrCoFeNiAl}_{0.25}$, krystalizującego w fazie *fcc*, równa $0.18 \mu_B$, jest wyraźnie niższa od $\mu = 0.67 \mu_B$ zmierzonej dla układu $\text{CrCoFeNiAl}_{2.00}$ charakteryzującego się strukturą *bcc*. Wyniki opisane we wspomnianej publikacji [149] potwierdzają również



Rysunek 5.15: CrCoFeNiAl : momenty magnetyczne komórek Wignera-Seitza w funkcji stężenia (a) chromu w układzie $\text{Cr}_x\text{CoFeNiAl}$, (b) kobaltu w układzie $\text{CrCo}_x\text{FeNiAl}$, (c) żelaza w układzie $\text{CrCoFe}_x\text{NiAl}$, (d) niklu w układzie $\text{CrCoFeNi}_x\text{NiAl}$ oraz (e) glinu w układzie CrCoFeNiAl_x . Na panelach (d) i (e) kolorami: białym, jasnoszarym i szarym zaznaczono przedziały stężeń, w których fazami preferowanymi są odpowiednio *fcc*, *fcc* + *bcc* i *bcc*.

inną obserwację poczynioną na podstawie analizy rezultatów obliczeń, mianowicie obniżanie μ wraz ze wzrostem stężenia glinu. Wartość doświadczalna $\mu = 0.67 \mu_B$ układu $\text{CrCoFeNiAl}_{23.8}$ jest ok. 2.3 razy wyższa od μ stopu $\text{CrCoFeNiAl}_{33.3}$, który wynosi $0.29 \mu_B$. Wzrost stężenia chromu (Rys. 5.15-a) powoduje spadek μ . Spowodowane jest to ustawieniem antyferromagnetycznym atomów Cr w stosunku do pozostałych atomów metali przejściowych (Tabela 5.4). Z kolei zwiększanie stężenia żelaza w stopie $\text{CrCoFe}_x\text{NiAl}$ i kobaltu w układzie $\text{CrCo}_x\text{FeNiAl}$ skutkuje wzrostem μ . Prawie płaska zależność $\mu(c_{\text{Ni}})$ wskazuje, że nikiel nie odgrywa znaczącej roli w budowaniu stanu ferromagnetycznego.

Tablica 5.4: CrCoFeNiAl: momenty magnetyczne poszczególnych atomów obliczone dla obu faz wybranych, reprezentatywnych stopów. Kolorami zaznaczono preferowane fazy według wcześniej przeprowadzonej analizy. Faza *bcc* oznaczona jest kolorem niebieski, faza *fcc* żółtym, a współlistnienie obu faz kolorem jasnozielonym.

Cr _x CoFeNiAl										
	<i>bcc</i>					<i>fcc</i>				
<i>c_{Cr}</i>	μ_{Cr}	μ_{Co}	μ_{Fe}	μ_{Ni}	μ_{Al}	μ_{Cr}	μ_{Co}	μ_{Fe}	μ_{Ni}	μ_{Al}
0	-	1.315	2.192	0.400	-0.054	-	1.184	2.032	0.384	-0.058
10	-0.059	1.222	2.082	0.335	-0.042	-0.726	0.928	1.774	0.252	-0.041
20	-0.015	1.124	1.960	0.281	-0.034	-0.349	0.610	1.437	0.151	-0.025
30	-0.003	1.031	1.836	0.237	-0.027	-0.168	0.317	1.063	0.077	-0.014

CrCo _x FeNiAl										
	<i>bcc</i>					<i>fcc</i>				
<i>c_{Co}</i>	μ_{Cr}	μ_{Co}	μ_{Fe}	μ_{Ni}	μ_{Al}	μ_{Cr}	μ_{Co}	μ_{Fe}	μ_{Ni}	μ_{Al}
0	-0.132	-	1.727	0.203	-0.024	-0.257	-	1.263	0.099	-0.019
10	-0.083	1.009	1.849	0.240	-0.029	-0.293	0.495	1.335	0.119	-0.021
20	-0.015	1.124	1.960	0.281	-0.034	-0.349	0.610	1.437	0.151	-0.025
30	0.073	1.231	2.063	0.326	-0.040	-0.445	0.769	1.570	0.200	-0.031

CrCoFe _x NiAl										
	<i>bcc</i>					<i>fcc</i>				
<i>c_{Fe}</i>	μ_{Cr}	μ_{Co}	μ_{Fe}	μ_{Ni}	μ_{Al}	μ_{Cr}	μ_{Co}	μ_{Fe}	μ_{Ni}	μ_{Al}
0	0.106	0.735	-	0.089	-0.012	-0.008	0.080	-	0.009	-0.001
10	0.052	0.968	1.878	0.188	-0.023	-0.181	0.448	1.375	0.090	-0.015
20	-0.015	1.124	1.960	0.281	-0.034	-0.349	0.610	1.437	0.151	-0.025
30	-0.108	1.244	2.032	0.370	-0.044	-0.537	0.739	1.488	0.209	-0.034

CrCoFeNi _x Al										
	<i>bcc</i>					<i>fcc</i>				
<i>c_{Fe}</i>	μ_{Cr}	μ_{Co}	μ_{Fe}	μ_{Ni}	μ_{Al}	μ_{Cr}	μ_{Co}	μ_{Fe}	μ_{Ni}	μ_{Al}
0	-0.079	1.077	1.762	-	-0.036	0.227	0.370	1.011	-	-0.019
10	-0.045	1.108	1.881	0.299	-0.035	-0.286	0.485	1.229	0.125	-0.023
20	-0.015	1.124	1.960	0.281	-0.034	-0.349	0.610	1.437	0.151	-0.025
30	0.015	1.149	2.040	0.269	-0.032	-0.433	0.765	1.648	0.178	-0.027

CrCoFeNiAl _x										
	<i>bcc</i>					<i>fcc</i>				
<i>c_{Al}</i>	μ_{Cr}	μ_{Co}	μ_{Fe}	μ_{Ni}	μ_{Al}	μ_{Cr}	μ_{Co}	μ_{Fe}	μ_{Ni}	μ_{Al}
0	0.098	1.404	2.215	0.406	-	-0.356	0.547	1.122	0.165	-
10	0.046	1.319	2.151	0.362	-0.043	-0.322	0.527	1.179	0.149	-0.023
20	-0.015	1.124	1.960	0.281	-0.034	-0.349	0.610	1.437	0.151	-0.025
30	-0.043	0.940	1.816	0.213	-0.027	-0.538	0.886	1.930	0.166	-0.032

Obliczona μ stopu CrCoFeNi, równą $0.298 \mu_B$ pozostaje w dobrej zgodności z wartościami doświadczalnymi: $0.24 \mu_B$ [151] oraz $0.25 \mu_B$ [149]. Dane eksperymentalne potwierdzają również tendencję do obniżania magnetyzacji wraz ze stężeniem chromu [151]. Pomiar magnetyzacji wykazały, że temperatura Curie maleje w szeregu stopów CoFeNi \rightarrow CrCoFeNi \rightarrow CrCoNi. Pierwszy ze stopów jest ferromagnetykiem w temperaturze pokojowej, temperatura Curie drugiego układu wynosi ok. 120 K, a trzeciego - 4 K.

Wartości momentów magnetycznych poszczególnych atomów zestawiono w Tabeli 5.4. Najciekawszym wnioskiem z analizy atomowych μ jest stwierdzenie korelacji pomiędzy ustawieniem momentów magnetycznych atomów chromu w stosunku do atomów Fe, Ni i Co a preferowaną strukturą krystaliczną. Gdy wyniki obliczeń energii formowania wskazują na występowanie pojedynczej fazy *fcc*, moment magnetyczny chromu w fazie *bcc* jest ustawiony równolegle do pozostałych, wyżej wymienionych atomów. Faza *bcc*, jako pojedyncza faza lub współistniejąca z fazą *fcc*, pojawia się w momencie, gdy stężenia poszczególnych pierwiastków i wzajemne ich oddziaływanie powodują, że Cr w tej fazie przyjmuje ustawienie antyferromagnetyczne. Niezależnie od stopu i jego fazy, moment magnetyczny atomu Al jest ustawiony antyferromagnetycznie do atomów Fe, Ni, Co, analogicznie jak w przypadku μ_{Cr} . Najwyższą wartość μ , wynoszącą $2.19 \mu_B$ otrzymano dla atomu Fe w fazie *bcc* układu $Cr_xCoFeNiAl$ przy $x = 0$. Dominującą rolę w budowaniu stanu ferromagnetycznego w fazie *bcc* odgrywają atomy żelaza, a w drugiej kolejności, atomy kobaltu. Jeżeli chodzi o atomy niklu, to ich momenty magnetyczne w fazie *bcc* nie są duże i mieszczą się w przedziale pomiędzy 0.2 a $0.4 \mu_B$. Wartości μ_{Ni} w układach o fazie *fcc* są jeszcze niższe, aż do granicy zanikania w przypadku stopu CrCoNiAl: obliczony moment magnetyczny Ni wynosi zaledwie $0.01 \mu_B$. W tym stopie uzyskano także niewielką wartość μ_{Co} ($0.08 \mu_B$). Moment magnetyczny niklu rośnie w układach $CrCo_xFeNiAl$ oraz $CrCoFe_xNiAl$, wraz ze wzrostem x . Fakt ten sugeruje, że μ_{Ni} jest w dużej mierze indukowany oddziaływaniem z żelazem.

Podsumowanie rozdziału 5

W rozdziale 5 przedstawiono wyniki badań teoretycznych rodziny stopów CrCoFeNiAl. Przeprowadzono minimalizację energii względem stałej sieci w celu wyznaczenia równowagowej a_{min} , uzyskując dobrą zgodność z danymi doświadczalnymi. Różnice nie przekroczyły typowej wartości wynikającej z zastosowania przybliżenia L(S)DA. Następnie obliczono energię formowania i na tej podstawie określono preferencję fazy krystalicznej w danym układzie z rozpatrywanej serii HEA. Zaproponowano nowe, empiryczne parametry w postaci stosunków stężeń pierwiastków układów CrCoFeNiAl, które pozwalają na określenie struktury krystalicznej. Duże znaczenie wydaje się mieć stosunek c_{Al}/c_{Ni} . Dla dwóch serii stopów: $CrCoFeNi_xAl$ i $CrCoFeNiAl_x$ wyznaczono dodatkowo zakres współistnienia fazy *bcc* i *fcc* przy wykorzystaniu metody wspólnej stycznej. Obliczenia struktury elektronowej z uwzględnieniem polaryzacji spinowej wykazały, że w części stopów momenty magnetyczne atomów chromu i glinu ustawiają się antyferromagnetycznie w stosunku do momentów magnetycznych kobaltu, żelaza i niklu. Odnotowano korelację między antyrównoległym ustawieniem momentów magnetycznych a preferencją fazy.

Większość wyników prezentowanych w rozdziale została opublikowana w dwóch publikacjach

1. K. Jasiewicz, J. Cieslak, S. Kaprzyk, J. Tobała, "Relative crystal stability of $\text{Al}_x\text{FeNiCrCo}$ high entropy alloys from XRD analysis and formation energy calculation", *Journal of Alloys and Compounds*, 648, 307 (2015)
2. K. Jasiewicz, S. Kaprzyk, J. Tobała, "Interplay of crystal structure preference and magnetic ordering in high entropy CrCoFeNiAl alloys", *Acta Physica Polonica* 133, 511 (2018)

Podsumowanie rozprawy

W prezentowanej pracy doktorskiej przedstawione zostały wyniki badań własności fizycznych stopów o wysokiej entropii konfiguracyjnej przede wszystkim w oparciu o obliczenia struktury elektronowej prowadzone metodą KKR-CPA. Skupiono się na zagadnieniach takich jak preferencja struktury krystalicznej, stabilność, nadprzewodnictwo oraz własności magnetyczne. Jednym z oryginalnych efektów rozprawy jest rozszerzenie metody Debye'a-Grüneisena, służącej do wyznaczenia relacji pomiędzy wartościami temperatury Debye'a a ciśnieniem. Została ona z sukcesem przetestowana dla dwóch głównych pierwiastków jednego z nadprzewodzących stopów HEA. Jest to technika bazująca na parametrach takich jak parametr Gruneisena, pochodna ciśnieniowa modułu sprężystości B , temperatura Debye'a wyznaczona przy ciśnieniu atmosferycznym. Wszystkie te wielkości fizyczne można w bezpośredni sposób uzyskać na drodze eksperymentalnej.

Najważniejsze wyniki rozprawy doktorskiej, opisane w kolejnych rozdziałach części II, to

1. dla $(\text{TaNb})_{67}(\text{HfZrTi})_{33}$ jako układu nieuporządkowanego :

- przeprowadzenie obliczeń struktury elektronowej;
- wykazanie, że pomimo faktu, iż wartości parametrów McMillana-Hopfielda od poszczególnych atomów (oprócz tytanu) są porównywalne, to najbardziej istotny wkład do stałej sprzężenia elektron-fonon pochodzi od tantalu i niobu, które wchodzą w skład stopu w największym stężeniu;
- wyznaczenie wkładu fononowego do stałej sprzężenia elektron-fonon, przez przybliżenie atomowych $M_i < \omega >^2$ za pomocą temperatury Debye'a i uśrednionej masy;
- potwierdzenie konwencjonalnego mechanizmu nadprzewodnictwa. Wartości stałej sprzężenia elektron-fonon, obliczone dwoma metodami - pierwszej opartej na przybliżeniu RMTA oraz drugiej bazującej na renormalizowanym współczynniku elektronowego ciepła właściwego (Sommerfelda) - wyniosły ok. 1.0-1.1, co wskazuje na silne sprzężenie elektron-fonon;
- prognoza słabego rozmycia pasm elektronowych na bazie wartości oporności resztkowej, czasu życia elektronu i oszacowanej $Im(E)$, potwierdzonego obliczeniami KKR-CPA z zastosowaniem techniki pasm zespolonych;
- ilościowa analiza temperatury krytycznej w zależności od wartości stałej sprzężenia elektron-fonon oraz wartości pseudopotencjału kulombowskiego μ^*

- dopasowanie równania stanu BM do eksperymentalnych stałych sieci, w celu wyznaczenia modułu sprężystości ;
 - przeanalizowanie wpływu ciśnienia na strukturę elektronową;
 - prognoza występowania przejścia Lifshitz, na podstawie obliczeń ewolucji ciśnieniowej pasm elektronowych w kierunku wysokiej symetrii $\Gamma - N$, zainspirowanych stwierdzeniem nieliniowego przebiegu funkcji $N(E_F)$;
 - wykazanie, że w przypadku atomów Hf, Zr oraz Ti rosnące ciśnienie jest powiązane ze zmianą stosunku pomiędzy wysokościami wkładów do parametru McMillana-Hopfielda pochodzącymi od kanałów rozpraszania pd i df ;
 - wyznaczenie zależności $\theta_D(P)$ za pomocą uprzednio przetestowanej metody Debye'a-Grüneisena;
 - uzyskanie dobrej zgodności, zwłaszcza w kształcie przebiegu funkcji, pomiędzy teoretyczną a doświadczalną zależnością $T_c(P)$ przy uwzględnieniu wpływu ciśnienia na wartość pseudopotencjału kulombowskiego μ^* ;
2. dla $(\text{TaNb})_{67}(\text{HfZrTi})_{33}$ jako superkomórki $3 \times 3 \times 1$
- wykazanie, że zmiany w odległościach międzyatomowych nie przekraczają w ogólności 5% stałej sieci a_0 . Jedyne wyjątki, gdzie zmiany są większe, zaobserwowano w rejonie klastrów złożonych z atomów Hf, Zr i Ti; które mogą być niestabilne i być przyczyną obserwowanych wytrąceń faz heksagonalnych bogatych w Hf oraz Zr;
 - opisanie zależności wartości atomowych $n(E_F)$ i parametrów McMillana-Hopfielda od obsadzenia pierwszej strefy koordynacyjnej danego atomu;
 - analiza wpływu dystorsji sieci krystalicznej na strukturę elektronową;
 - stwierdzenie obniżenia wartości parametrów McMillana-Hopfielda w modelach superkomórek na skutek uwzględnienia dystorsji sieci krystalicznej;
 - pokazanie, że średnia z obliczonych temperatur krytycznych poszczególnych modeli superkomórek charakteryzujących się obecnością dystorsji jest bliższa eksperymentalnej T_c , przy zastosowaniu w rachunkach niższej, bliższej wartości standardowym, wartości μ^* równej 0.15;
3. dla rodziny stopów CrCoFeNiAl
- przeprowadzenie minimalizacji energii całkowitej względem stałej sieci i uzyskanie dobrej zgodności z danymi dostępnymi w literaturze dotyczącej CrCoFeNiAl_x ;
 - zauważenie korelacji pomiędzy energią formowania, a co za tym idzie, stabilność i preferencję faz krystalicznych, a wartością stosunku c_{Al}/c_{Ni} . Drugim czynnikiem jest stosunek pomiędzy sumą stężeń żelaza i chromu, a stężeniem kobaltu;
 - określenie zakresu współlistnienia dwóch faz w układach CrCoFeNiAl_x i $\text{CrCoFeNi}_x\text{Al}$ poprzez potraktowanie tych stopów jako układów pseudobinarych i zastosowanie metody wspólnej linii stycznej;

- przeanalizowanie wpływu zmian koncentracji poszczególnych pierwiastków na strukturę elektronową;
- prognozowanie dużego rozmycia pasm elektronowych, na podstawie wartości oporności resztkowej, co zostało potwierdzone w publikacji opisującej badania eksperymentalne autorstwa H.C. Roberts i in.;
- przeprowadzenie obliczeń własności magnetycznych na bazie wyników rachunków struktury elektronowej uwzględniających polaryzację spinową i uzyskanie rezultatów zgodnych z danymi doświadczalnymi;
- wykazanie antyferromagnetycznego ustawienia momentów magnetycznych atomów chromu i glinu w stosunku do μ atomów Co, Fe, Ni;
- opisanie korelacji pomiędzy orientacją momentu magnetycznego chromu a preferowaną strukturą krystaliczną.

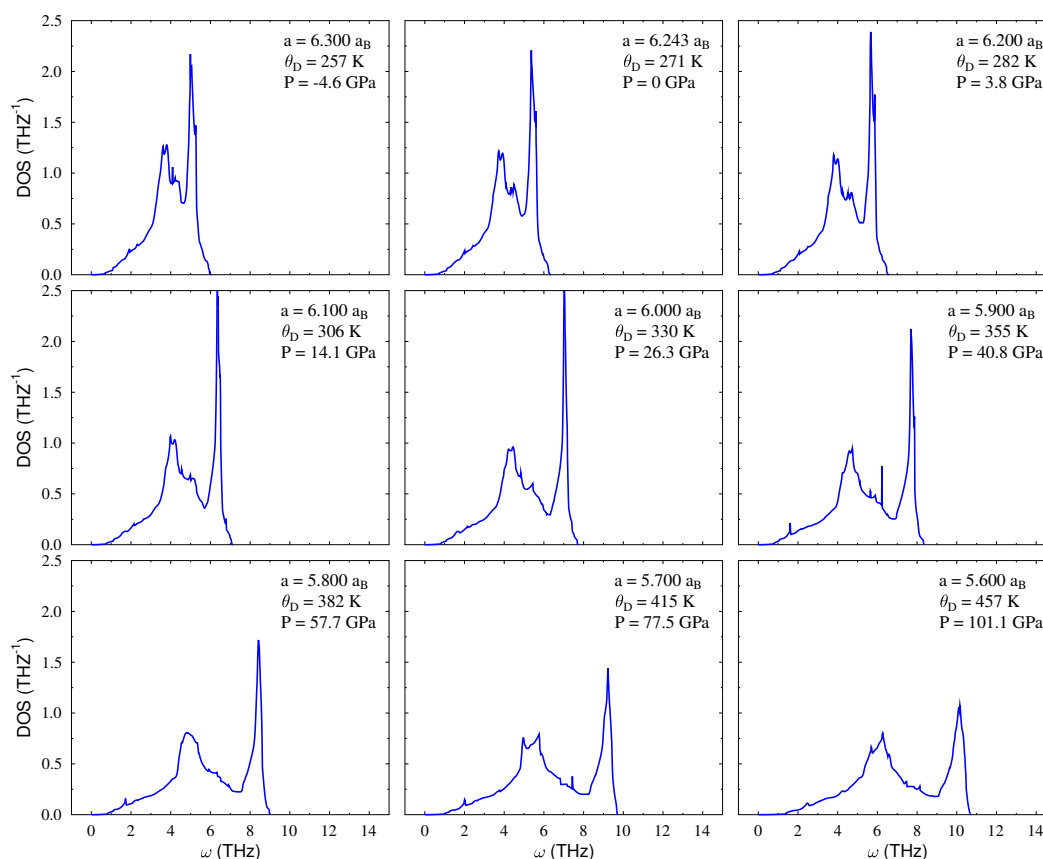
Część III

Dodatki

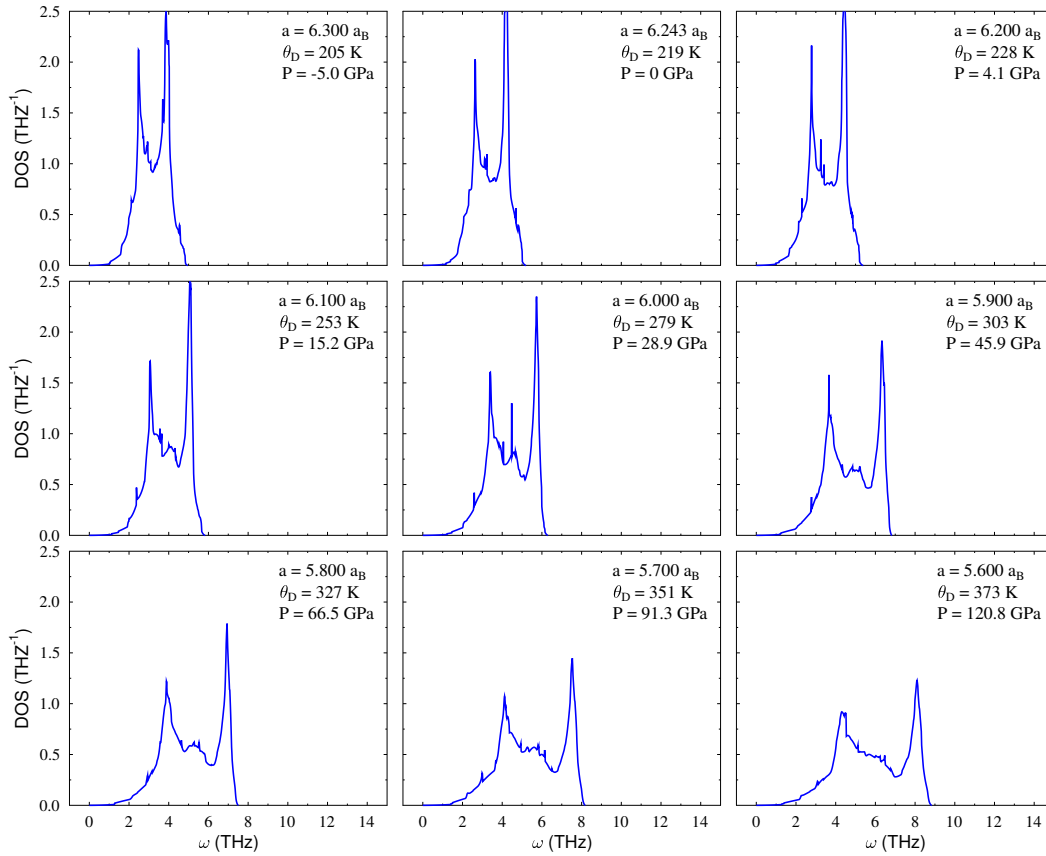
Dodatek A

Weryfikacja modelu Debye'a-Grüneisena na przykładzie Ta i Nb

W celu oceny skuteczności i poprawności modelu Debye'a-Grüneisena, wyznaczone za jego pomocą relacje $\theta_D(P)$ dla tantalu i niobu skonfrontowano z zależnościami otrzymanymi na drodze obliczeń fononowych. Wartości temperatury Debye'a w funkcji ciśnienia, oszacowane zostały na podstawie gęstości stanów fononowych.



Rysunek A.1: Nb: fononowe krzywe gęstości stanów.



Rysunek A.2: Ta: fononowe krzywe gęstości stanów.

Otrzymane funkcje $F(\omega)$ przedstawione są na wykresach A.1 i A.2, odpowiednio dla niobu i tantalu. Krzywe gęstości stanów fononowych wyznaczono w zakresach stałych sieci od 5.6 do 6.3 a_B . W przypadku Ta przedział ten odpowiada ciśnieniom zmieniającym się od -5.0 GPa do 120.8 GPa, a w przypadku Nb od -4.6 do 101.1 GPa. Otrzymane relacje $F(\omega)$ posłużyły do obliczenia temperatur Debye'a ω_D^{ph} przy wykorzystaniu drugiego momentu μ_2 spektrum fononowego:

$$\mu_2 = \int_0^{\omega_{\max}} \omega^2 F(\omega) d\omega / \int_0^{\omega_{\max}} F(\omega) d\omega \quad (\text{A.1})$$

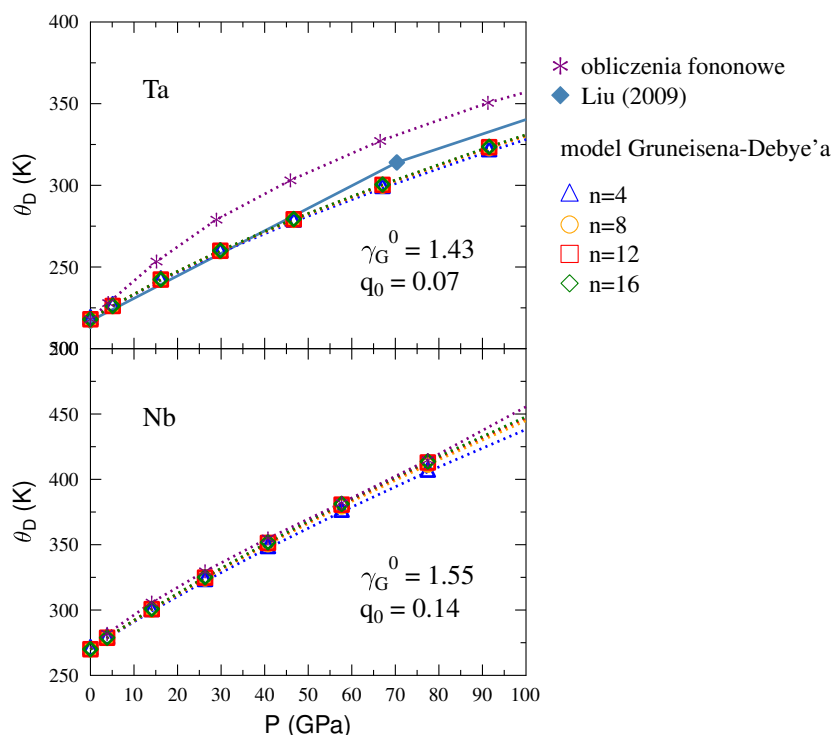
$$\omega_D^{ph} \equiv \omega_D(2) = \left(\frac{5}{3}\mu_2\right)^{1/2} \quad (\text{A.2})$$

Temperatury Debye'a θ_D^{ph} przy ciśnieniu atmosferycznym wynoszą 271 K (Nb) i 218 K (Ta). Wartość θ_D niobu pozostaje w bardzo dobrej zgodności z wartościami eksperymentalnymi, wynoszącymi od 277 do 280 K [85, 152]. W przypadku tantalu różnica jest już wyraźniejsza. Wartości znalezione w literaturze są mocno zróżnicowane i wynoszą od 229 K [153] poprzez 245 K [154] aż do 258 K [85].

Do wyznaczenia temperatury Debye'a ω_D^{D-G} za pomocą modelu Debye'a-Grüneisena, niezbędna była jeszcze znajomość modułu sprężystości B , jego pochodnej ciśnieniowej B' oraz parametru Grüneisena γ_G^0 oraz q_0 . Pierwsze dwie wielkości wyznaczono na drodze dopasowania równania stanu Bircha-Murnaghana III rzędu (równ. 4.6) do zależności $P(V)$ uzyskanych z obliczeń fono-

nowych. Parametr Grüneisena z kolei obliczono z definicji (równ. 4.10), a q_0 z równania (4.26). Uzyskane wartości : 1.55 (Nb) i 1.43 (Ta) są zbliżone do danych eksperymentalnych [155] : 1.59 (Nb) i 1.64 (Ta), przy czym dla niobu zgodność jest większa. Jeżeli chodzi o porównanie modułów sprężystości oraz ich pochodnych ciśnieniowych, to w przypadku tantalu obliczony B wynoszący 193.62 GPa jest niemal identyczny z wartością doświadczalną równą 194 GPa [155]. W przypadku niobu moduł sprężystości jest niższy : 171 GPa *vs* 169 GPa [155]. Wartości pochodnych ciśnieniowych również nie odbiegają znacząco od danych eksperymentalnych : 3.77 *vs* 4.02 [155] (Nb) oraz 4.04 *vs* 3.80 [155].

Korzystając z uzyskanych wartości $\theta_D^{ph}(P=0)$ wyznaczono relacje $\theta_D^{D-G}(P)$ przy użyciu modelu Debye'a-Grüneisena (Rys. A.3), dla czterech różnych wartości parametru swobodnego n , tj. 4, 8, 12 oraz 16. W przypadku tantalu w dostępnej literaturze udało się znaleźć relację $\theta(P)$ wyliczoną przy zastosowaniu przybliżenia kwaziharmonicznego [156]. Uzyskano dobrą zgodność

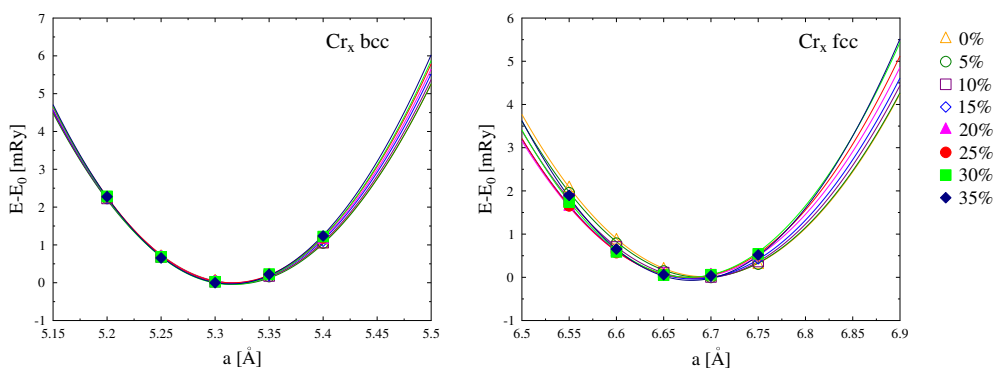


Rysunek A.3: Ta/Nb: porównanie zależności $\theta_D^{ph}(P)$ i $\theta_D^{D-G}(P)$, wyznaczonych dla wybranych wartości parametru swobodnego n , z zakresu 4-16. Dodatkowo w przypadku tantalu uwzględniono dostępne dane eksperymentalne, pochodzące z publikacji [156].

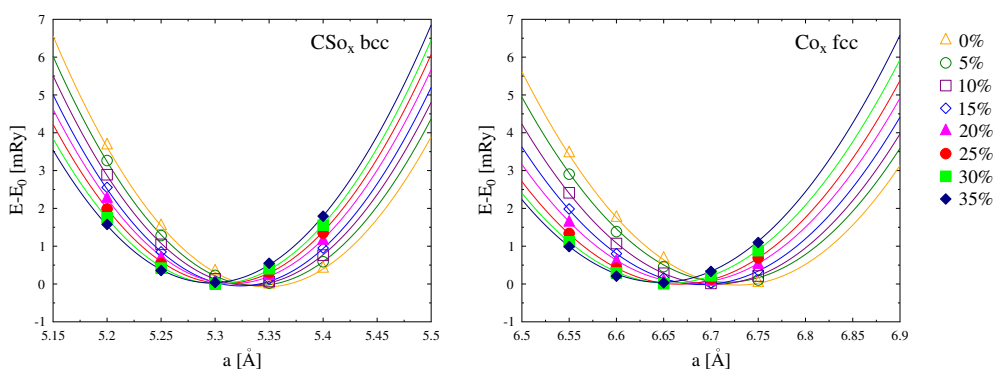
między $\theta_D^{ph}(P)$ i $\theta_D^{D-G}(P)$, zwłaszcza w przypadku niobu. W przypadku tantalu różnice są większe, ale nie przekraczają 10%. Ponadto wyniki uzyskane metodą Debye'a-Grüneisena są zbieżne z rezultatami obliczeń przeprowadzonych przy pomocy przybliżenia kwaziharmonicznego [156]. Warto również odnotować, iż wartości temperatury Debye'a są prawie nieczułe na dobór parametru n .

Dodatek B

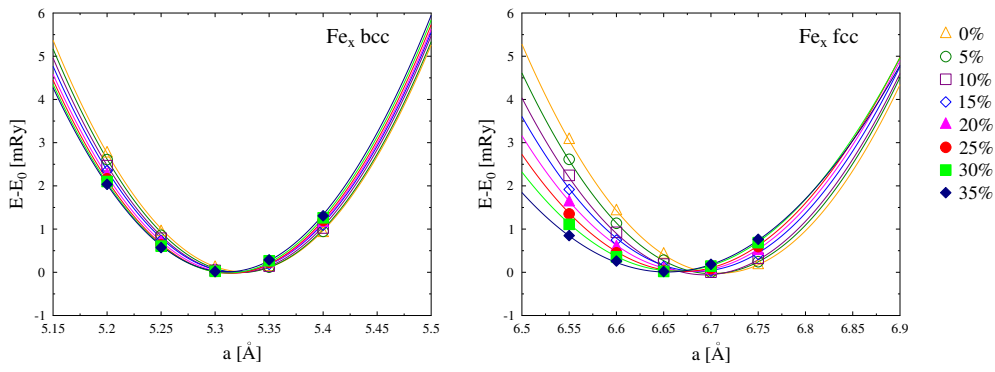
Wykresy zależności energii całkowitej układów CrCoFeNiAl od stałej sieci



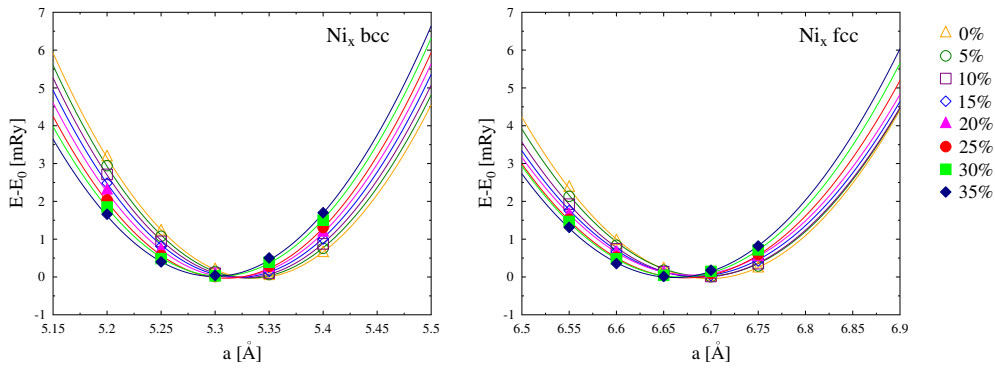
Rysunek B.1: Cr_xCoFeNiAl: zależność energii całkowitej komórki elementarnej od stałej sieci. Obliczenia wykonano dla stężeń chromu w zakresie od 0 do 35%, w dwóch wariantach struktury krystalicznej: *bcc* i *fcc*.



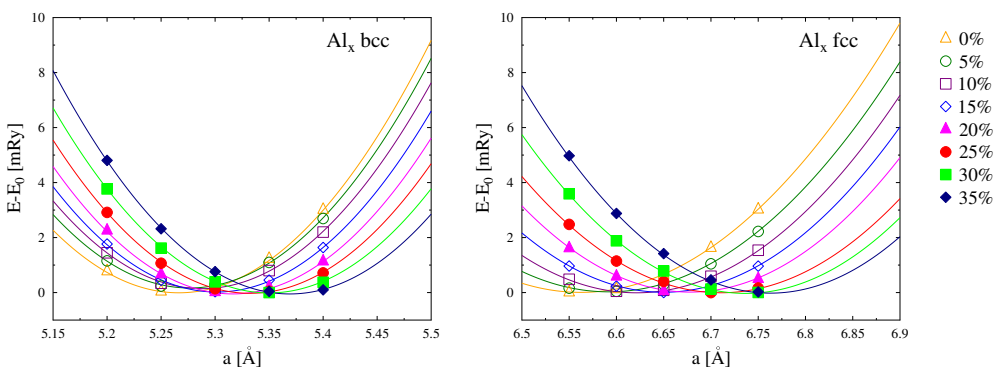
Rysunek B.2: CrCo_xFeNiAl: zależność energii całkowitej komórki elementarnej od stałej sieci. Obliczenia wykonano dla stężeń kobaltu w zakresie od 0 do 35%, w dwóch wariantach struktury krystalicznej: *bcc* i *fcc*.



Rysunek B.3: $\text{CrCoFe}_x\text{NiAl}$: zależność energii całkowitej komórki elementarnej od stałej sieci. Obliczenia wykonano dla stężeń żelaza w zakresie od 0 do 35%, w dwóch wariantach struktury krystalicznej: *bcc* i *fcc*.



Rysunek B.4: $\text{CrCoFeNi}_x\text{Al}$: zależność energii całkowitej komórki elementarnej od stałej sieci. Obliczenia wykonano dla stężeń żelaza w zakresie od 0 do 35%, w dwóch wariantach struktury krystalicznej: *bcc* i *fcc*.



Rysunek B.5: CrCoFeNiAl_x : zależność energii całkowitej komórki elementarnej od stałej sieci. Obliczenia wykonano dla stężeń żelaza w zakresie od 0 do 35%, w dwóch wariantach struktury krystalicznej: *bcc* i *fcc*.

Lista publikacji

1. K. Jasiewicz, J. Cieslak, S. Kaprzyk, J. Tobała, "Relative crystal stability of $\text{Al}_x\text{FeNiCrCo}$ high entropy alloys from XRD analysis and formation energy calculation", *Journal of Alloys and Compounds*, 648, 307 (2015)
2. K. Jasiewicz, B. Wiendlocha, P. Korbeń, J. Tobała, "Superconductivity of $\text{Ta}_{34}\text{Nb}_{33}\text{Hf}_8\text{Zr}_{14}\text{Ti}_{11}$ high entropy alloy from first principles calculations", *Physica Status Solidi Rapid Research Letters*, (2016)
3. K. Jasiewicz, S. Kaprzyk, J. Tobała, "Interplay of crystal structure preference and magnetic ordering in high entropy CrCoFeNiAl alloys", *Acta Physica Polonica* 133, 511 (2018)
4. K. Jasiewicz, B. Wiendlocha, K. Górnicka, K. Gofryk, M. Gazda, T. Klimczuk, J. Tobała, "Pressure effects on the electronic structure and superconductivity of $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ high entropy alloy", *Physical Review B*, 100, 184503, (2019)

Lista konferencji - autorstwo lub współautorstwo

1. K. Jasiewicz, B. Wiendlocha, P. Korbeń, S. Kaprzyk, J. Tobała, "Theoretical study of electronic structure and electron-phonon coupling in Ta-Nb-Hf-Zr-Ti high entropy alloy", C-MAC days 2016, Bratysława, Słowacja, 21-24.11.2016
2. K. Jasiewicz, B. Wiendlocha, P. Korbeń, S. Kaprzyk, J. Tobała, "Superconductivity of $\text{Ta}_{34}\text{Nb}_{33}\text{Hf}_8\text{Zr}_{14}\text{Ti}_{11}$ high entropy alloy", Sympozjum obliczeniowych metod *ab initio*, Kraków, Polska, 29.02.2016
3. K. Jasiewicz, S. Kaprzyk, J. Tobała, "Interplay of crystal structure preference and magnetic ordering in Cr-Co-Fe-Ni-Al high entropy alloys", The European Conference PHYSICS OF MAGNETISM 2017 (PM'17), Poznań, Polska, 26-30.06.2017
4. K. Jasiewicz, B. Wiendlocha, S. Kaprzyk, J. Tobała, "Theoretical study of electronic structure and electron-phonon coupling in $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ alloys", XVIII Krajowa Konferencja Nadprzewodnictwa, Krynica Morska, Polska, 8-13.10.2017
5. K. Jasiewicz, B. Wiendlocha, S. Kaprzyk, J. Tobała, "Wpływ ciśnienia na strukturę elektronową i nadprzewodnictwo stopu o wysokiej entropii konfiguracyjnej $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ ", II Sympozjum obliczeniowych metod *ab initio*, Kraków, Polska, 12-13.03.2018
6. K. Jasiewicz, B. Wiendlocha, J. Tobała, "First principles calculations of superconducting high entropy alloy", Euroschool 2018: Physical properties (electrons, phonons and interactions in complex systems), Kraków, Polska, 24-29.06.2018
7. K. Jasiewicz, B. Wiendlocha, K. Górnicka, T. Klimczuk, A.W. Erickson, K. Gofryk, J. Tobała, "Superconductivity and Lifshitz transition in high entropy alloy

- (TaNb)_{0.67}(HfZrTi)_{0.33} under extreme pressures”, 3rd International conference on superconductivity and magnetism in selected systems, Zakopane, Polska, 16-21.09.2018
8. K. Jasiewicz, B. Wiendlocha, K. Górnicka, T. Klimczuk, A.W. Erickson, K. Gofryk, J. Toboła, ”Pressure effect on electronic structure and superconductivity in high entropy alloy (TaNb)_{0.67}(HfZrTi)_{0.33}”, ECMetAC Days 2018, Poznań, Polska, 3-5.12.2018
 9. K. Jasiewicz, B. Wiendlocha, J. Toboła, ”Short range order in superconducting (TaNb)_{0.67}(HfZrTi)_{0.33} high entropy alloy - KKR-CPA studies”, XIX Krajowa Konferencja Nadprzewodnictwa - niekonwencjonalne nadprzewodnictwo i silnie skorelowane układy elektronowe, Bronisławów, Polska, 6-11.10.2019
 10. K. Jasiewicz, A. Kawala, S. Gutowska, J. Toboła, B. Wiendlocha, ”Superconductivity in high entropy alloys from first principle calculations”, 7th International Conference on Superconductivity and Magnetism ICSM2021, Bodrum, Turcja, 21-27.10.2021

Spis rysunków

1.1	Schematyczne porównanie dwuatomowego stopu uporządkowanego, szkła oraz stopu HEA	10
1.2	Schemat rozmieszczenia atomów w węzłach sieci krystalicznej nadprzewodzącego HEA (ScZrNb) _{0.60} (RhPd) _{0.40} o strukturze CsCl	13
1.3	Schemat dystorsji sieci krystalicznej HEA oraz porównanie dyfraktogramów z różnymi rodzajami dystorsji	14
1.4	Wartości parametrów δ i ΔH_{mix} wybranych stopów HEA i szkieł metalicznych	16
1.5	Wartości parametrów δ i $\Delta \chi_{Allen}$ wybranych stopów HEA	18
1.6	Zakresy VEC charakterystyczne dla głównych struktur krystalicznych stopów HEA	19
1.7	Schemat formowania pseudoprzerwy na skutek oddziaływania elektronów na powierzchni Fermiego z IRBZ	19
2.1	Schemat obrazujący koncepcję przybliżenia koherentnego potencjału	30
4.1	Ta _{0.34} Nb _{0.33} Hf _{0.08} Zr _{0.14} Ti _{0.11} : zależność oporności elektrycznej ρ od temperatury T oraz podatność magnetyczna χ w zakresie temperatur bliskich temperatury krytycznej	43
4.2	(TaNb) _{1-x} (HfZrTi) _x : wpływ stężeń pierwiastków składowych stopów na wartości temperatury krytycznej	44
4.3	Ta _{0.335} Nb _{0.335} Hf _{0.11} Zr _{0.11} Ti _{0.11} : wpływ zewnętrznego ciśnienia hydrostatycznego na objętość komórki elementarnej oraz temperaturę krytycznej	45
4.4	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : porównanie całkowitych i atomowych gęstości stanów elektronowych Ta _{0.34} Nb _{0.33} Hf _{0.08} Zr _{0.14} Ti _{0.11} i Ta _{0.335} Nb _{0.335} Hf _{0.11} Zr _{0.11} Ti _{0.11}	46
4.5	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : porównanie parcjalnych wkładów do atomowych gęstości stanów elektronowych Ta _{0.34} Nb _{0.33} Hf _{0.08} Zr _{0.14} Ti _{0.11} i Ta _{0.335} Nb _{0.335} Hf _{0.11} Zr _{0.11} Ti _{0.11}	47
4.6	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : elektronowe krzywe dyspersji w kierunkach wysokiej symetrii	48
4.7	Stopień rozmycia fononowych relacji dyspersji w zależności od liczby elementów stopu nieuporządkowanego	50
4.8	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : zależność temperatury krytycznej od wartości pseudopotencjału kulombowskiego	52
4.9	(TaNb) _{1-x} (HfZrTi) _x : teoretyczna zależność pomiędzy stałą sprzężenia elektron-fonon a liczbą elektronów walencyjnych na atom e/a oraz doświadczalne wartości temperatury krytycznej w funkcji e/a	53

4.10	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} /(TaNbV) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : porównanie całkowitych i atomowych gęstości stanów elektronowych stopów (TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} i (TaNbV) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33}	54
4.11	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : schemat superkomórki 3×3×1	56
4.12	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : porównanie całkowitych gęstości stanów elektronowych superkomórek D(-) i układu FD	58
4.13	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : atomowe gęstości stanów elektronowych poszczególnych modeli superkomórek D(-)	59
4.14	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : porównanie atomowych gęstości stanów Ta i Nb modelu 1 superkomórki D(-) i układu nieuporządkowanego	61
4.15	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : porównanie atomowych gęstości stanów Hf, Zr i Ti modelu 1 superkomórki D(-) i układu nieuporządkowanego	62
4.16	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : porównanie atomowych gęstości stanów Ta i Nb modelu 3 superkomórki D(-) i układu nieuporządkowanego	64
4.17	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : porównanie atomowych gęstości stanów Hf, Zr i Ti modelu 3 superkomórki D(-) i układu nieuporządkowanego	65
4.18	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : zobrazowanie dystorsji sieci krystalicznej w poszczególnych modelach superkomórki	68
4.19	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : wpływ dystorsji na odległości międzyatomowe w rozpatrywanych modelach superkomórek	69
4.20	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : porównanie gęstości stanów elektronowych modelu 1 superkomórki D(-) i D(+)	70
4.21	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : porównanie atomowych gęstości stanów w modelu 1 superkomórki D(-) i D(+)	71
4.22	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : porównanie współczynników McMillana-Hopfielda wraz z wyszczególnieniem kanałów rozpraszania <i>pd</i> i <i>df</i> , wyznaczonych dla modelu 1 superkomórki D(-) i D(+)	73
4.23	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : porównanie atomowych gęstości stanów Ta w modelu 3 superkomórki D(-) i D(+)	75
4.24	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : porównanie współczynników McMillana-Hopfielda wraz z wyszczególnieniem kanałów rozpraszania <i>pd</i> i <i>df</i> , wyznaczonych dla modelu 3 superkomórki D(-) i D(+)	76
4.25	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : porównanie całkowitego wkładu elektronowego do stałej sprężenia elektron-fonon, wartości stałej sprężenia elektron-fonon oraz temperatury krytycznej superkomórek D(-) i D(+)	77
4.26	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : wpływ ciśnienia na objętość komórki elementarnej	78
4.27	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : ewolucja ciśnieniowa całkowitej i atomowych gęstości stanów elektronowych	79
4.28	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : wpływ ciśnienia na gęstość stanów elektronowych na poziomie Fermiego, parametry McMillana-Hopfielda oraz całkowity wkład elektronowy do stałej sprężenia elektron-fonon	80

4.29	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : ewolucja ciśnieniowa wartości wkładów do współczynników McMillana-Hopfielda pochodzących od poszczególnych kanałów rozpraszania $l \rightarrow l + 1$	80
4.30	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : elektronowe relacje dyspersji w kierunkach wysokiej symetrii wyznaczone przy ciśnieniu 0 i 100 GPa.	81
4.31	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : porównanie przekrojów przez powierzchnię Fermiego w płaszczyźnie $k_x k_y$ pod ciśnieniem 50 i 100 GPa	82
4.32	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : wpływ ciśnienia na wartości temperatury Debye'a θ_D	87
4.33	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : wpływ ciśnienia na wartości stałej sprzężenia elektron-fonon oraz na wartości pseudopotencjału kulombowskiego μ^*	88
4.34	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : porównanie teoretycznych relacji $T_c(P)$ z danymi doświadczalnymi	88
5.1	CrCoFeNiAl _x : porównanie równowagowych stałych sieci a_{min}^{bcc} i a_{min}^{fcc} z danymi dostępnymi w literaturze	92
5.2	CrCoFeNiAl: wartości energii formowania E_{form}^{bcc} i E_{form}^{fcc}	94
5.3	CrCoFeNiAl: wartości różnic $E_{form}^{bcc} - E_{form}^{fcc}$ w funkcji stosunku stężenia glinu do stężenia niklu c_{Al}/c_{Ni} w układach CrCoFeNi _x Al i CrCoFeNiAl _x oraz w serii układów z różnymi proporcjami pomiędzy udziałem procentowym chromu, kobaltu i żelaza	96
5.4	CrCoFeNiAl: struktury krystaliczne uzyskane w pomiarach doświadczalnych	97
5.5	CrCoFeNiAl: wartości energii formowania wyznaczone dla układów pseudobinarynych Ni _x (AlCrCoFe) _{1-x} oraz Al _x (NiFeCrCo) _{1-x}	98
5.6	CrCoFeNiAl: całkowite gęstości stanów elektronowych układów Cr _x CoFeNiAl, CrCo _x FeNiAl, CrCoFe _x NiAl, CrCoFeNi _x Al oraz CrCoFeNiAl _x w fazie <i>bcc</i>	100
5.7	CrCoFeNiAl: całkowite gęstości stanów elektronowych układów Cr _x CoFeNiAl, CrCo _x FeNiAl, CrCoFe _x NiAl, CrCoFeNi _x Al oraz CrCoFeNiAl _x w fazie <i>bcc</i>	101
5.8	CrCoFeNiAl: atomowe gęstości stanów elektronowych w fazie <i>bcc</i>	102
5.9	CrCoFeNiAl: atomowe gęstości stanów elektronowych w fazie <i>bcc</i>	103
5.10	CrCoFeNi: struktura pasmowa w kierunkach wysokiej symetrii fazy <i>fcc</i>	104
5.11	CrCoFeNiAl: spinowo spolaryzowane całkowite i atomowe gęstości stanów elektronowych Cr _x CoFeNiAl i CrCo _x FeNiAl w fazie <i>bcc</i>	106
5.12	CrCoFeNiAl: spinowo spolaryzowane całkowite i atomowe gęstości stanów elektronowych CrCoFe _x NiAl, CrCoFeNi _x Al i CrCoFeNiAl _x w fazie <i>bcc</i>	107
5.13	CrCoFeNiAl: spinowo spolaryzowane całkowite i atomowe gęstości stanów elektronowych Cr _x CoFeNiAl, CrCo _x FeNiAl i CrCoFe _x NiAl w fazie <i>fcc</i>	108
5.14	CrCoFeNiAl: spinowo spolaryzowane całkowite i atomowe gęstości stanów elektronowych Cr _x CoFeNiAl i CrCo _x FeNiAl w fazie <i>fcc</i>	109
5.15	CrCoFeNiAl: momenty magnetyczne komórek Wignera-Seitza	110
A.1	Nb: fononowe krzywe gęstości stanów	118
A.2	Ta: fononowe krzywe gęstości stanów	119

A.3	Ta/Nb: porównanie zależności $\theta_D^{ph}(P)$ i $\theta_D^{D-G}(P)$, wyznaczonych dla wybranych wartości parametru swobodnego n	120
B.1	$\text{Cr}_x\text{CoFeNiAl}$: zależność energii całkowitej od stałej sieci	121
B.2	$\text{CrCo}_x\text{FeNiAl}$: zależność energii całkowitej od stałej sieci	121
B.3	$\text{CrCoFe}_x\text{NiAl}$: zależność energii całkowitej od stałej sieci	122
B.4	$\text{CrCoFeNi}_x\text{Al}$: zależność energii całkowitej od stałej sieci	122
B.5	CrCoFeNiAl_x : zależność energii całkowitej od stałej sieci	122

Spis tablic

4.1	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : masy atomowe M_i , atomowe gęstości stanów elektronowych na poziomie Fermiego $n(E_F)$ wraz z wkładami parcjalnymi n_l , współczynniki McMillana-Hopfieldda η_i wraz z wkładami od poszczególnych kanałów rozpraszania oraz wartości parametru $\beta_{l;l+1}$	49
4.2	(TaNb) _{1-x} (HfZrTi) _x : liczba elektronów walencyjnych na atom e/a , średnie masy atomowe \bar{M} oraz równowagowe stałe sieci a_{min}	53
4.3	(TaNbV) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : gęstości stanów elektronowych na poziomie Fermiego $n(E_F)$ wraz z wkładami parcjalnymi n_l oraz współczynniki McMillana-Hopfieldda η_i z wkładami od poszczególnych kanałów rozpraszania	55
4.4	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : obsadzenia węzłów sieci krystalicznej w poszczególnych modelach superkomórek	57
4.5	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : wartości energii formowania poszczególnych modeli superkomórek D(-)	58
4.6	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : atomowe gęstości stanów elektronowych na poziomie Fermiego $n(E_F)$ wraz z wkładami parcjalnymi n_l oraz współczynniki McMillana-Hopfieldda η_i z wkładami od poszczególnych kanałów rozpraszania, wyznaczone dla modelu 1 superkomórki D(-).	63
4.7	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : atomowe gęstości stanów elektronowych na poziomie Fermiego $n(E_F)$ wraz z wkładami parcjalnymi n_l oraz współczynniki McMillana-Hopfieldda η_i z wkładami od poszczególnych kanałów rozpraszania, wyznaczone dla modelu 3 superkomórki.	66
4.8	(TaNb) _{0.67} (HfZrTi) _{0.33} : objętościowy współczynnik rozszerzalności cieplnej α_V , parametr Grüneisena γ_G^0 oraz moduł sprężystości B	86
5.1	CrCoFeNiAl: równowagowe stałe sieci a_{min}^{bcc} i a_{min}^{fcc} , otrzymane na drodze minimalizacji energii całkowitej	91
5.2	CrCoFeNiAl: preferowane struktury krystaliczne Cr _x CoFeNiAl, CrCo _x FeNiAl, CrCoFe _x NiAl, CrCoFeNi _x Al oraz CrCoFeNiAl _x , w funkcji stężenia pierwiastka oznaczonego indeksem x	95
5.3	CrCoFeNiAl: gęstości stanów d na poziomie Fermiego $n_d(E_F)$ metali przejściowych wchodzących w skład stopów	105
5.4	CrCoFeNiAl: momenty magnetyczne poszczególnych atomów obliczone dla obu faz wybranych, reprezentatywnych stopów	111

Bibliografia

- [1] "https://mech.pg.edu.pl/documents/174709/47727137/3_Metale_i_ich_stopy_cz%201_16.pdf."
- [2] B. S. Murty, J. W. Yeh, and S. Ranganathan, *High entropy alloy*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014.
- [3] M. C. Gao, J. W. Yeh, P. K. Liaw, and Y. Zhang, *High entropy alloys. Fundamentals and Applications*. Switzerland: Springer International Publishing, 2016.
- [4] C. S. Smith, *Four outstanding researches in metallurgical history. Lecture on outstanding research*. USA: American Society for Testing and Materials, 1963.
- [5] A. L. Greer, "Confusion by design," *Nature*, vol. 366, pp. 303–304, 1993.
- [6] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 375–377, pp. 213 – 218, 2004.
- [7] J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, "Nanostructured high entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes," *Advanced Engineering Materials*, vol. 6, no. 5, pp. 299–303, 2004.
- [8] S. Ranganathan, "Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails," *Current Science*, vol. 85, no. 10, pp. 1404–1406, 2004.
- [9] E. J. Pickering and N. G. Jones, "High entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects," *International Materials Reviews*, vol. 61, no. 3, pp. 183–202, 2016.
- [10] D. B. Miracle and O. N. Senkov, "A critical review of high entropy alloys and related concepts," *Acta Materialia*, vol. 122, pp. 448 – 511, 2017.
- [11] J. Callaway and N. H. March, "Density functional methods : Theory and applications," vol. 38 of *Solid State Physics*, pp. 135 – 221, Academic Press, 1984.
- [12] P. J. Weinberger, *Electron scattering theory for ordered and disordered matter*. Internat. Mono. Phys., Oxford: Clarendon Press, 1990.

- [13] J. Kübler and V. Eyert, "Electronic structure calculations" in *Electronic and magnetic properties of metals and ceramics*. Edited by K.H.J. Buschow,. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1993.
- [14] J. Kübler, *Theory of Itinerant Electron Magnetism*. International Series of Monogr, OUP Oxford, 2000.
- [15] K. Capelle, "A bird's-eye view of density-functional theory," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36, pp. 1318 – 1343, 2006.
- [16] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [17] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, vol. 7. 2006.
- [18] A. Gonis and W. H. Butler, *Multiple scattering in solids*. New York: Springer, 2000.
- [19] A. Gonis, *Green functions for ordered and disordered systems*, vol. 4. 1992.
- [20] J. Zabloudil, R. Hammerling, and L. Szunyogh, *Electron Scattering in Solid Matter: A Theoretical and Computational Treatise*. Dordrecht: Springer, 2005.
- [21] S. Kaprzyk and A. Bansil, "Green's function and a generalized Lloyd formula for the density of states in disordered muffin-tin alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 42, pp. 7358–7362, 1990.
- [22] S. Kaprzyk and A. Bansil, "Multiple scattering theory of itinerant electron magnetism in random muffin-tin alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 26, pp. 367–378, 1982.
- [23] A. Bansil, S. Kaprzyk, P. E. Mijnaerends, and J. Tobała, "Electronic structure and magnetism of $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{X}$ (X = Si, Ga, and Al) alloys by the kkr-cpa method," *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 13396–13412, 1999.
- [24] B. Wiendlocha, *Teoretyczne badania własności nadprzewodzących i magnetycznych wybranych układów międzymetalicznych*. Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, 2009.
- [25] B. Cantor, "Stable and metastable multicomponent alloys," *Annales de chimie*, vol. 33, pp. 245 – 256, 2007.
- [26] F. J. Wang and Y. Zhang, "Effect of Co addition on crystal structure and mechanical properties of $\text{Ti}_{0.5}\text{CrFeNiAlCo}$ high entropy alloy," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 496, no. 1, pp. 214 – 216, 2008.
- [27] C. Li, J. Li, M. Zhao, and Q. Jiang, "Effect of aluminum contents on microstructure and properties of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 504, pp. S515–S518, 2010. 16th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials.

- [28] G. Grimvall, *Thermophysical properties of materials*. North-Holland Publishing, 1986.
- [29] J. W. Yeh, “Alloy design strategies and future trends in high entropy alloys,” *JOM*, vol. 65, no. 12, pp. 1759–1771, 2013.
- [30] L. Ma, L. W., T. Zhang, and A. Inoue, “Bulk glass formation of Ti-Zr-Hf-Cu-M (M=Fe, Co, Ni) alloys,” *MATERIALS TRANSACTIONS*, vol. 43, no. 2, pp. 277–280, 2002.
- [31] X. Q. Gao, K. Zhao, H. B. Ke, D. W. Ding, W. H. Wang, and H. Y. Bai, “High mixing entropy bulk metallic glasses,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, no. 21, pp. 3557 – 3560, 2011.
- [32] H. Y. Ding and K. F. Yao, “High entropy $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Be}_{20}$ bulk metallic glass,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 364, pp. 9 – 12, 2013.
- [33] J. Huo, L. Huo, H. Men, X. Wang, A. Inoue, J. Wang, C. Chang, and R. W. Li, “The magnetocaloric effect of Gd-Tb-Dy-Al-M (M=Fe, Co and Ni) high entropy bulk metallic glasses,” *Intermetallics*, vol. 58, pp. 31 – 35, 2015.
- [34] Q. Luo and W. H. Wang, “Magnetocaloric effect in rare earth-based bulk metallic glasses,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 495, no. 1, pp. 209 – 216, 2010.
- [35] A. A. Kündig, M. Ohnuma, D. H. Ping, T. Ohkubo, and K. Hono, “In situ formed two-phase metallic glass with surface fractal microstructure,” *Acta Materialia*, vol. 52, no. 8, pp. 2441 – 2448, 2004.
- [36] K. B. Kim, P. J. Warren, and B. Cantor, “Metallic glass formation in multicomponent (Ti, Zr, Hf, Nb)–(Ni, Cu, Ag)–Al alloys,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 317, no. 1, pp. 17 – 22, 2003. *Advances in Metallic Glasses*.
- [37] D. B. Miracle, J. D. Miller, O. N. Senkov, C. Woodward, M. D. Uchic, and J. Tiley, “Exploration and development of high entropy alloys for structural applications,” *Entropy*, vol. 16, no. 1, pp. 494–525, 2014.
- [38] K. Stolze, J. Tao, F. O. von Rohr, T. Kong, and R. J. Cava, “Sc–Zr–Nb–Rh–Pd and Sc–Zr–Nb–Ta–Rh–Pd high entropy alloy superconductors on a CsCl-type lattice,” *Chemistry of Materials*, vol. 30, no. 3, pp. 906–914, 2018.
- [39] K. Stolze, F. A. Cevallos, T. Kong, and R. J. Cava, “High entropy alloy superconductors on an σ -Mn lattice,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, pp. 10441–10449, 2018.
- [40] H. W. Chang, P. K. Huang, A. Davison, J. W. Yeh, C. H. Tsau, and C. C. Yang, “Nitride films deposited from an equimolar Al–Cr–Mo–Si–Ti alloy target by reactive direct current magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 18, pp. 6402 – 6408, 2008.
- [41] Z. Hu, Y. Zhan, G. Zhang, J. She, and C. Li, “Effect of rare earth Y addition on the microstructure and mechanical properties of high entropy AlCoCrCuNiTi alloys,” *Materials & Design*, vol. 31, no. 3, pp. 1599 – 1602, 2010.

- [42] F. He, Z. Wang, Q. Wu, J. Li, J. Wang, and C. Liu, “Phase separation of metastable coCrFeNi high entropy alloy at intermediate temperatures,” *Scripta Materialia*, vol. 126, pp. 15 – 19, 2017.
- [43] S. Y. Chen, Y. Tong, K. K. Tseng, J. W. Yeh, J. D. Poplawsky, J. G. Wen, M. C. Gao, G. Kim, W. Chen, Y. Ren, R. Feng, W. D. Li, and P. K. Liaw, “Phase transformations of HfNbTaTiZr high entropy alloy at intermediate temperatures,” *Scripta Materialia*, vol. 158, pp. 50 – 56, 2019.
- [44] B. Schuh, F. Mendez-Martin, B. Völker, E. P. George, H. Clemens, R. Pippan, and A. Hohenwarter, “Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high entropy alloy after severe plastic deformation,” *Acta Materialia*, vol. 96, pp. 258 – 268, 2015.
- [45] O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang, and P. K. Liaw, “Refractory high entropy alloys,” *Intermetallics*, vol. 18, no. 9, pp. 1758 – 1765, 2010.
- [46] O. N. Senkov, G. B. Wilks, J. M. Scott, and D. B. Miracle, “Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys,” *Intermetallics*, vol. 19, no. 5, pp. 698 – 706, 2011.
- [47] Y. D. Wu, Y. H. Cai, X. H. Chen, T. Wang, J. J. Si, L. Wang, Y. D. Wang, and X. D. Hui, “Phase composition and solid solution strengthening effect in TiZrNbMoV high entropy alloys,” vol. 83, pp. 651 – 660, 2015.
- [48] S. W. Xin, M. Zhang, T. T. Yang, Y. Y. Zhao, B. R. Sun, and T. D. Shen, “Ultrahard bulk nanocrystalline VNbMoTaW high entropy alloy,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 769, pp. 597 – 604, 2018.
- [49] F. Zhang, C. Zhang, S. L. Chen, J. Zhu, W. S. Cao, and U. R. Kattner, “An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations,” *Calphad*, vol. 45, pp. 1 – 10, 2014.
- [50] O. N. Senkov, J. D. Miller, D. B. Miracle, and C. Woodward, “Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases,” *Nature Communications*, vol. 6, p. 6529, 2015.
- [51] L. R. Owen and N. G. Jones, “Lattice distortions in high entropy alloys,” *Journal of Materials Research*, vol. 33, no. 19, p. 2954–2969, 2018.
- [52] U. Mizutani, *Introduction to the electron theory of metals*. Cambridge: Cambridge University Press, 2001.
- [53] A. Takeuchi and A. Inoue, “Quantitative evaluation of critical cooling rate for metallic glasses,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 304-306, pp. 446 – 451, 2001. RQ10, Tenth International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials.

- [54] Y. Zhang, Y. Zhou, J. Lin, G. Chen, and P. Liaw, "Solid-solution phase formation rules for multicomponent alloys," *Advanced Engineering Materials*, vol. 10, no. 6, pp. 534–538, 2008.
- [55] Z. Wang, Y. Huang, Y. Yang, J. Wang, and C. T. Liu, "Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys," *Scripta Materialia*, vol. 94, pp. 28 – 31, 2015.
- [56] A. Takeuchi and A. Inoue, "Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element," *MATERIALS TRANSACTIONS*, vol. 46, no. 12, pp. 2817–2829, 2005.
- [57] Y. Zhang, Z. P. Lu, S. G. Ma, P. K. Liaw, Z. Tang, Y. Q. Cheng, and M. C. Gao, "Guidelines in predicting phase formation of high entropy alloys," *MRS Communications*, vol. 4, no. 2, p. 57–62, 2014.
- [58] S. Guo, Q. Hu, C. Ng, and C. T. Liu, "More than entropy in high entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase," *Intermetallics*, vol. 41, pp. 96–103, 2013.
- [59] A. F. Andreoli, J. Orava, P. K. Liaw, H. Weber, M. F. de Oliveira, K. Nielsch, and I. Kaban, "The elastic-strain energy criterion of phase formation for complex concentrated alloys," *Materialia*, vol. 5, p. 100222, 2019.
- [60] A. Takeuchi, J. Wang, N. Chen, W. Zhang, Y. Yokoyama, K. Yubuta, and S. Zhu, "Al_{0.5}TiZrPdCuNi high entropy (H-E) alloy developed through Ti₂₀Zr₂₀Pd₂₀Cu₂₀Ni₂₀ H-E glassy alloy comprising inter-transition metals," *MATERIALS TRANSACTIONS*, 2013.
- [61] A. Takeuchi, K. Amiya, T. Wada, K. Yubuta, W. Zhang, and A. Makino, "Entropies in alloy design for high entropy and bulk glassy alloys," *Entropy*, vol. 15, no. 9, pp. 3810–3821, 2013.
- [62] X. Yang and Y. Zhang, "Prediction of high entropy stabilized solid-solution in multicomponent alloys," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 132, no. 2, pp. 233–238, 2012.
- [63] A. K. Singh, N. Kumar, A. Dwivedi, and A. Subramaniam, "A geometrical parameter for the formation of disordered solid solutions in multicomponent alloys," *Intermetallics*, vol. 53, pp. 112 – 119, 2014.
- [64] T. Egami, "Universal criterion for metallic glass formation," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 226-228, pp. 261–267, 1997. Ninth International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials.
- [65] S. Guo, C. Ng, J. Lu, and C. T. Liu, "Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 10, p. 103505, 2011.

- [66] M. G. Poletti and L. Battezzati, “Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems,” *Acta Materialia*, vol. 75, pp. 297 – 306, 2014.
- [67] J. B. Mann, T. L. Meek, E. T. Knight, J. F. Capitani, and L. C. Allen, “Configuration energies of the d block elements,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, no. 21, pp. 5132–5137, 2000.
- [68] N. F. Mott and H. Jones, *The theory of the properties of metals and alloys*. New York, NY: Dover, 1958.
- [69] “<http://new.math.uiuc.edu/oldnew/quasicrystals/IonBaianu/MizutaniLect-CMA1EU.pdf>.”
- [70] U. Mizutani and H. Sato, “The physics of the hume-rothery electron concentration rule,” *Crystals*, vol. 7, no. 1, 2017.
- [71] U. Mizutani, R. Asahi, T. Takeuchi, H. Sato, O. Kontsevoi, and A. J. Freeman, “ e/a Determination for the transition metal element TM in Al-Cu-TM-Si (TM = Fe and Ru) approximants and B2-compounds by means of the FLAPW-Fourier method,” *Zeitschrift fur Kristallographie*, vol. 224, pp. 17–20, 2009.
- [72] U. Mizutani, “Hume-rothery rules for structurally complex alloy phases,” *MRS Bulletin*, vol. 37, no. 2, p. 169–169, 2012.
- [73] U. von Barth and L. Hedin, “A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 5, no. 13, pp. 1629–1642, 1972.
- [74] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis,” *Canadian Journal of Physics*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980.
- [75] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 13244–13249, Jun 1992.
- [76] J. Korrिंगa, “On the calculation of the energy of a bloch wave in a metal,” *Physica*, vol. 13, no. 6, pp. 392–400, 1947.
- [77] W. Kohn and N. Rostoker, “Solution of the schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium,” *Phys. Rev.*, vol. 94, pp. 1111–1120, Jun 1954.
- [78] T. Stopa, S. Kaprzyk, and J. Toboła, “Linear aspects of the Korrिंगa–Kohn–Rostoker formalism,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, no. 28, pp. 4921–4933, 2004.
- [79] S. S. Rajput, R. Prasad, R. M. Singru, S. Kaprzyk, and A. Bansil, “Electronic structure of disordered Nb - Mo alloys studied using the charge-self-consistent Korrिंगa - Kohn - Rostoker coherent potential approximation,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 8, no. 17, pp. 2929–2944, 1996.

- [80] D. Papaconstantopoulos, L. Boyer, B. Klein, A. Williams, V. Morruzzi, and J. Janak, “Calculations of the superconducting properties of 32 metals with $Z \leq 49$,” *Phys. Rev. B*, vol. 15, pp. 4221–4226, 1977.
- [81] A. F. S. Massidda, J. Yu, “Electronic structure and properties of superconducting LiTi_2O_4 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 38, pp. 11352–11357, 1988.
- [82] G. D. Gaspari and B. L. Gyorffy, “Electron-phonon interactions, d resonances, and superconductivity in transition metals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 28, pp. 801–805, 1972.
- [83] I. R. Gomersall and B. L. Gyorffy, “A simple theory of the electron-phonon mass enhancement in transition metal compounds,” *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 4, no. 8, pp. 1204–1221, 1974.
- [84] I. I. Mazin, S. N. Rashkeev, and S. Y. Savrasov, “Nonspherical rigid-muffin-tin calculations of electron-phonon coupling in high- T_c perovskites,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, pp. 366–370, 1990.
- [85] W. L. McMillan, “Transition temperature of strong-coupled superconductors,” *Phys. Rev.*, vol. 167, pp. 331–344, 1968.
- [86] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502 (19pp), 2009.
- [87] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. D. Jr, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Kucukbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. O. de-la Roza, L. Paulatto, S. Ponce, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, and S. Baroni, “Advanced capabilities for materials modelling with QUANTUM ESPRESSO,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, no. 46, p. 465901, 2017.
- [88] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, 1996.
- [89] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, and L. D. Marks, “Wien2k: An apw+lo program for calculating the properties of solids,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 152, no. 7, p. 074101, 2020.

- [90] O. Senkov, J. Scott, S. Senkova, D. Miracle, and C. Woodward, “Microstructure and room temperature properties of a high entropy TaNbHfZrTi alloy,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 20, pp. 6043 – 6048, 2011.
- [91] P. Koželj, S. Vrtnik, A. Jelen, S. Jazbec, Z. Jagličić, S. Maiti, M. Feuerbacher, W. Steurer, and J. Dolinšek, “Discovery of a superconducting high entropy alloy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 113, p. 107001, 2014.
- [92] F. von Rohr, M. J. Winiarski, J. Tao, T. Klimczuk, and R. J. Cava, “Effect of electron count and chemical complexity in the Ta-Nb-Hf-Zr-Ti high entropy alloy superconductor,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 113, no. 46, pp. E7144–E7150, 2016.
- [93] K. Jasiewicz, B. Wiendlocha, P. Korbeń, S. Kaprzyk, and J. Tobola, “Superconductivity of $\text{Ta}_{34}\text{Nb}_{33}\text{Hf}_8\text{Zr}_{14}\text{Ti}_{11}$ high entropy alloy from first principles calculations,” *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, vol. 10, no. 5, pp. 415–419, 2016.
- [94] J. Guo, H. Wang, F. von Rohr, Z. Wang, S. Cai, Y. Zhou, K. Yang, A. Li, S. Jiang, Q. Wu, R. J. Cava, and L. Sun, “Robust zero resistance in a superconducting high entropy alloy at pressures up to 190 GPa,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 114, no. 50, pp. 13144–13147, 2017.
- [95] K. Jasiewicz, B. Wiendlocha, K. Górnicka, K. Gofryk, M. Gazda, T. Klimczuk, and J. Tobola, “Pressure effects on the electronic structure and superconductivity of $\text{TaNb}_{0.67}\text{HfZrTi}_{0.33}$ high entropy alloy,” *Phys. Rev. B*, vol. 100, p. 184503, 2019.
- [96] H. Ebert, D. Ködderitzsch, and J. Minár, “Calculating condensed matter properties using the KKR-greens function method recent developments and applications,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 74, p. 096501, aug 2011.
- [97] B. Wiendlocha, “Fermi surface and electron dispersion of pbte doped with resonant tl impurity from kkr-cpa calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 205205, Nov 2013.
- [98] W. H. Butler, “Theory of electronic transport in random alloys: Korringa-kohn-rostoker coherent-potential approximation,” *Phys. Rev. B*, vol. 31, pp. 3260–3277, 1985.
- [99] B. Wiendlocha, K. Kutorasinski, S. Kaprzyk, and J. Tobola, “Recent progress in calculations of electronic and transport properties of disordered thermoelectric materials,” *Scripta Materialia*, vol. 111, pp. 33 – 38, 2016. Viewpoint Set No. 57: Contemporary Innovations for Thermoelectrics Research and Development.
- [100] S. Srivastava and N. March, *Condensed Matter: Disordered Solids*. World Scientific, 1995.
- [101] K. M. Ralls, R. M. Rose, and J. Wulff, “High-field superconductivity in the nb-ti-zr ternary system,” *Journal of Applied Physics*, vol. 51, no. 6, pp. 3316–3321, 1980.
- [102] S. Ghosh, P. L. Leath, and M. H. Cohen, “Phonons in random alloys: The itinerant coherent-potential approximation,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 214206, 2002.

- [103] S. Ghosh, P. L. Leath, and M. H. Cohen, “Erratum: Phonons in random alloys: The itinerant coherent-potential approximation [phys. rev. b 66, 214206 (2002)],” *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 019903, 2003.
- [104] Y. Ikeda, A. Carreras, A. Seko, A. Togo, and I. Tanaka, “Mode decomposition based on crystallographic symmetry in the band-unfolding method,” *Phys. Rev. B*, vol. 95, p. 024305, 2017.
- [105] Y. Ikeda, F. Körmann, B. Dutta, A. Carreras, A. Seko, J. Neugebauer, and I. Tanaka, “Temperature-dependent phonon spectra of magnetic random solid solutions,” *npj Computational Materials*, vol. 4, 2018.
- [106] F. Körmann, Y. Ikeda, B. Grabowski, and M. H. F. Sluiter, “Phonon broadening in high entropy alloys,” *npj Computational Mathematics*, vol. 3, p. 36, 2017.
- [107] P. G. Klemens, “The scattering of low-frequency lattice waves by static imperfections,” *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 68, no. 12, pp. 1113–1128, 1955.
- [108] M. Sato, B. H. Grier, S. M. Shapiro, and H. Miyajima, “Effect of magnetic ordering on the lattice dynamics of fcc $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x$,” *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 12, no. 10, pp. 2117–2129, 1982.
- [109] J. P. Carbotte, “Properties of boson-exchange superconductors,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 62, pp. 1027–1157, 1990.
- [110] S. Y. Savrasov and D. Y. Savrasov, “Electron-phonon interactions and related physical properties of metals from linear-response theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 16487–16501, 1996.
- [111] R. Szczesniak, A. Durajski, and L. Herok, “Thermodynamic properties of antiperovskite mgcni_3 in superconducting phase,” *Solid State Communications*, vol. 203, pp. 63–68, 2015.
- [112] J. K. Hulm and R. D. Blaugher, “Superconducting solid solution alloys of the transition elements,” *Phys. Rev.*, vol. 123, pp. 1569–1580, 1961.
- [113] N. Stepanov, N. Yurchenko, S. Zherebtsov, M. Tikhonovsky, and G. Salishchev, “Aging behavior of the HfNbTaTiZr high entropy alloy,” *Materials Letters*, vol. 211, pp. 87–90, 2018.
- [114] S. Chen, Y. Tong, K.-K. Tseng, J.-W. Yeh, J. Poplawsky, J. Wen, M. Gao, G. Kim, W. Chen, Y. Ren, R. Feng, W. Li, and P. Liaw, “Phase transformations of HfNbTaTiZr high entropy alloy at intermediate temperatures,” *Scripta Materialia*, vol. 158, pp. 50–56, 2019.
- [115] A. Heiming, W. Petry, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H. R. Schober, and G. Vogl, “Phonon dispersion of the bcc phase of group-iv metals. ii. bcc zirconium, a model case of dynamical precursors of martensitic transitions,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 10948–10962, 1991.

- [116] W. Petry, A. Heiming, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H. R. Schober, and G. Vogl, “Phonon dispersion of the bcc phase of group-iv metals. i. bcc titanium,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 10933–10947, 1991.
- [117] F. Birch, “Finite elastic strain of cubic crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 71, pp. 809–824, 1947.
- [118] B. Wiendlocha, J. Tobola, and S. Kaprzyk, “Search for Sc_3XB (X=In,Tl,Ga,Al) perovskites superconductors and proximity of weak ferromagnetism,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 134522, 2006.
- [119] I. Lifshitz, “Anomalies of electron characteristics in the high pressure region,” *Zhur. Eksptl'. i Teoret. Fiz.*, vol. 38, 1960.
- [120] V. V. Struzhkin, Y. A. Timofeev, R. J. Hemley, and H.-k. Mao, “Superconducting T_c and electron-phonon coupling in Nb to 132 GPa: Magnetic susceptibility at megabar pressures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, pp. 4262–4265, 1997.
- [121] J. S. Tse, Z. Li, K. Uehara, Y. Ma, and R. Ahuja, “Electron-phonon coupling in high-pressure Nb,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 132101, 2004.
- [122] S. A. Ostanin, V. Y. Trubitsin, S. Y. Savrasov, M. Alouani, and H. Dreyssé, “Calculated Nb superconducting transition temperature under hydrostatic pressure,” *High Pressure Research*, vol. 17, no. 3-6, pp. 393–400, 2000.
- [123] R. Jeanloz, “Shock wave equation of state and finite strain theory,” *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 94, no. B5, pp. 5873–5886, 1989.
- [124] C. H. Nie, “Volume and temperature dependence of the second Grüneisen parameter of NaCl,” *physica status solidi (b)*, vol. 219, no. 2, pp. 241–244, 2000.
- [125] O. L. Anderson and D. G. Isaak, “The dependence of the anderson-grüneisen parameter δ_t upon compression at extreme conditions,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 54, no. 2, pp. 221 – 227, 1993.
- [126] O. L. Anderson, *Equations of State for Solids in Geophysics and Ceramic Science*. New York: Oxford University Press, 1995.
- [127] O. L. Anderson, “Derivation of Wachtman’s equation for the temperature dependence of elastic moduli of oxide compounds,” *Phys. Rev.*, vol. 144, pp. 553–557, 1966.
- [128] Y. A. Chang, “On the temperature dependence of the bulk modulus and the Anderson-Grüneisen parameter δ of oxide compounds,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 28, no. 4, pp. 697 – 701, 1967.
- [129] J. S. Dugdale and D. K. C. MacDonald, “The thermal expansion of solids,” *Phys. Rev.*, vol. 89, pp. 832–834, 1953.
- [130] J. Slater, *Introduction to chemical physics*. McGraw-Hill New York, 1939.

- [131] X. Li, “First-principles study of the third-order elastic constants and related anharmonic properties in refractory high entropy alloys,” *Acta Materialia*, vol. 142, pp. 29 – 36, 2018.
- [132] A. S. Ahmad, Y. Su, S. Y. Liu, K. Ståhl, Y. D. Wu, X. D. Hui, U. Ruett, O. Gutowski, K. Glazyrin, H. P. Liermann, H. Franz, H. Wang, X. D. Wang, Q. P. Cao, D. X. Zhang, and J. Z. Jiang, “Structural stability of high entropy alloys under pressure and temperature,” *Journal of Applied Physics*, vol. 121, no. 23, p. 235901, 2017.
- [133] V. K. Ratti, R. Evans, and B. L. Gyorffy, “The volume dependence of the electron-phonon mass enhancement and the pressure dependence of T_c in transition metals,” *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 4, pp. 371–379, mar 1974.
- [134] J. W. Garland and K. H. Bennemann, “Theory for the Pressure Dependence of T_c for Narrow-Band Superconductors,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 4, no. 1, pp. 255–292, 1972.
- [135] F. Tian, L. Delczeg, N. Chen, L. K. Varga, J. Shen, and L. Vitos, “Structural stability of NiCoFeCrAl_x high entropy alloy from ab initio theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 085128, 2013.
- [136] H.-P. Chou, Y.-S. Chang, S.-K. Chen, and J.-W. Yeh, “Microstructure, thermophysical and electrical properties in Al_xCoCrFeNi (0 < x < 2) high entropy alloys,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 163, no. 3, pp. 184–189, 2009.
- [137] Y.-F. Kao, T.-J. Chen, S.-K. Chen, and J.-W. Yeh, “Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and -deformed Al_xCoCrFeNi (0 < x < 2) high entropy alloys,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 488, no. 1, pp. 57–64, 2009.
- [138] K. Jasiewicz, J. Cieslak, S. Kaprzyk, and J. Tobola, “Relative crystal stability of Al_xFeNiCrCo high entropy alloys from XRD analysis and formation energy calculation,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 648, pp. 307 – 312, 2015.
- [139] O. K. Andersen, O. Jepsen, and G. Krier, “Exact Muffin-Tin Orbital Theory,” in *Lectures on Methods of Electronic Structure Calculations - Proceedings of the Miniworkshop on Methods of Electronic Structure Calculations and Working Group on Disordered Alloys. Edited by Andersen O K et al. Published by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.*, pp. 63–124, 1994.
- [140] J. Cieslak, J. Tobola, J. Przewoznik, K. Berent, U. Dahlborg, J. Cornide, S. Mehra-ban, N. Lavery, and M. Calvo-Dahlborg, “Multi-phase nature of sintered vs. arc-melted Cr_xAlFeCoNi high entropy alloys - experimental and theoretical study,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 801, pp. 511–519, 2019.
- [141] A. Lozinko, Y. Zhang, O. V. Mishin, U. Klement, and S. Guo, “Microstructural characterization of eutectic and near-eutectic AlCoCrFeNi high entropy alloys,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 822, p. 153558, 2020.

- [142] M. J. Mehl, B. M. Klein, and D. A. Papaconstantopoulos, *First-principles calculation of elastic properties*, ch. 9, pp. 195–210. John Wiley & Sons, Ltd, 1994.
- [143] R. Fouret, P. Derollez, A. Laamyem, B. Hennion, and J. Gonzalez, “Phonons in silver gallium diselenide,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 9, no. 31, pp. 6579–6589, 1997.
- [144] K. Ishida, R. Kainuma, N. Ueno, and T. Nishizawa, “Ductility enhancement in NiAl (B2)-base alloys by microstructural control,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 22, no. 2, pp. 441–446, 1991.
- [145] L. Cao, X. Wang, Y. Wang, L. Zhang, Y. Yang, F. Liu, and Y. Cui, “Microstructural evolution, phase formation and mechanical properties of multi-component AlCoCrFeNi_x alloys,” *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 125, no. 10, pp. 1–11, 2019.
- [146] J. Cieslak, J. Tobola, and M. Reissner, “The effect of bcc/fcc phase preference on magnetic properties of Al_xCrFeCoNi high entropy alloys,” *Intermetallics*, vol. 118, p. 106672, 2020.
- [147] W.-R. Wang, W.-L. Wang, S.-C. Wang, Y.-C. Tsai, C.-H. Lai, and J.-W. Yeh, “Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al_xCoCrFeNi high entropy alloys,” *Intermetallics*, vol. 26, pp. 44–51, 2012.
- [148] W.-R. Wang, W.-L. Wang, and J.-W. Yeh, “Phases, microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi high entropy alloys at elevated temperatures,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 589, pp. 143–152, 2014.
- [149] Y.-F. Kao, S.-K. Chen, T.-J. Chen, P.-C. Chu, J.-W. Yeh, and S.-J. Lin, “Electrical, magnetic, and hall properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 5, pp. 1607–1614, 2011.
- [150] H. C. Robarts, T. E. Millichamp, D. A. Lagos, J. Laverock, D. Billington, J. A. Duffy, D. O’Neill, S. R. Giblin, J. W. Taylor, G. Kontrym-Sznajd, M. Samsel-Czekala, H. Bei, S. Mu, G. D. Samolyuk, G. M. Stocks, and S. B. Dugdale, “Extreme fermi surface smearing in a maximally disordered concentrated solid solution,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 124, p. 046402, Jan 2020.
- [151] K. Jin, B. C. Sales, G. M. Stocks, G. D. Samolyuk, M. Daene, W. J. Weber, Y. Zhang, and H. Bei, “Tailoring the physical properties of Ni-based single-phase equiatomic alloys by modifying the chemical complexity,” *Scientific Reports*, vol. 6, 2016.
- [152] Y. Kimura, T. Ohtsuka, T. Matsui, and T. Mizusaki, “The normal state specific heat of niobium-tantalum alloys,” *Physics Letters A*, vol. 29, no. 5, pp. 284 – 285, 1969.
- [153] A. F. Guillermet and G. Grimvall, “Homology of interatomic forces and Debye temperatures in transition metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 40, pp. 1521–1527, 1989.

- [154] I. S. Grigoriev and E. Meilikhov, *Handbook of physical quantities*. CRC Press New York, 1997.
- [155] K. W. Katahara, M. H. Manghnani, and E. S. Fisher, “Pressure derivatives of the elastic moduli of bcc Ti-V-Cr, Nb-Mo and Ta-W alloys,” *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 9, no. 5, pp. 773–790, 1979.
- [156] Z. L. Liu, L. C. Cai, X. R. Chen, Q. Wu, and F. Q. Jing, “Ab initio refinement of the thermal equation of state for bcc tantalum: the effect of bonding on anharmonicity,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 9, p. 095408, 2009.