

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет електроніки та інформаційних технологій
Кафедра наноелектроніки та модифікації поверхні

Кваліфікаційна робота магістра
зі спеціальності 153 – «Мікро- та наносистемна техніка»
на тему: Моделювання високоентропійних сплавів вогнетривких металів

Студент гр. ФЕ.м-01

Черненко В.В

Науковий керівник,

к.ф. –м. н.:

Рогоз В.М.

Суми – 2021

РЕФЕРАТ

Мета роботи – Про моделювати п'яти компонентні високоентропійні сплави та порівняти їх між собою.

Робота присвячена дослідженню можливостей математичного моделювання п'яти компонентних ВЕСів для отримання фізико-механічних та інших показників через пакет Quantum Espresso. В результаті було побудовано ВЕС, отримано зонну структуру, щільність стану та карти електронної щільності.

В Магістерській роботі було проведено наукове дослідження з заданої теми. Для виконання завдання було розглянуто високоентропійні сплави, програмний пакет QE та систем моделювання. Розглянутий процес моделювання та пояснені деталі релаксації, самоузгодженого поля к точковий простів. В процесі моделювання було створено та проведено аналіз зонної структури для моделі без та з азотом, щільність стану яка чітко відповідає до зонної структури та створено карти електронної щільності.

Робота викладена на 42 сторінках, зокрема містить 23 рисунки, 23 формулу, список цитованої літератури із 25-х джерел та 4-х додатків.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: QUANTUM ESPRESSO, МОДЕЛЮВАННЯ, ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ, ЗОННА СТРУКТУРА, ЩІЛЬНІСТЬ СТАНУ.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	7
1.1 Високоентропійні сплави	7
1.2 Quantum ESPRESSO	8
1.3 Хвильове рівняння Шредінгера	9
1.4 Теорія функціоналу щільності	10
1.4.1 Модель Томаса-Фермі	11
1.4.2 Теореми Хоенберга-Кона	11
1.4.3 Рівняння Кона-Шема	13
1.5 Псевдопотенціали	14
1.6 Зонна структура	16
1.7 Щільність станів	17
1.8 Зона Бріллюена	18
1.8.1 К простір	20
1.9 Електронна щільність	20
1.10 Vat файл	21
РОЗДІЛ 2 МОДЕЛЮВАННЯ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ	22
2.1 Створення моделі високоентропійного сплаву	22
2.2 Моделювання ВЕСів	23
2.3 Релаксація моделей ВЕСів	24
2.4 Моделювання самоузгодженого поля	25
2.5 Процес знаходження К-точкового простору	26
2.6 Моделювання зони Бріллюена	28

РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ	30
3.1 Моделювання зонної структури і щільності станів ВЕСів	30
3.2 Моделювання електронної щільності	33
ВИСНОВКИ	34
СПИСОК ДЖЕРЕЛ ТА ПОСИЛАНЬ	35
ДОДАТКИ	37

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ
І ТЕРМІНІВ

ВЕС – високоентропійний сплав

ЗЗ – заборонена зона

SCF – самоузгоджене поле

MC-SCF - мультikonфігураційне самоузгоджене поле

DOS - щільність станів

ЗБ – зона Бріллюена

QE – quantum espresso

DFT - теорія функціоналу щільності

ВСТУП

За останні десять років сплави з високою ентропією привертають значну кількість уваги вчених, завдяки своїм відмінним механічним та фізичним характеристикам таким як: твердість, термічна та корозійна стійкість, термостійкість при підвищених температурах та інших. Оскільки ці сплави складаються з чотирьох або з п'яти елементів в яких кожен елемент має концентрацію від 4% до 35% тому при найменших змінах будуть кардинально змінюватися характеристики сплаву. Через величезну кількість комбінацій як вибору елементів, так і їх концентрацій експериментальне вивчення всіх комбінацій сплавів з технічної точки зору неможливо. Тому вчені шукають інші варіанти для дослідження.

Сучасні програми для моделювання такі як Quantum Espresso, MATLAB, та різні мови програмування з певними пакетами дозволяють швидко розрахувати, промоделювати та передбачити фізичні, хімічні, механічні показники без фізичної участі сплаву.

А оскільки ці матеріали є дуже перспективними то їх розвиток стає вихідним пунктом у створенні та вдосконаленні нових галузей виробництва нових покриттів.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Високоентропійні сплави

Історично склалося так, що сплави складалися з одного-трьох основних елементів, та одного або декількох другорядних елементів, що додаються в невеликих концентраціях для зміни властивостей основного елемента. Наприклад, сталь, яка заснована на основному елементі заліза з додаванням одного або декількох другорядних елементів, таких як вуглець, або більш складних суперсплавів. Це досить сильно обмежена кількістю наявних елементів в періодичній таблиці. Незважаючи на те, що можливість додавання більшої кількості основних елементів в суміш завжди існувала, також існували побоювання, засновані на металургійних знаннях, отриманих, зокрема, фазових діаграм для потрібних сплавів, що це призведе до сплавів, що складається з декількох співіснуючих фаз, що складаються, серед іншого, впорядкованих фаз, як складних інтерметалідів (інтерметалічних сполук, таких як фази Лавеса [1]), так і більш простих впорядкованих ГЦК, ОЦК, ГЦУ похідних. Така велика кількість фаз зробить ці сплави з декількома основними компонентами дуже важкими для контролю, але коли, були випробувані багато-основні сплави, в основному були невпорядковані тверді розчини з меншим утворенням сполук, ніж очікувалося. Це пов'язано з тим, що одним з основних ефектів була висока ентропія змішування таким чином з'явилася концепція високо ентропійних сплавів. Висока ентропія конфігурації, пов'язана з наявністю різних видів мікроелементів гальмує утворення крихких фаз інтерметалідів і сприяє невпорядковані множинні тверді розчини [2-3].

Високоентропійні сплави являють собою новий тип матеріалів з унікальною мікроструктурою і властивостями. Ці сплави складаються з 4 або більше компонентів в діапазоні концентрацій 5-35 ат.%. Також можуть бути елементи з більш низькою концентрацією, ніж 5 %, і вони називаються другорядними елементами, на відміну від основних елементів з більш високим співвідношенням.

Багато з цих сплавів вважаються перспективними конструкційними матеріалами через високу міцність, пластичність, ударну в'язкість. Однією з привабливих особливостей деяких ВЕСів є їх висока міцність при підвищених температурах. Наприклад, ВЕСи, що складаються з тугоплавких елементів, таких як Re, W, Mo, Cr, Ta, Nb, V, Zr і Ti можуть мати чудову питому міцність і скласти конкуренцію суперсплавам на основі Ni, які здатні працювати при температурах до 1000-1200°C [3-6].

Високоентропійні сплави мають свої особливості [7]:

1. висока ентропія змішування;
2. уповільнена дифузія;
3. спотворення кристалічної решітки;
4. ефект перемішування.

Але через величезну кількість комбінацій як вибору елементів, так і їх концентрацій експериментальне вивчення всіх комбінацій сплавів з технічної точки зору неможливо. Тому бажано теоретичне розуміння впливу елементів і їх концентрації в багатокомпонентному сплаві на фазову стабільність і основні властивості цього сплаву. Найбільш відповідним теоретичним методом для вивчення нових матеріалів є метод *ab initio* або, точніше, метод, заснований на теорії функціоналу щільності [2].

1.2 Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO (QE) - це пакет електронних обчислень стану на основі перших принципів, розповсюджуваний безкоштовно відповідно до ліцензії GNU General Public рис. 1.1. Цей пакет заснований на теорії функціоналу щільності (DFT) з використанням базису плоскої хвилі та псевдопотенціального методу (збереження норми і ультрам'якість) [8].

Назва ESPRESSO-це аббревіатура пакету з відкритим вихідним кодом для досліджень в області електронної структури, моделювання та оптимізації [8]. Основні обчислювальні можливості DFT надаються компонентом PWSCF (у минулому PWSCF існував як незалежний проект).PWSCF (самоузгоджене поле

плоскої хвилі) - це група програм для розрахунку електронних станів з використанням теорії функціоналу щільності та теорії збурень функціоналу щільності з використанням базису плоскої хвилі та псевдопотенціалу. Це програмне забезпечення випущено під загальною публічною ліцензією GNU [8-9].



Рисунок 1.1 Логотип команди Quantum ESPRESSO

1.3 Хвильове рівняння Шредінгера

Хвильове рівняння Шредінгера - це диференціальне рівняння в приватних похідних для хвильової функції електрона Ψ . Він використовується для визначення властивостей зв'язаного електрона за допомогою принципу збереження енергії. Рішення цього рівняння дає квантове число, розмір і орієнтацію електронних орбіталей. Незалежно від часу рівняння Шредінгера для однієї нерелятивістської частинки таке[22]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} * \nabla^2 + V(r) \right] \Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

Де $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054 * 10^{-34}$ Дж * с - є постійна Планка,

$m = 9.109 * 10^{-31}$ кг маса електрона,

∇^2 є лапласіаном (диференціальний оператор),

$V(r)$ є потенційною енергією.

Для водородоподібного атома, такого як H, He⁺ і т.д., тому можемо легко вирішити хвильове рівняння Шредінгера, щоб отримати хвильову функцію і, отже,

допустимі енергетичні стани системи. Але для системи з декількома електронами важко вирішити рівняння Шредінгера. Щоб вирішити цю проблему, тому повинні застосувати деяке наближення, щоб зменшити число ступенів свободи системи. Одним з найбільш простих наближень є наближення Борна-Оппенгеймера. Це наближення допомагає розділити рух ядер і рух електронів в молекулі. В результаті це наближення розбиває молекулярну хвильову функцію на електронну і ядерну складові. [22]

Не залежне від часу нерелятивістське рівняння Шредінгера для безлічі електронів, що взаємодіють з безліччю ядер, є:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(r_i) \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} U(r_i, r_j) \right] \Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

Де $U(r_i, r_j)$ потенціал, обумовлений взаємодією між електроном в положенні r_i і іншим в положенні r_j ,

$\Psi = \Psi(r_1, \dots, r_N)$ є електронною хвильовою функцією для всіх n електронних, E - енергія основного стану електронів.

Перший член в дужці цього рівняння визначає кінетичну енергію кожного електрона, другий член визначає енергію взаємодії між кожним електроном, а третій член визначає сукупність атомних ядер і енергію взаємодії між різними електронами.[22]

1.4 Теорія функціоналу щільності

Теорія функціоналу щільності (DFT) є одним із стандартних обчислювальних інструментів у фізиці конденсованих середовищ, хімії та біохімії для вивчення електронної структури багатоелектронних систем. Функціонал електронної щільності у DFT використовується замість хвильової функції для вивчення властивостей системи багатьох тіл. Оскільки замість хвильової функції використовується електронна щільність, багатовимірні багатоелектронні системи зведені до трьох вимірювань, що значно спрощує завдання. Таким чином, для

багатоелектронної системи теорія функціоналу щільності є одним з кращих методів отримання наближеного рішення рівняння Шредінгера.[20]

1.4.1 Модель Томаса-Фермі

У 1920 році Томас і Фермі використовували електронну щільність замість хвильової функції для визначення Електронної енергії. Тільки для нескінченного ядерного заряду модель була правильною. Оскільки модель мала обмежену точність, вони ввели нову концепцію для вирішення рівняння Шредінгера. Вираз для обмінно-кореляційної енергії:

$$E[p]C_F \int p^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{p(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{p(\vec{r}_1)p(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + C_X \int p^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.3)$$

Тут значення констант C_F і C_X мають порядок одиниці

Z - кількість електронів.[23-24]

Оскільки ця модель використовувала приблизний вираз кінетичної енергії і не включала термін для обмінної енергії атома, вона не відповідала одному з важливих результатів принципу виключення Паулі, і точність цієї моделі обмежена. Пізніше, в теорії Томаса-Фермі-Дірака. Дірак включив термін обмінної енергії; тим не менш, TFD не був успішним, тому що вони не враховували кореляцію електронів. В результаті виникли помилки в обмінній енергії та кінетичній енергії, і модель Томаса-Фермі-Дірака стала ще більш неточною.[24]

1.4.2 Теорема Хоенберга-Кона

Теорія функціоналу щільності була розроблена на основі двох математичних теорем; вони називаються теоремами Хоенберга-Кона. Вони мають справу з системами електронів, на які впливає зовнішній потенціал.[25]

1) Не існує двох різних зовнішніх потенціалів $V(\vec{r})$ і $V'(\vec{r})$, які мали б однакову електронну щільність $\rho(\vec{r})$.

Доказ: припустимо, у нас є два різних зовнішніх потенціалу $V(\vec{r})$, і $V'(\vec{r})$ мають однакову електронну щільність $\rho(\vec{r})$. З цими двома потенціалами тому будемо мати

два різних гамільтоніана, H і H' з однаковою щільністю основного стану і різними Ψ і Ψ' . Тепер з варіаційного принципу.[25]

$$\begin{aligned} E_0 &\ll \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle \geq \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | (H - H') | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \langle \Psi' | (V - V') | \Psi' \rangle \end{aligned} \quad (1.4)$$

Де Ψ' береться в якості пробної функції для гамільтоніана H , де використовували $\langle \Psi | \Psi' \rangle = 1$

Знову ж таки, якщо взяти Ψ як пробну функцію для гамільтоніана H' , отримаємо:

$$\begin{aligned} E'_0 &\ll \langle \Psi | H' | \Psi \rangle \geq \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | (H' - H) | \Psi \rangle \\ &= E_0 + \langle \Psi | (V' - V) | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (5)$$

Де використовували $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$.

При складанні рівнянь отримаємо протиріччя цього достатньо щоб довести 1 теорему:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (6)$$

2) Точна щільність основного стану дає найменшу загальну енергію.

Доказ: припустимо, у нас є пробна щільність $\rho'(r)$. Тоді ця щільність визначає свою власну хвильову функцію Ψ' , а математичне очікування істинного гамільтоніана задовольняє варіаційному принципу:

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle &\geq T(p) + Vee(p) + \int p(\vec{r})V(\vec{r})d\vec{r} \\ &= E_0[p'] \geq E_0[p_0] = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (1.7)$$

Де $T(p)$ - функціонал кінетичної енергії,

$Vee(p)$ - електрон-електронний функціонал,

$\int p(\vec{r})V(\vec{r})d\vec{r}$ - ядро-електронний функціонал.

Таким чином, правильна щільність-це та, яка виробляє мінімальну енергію.

1.4.3 Рівняння Кона-Шема

Згідно з теоремою Хоенберга-Кона, щільність основного стану може бути використана для розрахунку властивостей системи. Але теорема не дає ніякого методу визначення щільності основного стану. Кон і Шем надають спосіб визначення щільності основного стану. Для виведення рівнянь Кона-Шаму щільність основного стану як функціонал щільності заряду визначається[25]

$$E[p(r)] = T[p(r)] + \int p(r)v(r)dr + E_{ee} \quad (1.8)$$

Тут перший член представляє кінетичну енергію, другий член призначений для взаємодії із зовнішнім потенціалом і взаємодії електронів з ядрами. Третій член дає електрон-електронну взаємодію. Третій термін може бути записаний як:

$$E_{ee}[p(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{p(r)p(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[p(r)] \quad (1.9)$$

У правій частині перший член представляє електрон-електронну та електростатичну взаємодію, а другий член дає обмінно-кореляційну енергію.

Кон і Шем знову ввели хвильові функції Ψ_i для отримання набору з однієї частинки у вигляді:

$$p(r) = \sum_{i=1}^N \Psi_i(r)\Psi_j(r) \quad (1.10)$$

Де N представляє число електронів. [25]

Кінетична енергія виражається як:

$$T[p(r)] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad (1.11)$$

Оскільки хвильова функція слідує ортонормованій умові, тобто:

$$\int \Psi_i(r)\Psi_j(r)dr = \delta_{ij} \quad (1.12)$$

Функціонал хвильової функції можна визначити як:

$$\Omega[\Psi_i] = E[p(r)] - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \int \Psi_i(r)\Psi_j(r)dr \quad (1.13)$$

Щоб зробити хвильову функцію ортонормованою, використовуються множники Лагранжа ϵ_{ij} . Якщо звести до мінімуму $\Omega[\Psi_i]$ відносно $\Psi_i(r)$ то отримуємо рівняння Кона-Шема. [25]

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(r) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (1.14)$$

Де $v_{\text{eff}}(r) = v(r) + \int \frac{p(r')}{|r-r'|} dr' + v_{\text{xc}}(r)$. Останній член у правій частині - це обмінно-кореляційна потенційна енергія з виразом, $v_{\text{xc}}(r) = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta p(r)}$.

Щоб знайти рішення, повна система повинна вирішуватися по чергово з повторенням; процедура для цього методу називається самоузгоджене поле або метод середнього поля і виглядає наступним чином:

- 1) Визначається початкова пробна електронна щільність $\rho(r)$.
- 2) Знаходяться орбіталі $\Psi_i(r)$ Коха-Шема
- 3) Обчислюються електронна щільність $\rho_{\text{KS}}(r) = 2 \sum_i \Psi_i(r) \Psi_i(r)$.
- 4) Повтор процесу доки не досягне збігання показників $[\rho_{\text{KS}}(r) - \rho(r)] < \epsilon$, де $\rho(r)$ - щільність електронів, що використовується для вирішення рівняння Кона-Шема, $\rho_{\text{KS}}(r)$ - результуюча щільність електронів з рішення, а ϵ - критерії збіжності.
- 5) Після досягнення збіжності обчислюється кінцева повна енергія:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{p(r)p(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{\text{xc}}[p] - \int V_{\text{xc}}(r)p(r) dr \quad (1.15)$$

1.5 Псевдопотенціал

Псевдопотенційний метод - це швидкий і ефективний спосіб розрахунку молекулярних властивостей з використанням теорії функціоналу щільності.

Зазвичай в рівнянні Шредінгера використовується кулонівський потенціал, обумовлений електронами ядра, що ускладнює рішення рівняння. Щоб позбутися цього кулонівського потенціалу, складні ефекти руху електрона без валентності або основного електрона атома і його ядра замінюються ефективним потенціалом, званим псевдопотенціалом [10].

У псевдопотенціалі враховуються тільки електрони активної валентності, а електрони ядра не враховуються. Використовується псевдохвильова функція для валентного електрона, і повний потенціал, викликаний усіма електронами, не враховується для зменшення числа мод Фур'є псевдопотенціалу. Зазвичай в кодї електронної структури плоскої хвилі використовуються псевдопотенціали, що зберігають норму. Він має наступний вигляд

$$V_{ps}(r) = \sum_l \sum_m |Y_{lm}\rangle V_{lm}(r) \langle Y_{lm} |$$

Де, $|Y_{lm}\rangle$ являє собою хвильову функцію однієї частинки з кутовим моментом $\{1, m\}$, $V_{lm}(r)$ являє собою псевдопотенційний акт над проєктованим компонентом рис. 1.2 [10].

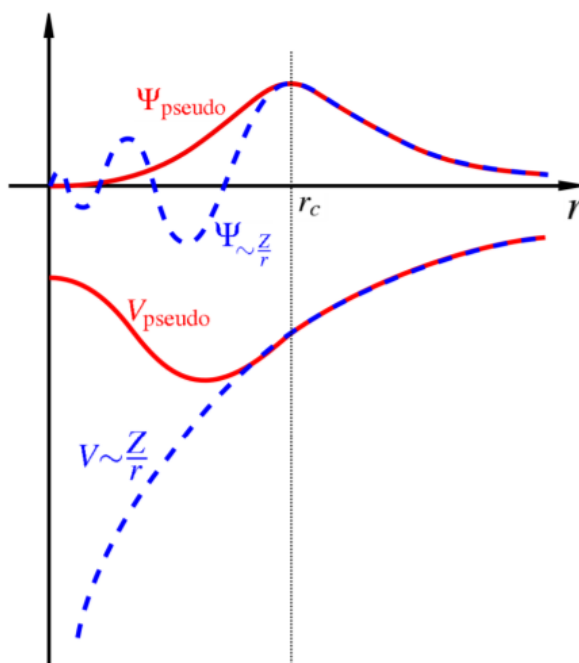


Рисунок 1.2 Порівняння хвильової функції кулонівського потенціалу та псевдопотенціальної хвильової функції

На рисунку порівнюється кулонівський потенціал і псевдопотенціална хвильова функція. Криві з червоним кольором є псевдопотенційними кривими, а криві з синім кольором - кривої хвильової функції кулонівського потенціалу. Після радіусу відсікання r_c обидві псевдопотенційні хвильові функції збігаються з хвильовими функціями кулонівського потенціалу [10-11].

1.6 Зонна структура

Зонна структура – це опис квантово-механічного руху електронів. Згідно з квантовою механікою, вільні електрони можуть мати будь-яку енергію, їх енергетичний спектр безперервний. У твердому тілі енергетичний спектр електронів істотно різниться, він складається з дозволених енергетичних зон енергії, розділених на ряд рівнів близько лежачих один від одного і розділених смугою забороненої зони. У твердих речовинах є поділення на метали, напівпровідники та діелектрики [12].

У металах валентна зона частково заповнена електронами, або частково перекривається з зоною провідності - тому метали є хорошими провідниками електрики рис. 1.3.

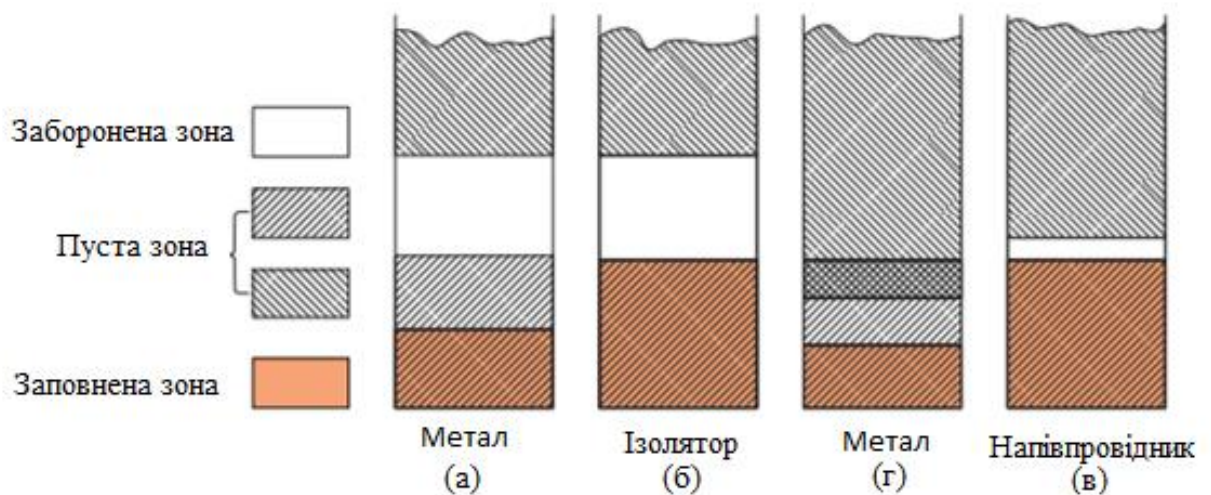


Рисунок 1.3 Чотири варіанти зонної структури твердого тіла: (а,с) метал, (б) ізолятор і (д) напівпровідник

У напівпровідниках і діелектриках при температурі 0 К валентна зона повністю заповнена і відокремлена від зони провідності забороненою зонною. Ця зона повинна мати енергетичний розрив менший за 3eV (тобто $\Delta E \leq 3eV$), для діелектриків-більше 3eV рис. 1.3.

У зонній теорії твердого тіла електронна структура конкретного твердого тіла визначається з використанням його характерних особливостей, що описуються:

розподілом енергетичних станів, атомами що утворюють кристал, характерним хімічним зв'язком та симетрію кристалічної решітки [12].

1.7 Щільність станів

Щільність станів - величина, що визначає кількість енергетичних рівнів в інтервалі енергій на одиницю об'єму в тривимірному випадку. Застосовується тільки для одночасткового завдання, тобто для систем де можна знехтувати взаємодією або додати взаємодія в якості обурення.

При описі дуже великих систем, в яких точна обробка всіх частинок непрактична або небажана, тому часто статистично враховуємо вплив цих багатьох ступенів свободи. У цій межі важливою величиною є щільність станів, $g(E) dE$, яка описує кількість квантових станів, доступних в діапазоні енергій від E до $E + dE$. У фізиці конденсованого стану щільність станів зазвичай описується у взаємному просторі як функція хвильового вектора стану, $g(k)$, при цьому щільність станів являє собою кількість станів в заданому діапазоні хвильових векторів dk і одиничного обсягу. Для опису молекулярної динаміки і спектроскопі, як правило цікавить енергетичне представлення. Ці вирази можуть бути пов'язані за допомогою відповідного дисперсійного співвідношення $E(k)$ [13].

Для випадку, коли відомі власні стани гамільтоніана E_n , густина станів являє собою просте число станів на будь-якій заданій частоті, тобто гістограму

$$g(E) = \sum_{n=1}^{\infty} \delta(E - E_n) \quad (1.16)$$

Дельта-функція є функцією розподілу ймовірностей, так що одиниці виміру $g(E)$ є зворотною енергією. Загальне число станів в системі може бути отримано шляхом інтегрування $g(E)$ по всіх енергіях. Таким чином для системи з N атомів існує $3N$ ступенів свободи, і тому

$$\int dE g(E) = 3N \quad (1.17)$$

Щільності станів стають більш важливими при розв'язанні проблем, пов'язаних з великим числом ступенів свободи, енергетичний спектр яких є безперервним, а не

дискретним, як очікується в конденсованій речовині. У цій межі щільність станів являє собою безперервну функцію, яка описує кількість квантових станів, доступних в заданому діапазоні енергій або хвильових векторів для даного обсягу [13].

Залежно від квантово-механічної системи щільність станів може бути розрахована для електронів, фотонів або фононів і може бути задана як функція енергії або хвильового вектора « k ». для перетворення між «DOS» як функцією енергії і «DOS» як функцією хвильового вектора де необхідно знати відношення дисперсійної енергії системи між E і K . Оскільки тверде тіло може знаходитись у трьох агрегатних станах то воно має 3 ступені об'єму.

Для першого ступеню об'єму та стану щільності:

$$d(E) = \frac{\sqrt{2m}}{nhL_y} \sum l \frac{1}{\sqrt{E-E_l}} \quad (1.18)$$

Для другого ступеню об'єму та стану щільності:

$$d(E) = \frac{m}{nh^2L_y} \sum l \theta(E - E_l) \quad (1.19)$$

Для третього ступеню об'єму та стану щільності:

$$d(E) = \frac{\sqrt{2m^3}}{n^2h^3} \sqrt{E} \quad (1.20)$$

1.8 Зона Бріллюена

Зона Бріллюена – це певна примітивна комірка у взаємному просторі.

Перша зона Бріллюена визначається як набір точок, що досягаються від початку координат без перетину будь-якої площини Брегга (за винятком того, що точки, що лежать на площинах Брегга, є загальними для двох або більше зон). Друга зона Бріллюена-це набір точок, до яких можна дістатися з першої зони, перетинаючи тільки одну площину Брегга. Можна узагальнити це визначення і визначити N -ю зону Бріллюена як набір точок, які можуть бути досягнуті з початку координат,

перетинаючи не менше $n - 1$ площин Брегга. Перші чотири зони двовимірної квадратної решітки Браве показані на рис.1.4 та рис.1.5 [14-15]. У загальному випадку зону Бріллюена можна побудувати, використовуючи правило, згідно з яким вхідна хвиля сильно розсіюється від решітки зі зворотним вектором решітки K , тільки коли

$$k * K = \frac{1}{2} K^2 \quad (21)$$

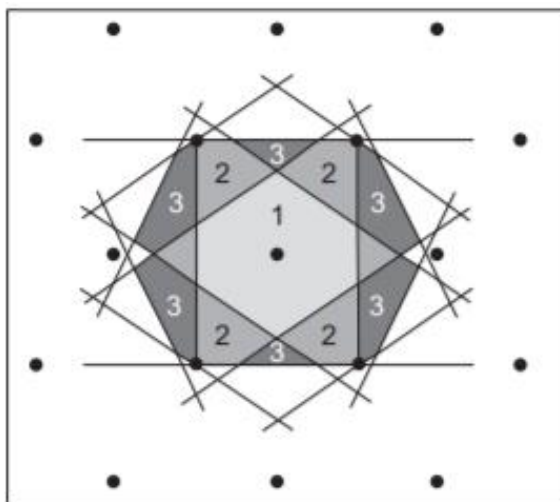


Рисунок 1.4 Зони Бріллюена для двовимірної квадратної решітки Браве.

Перші три зони повністю розташовані на площі.

Набір точок, що задовольняють рівняння (21), являє собою площину, перпендикулярну вектору, що з'єднує початок координат з K і лежить на півдорозі між 0 і K . коли безліч таких площин побудовано з використанням всіх можливих значень K , початок координат буде укладено в суцільну область.

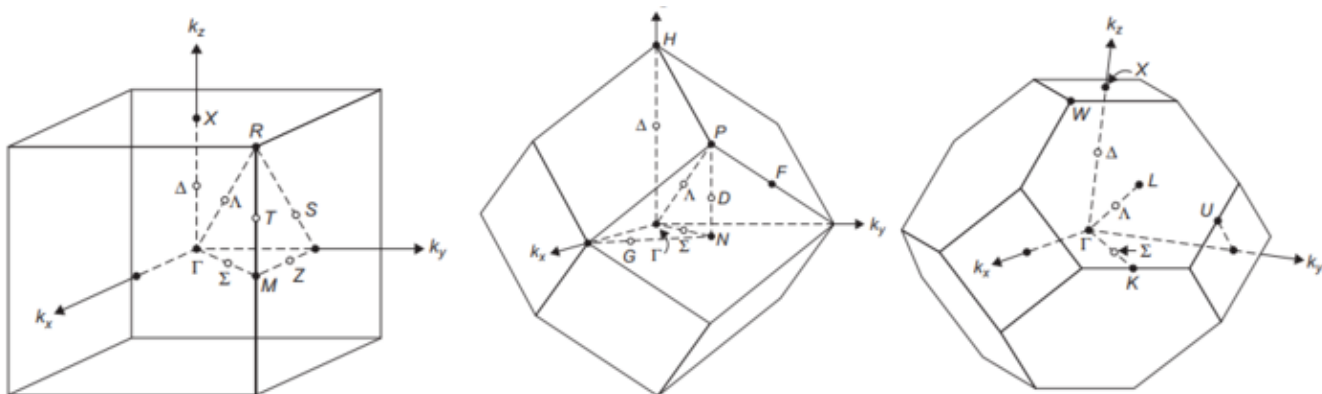


Рисунок 1.5 Перша зона Бріллюена для кубічної, ОЦК і ГЦК решітки

Це перша зона Бріллюена, тому що всі точки всередині знаходяться ближче до початку координат, ніж будь-який вектор зворотної решітки [14-16]. N-зона Бріллюена складається з безлічі точок у взаємному просторі, яке ближче до N-1. Таблиця k-точок в зоні Бріллюена у додатку А

1.8.1 K простір

Атоми в кристалічних матеріалах розташовані періодично, в результаті чого весь кристал може бути вивчений за допомогою вивчення однієї невеликої елементарної комірки. У DFT суперкомірки використовується в термінах векторів, які визначають осередки і положення атомів. Вектор Положення визначає положення атома за допомогою тривимірних декартових координат і векторів решітки. [14-16]

Вектор положення $r = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$, a_i -вектори решітки, а n_i -цілі числа. За теоремою Блоха для періодичного потенціалу рішень рівняння Шредінгера приймає такий вид:

$$u_k(r) = u_k(r + n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3) \quad (1.22)$$

З цього видно що використовуючи теорему Блоха, ми можемо вирішити рівняння Шредінгера для кожного k векторів незалежно. Простір, займаний k хвильовими векторами, відомий як K простір. Воно також відоме як взаємний простір. Ці взаємні простори пов'язані з реальним простором за допомогою формул:

$$b_1 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_3(a_1 \times a_2)}, \quad b_2 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1(a_2 \times a_3)}, \quad b_3 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_2(a_3 \times a_1)} \quad (1.23)$$

1.9 Електронна щільність

Електронна щільність-щільність ймовірності розподілу електронів у квантовій системі (атомі, молекулі, кристалі). Зазвичай електронна щільність задають як функцію координат одного електрона. Загалом, електрон з більшою ймовірністю можна знайти в районах з високою щільністю електронів. Однак, в силу принципу невизначеності, це не представляється можливим визначити точне місце розташування електрона в будь-який момент часу. Для системи з одним електроном,

щільність електронів пропорційно квадрату її хвильової функції. В цьому випадку електронна щільність відображає просторовий розподіл заряду і дозволяє знайти електричні властивості частинки, в зв'язку з чим електронна щільність називають також зарядової щільністю.[21]

В якості моделі стану електрона в молекулі, атомі або у кристалі прийнято уявлення про електронну хмару, щільність відповідних ділянок якої пропорційна ймовірності знаходження там електрона. Електронна хмару зображують у вигляді граничної поверхні, при цьому позначення електронної області за допомогою точок опускають. Простір навколо ядра, в якому найбільш ймовірно перебування електрона, називають атомною [21]

1.10 Bat файл

Bat-файли - це файли з розширенням .bat- це звичайні текстові файли з набором інструкцій командному процесору command.com для автоматичного виконання всіх містяться в такому файлі команд.

За допомогою пакетних файлів можливе створення досить потужних засобів для полегшення виконання трудомістких операцій, наприклад, копіювання, створення великих архівів, перевірки будь-яких зовнішніх умов і умовна обробка даних.[19]

РОЗДІЛ 2

МОДЕЛЮВАННЯ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ

2.1 Створення моделі високоентропійного сплаву

Для дослідження властивостей високоентропійних матеріалів було побудовано дві моделі сплаву TiMoNbVW. Кожна модель була побудована з однакової кубічної решітки титану групи 229 ($Im-3m$) з характеристиками решітки $a=3.269\text{\AA}$.

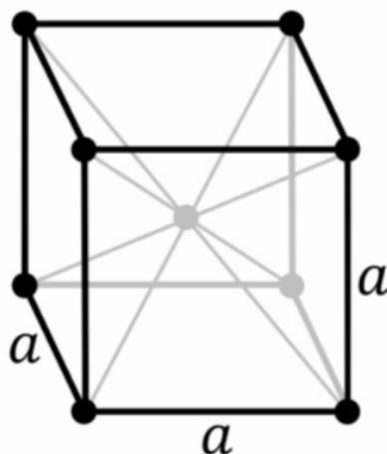


Рисунок 2.1 ОЦК решітка титану

З моделі титану було побудовано кристал розміром $2x-2y-3z$ рис. 2.2.

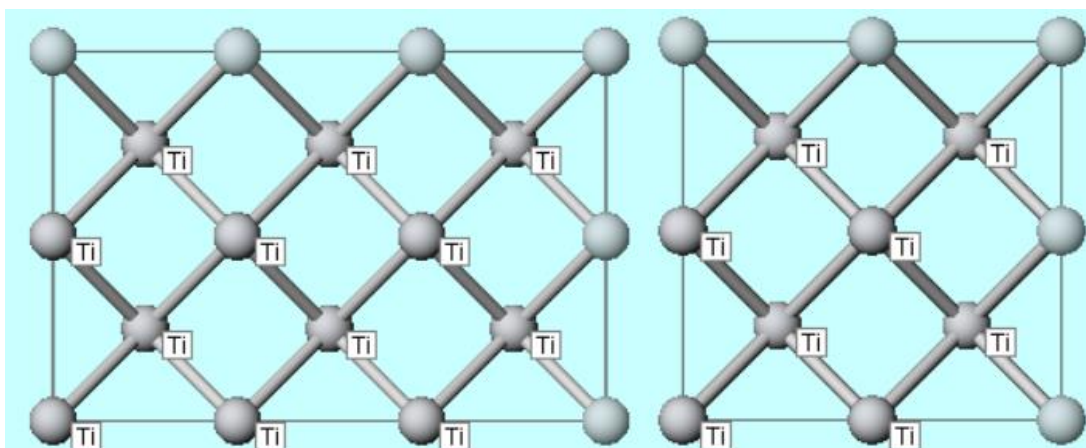


Рисунок 2.2 моделі кристалу титану $2x-2y-3z$ з огляду по Z та X

Та проведено заміну елементів титану на елементи Ti, Mo, Nb, V, W рис. 2.3. Положення розташування атомів металів у додатку Б рис. 2.3.

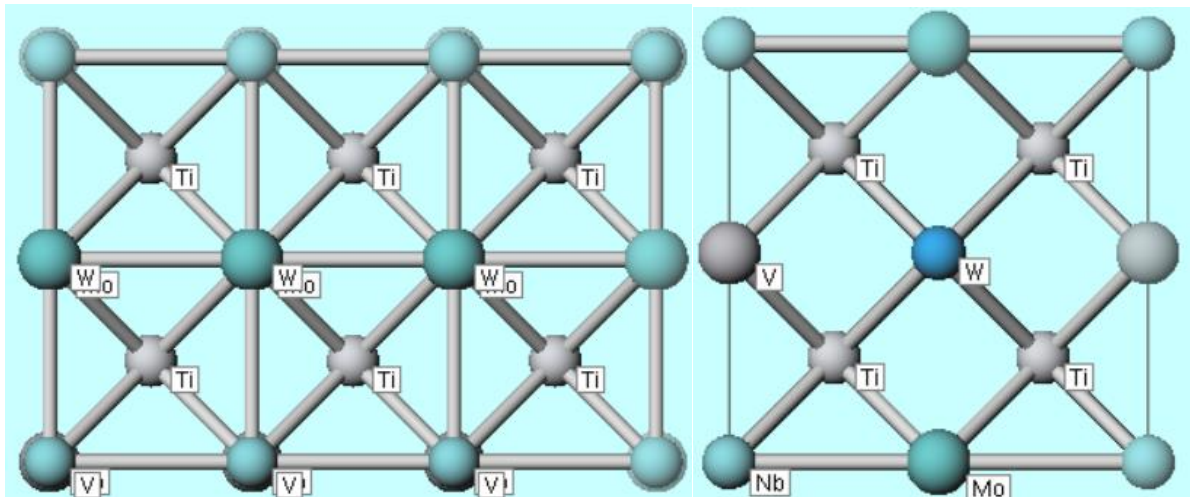


Рисунок 2.3 Модель ВЕС TiMoNbVW , $2x-2y-3z$ з огляду по Z та X

Після побудови було введено у модель атоми азоту рис. 2.4. Позиція розташування атомів у додатку Б

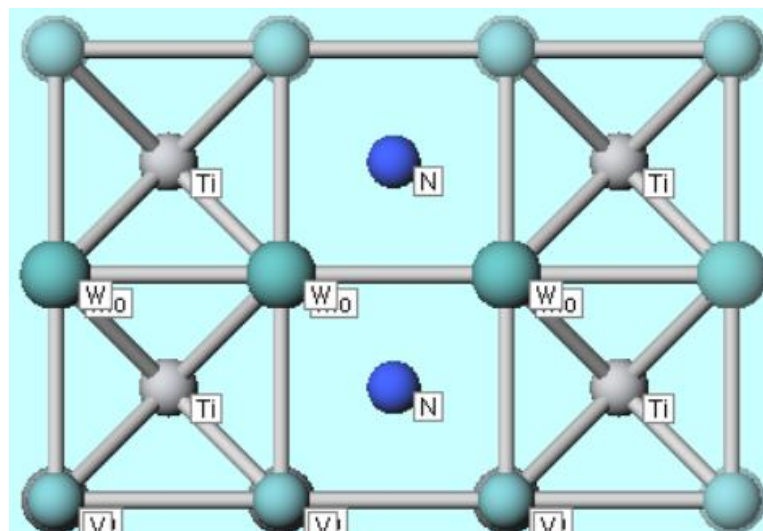


Рисунок 2.4 Модель ВЕС TiMoNbVW+N , $2x-2y-3z$ з огляду по Z

2.2 Моделювання ВЕСів

Для моделювання було використано програмний пакет Quantum Espresso та псевдопотенціали групи `pbe-mt_fhi.UPF` які розповсюджуються у вільному доступі на основному сайті QE [8]. Після завантаження цих файлів було створено стартовий файл типу `“.Bat”` де було прописано шлях та запити до моделювання. Приклад такого на рис.2.4

Моделювання високоентропійних сплавів проходило в декілька етапів які йдуть один за одним:

- 1) Релаксація.
- 2) Самоузгодженне поле.
- 3) Моделювання зони Бріллюена з К-точками.
- 4) Моделювання Band Structure, DOS та інші.

```
1 @echo off
2 echo *****
3 echo ** Quantum ESPRESSO Start **
4 echo *****
5 @echo on
6 cd /d "C:\winmos10\UserData\TiMoNbVWmag"
7 set ESPRESSO_PSEUDO=Til relax_qe_data
8 set OMP_NUM_THREADS=1
9 "C:\Program Files\MPICH2\bin\mpiexec.exe" -localonly 4 "C:\Program Files\Quantum ESPRESSO 64-bit 5.2.1-mpich2\bin\pw.exe"
10 < "C:\winmos10\UserData\TiMoNbVWmag\Til relax.pwin" | "C:\winmos10\wm_system\bin\xtee" "C:\winmos10\UserData\TiMoNbVWmag\Til relax.pwout"
11 @echo off
12 echo *****
13 echo ** Quantum ESPRESSO end **
14 echo *****
15 echo Exit in 10 seconds.
16 ping -n 10 localhost > nul

1 @echo off
2 echo *****
3 echo ** Quantum ESPRESSO Start **
4 echo *****
5 @echo on
6 cd /d "C:\winmos10\UserData\TiMoNbVWmag"
7 set ESPRESSO_PSEUDO=Tilss_qe_data
8 set OMP_NUM_THREADS=1
9 "C:\Program Files\MPICH2\bin\mpiexec.exe" -localonly 4 "C:\Program Files\Quantum ESPRESSO 64-bit 5.2.1-mpich2\bin\pw.exe"
10 < "C:\winmos10\UserData\TiMoNbVWmag\Tilss.pwin" | "C:\winmos10\wm_system\bin\xtee" "C:\winmos10\UserData\TiMoNbVWmag\Tilss.pwout"
11 "C:\Program Files\MPICH2\bin\mpiexec.exe" -localonly 4 "C:\Program Files\Quantum ESPRESSO 64-bit 5.2.1-mpich2\bin\pw.exe"
12 < "Tilss_qe_data\pw_bands.in" | "C:\winmos10\wm_system\bin\xtee" "Tilss_qe_data\pw_bands.out"
13 cd /d "Tilss_qe_data"
14 "C:\Program Files\Quantum ESPRESSO 64-bit 5.2.1-mpich2\bin\bands.exe" < "bands.in" | "C:\winmos10\wm_system\bin\xtee" "bands.out"
15 cd /d ..
16 "C:\Program Files\MPICH2\bin\mpiexec.exe" -localonly 4 "C:\Program Files\Quantum ESPRESSO 64-bit 5.2.1-mpich2\bin\pw.exe"
17 < "Tilss_qe_data\pw_dos.in" | "C:\winmos10\wm_system\bin\xtee" "Tilss_qe_data\pw_dos.out"
18 cd /d "Tilss_qe_data"
19 "C:\Program Files\Quantum ESPRESSO 64-bit 5.2.1-mpich2\bin\dos.exe" < "dos.in" | "C:\winmos10\wm_system\bin\xtee" "dos.out"
20 cd /d ..
21 cd /d "Tilss_qe_data"
22 "C:\Program Files\Quantum ESPRESSO 64-bit 5.2.1-mpich2\bin\projwfc.exe" < "projwfc.in" | "C:\winmos10\wm_system\bin\xtee" "projwfc.out"
23 cd /d ..
24 "C:\Program Files\MPICH2\bin\mpiexec.exe" -localonly 4 "C:\Program Files\Quantum ESPRESSO 64-bit 5.2.1-mpich2\bin\pw.exe"
25 < "Tilss_qe_data\pw_fermi.in" | "C:\winmos10\wm_system\bin\xtee" "Tilss_qe_data\pw_fermi.out"
26 @echo off
27 echo *****
28 echo ** Quantum ESPRESSO end **
29 echo *****
30 echo Exit in 10 seconds.
31 ping -n 10 localhost > nul
```

Рисунок 2.5 Wat файл зі шляхом та запитами до моделювання.

2.3 Релаксація моделей ВЕСів

Релаксація - багатоступінчастий процес встановлення рівноваги у термодинамічних та статичних системах які складаються з великої кількості частинок.

Оскільки процес релаксації є багатоступінчастий то у самому початку рівновага встановлюються за певним параметром. Всі процеси релаксації є нерівноважними процесами, при яких в системі відбувається дисипація енергії (тобто проводиться ентропія). тобто проводиться ентропія. У Quantum Espresso є два види релаксації.

Перший вид це звичайна релаксація (Relax) - виконує тільки оптимізацію атомарних координат, тобто обчислюються тільки сили. Другий вид це релаксація змінної комірки (relax-variable cell). Цей вид релаксації може змінювати як форму комірки, атомарні координати, сили так і тензор напруги.

Для моделювання було обрано relax-vs, шлях запиту можна побачити на рис.2.5 в процесі моделювання була отримана рівновага (у додатку B) та змінена структура решітки порівняно з рис. 2.3 та 2.4 вона зменшилась та отримала декілька зав'язків рис. 2.6 та 2.7

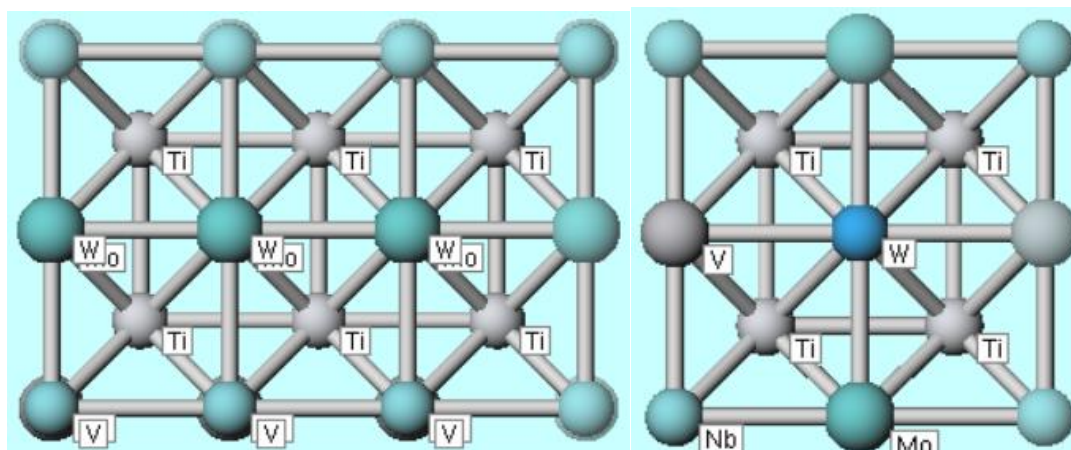


Рисунок 2.6 Зміна решітки TiMoNbVW в процесі релаксації

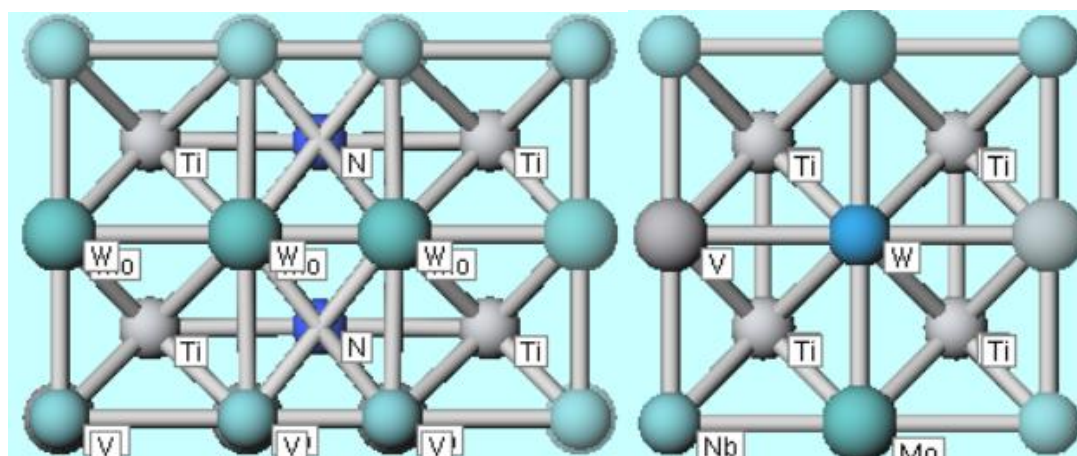


Рисунок 2.6 Зміна решітки TiMoNbVW+N в процесі релаксації

2.4 Моделювання самоузгодженого поля

Самоузгоджене поле або теорія середнього поля – процес вивчення. зміни та вирішення молекулярних обчислень й використовуються для розрахунку рівнянь власного значення.

Quantum Espresso використовує по чергово два види розрахунку самоузгодженого поля: Перший вид розрахунку це самоузгоджене поле Хартрі-Фока вона використовує формулу 2.1. яка описує середню взаємодію локального оператора кулона J_j та об'ємного оператора K_j до інших електронів

$$F_i = h_i + \sum_{j=1}^N (2J_j - K_j) \quad (2.1)$$

Де i кінетична енергія, h_i тяжіння електронів та j кулонівське відштовхування.

Але коли теорія Хартрі-Фока і теорії функціоналу щільності надає невірні значення й потрібно наблизити атоми та молекули до точної електронної або хвильової функції то до моделювання застосовується другий вид середнього поля. Це метод мультikonфігураційне самоузгоджене поле (MC-SCF) воно використовується для отримання якісно правильних еталонних станів молекул.

Результатом моделювання є два графіки SCF рис. 2.7 на яких зображена середня енергія від циклу самоузгодженого поля енергія від циклів приблизно однакова але в моделі з додаванням азоту є певно виражені піки підвищеної енергії.

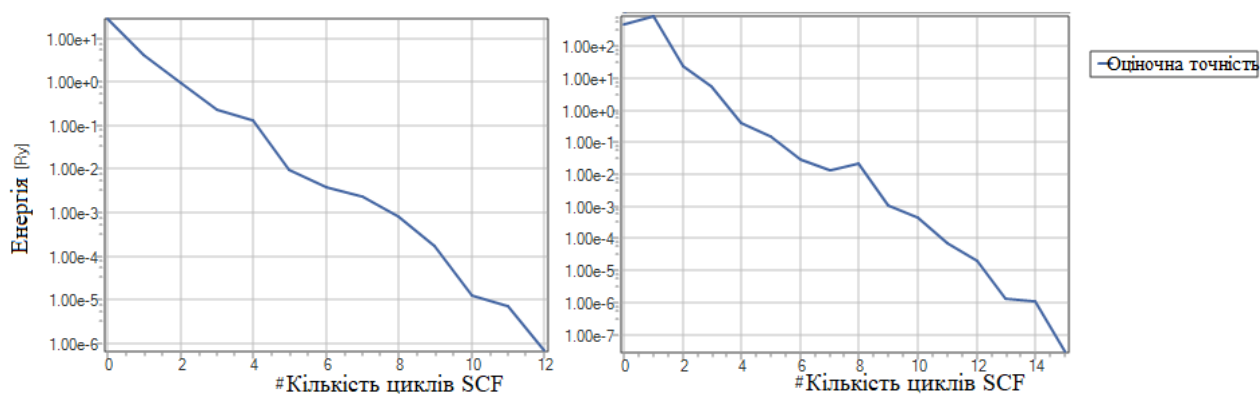


Рисунок 2.7 Середні показники енергій від циклу самоузгодженого поля для TiMoNbVW та TiMoNbVW+N

Основною ідеєю самоузгодженого поля є заміна та оптимізація задачі багатьох тіл (системи N тіл) на одночастинкову задачу з добре підібраним потенціалом, який заміняє дію всіх інших частинок на вибрану. Це в свою чергу дозволяє легко розв'язувати задачі з поняттям поведінки системи з порівняно незначними втратами

2.5 Процес знаходження К-точкового простору

Для моделювання вибраних сплавів було підібрано К точки методом відсікання кінетичної енергії від загальної енергії К-простору. Для відповідних значень енергії відсічення і К-точок повна енергія для різних к-точок і різних значень кінетичної енергії була розрахована з використанням методу самоузгодженого поля плоскої хвилі (PWscf) від quantum espresso.

Таблиця 1 Різниця загальної енергії різних К-точок

BEC	TiMoNbVW			TiMoNbVW+N		
	Total energy (Ry)			Total energy (Ry)		
	2*2*2	4*4*4	6*6*6	2*2*2	4*4*4	6*6*6
15	-307.13754	-307.1375	-307.13757	-368.3234	-368.3233	-368.3324
20	-307.35479	-307.35479	-307.3547	-368.70303	-368.7030	-368.7032
25	-307.38480	-307.38480	-307.38480	-368.86765	-368.8634	-368.8645
30	-307.38001	-307.39481	-307.39481	-368.75987	-368.8838	-368.8843
40	-307.3912	-307.39481	-307.39581	-368.91654	-368.9142	-368.9185

Надалі було побудовано графіки залежності між повною енергією і кінетичною енергією відсічення для різних значень К рис 2.8 та 2.9

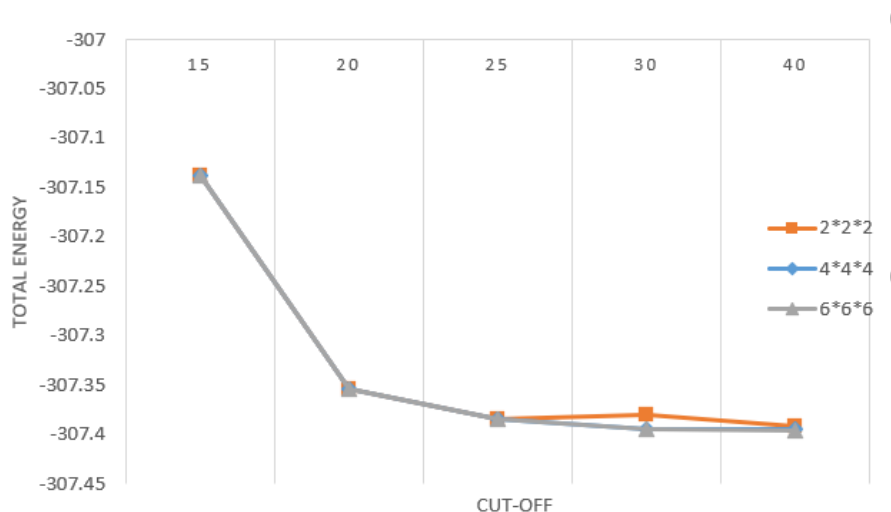


Рисунок 2.8 графік залежності між повною енергією і кінетичною енергією відсічення для TiMoNbVW

На графіку ми бачимо, що для К-точки 2*2*2 енергія не перетворюється що до збільшення енергії відсікання в свою чергу енергія К-точок 4*4*4 збігається у зоні

відсічки 25 отже для подальшого моделювання беремо сітку з К точок(4*4*4) і відключить енергію на 25

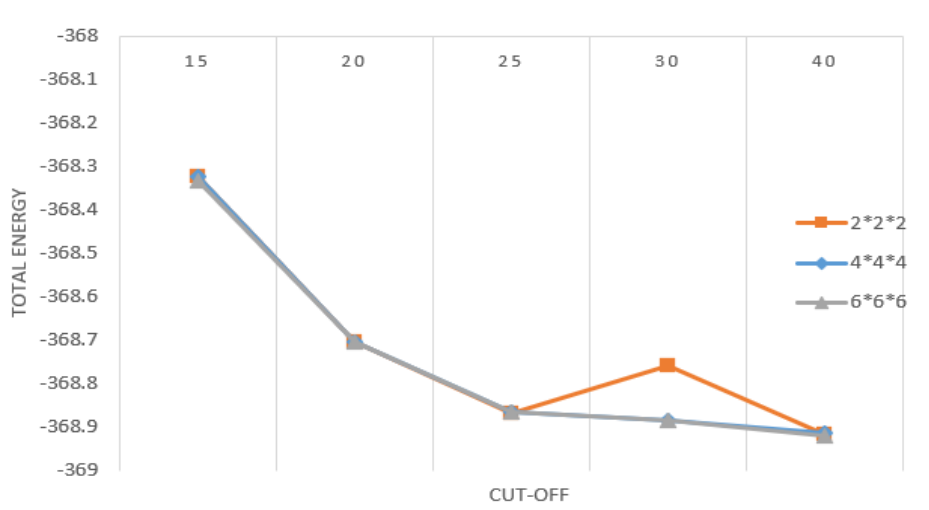


Рисунок 2.9 графік залежності між повною енергією і кінетичною енергією відсічення для TiMoNbVW+N

На графіку ми бачимо, що для сплаву x азотом повна енергія зростає в -60 Ry та у К-точках 2*2*2 енергія має значно вищий пік але так само не перетворюється що до збільшення енергії відсікання. Енергія К-точок 4*4*4 збігається у зоні відсічки 25 використаємо для побудови зони Бріллюена.

2.6 Моделювання зони Бріллюена

В період моделювання SCF створюється зона Бріллюена з певною кількістю к-точок та лінії високої симетрії.

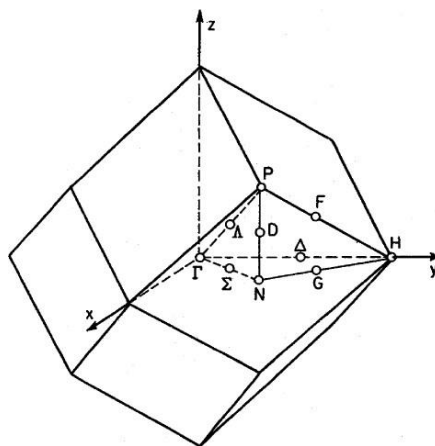


Рисунок 2.10 Зона Бріллюена ОЦК

Це в свою чергу дозволяє розраховувати координати вершин ЗБ і окремих точок у середині. А основні прямі і зворотні вектори решітки задаються як вхідні данні для розрахунку фонону та діапазону щоб визначити шляхи у ЗБ. Для досліджуваної високоентрапійної моделі використовується ЗБ ОЦК рис. 2.10.

У моделюванні досліджуваних ВЕСів зона Бріллюена дозволяє більш коректно проводити розрахунки зонної структури та щільності станів.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ

3.1 Моделювання зонної структури та щільності станів ВЕСів

В результаті моделювання було отримано графіки зонної структури та графіки щільності станів для сплавів рис. 3.1 та 3.4.

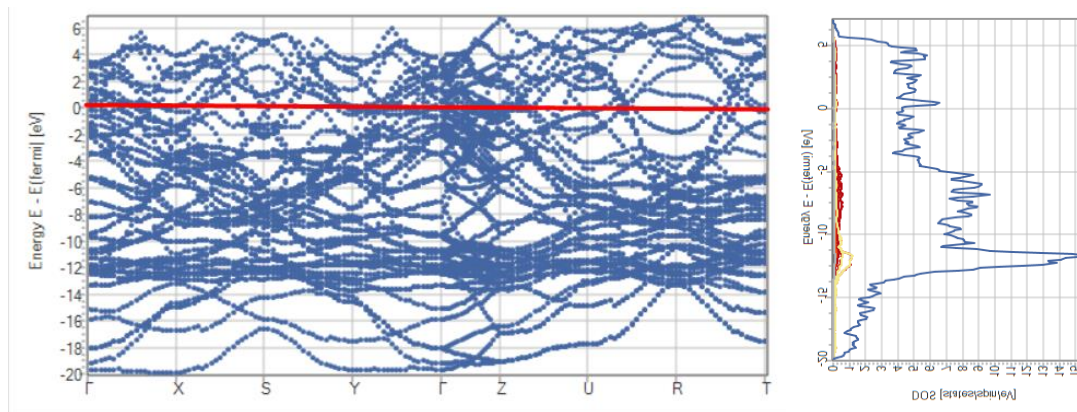


Рисунок 3.1 Зонна структура та щільність станів для TiMoNbVW

Для більш точного огляду результатів було створено наближення до дельта енергій від -6eV до 6eV за цим графіком можна чітко прослідкувати металеву провідність оскільки чітко видно зони прямого переходу від 37 до 43 що відповідає S-точка ЗБ та прямий перехід у точці Γ на рівні Фермі (0 eV) від 75 до 80 рис. 3.2.

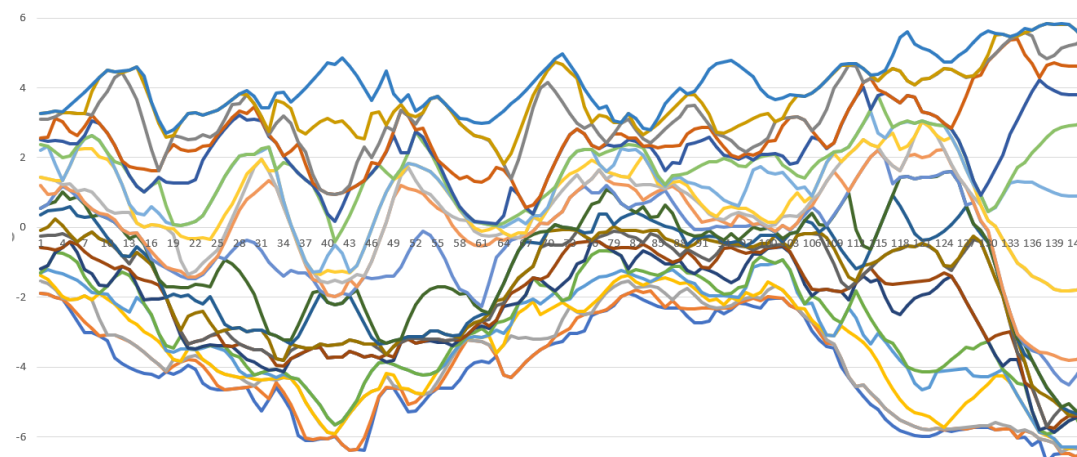


Рисунок 3.2 Наближення енергій -6eV до 6eV.

Щільність станів чітко відповідає до зонної структури і вказує на те що у зоні між -10 eV до -12 eV має найбільшу щільність стану. При наближенні рис. 3.3 і

розділенні станів на окремі матеріали у додатку Г, було прибрано загальну щільність що відповідала синій смужці.

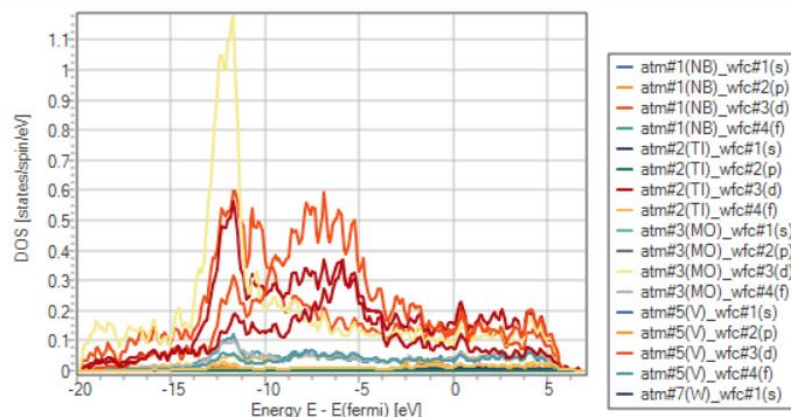


Рисунок 3.3 Щільність станів TiMoNbVW

Проводячи аналіз окремих графіків щільності великі піки займають d орбіталі титану, ніобію та молібдену у зоні від -15eV до -10eV й вольфраму і ванадію займають зону від -10eV до -5eV. Це вказує на колективізований стан d орбіталей та високу щільність у цих зонах. В свою чергу s-p орбіталі мають незатухаючий характер в результаті чого вказують на рівнозначні вклади у щільність вдовж всієї енергетичної лінії як у валентній так і у зоні провідності між рівнем Фермі також це має явний характер металу оскільки ЗЗ немає або є але досить не значними розмірами.

Для TiMoNbVW з вкрапленням азоту на графіку зонної рис. 3.6 структури видна значна різниця у розподілі смуг.

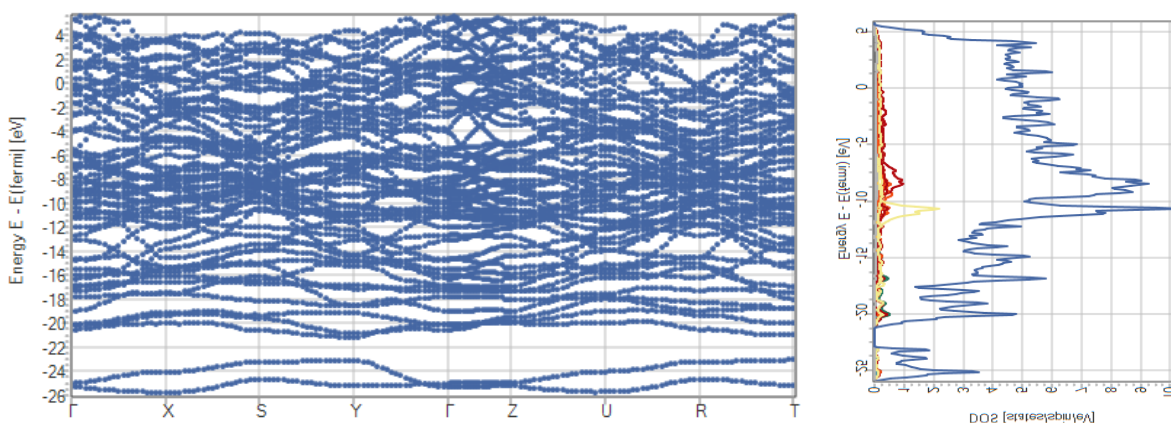


Рисунок 3.4 Зонна структура та щільність стану TiMoNbVW+N

При наближенні графіку енергетичної смуги від -6eV до 6eV й аналізуючи смуги зонної структури можна сказати про появу незначних заборонених зон які мають незначні розміри до 0.2eV така зона зображена у S-точці (від 28 до 35) та значний перехід від рівня нижче фермі до рівня вище фермі (0eV). Цьому рівню відповідає зони від Y до Г точок (50-100) з подальшими контактами, тобто валентна зона з зоною провідності створюють значну зону перекриття що є дуже характерним для металів.

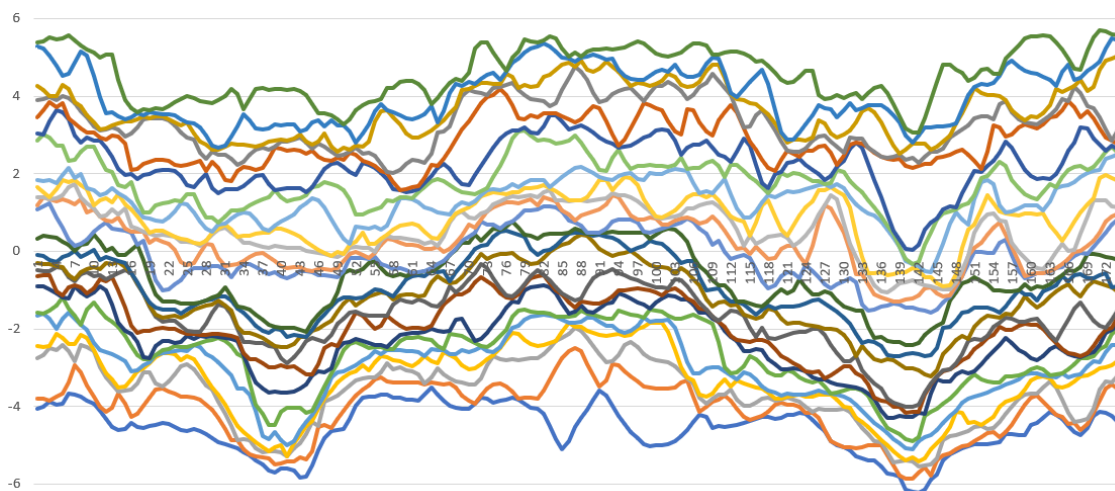


Рисунок 3.5 Наближення енергій -6eV до 6eV .

Аналізуючи щільність станів на рис 3.6 та у додатку Г що молібден має значну кількість щільності d орбіталей створюючи пік у зоні енергії від -12eV та -10eV . В свою чергу вкраплення азоту створюють під рівень з великою забороненою зоною від -25eV до -19eV , у зоні -19eV -- -10eV утримується значна щільність p орбіталей. В інших випадках поведінка окремих матеріалів повторюється з чистим зразком.

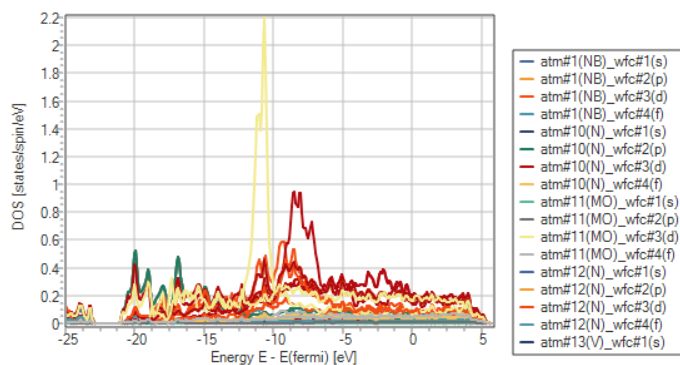


Рисунок 3.6 Щільність станів TiMoNbVW+N

3.2 Моделювання електронної щільності

У процесі моделювання було отримано карти електронної щільності. Карта має три зрізи кожен на рівень знаходження атомів матеріалів. Сині, зелені та червоні контури представляють нульову і сильну щільність відповідно. Щільність ніобія та молібдену, титану та азоту і ванадію і вольфраму зображені на рис 3.7 та 3.8

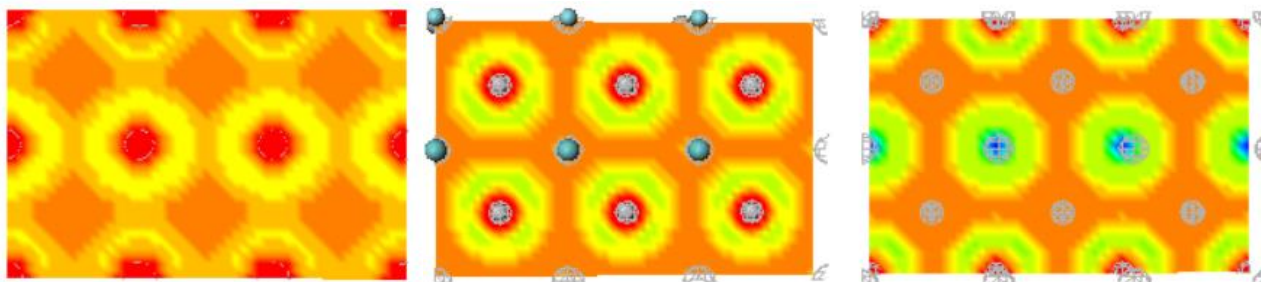


Рисунок 3.7 карта електронної щільності TiMoNbVW

Оскільки високоентропійні сплави які було промодельована мають однакову структуру то різниця між ними не є значною. На карті щільності бачимо що найбільш високий шанс виявлення електрона є біля самого атому в подальшому цей шанс зменшується. Також слід зазначити що у атомах вольфраму ймовірність виявити електрон біля атому менша ніж у інших атомів.

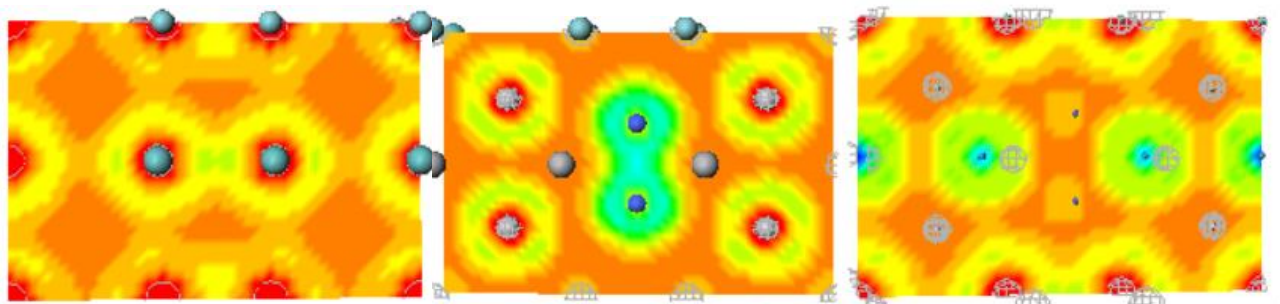


Рисунок 3.8 карта електронної щільності TiMoNbVW+N

На даних картах щільності бачимо незначні зміни у ймовірності знаходження електрону біля ядра а саме у зелених зонах. Біля азоту також ймовірність виявити електрон найменша.

ВИСНОВОК

Робота присвячена вивченню актуальної теми у матеріалознавстві, а саме моделювання високоентропійних сплавів. Оскільки багато з цих сплавів вважаються перспективними конструкційними матеріалами через високу міцність, пластичність, ударну в'язкість, то здатність до швидкого моделювання є досить актуальною темою, а особливо п'яти та шести компонентних варіантів через їх величезну кількість комбінацій як у виборі елементів, так і їх різниці концентрацій.

Перед початком роботи була проведена бесіда з техніки безпеки при роботі з персональним комп'ютером. У літературному огляді розглянуті інформації про: високоентропійні матеріали, Quantum espresso, основи на якому вона побудована та методики моделювання. Було створено моделі п'яти компонентних ВЕСів а саме TiMoNbVW та TiMoNbVW з вкрапленнями азоту. В процесі моделювання було проведені процеси релаксації, самоузгодженого поля та знайдені К-точки для подальшого моделювання.

В результаті моделювання було отримано зонні структури які мають співпадіння між собою та однаковий характер поведінки а саме металеву провідність. Але структура з вкрапленням азоту має більш широкую кількість смуг. Однакові зони контакту в чистій моделі і в моделі з азотом мають невелику різницю, оскільки в другій моделі є невелика заборонена зона яка дорівнює 0.2eV у точці S та більш широку зону контакту у точці Г. Промодельована щільність стану чітко відповідає до зонної структури. Обі моделі мають характерні схожі ознаки між собою особливо це видно при аналізі D орбіталей. Молібден вказує на найбільшу щільність у матеріалі між енергією від -12eV до -10eV . У TiMoNbVW+N азот має характерно виражену щільність з 33 в проміжку енергій між -25eV до -17eV . В свою чергу s-p орбіталі мають незатухаючий характер в результаті чого вказують на рівнозначні вклади у щільність вдовж всієї енергетичної лінії. Та промодельовано електронну щільність яка вказує на ймовірність присутності електрона в певному просторі у кристалі.

СПИСОК ДЖЕРЕЛ ТА ПОСИЛАНЬ

1. The Laves Phase Structures Archived 2009-03-02 at the Wayback Machine. nrl.navy.mil. Accessed on 2019
2. Yeh, Jien Wei; Chen, Yu Liang; Lin, Su Jien; Chen, Swe Kai (November 2007). "High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation". Materials Science Forum. **560**: 1–9
3. J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes, Advanced Engineering Materials 6 (5) (2016)
4. Tsao T.-K., Yeh A.-C., Murakami H. The Microstructure Stability of Precipitation Strengthened Medium to High Entropy Superalloys // Metall. Mater. Trans. A. 2017. Vol. 48, № 5. P. 2435–2442.
5. Zhao J.-C., Larsen M., Ravikumar V. Phase precipitation and time–temperature transformation diagram of Hastelloy X // Mater. Sci. Eng. A. 2000. Vol. 293, № 1–2. P. 112–119. 36.
6. Zhao J.-C., Henry M.F. The thermodynamic prediction of phase stability in multicomponent superalloys // JOM. 2012. Vol. 54, № 1. P. 37–41
7. Senkov O. N., Wilks G. B., Scott J. M., Miracle D. B. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys, 19, 2011. p. 704
8. Quantum ESPRESSO Foundation - Home of the Quantum ESPRESSO Foundation”2021
9. Paolo Giannozzi; Stefano Baroni; Nicola Bonini; Matteo Calandra; Roberto Car; Carlo Cavazzoni; Davide Ceresoli; Guido L Chiarotti et al. (2021). “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials”. Journal of Physics: Condensed Matter
10. Schwerdtfeger, P. The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory. ChemPhysChem, 12(17), 3143–3155(2011).
11. Dr. Eva Rauls. Master’s Thesis Stavanger, 15th June, 2018

- 12 Anthony J. Leggett. Electronic band structure and Dirac. Selected Topics in Condensed Matter Physics 2010.
- 13 **Graphene Density of States** R. B. Laughlin May 19, 2016
14. Beiser Arthur. Concepts of modern physics. 2003
15. Andrea Dal Corso. Points inside the Brillouin zone. 2016
16. Setyawan, W., & Curtarolo, S. (2010). High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. Computational Materials Science, 49(2).
17. E. Matito B. Silvi, Mr. Durand and Miguel Sola, " Electron localization function at correlated level 125,2017
18. Pilmé E. Renault, T. Eyed Tahra, G. and N. Montavon Galland, " Introduction to ELF topological analysis in the field of quasi-relativistic quantum computing, J. Chem. Theory of Computing, vol. 8,2016
19. Bill Stewart. 10 tips for using scripts // Windows IT Pro/RE. - 2016.
20. Density-Functional Theory by Paul W. Ayers, Weitao Yang, 2016
21. A.G. Shklovsky, A.V. Beregovoy 'Theory of the electron density functional for atoms and simple molecules', Belgorod, 2014
22. Ward, D. and Volkmer, S. (2019). How to Derive the Schrodinger Equation. Available at: 29 May 2019.
23. W. Koch, M. C. Holthausen, —A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH: New York, 2016
24. Sergey Seriy, "Modern Ab-Initio Calculations on Modified Tomas-Fermi-Dirac Theory" Open Journal of Modelling and Simulation, 2015
25. Viraht Sahni, "The Hohenberg-Kohn Theorems and Kohn-Sham Density Functional Theory", Quantal Density Functional Theory, January 2016

ДОДАТКИ

Додаток А

Таблиця 1.2 Позначення k-точок в зоні Бріллюена

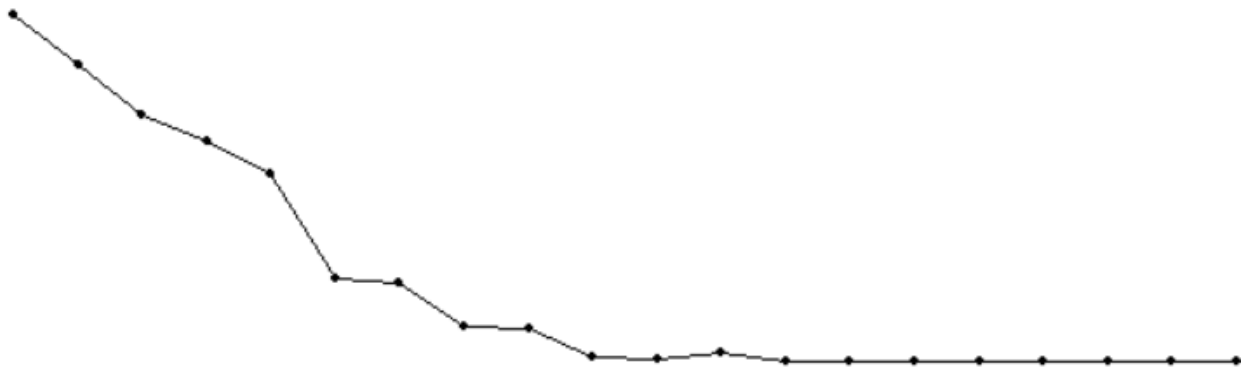
Позначення	Значення символу
Г	Центр зони Бріллюена
Звичайна кубічна гратка	
М	Центр ребра
R	Кутова точка
X	Центрована кубічна грань
Гранецентрована кубічна гратка	
К	Середина ребра, що з'єднує дві шестикутні грані
L	Центр шестикутної грані
U	Середина ребра, що з'єднує шестикутну і квадратну Грані
W	Кутова точка
X	Центр квадратної грані
Об'ємно-центрована кубічна гратка	
H	Кутова точка, що з'єднує чотири ребра
N	Центрована кубічна грань
P	Кутова точка, що з'єднує три ребра
Гексагональна гратка	
A	Центр шестикутної грані
H	Кутова точка
K	Середина ребра, що з'єднує дві прямокутні грані
L	Середина ребра, що з'єднує шестикутну і прямокутну грані

Додаток Б

Позиція розташування атомів металів (Å)							
TiMoNbVW				TiMoNbVW+N			
ATOMIC_POSITIONS angstrom				ATOMIC_POSITIONS angstrom			
NB	0.000	0.000	0.0000	NB	0.00000	0.00000	0.00000
TI	1.634	1.6345	1.6345	TI	1.63450	1.63450	1.63450
MO	3.269	0.000	0.00000	MO	3.26900	0.00000	0.00000
TI	4.90350	1.63450	1.63450	TI	4.90350	1.63450	1.63450
V	0.00000	3.26900	0.00000	V	0.00000	3.26900	0.00000
TI	1.63450	4.90350	1.63450	TI	1.63450	4.90350	1.63450
W	3.26900	3.26900	0.00000	W	3.26900	3.26900	0.00000
TI	4.90350	4.90350	1.63450	TI	4.90350	4.90350	1.63450
NB	0.00000	0.00000	3.26900	NB	0.00000	0.00000	3.26900
TI	1.63450	1.63450	4.90350	N	1.63450	1.63450	4.90350
MO	3.26900	0.00000	3.26900	MO	3.26900	0.00000	3.26900
TI	4.90350	1.63450	4.90350	N	4.90350	1.63450	4.90350
V	0.00000	3.26900	3.26900	V	0.00000	3.26900	3.26900
TI	1.63450	4.90350	4.90350	N	1.63450	4.90350	4.90350
W	3.26900	3.26900	3.26900	W	3.26900	3.26900	3.26900
TI	4.90350	4.90350	4.90350	N	4.90350	4.90350	4.90350
NB	0.00000	0.00000	6.53800	NB	0.00000	0.00000	6.53800
TI	1.63450	1.63450	8.17250	TI	1.63450	1.63450	8.17250
MO	3.26900	0.00000	6.53800	MO	3.26900	0.00000	6.53800
TI	4.90350	1.63450	8.17250	TI	4.90350	1.63450	8.17250
V	0.00000	3.26900	6.53800	V	0.00000	3.26900	6.53800
TI	1.63450	4.90350	8.17250	TI	1.63450	4.90350	8.17250
W	3.26900	3.26900	6.53800	W	3.26900	3.26900	6.53800
TI	4.90350	4.90350	8.17250	TI	4.90350	4.90350	8.17250

Додаток В

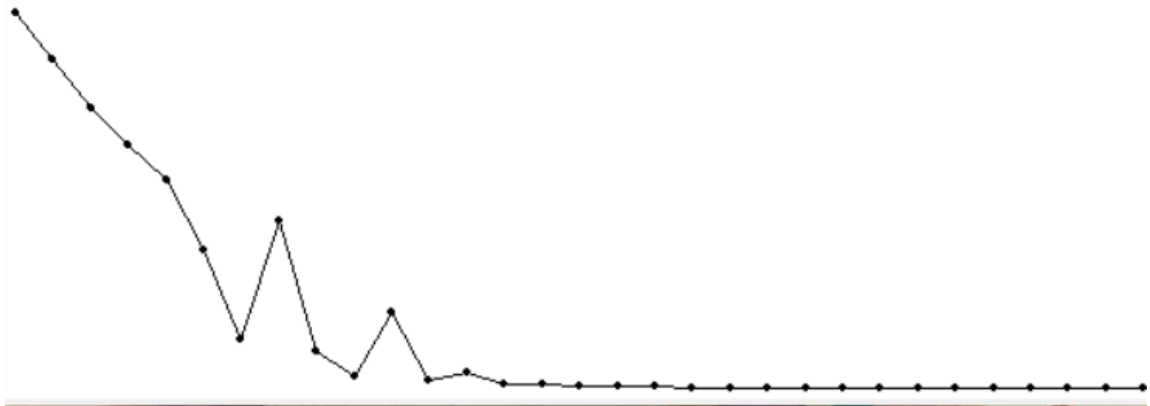
Графік та кроки релаксації TiMoNbVW



```
STEP= 0 Etot= -380.36471760 Ry Ftot= 0.146860 EFermi= 10.0315 ev
STEP= 1 Etot= -385.91687704 Ry Ftot= 0.133499 EFermi= 11.6413 ev
STEP= 2 Etot= -391.41242263 Ry Ftot= 0.102663 EFermi= 14.7763 ev
STEP= 3 Etot= -394.19862839 Ry Ftot= 0.099686 EFermi= 19.4751 ev
STEP= 4 Etot= -397.74066027 Ry Ftot= 0.306749 EFermi= 26.1492 ev
STEP= 5 Etot= -409.26947307 Ry Ftot= 1.088616 EFermi= 36.0291 ev
STEP= 6 Etot= -409.66223970 Ry Ftot= 2.767710 EFermi= 56.6748 ev
STEP= 7 Etot= -414.65051355 Ry Ftot= 1.771461 EFermi= 49.8892 ev
STEP= 8 Etot= -414.70492640 Ry Ftot= 1.074905 EFermi= 40.7671 ev
STEP= 9 Etot= -417.78479662 Ry Ftot= 0.231591 EFermi= 44.8001 ev
STEP= 10 Etot= -418.15713877 Ry Ftot= 0.283578 EFermi= 46.1171 ev
STEP= 11 Etot= -417.47433640 Ry Ftot= 1.077882 EFermi= 48.6835 ev
STEP= 12 Etot= -418.34392656 Ry Ftot= 0.484411 EFermi= 46.9316 ev
STEP= 13 Etot= -418.36482539 Ry Ftot= 0.279651 EFermi= 47.1197 ev
STEP= 14 Etot= -418.37379823 Ry Ftot= 0.009179 EFermi= 47.0087 ev
STEP= 15 Etot= -418.37382977 Ry Ftot= 0.009767 EFermi= 47.0173 ev
STEP= 16 Etot= -418.37384191 Ry Ftot= 0.002233 EFermi= 47.0148 ev
STEP= 17 Etot= -418.37384203 Ry Ftot= 0.002468 EFermi= 47.0138 ev
STEP= 18 Etot= -418.37384242 Ry Ftot= 0.000672 EFermi= 47.0140 ev
STEP= 19 Etot= -418.37384231 Ry Ftot= 0.000249 EFermi= 47.0152 ev
STEP= 20 Etot= -418.37382973 Ry Ftot= 0.004474 EFermi= 47.0229 ev
```

Додаток В

Графік та кроки релаксації TiMoNbVW +N

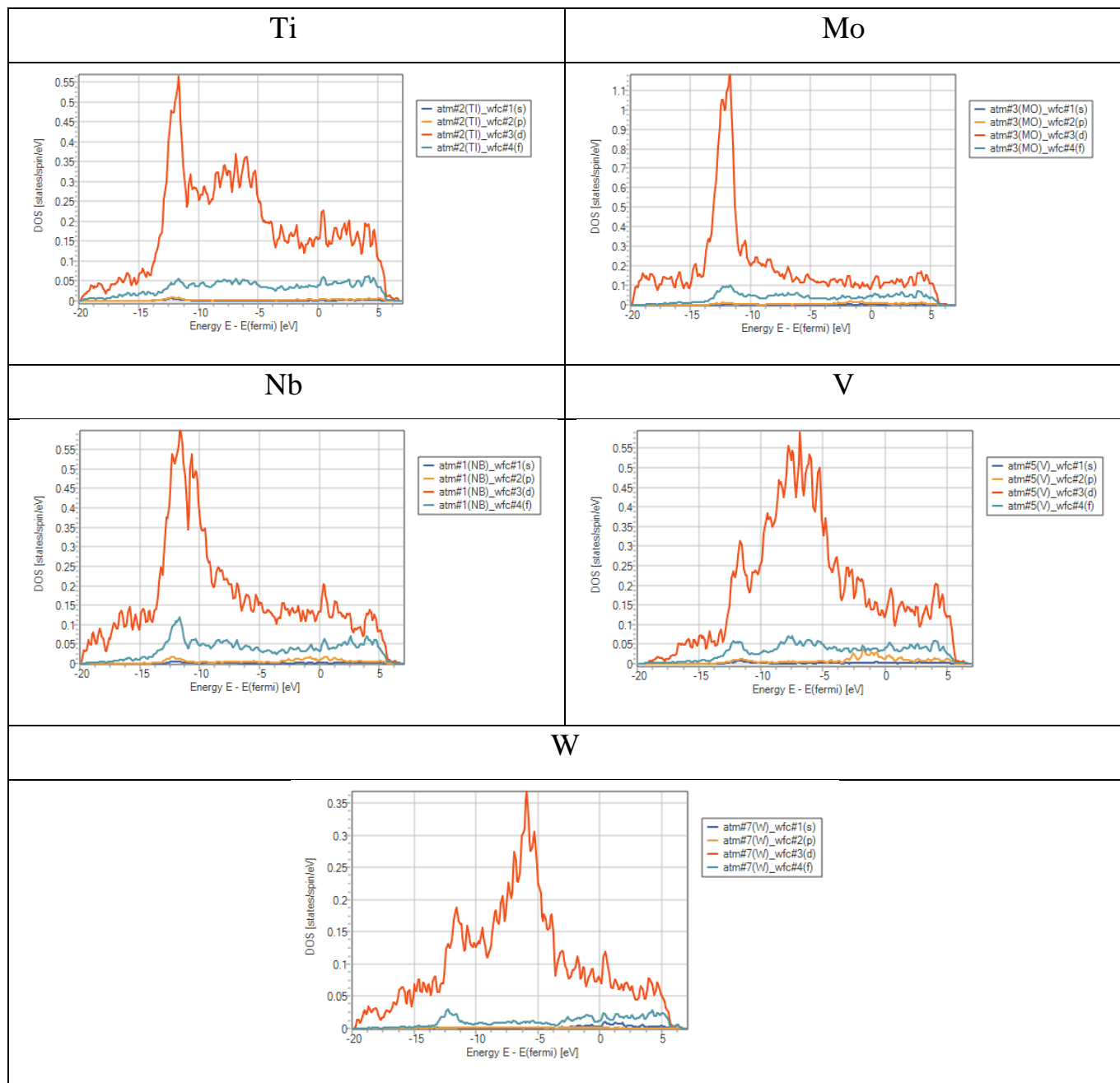


```
STEP= 0 Etot= -431.10646623 Ry Ftot= 0.399980 EFermi= 9.0447 ev
STEP= 1 Etot= -437.07524544 Ry Ftot= 0.468521 EFermi= 10.6316 ev
STEP= 2 Etot= -443.44079014 Ry Ftot= 0.539580 EFermi= 13.5613 ev
STEP= 3 Etot= -448.18981812 Ry Ftot= 0.396947 EFermi= 17.9840 ev
STEP= 4 Etot= -452.57898248 Ry Ftot= 0.571236 EFermi= 23.4066 ev
STEP= 5 Etot= -461.57322160 Ry Ftot= 2.207846 EFermi= 31.1406 ev
STEP= 6 Etot= -472.91278182 Ry Ftot= 7.888514 EFermi= 44.1133 ev
STEP= 7 Etot= -457.86984955 Ry Ftot= 7.363007 EFermi= 59.4285 ev
STEP= 8 Etot= -474.48992873 Ry Ftot= 7.487268 EFermi= 46.8162 ev
STEP= 9 Etot= -477.68035530 Ry Ftot= 2.674001 EFermi= 46.6299 ev
STEP= 10 Etot= -469.56215060 Ry Ftot= 3.830034 EFermi= 45.3210 ev
```

```
STEP= 11 Etot= -478.35711254 Ry Ftot= 2.574153 EFermi= 46.0075 ev
STEP= 12 Etot= -477.19556614 Ry Ftot= 2.709495 EFermi= 44.1565 ev
STEP= 13 Etot= -478.82154402 Ry Ftot= 1.225552 EFermi= 45.1545 ev
STEP= 14 Etot= -478.77426677 Ry Ftot= 1.891326 EFermi= 45.7974 ev
STEP= 15 Etot= -479.00987119 Ry Ftot= 0.535212 EFermi= 45.4479 ev
STEP= 16 Etot= -479.06674489 Ry Ftot= 0.351244 EFermi= 45.9001 ev
STEP= 17 Etot= -479.10575884 Ry Ftot= 0.179396 EFermi= 45.9690 ev
STEP= 18 Etot= -479.12790236 Ry Ftot= 0.178598 EFermi= 45.7784 ev
STEP= 19 Etot= -479.14211996 Ry Ftot= 0.252261 EFermi= 45.8618 ev
STEP= 20 Etot= -479.18286051 Ry Ftot= 0.489969 EFermi= 46.0678 ev
STEP= 21 Etot= -479.18418315 Ry Ftot= 0.437183 EFermi= 46.1763 ev
STEP= 22 Etot= -479.20101745 Ry Ftot= 0.454030 EFermi= 46.2037 ev
STEP= 23 Etot= -479.23499043 Ry Ftot= 0.196508 EFermi= 46.1207 ev
STEP= 24 Etot= -479.24397182 Ry Ftot= 0.069832 EFermi= 46.1811 ev
STEP= 25 Etot= -479.24673188 Ry Ftot= 0.047369 EFermi= 46.2193 ev
STEP= 26 Etot= -479.24729802 Ry Ftot= 0.033290 EFermi= 46.2468 ev
STEP= 27 Etot= -479.24745856 Ry Ftot= 0.022695 EFermi= 46.2601 ev
STEP= 28 Etot= -479.24751434 Ry Ftot= 0.004177 EFermi= 46.2560 ev
STEP= 29 Etot= -479.24751656 Ry Ftot= 0.001791 EFermi= 46.2568 ev
STEP= 30 Etot= -479.24751715 Ry Ftot= 0.000861 EFermi= 46.2558 ev
STEP= 31 Etot= -479.24751721 Ry Ftot= 0.000568 EFermi= 46.2563 ev
```


Додаток Г

Наближення графіку щільності станів окремих матеріалів TiMoNbVW



Додаток Г

Наближення графіку щільності станів окремих матеріалів TiMoNbVW+N

