

Ing. Eva Vitkovská

Autoreferát dizertačnej práce

NUMERICKÁ SIMULÁCIA VLASTNOSTÍ TUHÝCH LÁTOK NA MIKROSKOPICKEJ ÚROVNI

na získanie akademickej hodnosti doktor (philosophiae doctor, PhD.)

v doktorandskom študijnom programe: Fyzikálne inžinierstvov študijnom odbore5.2.48. fyzikálne inžinierstvo

Miesto a dátum: Bratislava, 3. 10. 2016

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A INFORMATIKY

Ing. Eva Vitkovská

Autoreferát dizertačnej práce

NUMERICKÁ SIMULÁCIA VLASTNOSTÍ TUHÝCH LÁTOK NA MIKROSKOPICKEJ ÚROVNI

na získanie akademickej hodnosti doktor (philosophiae doctor, PhD.)

v doktorandskom študijnom programe: Fyzikálne inžinierstvo

Miesto a dátum: Bratislava, 3. 10. 2016

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia

Na	Ústave jadrového a fyzikálneho inžinierstva, Fakulty elektrotechniky						
	a informatiky STU v Bratislave						
Predkladateľ:	Ing. Eva Vitkovská						
	Slovenská technická univerzita v Bratislave,						
	Fakulta elektrotechniky a informatiky,						
	Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva,						
	Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava						
Školiteľ:	prof. Ing. Peter Ballo, PhD.						
	Slovenská technická univerzita v Bratislave,						
	Fakulta elektrotechniky a informatiky,						
	Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva,						
	Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava						
Oponenti:	prof. Ing. Roman Martoňák, DrSc.						
	Fakulta matematiky, fyziky a informatiky						
	Univerzity Komenského v Bratislave,						
	Mlynská dolina, 842 48 Bratislava						
	prof. Ing. Jozef Janovec, DrSc.						
	Slovenská technická univerzita v Bratislave,						
	SlovakION (UVP OUP REK),						
	Vazovova 5, 812 43 Bratislava						
Autoreferát bol r	ozoslaný:						
Obhajoba dizerta	ačnej práce sa koná:						
Na	Ústave jadrového a fyzikálneho inžinierstva, Fakulty elektrotechniky						
	a informatiky STU v Bratislave, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, miestnosť						

prof. Dr. Ing. Miloš Oravec, dekan FEI STU v Bratislave

OBSAH

1		ÚVOD	.4
2		CIELE DIZERTAČNEJ PRÁCE	4
3		SÚČASNÝ STAV	5
	3.1 3.2	 Hranice zŕn v železe Oxid uraničitý 	5 7
4		TEORETICKÝ ÚVOD	8
	4.1 4.2 4.3	 Sklz a migrácia hraníc zŕn Popis vzájomnej interakcie Dvojkomponentná-DFT 	. 8 . 9 10
5		ZHRNUTIE VÝSLEDKOV DIZERTAČNEJ PRÁCE	11
	5.1 5.2	 HRANICE ZŔN V ŽELEZE OXID URANIČITÝ 	11 16
6		PRÍNOSY DIZERTAČNEJ PRÁCE	17
7		ZÁVER	18
8		LITERATÚRA	19
9		PUBLIKAČNÁ ČINNOSŤ	22
1()	SUMMARY	23

1 Úvod

Ľudská invencia a túžba po objavovaní nového a dosahovaní nedosiahnuteľného vedie stále k smelším a smelším projektom. Vyššie stavby, rýchlejšie lietadlá, bezpečnejšie autá, výkonnejšie počítače či pohodlnejšie tenisky v sebe zahŕňajú rozsiahly materiálový výskum. Každú vec je potrebné okrem iného zostrojiť z nejakého materiálu, ktorý má požadované vlastnosti. V súčasnosti nároky na parametre materiálov neustále rastú a sú viac a viac špecifické.

Konkrétne vlastnosti sú dôsledkom jedinečnosti vnútornej štruktúry použitého materiálu. Pre návrh nových, ale aj pochopenie a určenie limitov už známych materiálov je dôležité porozumieť väzbám medzi mikroskopickou štruktúrou a makroskopickými vlastnosťami. V snahe o porozumenie týchto väzieb sa môžeme opierať ako o experimentálne techniky tak o počítačové simulácie. Experimentálne techniky nemajú problém pracovať s makroskopickými vzorkami, avšak smerom k menším rozmerom sú techniky náročnejšie a zložitejšie. Pri počítačových simuláciách naopak nie je problém simulovať malé zhluky atómov jedného typu, avšak smerom k väčším objemovým či viaczložkovým materiálom prudko narastá výpočtový výkon. Vďaka veľkému rozvoju v oblasti výpočtovej i experimentálne techniky sa k sebe postupne obidva prístupy približujú. Je dôležité zdôrazniť, že ako experimentálne techniky tak počítačové simulácie sú v materiálovom výskume nesmierne dôležité, vo svojej úlohe nezastupiteľné a vzájomne sa dopĺňajú. Bez experimentov by nebolo poznanie. Prínos počítačových simulácií je najmä v nasledovných oblastiach:

- Náhľad na ideálny materiál môže byť veľkým prínosom z teoretického hľadiska, nakoľko experimenty sú vždy viazané na reálne materiály obsahujúce defekty a prímesi.
- Pomáhajú analyzovať problémy nedostupné (napr. štruktúra hraníc zŕn v rovine rozhrania) či nedosiahnuteľné (vysoké tlaky, teploty) experimentálnou technikou.
- Ukazujú trendy pri vývoji a analýze nových materiálov. Pomáhajú porozumieť vlastnostiam na mikroskopickej úrovni, a tak môžu viesť k vývoju nových materiálov so špecifickými vlastnosťami.
- Môžu byť doplnkom k experimentálnej technike za účelom zlepšenia interpretácie nameraných dát (napr. simulácia doby života pozitrónu).

Jednou zo súčasných výziev v oblasti energetiky, ale súbežne aj materiálového výskumu, sú jadrové reaktory 4. generácie a fúzne reaktory. Na výstavbu sa budú používať rôzne druhy ocelí, ktorých základnou zložkou je polykryštalické železo [1-3]. Tieto ocele budú musieť odolávať vyšším teplotám, vyšším neutrónovým tokom, vyšším tlakom a silne koróznemu prostrediu po dobu životnosti elektrárne, ktorá sa plánuje aspoň na 60 rokov. Podrobná mikroskopická analýza defektov v železe a ich vplyvu na mechanické a magnetické vlastnosti môže prispieť k pokroku v tejto oblasti. Výzvou nie sú len konštrukčné materiály ale aj palivo. Cieľom priemyslu je znížiť cenu palivového cyklu a zvýšiť flexibilitu a spoľahlivosť počas prevádzky. Toto úsilie vyžaduje ako zmenu úpravy paliva tak následnú analýzu jeho vlastností [4, 5]. Na základe týchto trendov sme stanovili ciele tejto dizertačnej práce.

2 CIELE DIZERTAČNEJ PRÁCE

Dizertačná práca má nasledovné ciele:

- 1. Analyzovať a popísať štruktúru veľkoplošných povrchov a hraníc zŕn v okolí rozhrania. Vytvoriť program založený na CSL teórii, ktorý bude generovať geometrické konfigurácie atómov pre rôzne typy hraníc zŕn.
- 2. Vytvoriť masívne paralelné genetické algoritmy na optimalizáciu štruktúr z bodu 1 a zabezpečiť efektívnu komunikáciu medzi jednotlivými CPU.
- 3. Naštudovať si a dôkladne porozumieť problematike magnetických vlastností materiálov na mikroskopickej úrovni.
- 4. Simulovať interakciu bodových defektov s rozhraniami a popísať ich vplyv na mechanické a magnetické vlastnosti daného materiálu.

5. Aplikovať *ab initio* metódy za účelom charakterizácie magnetických a elektrónových vlastností rozhraní.

Ciele boli v priebehu štúdia doplnené ešte o jeden bod. Dôvodom doplnenia bol mesačný pobyt v laboratóriu Paul Scherrer Institute (PSI) vo Villigene v Švajčiarsku¹. Náplňou práce bola podpora analýzy dát pozitrónovej anihilácie na vzorkách nového typu paliva UO₂ dopovaného oxidmi hliníku a chrómu [5].

6. Aplikovať dvojkomponentnú teóriu hustotového funkcionálu za účelom simulácie doby života pozitrónu v UO₂.

Ako ťažiskový materiál pre výskum rozhraní sme zvolili železo, ktoré je základným prvkom ocelí. Zamerali sme sa na symetrické náklonové hranice zŕn Σ5(210), Σ5(310), Σ17(410) a Σ13(510), vytvorené rotáciou zŕn voči sebe okolo osi (100). V prvom rade sme analyzovali štruktúru neposunutých veľkoplošných rozhraní. Porovnali sme výsledky dosiahnuté metódou simulovaného žíhania a programom OPSA, čo je nami vyvinutý algoritmus obsahujúci kombináciu simulovaného žíhania a niektorých prvkov genetického algoritmu. Na simuláciu bariér pri kĺzaní zŕn (γ - povrchov) sme aplikovali dobre známu metódu simulovaného žíhania. Sklz hraníc zŕn bol realizovaný na ideálnych - bezdefektných hraniciach a hraniciach obsahujúcich vakanciu. V prípade hranice zŕn Σ 5(310) sme sa sústredili aj na zmenu magnetických vlastností v procese kĺzania. Magnetické vlastnosti boli dopočítané v programe ABINIT[6], využívajúcom teóriu hustotového funkcionálu (DFT – angl. Density Functional Theory) na simuláciu elektrónovej štruktúry materiálov. V oblasti magnetických vlastností materiálov sme upriamili svoju pozornosť najmä na feromagnetické materiály a ich doménovú štruktúru. Zatiaľ čo železo je základ ocelí ako konštrukčných materiálov využívaných v jadrovej energetike, oxid uraničitý (UO₂) sa v jadrovej energetike využíva ako palivo. Metóda dvojkomponentnej DFT (TC-DFT) umožňuje simulovať nielen elektrónovú štruktúru materiálov ale aj vlastnosti pozitrónu implantovaného v danom materiáli. V spolupráci s PSI sme sa začali venovať aj simulácii doby života pozitrónu v UO2. Hlavným cieľom tejto simulácie je pomôcť interpretovať výsledky meraní doby života pozitrónu na vzorkách paliva UO2 meraných v laboratóriu PSI.

3 SÚČASNÝ STAV

3.1 HRANICE ZŔN V ŽELEZE

Jadrové reaktory 4. generácie a fúzne reaktory predstavujú budúcnosť v oblasti výroby elektrickej energie. Ich praktická realizácia je spojená s veľkými výzvami v oblasti konštrukčných materiálov. Stabilita vlastností pod vplyvom vysokých teplôt, tlakov, či zvýšenej radiácie je nevyhnutnou podmienkou pre zabezpečenie dlhodobej prevádzky a splnenie prísnych bezpečnostných kritérií. Jedným z perspektívnych konštrukčných materiálov sú feritické ocele. Ich základnou zložkou je magnetické bcc-železo (označované aj ako α -Fe.). To je jeden z dôvodov prečo sa rozsiahly výskum venuje vlastnostiam hraníc zŕn (GB – angl. Grain Boundary) v železe a železo-chrómových zliatinách. Hranice zŕn predstavujú 2-rozmerné poruchy kryštálovej štruktúry, ktoré ako každé poruchy ovplyvňujú vlastnosti daného polykryštalického materiálu. Napr. mechanickú odolnosť, teplotu tavenia, difúzne koeficienty a iné.

Interakciou neutrónového žiarenia s látkou, ktorej sa v jadrových a fúznych reaktoroch nevyhneme, dochádza k vzniku porúch ako vakancia, vlastný intersticiál a vďaka jadrovým reakciám typu (n,α) aj k tvorbe plynných štiepnych produktov (napr. He). Interakcii vakancií a vlastných intersticiálov s GB sa podrobne venuje článok [7]. Pracuje s databázou rôznych náklonových, skrutových, symetrických aj nesymetrických typov hraníc zŕn α -Fe, ktoré boli generované v programe LAMMPS (program na molekulárnu dynamiku - MD). Výsledkom simulácií je vplyv charakteru

¹ Paul Scherrer Institut, 5232 Villigen PSI, Switzerland (https://www.psi.ch/)

hranice zŕn (energia, uhol natočenia, parameter Σ , ...) na formačné energie vakancií a vlastných intersticiálov. V numerickom experimente pozorovali, že minimálna a stredná formačná energia klesá s rastúcim uhlom natočenia, s rastúcou energiou GB a s rastúcim parametrom Σ . Najväčšia korelácia bola zaznamenaná medzi strednou formačnou energiou a energiou GB. Väčšina testovaných GB vykazovala vyššiu väzobnú energiu a väčšiu absorpčnú dĺžku (oblasť v okolí GB so zníženou formačnou energiou oproti objemu kryštálu) pre intersticiálne atómy v porovnaní s vakanciami. GB boli optimalizované MD v kombinácii s EAM (angl. Embedded Atom Method) potenciálmi. Ako vplýva prítomnosť vakancií segregovaných na GB na výšku maximálnej bariéry pri sklze GB Σ 5(310) analyzoval pomocou DFT+PAW Zhou et al. [8]. Simulácia ukázala, že dochádza k redukcii bariéry až o 15%, čo je možné interpretovať ako zvýšenie mobility GB vplyvom segregácie vakancií. Sklzom symetrických náklonových GB Σ 5 sa zaoberali aj Hyde et al.[9] a Wu et al.[9]. Hyde použil MD v kombinácii s EAM potenciálom zatiaľ čo Wu vychádzal z prvých princípov. Obe práce potvrdili, že dochádza k segregácii vakancií na rozhraní. Ich prítomnosť na rozhraní znižuje kritickú hodnotu napätia potrebného na inicializáciu sklzu a podporuje migráciu GB.

Nájsť optimalizovanú – zrelaxovanú štruktúru GB je základným krokom pre všetky druhy výpočtov týkajúcich sa parametrov GB. Optimalizovanou štruktúrou symetrických náklonových GB generovaných rotáciou okolo osí <100> a <110> sa zaoberal Kapikranian et al. [10]. Štruktúru rozhraní modelovali metódou CADF (angl. Continuous Atomic Density Function). Dosiahli výbornú zhodu v porovnaní so štandardne používanou kombináciou MD a EAM. Výhodou metódy CADF je nižšia výpočtová náročnosť a možnosť získať pomocou Fourierovej transformácie obraz priamo porovnateľný s experimentálnymi výsledkami HRTEM (angl. High Resolution Transmission Electron Microscopy). Nájdené konfigurácie môžu byť importované do MD simulácií na spracovanie ďalších parametrov. V tomto článku bol navrhnutý hybridný prístup (kombinácia rôznych výpočtových metód) k riešeniu problému, CADF metóda použitá na nájdenie optimálnej štruktúry a výsledok vložený do programu na MD za účelom skúmania ďalších parametrov. Cieľom takéhoto hybridného prístupu je šetrenie výpočtového výkonu a času.

Fáza α-Fe je magnetická, a preto je zaujímavé venovať sa aj správaniu lokálneho magnetického momentu atómov Fe v blízkosti GB. V tomto prípade je nutné použiť *ab initio* simulácie. Pri *ab initio* simuláciách je vzhľadom na vysoké výpočtové nároky obmedzená veľkosť simulačnej supercely na stovku atómov. Problémom lokálneho magnetického momentu sa zaoberali práce [11-14]. Analyzované boli typy GB Σ 5(210), Σ 5(310) a Σ 3(111). Všetky simulácie potvrdili nárast lokálneho magnetického momentu na GB o 15 až 18%, čo zodpovedá magneto-objemovému efektu. S rastúcou vzdialenosťou od roviny rozhrania vykazuje magnetický moment oscilácie. Toto správanie je možné vysvetliť Stonerovým modelom [15]. Na výpočet magnetických vlastností boli použité metódy FLAPW a DFT a cely obsahovali 30-100 atómov.

Balogh et al. [16] sa pokúsil analyzovať, či je možné experimentálnou metódou Mössbauerovej spektroskopie odhaliť fázu zodpovedajúcu rozhraniam. Merania prebiehali na rôznymi spôsobmi pripravenom nanokryštalickom železe s rozmerom zín 2-10 nm. Pokus ukázal, že v prípade takto veľkých zín nie je možné v Mössbauerovom spektre separovať špeciálny príspevok od fázy rozhraní. Najlepším experimentálnym nástrojom na analýzu štruktúry rozhraní ostáva HRTEM. To potvrdila aj práca kolektívu okolo Iia et al. [17], ktorému sa podarilo pomocou EELS-TEM (angl. Electron Energy Loss Spectroscopy on Transmission Electron Microscope) prvýkrát zmerať lokálny magnetický moment v blízkosti GB v železe. Potvrdili zosilnenie lokálneho magnetického momentu na GB. Ukázali, že miera zosilnenia je závislá od typu rozhrania. Závislosť lokálneho magnetického momentu od špecifického uhla natočenia GB vykazuje maximum pre uhol 45°. Okrem toho obsahuje lokálne minimá pri GB s nízkou hustotou koincidenčných bodov. Závislosť zosilnenia od uhla natočenia dali do súvislosti s voľným objemom, ktorý je pri malo-uhlových GB menší než pri väčších uhloch natočenia.

Oxid uraničitý (UO₂) je kľúčovým materiálom v jadrovej energetike. Používa sa ako palivo do tlakovodných reaktorov (PWR – pressurized water reactor), ktoré sú v súčasnosti najrozšírenejším typom jadrového reaktoru vo svete. UO₂ sa používa vďaka vhodným mechanickým a fyzikálnym vlastnostiam, ako tepelná kapacita, koeficient teplotnej rozťažnosti, teplota topenia či tepelná vodivosť, a schopnosti zadržiavať plynné štiepne produkty. Z pohľadu teoretickej fyziky je prototypom aktinoidovej zlúčeniny na výskum jedinečných vlastností 5f elektrónov.

UO₂ má fluoritovú štruktúru (CaF₂). Môžeme si ju predstaviť ako FCC (kubická mriežka plošne centrovaná) mriežku z uránových atómov, v ktorej je vložená SC (kubická mriežka prostá) mriežka kyslíkových atómov. Primitívna cela obsahuje jeden uránový atóm a dva kyslíkové atómy, zatiaľ čo elementárna cela - FCC obsahuje štyri atómy uránu a osem atómov kyslíka. Experimentálna hodnota mriežkového parametru je 5,47 Å pri izbovej teplote [18].

Z hľadiska elektrických vlastností je UO₂ Mott-Hubbardov izolant. Za túto vlastnosť je zodpovedná najmä silná korelácia 5f elektrónov uránu. Experimentálne údaje šírky zakázaného pásma sa pohybujú v rozmedzí 1,8 - 2,1 eV [19-21]. Pri *ab initio* simuláciách vedie štandardná DFT k vodivému stavu, nakoľko nie je schopná správne popísať silnú koreláciu 5f elektrónov. Preto je potrebné aplikovať korekciu DFT+U, zahŕňajúcu parametre Hubbardovho štiepenia U a výmennej interakcie J. Dudarev a kolektív [22] navrhli s využitím LMTO metódy nastavenie U a J parametrov pre oxid uránu na 4,5 a 0,51 eV. Kotani et al. [23] ich určil experimentálne z analýzy röntgenového fotoemisného spektra na 4,5 a 0,54 eV. Hodnoty parametra U sa v obidvoch prípadoch zhodujú. Vo všeobecnosti akceptovateľná hodnota pre parameter J je U/7 až U/4 [24]. *Ab initio* simulácie elektrónovej štruktúry ukázali, že vodivostné pásmo je tvorené najmä U-5f stavmi. Valenčné pásmo je tvorené hlbšími O-2p stavmi a U-5f stavmi [24, 25], čo potvrdzujú aj dáta získané z fotoemisie [26]. Yun et al. [25] uvádza, že na tvorbu antiferomagnetického usporiadania má vplyv najmä obsadenie U-5f pásiem, a že 5f subpásma s magnetickým kvantovým číslom $m = \pm 1, \pm 3$ hybridujú s kyslíkovými orbitálmi 2p_x a 2p_y.

Frazer et al. [27] s použitím neutrónovej difrakcie ukázal, že UO₂ prechádza pri teplote nižšej ako T = 30,8 K z paramagnetického na antiferomagnetický stav. Faber a Lander [28, 29] navrhli na základe neutrónovej difrakcie 2-k nekolineárny typ antiferomagnetického usporiadania, kde sú magnetické momenty usporiadané v smeroch <110>. Taktiež objavili stopy 1-k usporiadania v rámci rovín {100}, ktoré malo za následok posun O-atómov v smere <100> o 0,014 Å, a teda prechod z kubickej mriežky na tetragonálnu. Analýzy pomocou neutrónovej difrakcie v prítomnosti magnetického poľa [30, 31] viedli ku 3-k nekolineárnemu usporiadaniu s Jan-Tellerovou deformáciou kyslíkovej cely v smere <111>. Magnetická RTG difrakcia [32] podporila 1-k kolineárne usporiadanie navrhnuté Faberom a Landerom.

Z pohľadu simulácie DFT+U je v prípade voľby parametra U > 4,76 eV preferované 3-k usporiadanie a v prípade U < 4,76 eV 1-k usporiadanie [24]. Magnetizmus výrazne ovplyvňuje aj formačné energie bodových defektov, najmä U-vakancie a O-intersticiálu [33]. V prípade simulácie bodových defektov je nevyhnutné pracovať s veľkou celou. Súčasný štandard je U₃₂O₆₄, čo zodpovedá usporiadaniu elementárnych ciel $2 \times 2 \times 2$. Veľká supercela vedie k výrazne nižším zmenám objemu simulačnej cely a súčasne modifikuje formačné energie jednotlivých typov defektov. Malé cely výrazne preceňujú formačné energie defektov.

Simuláciou doby života pozitrónov v UO₂ sa zaoberal Wiktor et al. [34]. Pracovali s 96 atómovou celou $(2 \times 2 \times 2)$. Ako výpočtovú metódu zvolili DFT+U v kombinácii s PAW-GGA potenciálom. Na vysporiadanie sa s problémom metastabilných stavov aplikovali OMC (angl. Occupation Matrix Control) schému. Jednalo sa o plne self-konzistentný výpočet doby života pozitrónu v rámci GGGC [35] a PSN [36] schémy pre sériu 1- až 6-atomárnych defektov v rôznych nábojových stavoch.

4 **TEORETICKÝ ÚVOD**

4.1 SKLZ A MIGRÁCIA HRANÍC ZŔN

Hranica zŕn, rozhranie, je povrch na kontakte s iným kryštálom. Susedné kryštály môžu mať rôzne prvkové zloženie, rôznu orientáciu či štruktúru. Rozhrania sa nachádzajú aj na styku rôznych fáz toho istého materiálu. Silové pôsobenie na jednotlivé atómy rozhraní sa odlišuje od silového pôsobenia v objeme. Napríklad atómom na voľnom povrchu chýba jedna polovica najbližších susedov, čo má za následok nevykompenzované väzby. Toto odlišné prostredie atómov vedie k zmene geometrie a dynamiky na povrchu či rozhraní. Rozhrania môžeme vo všeobecnosti charakterizovať ako 2 poprípade "2,5" rozmerné kryštály [37]. Najpoužívanejším spôsobom na popis hraníc zŕn je tzv. koincidenčná sieť (angl. Coincidence Site Lattice - CSL). Koincidenčnú sieť tvorí množina bodov, ktorá je spoločná pre obidva susediace kryštály. Čím je hustejšia, tým je rozhranie pevnejšie. Pevnosť vyjadrujeme parametrom Σ , ktorý určíme nasledovne

$$\Sigma = \frac{(hustota \ uzlov \ základnej \ mriežky)}{(hustota \ koincidenčných \ bodov)}$$
(1)

Parameter Σ udávame vždy v celých číslach. Zo vzťahu (1) vyplýva, že pevnosť kryštálu je nepriamo úmerná hodnote Σ , nakoľko hustota siete koincidenčných bodov vystupuje v menovateli. Veľká hustota CSL je len nutnou, nie postačujúcou podmienkou pre dobrú pevnosť. Popis koincidenčnou sieťou sa používa najmä pre takzvané veľko-uhlové hranice zŕn, keď je uhol natočenia $\theta > 10^\circ$, čo je aj prípad nami skúmaných GB.

Pre popis povrchov a rozhraní je dôležitá nielen geometria ale aj energia. Vplyvom asymetrie vzniká na rozhraní potenciálna energia úmerná plošnej veľkosti rozhrania. Látka sa snaží túto energiu minimalizovať. Plošná hustota energie rozhrania sa nazýva medzipovrchové napätie alebo aj energia GB. Medzipovrchové napätie medzi kryštálmi polykryštalickej látky predstavuje asi 40% povrchového napätia látky, pričom za voľný povrch považujeme rozhranie materiálu s atmosférou štandardného zloženia (cca 80% dusíka a 20% kyslíka) pri teplote 20 °C a tlaku 0,1 MPa. Energiu hranice zŕn v prípade dvoch rôzne orientovaných kryštálov vypočítame ako

$$E_{GB} = (E - NE_c)/A \tag{2}$$

kde E je energia kryštálu s rozhraním, N počet atómov v kryštáli, E_c kohézna energia a A plocha rozhrania.

Sklz GB je považovaný za jeden zo základných mechanizmov plastickej deformácie pri vysokých teplotách . Náhľad na tento proces na atómovej úrovni teda poskytuje hodnotné dáta pre pochopenie podstaty mechanických vlastností nanokryštalických či polykryštalických materiálov. Pod sklzom GB rozumieme posun dvoch priľahlých zŕn voči sebe pozdĺž roviny rozhrania v istom špecifickom smere. Závislosť energie hranice zŕn od posunu v danom smere označujeme ako energetický- alebo γ -profil. Simulácie ukázali, že sklz rozhraní je previazaný s posunom roviny rozhrania, ktorý nazývame migrácia. Ak v procese kĺzania nedochádza k migrácii, hovoríme o tzv. tuhom sklze. Mieru previazania medzi posunom a migráciou vyjadruje väzobný faktor β , ktorý vypočítame ako

$$\beta = b/m \tag{3}$$

kde *b* je posun jedného zrna voči druhému pozdĺž rozhrania a *m* vzdialenosť, o ktorú sa posunula rovina rozhrania v smere kolmom na rozhranie. Väzobný faktor je závislý od kryštalografie rozhrania, prvkového zloženia či teploty. Pre symetrické rozhrania podliehajúce teórii CSL nadobúda faktor β ideálnu hodnotu

$$\beta = 2\tan(\theta/2) \tag{4}$$

kde θ je špecifický uhol natočenia danej GB. S rastúcou teplotou tento faktor klesá. Pri dostatočne vysokých teplotách prejde sklz previazaný s migráciou na sklz tuhý [38, 39]. Ďalším dôležitým parametrom charakterizujúcim mobilitu GB je maximálna výška bariéry γ -profilu. Čím nižšia bariéra, tým menšie napätie je potrebné na vyvolanie sklzu GB.

4.2 POPIS VZÁJOMNEJ INTERAKCIE

V predchádzajúcej kapitole sme spomenuli, že jednou z dôležitých vlastnosti rozhraní je ich energia. Aby sme túto veličinu vedeli spočítať, potrebujeme vhodným spôsobom popísať vzájomnú atómovú interakciu. Z pohľadu jednoduchosti sú v simuláciách kde pracujeme s veľkým počtom atómov používané semi-empirické potenciály EAM [40]. Tieto potenciály pracujú s tromi vstupnými súbormi dát: potenciál pre elektrostatické odpudzovanie jadier - Φ , elektrónová hustota - ρ a funkcia transformujúca elektrónovú hustotu na potenciál pre elektrostatické priťahovanie jadra s elektrónovými oblakmi susediacich atómov - F. Pre potenciálnu energiu *i*-teho atómu môžeme napísať

$$E_i(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \Phi(r_{ij}) + F_i\left(\sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij})\right)$$
(5)

kde prvá časť rovnice reprezentuje elektrostatické odpudzovanie jadier a druhá časť reprezentuje príťažlivú interakciu atómového jadra s okolitým elektrónovým plynom. Všetky potenciály sú párové a závisia iba od vzájomnej vzdialenosti atómov r_{ij} . Príspevky od jednotlivých atómov sa sčítavajú v rámci stanoveného polomeru r_{cutoff} . Výhodou tejto metódy je už spomínaná jednoduchosť, nevýhodnou nemožnosť vypočítať parametre materiálu vyplývajúce z elektrónovej štruktúry. Pri EAM potenciáloch atómy vystupujú ako jeden celok, nerozdeľujeme ich na jadro a elektróny. Na popis elektrických vlastností potrebujeme metódu, ktorá by nám umožnila riešiť Schrödingerovu rovnicu pre systém kladného jadra a záporných elektrónov, ktoré navzájom interagujú

$$\hat{H}\psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r}) \tag{6}$$

Takouto metódou je teória hustotového funkcionálu (DFT) založená na dvoch teorémach, ktoré v roku 1964 formulovali Hohenberg a Kohn [41]:

- 1. Pre akýkoľvek systém interagujúcich častíc v externom potenciáli je ich hustota rozdelenia n(r) jedinečne určená. To znamená, že externý potenciál a súčasne všetky vlastnosti zloženého systému sú funkcionálom základného stavu hustoty rozdelenia $n_0(r)$.
- 2. Základný stav energie získame variačným princípom, kde variujeme funkcionál energie E[n] podľa n(r). Hustota rozdelenia, ktorá minimalizuje energiu, je skutočnou hustotou rozdelenia základného stavu.

Výpočtovo ťažko postihnuteľnú vzájomnú interakciu elektrónov medzi sebou obišiel Kohn a Sham zavedením efektívneho potenciálu [42]. Problém mnohých navzájom interagujúcich elektrónov zamenil za problém jednotlivých vzájomne neinteragujúcich elektrónov pohybujúcich sa v efektívnom potenciáli. Efektívny potenciál je funkciou hustoty rozdelenia ostatných elektrónov. Namiesto mnohoelektrónovej Schrödingerovej rovnice (6) riešime sériu jednoelektrónových rovníc pre *N* elektrónov

$$\widehat{H}_{KS}\phi_{KS}^{i}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r}_{i}) = E_{i}\phi_{KS}^{i}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r}_{i}); i = 1, N$$
(7)

kde $\phi_{KS}^i(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i)$ sú Kohn-Shamove orbitály, ktoré sú síce odlišné od skutočných, avšak vo výsledku dávajú rovnakú hustotu rozdelenia elektrónov n(r). Hamiltonián

$$\widehat{H}_{KS} = \widehat{T}_e + \widehat{U}_{ion} + \widehat{U}_H + \widehat{U}_{XC}$$
(8)

obsahuje kinetickú energiu elektrónov \hat{T}_e , externý potenciál od kladných iónov \hat{U}_{ion} , Hartreeho potenciál popisujúci Coulombickú interakciu medzi elektrónmi \hat{U}_H a výmenno-korelačný potenciál \hat{U}_{XC} . Výmenno-korelačný potenciál je daňou za riešenie Schrödingerovej rovnice pre neiteragujúce elektróny. Má za úlohu držať navzájom od seba elektróny v dôsledku Pauliho vylučovacieho princípu a odpudivej Coulombickej interakcie. Jeho hodnotu vieme presne určiť pre homogénny elektrónový plyn. Nakoľko sa jedná o výpočtovo náročnú metódu, veľkosti ciel sú obmedzené na stovky atómov. Odmenou je možnosť výpočtu pásmovej štruktúry, magnetických vlastností či dokonca, zavedením druhej komponenty (TC-DFT), dobu života pozitrónu v danom materiáli.

4.3 **Dvojkomponentná-DFT**

Doba života pozitrónu τ , úsek medzi okamihom vzniku pozitrónu a okamihom jeho zániku vo forme anihilácie, závisí od miery prekrytia elektrónovej $n^{-}(r)$ a pozitrónovej $n^{+}(r)$ hustoty v danej kryštalickej štruktúre. Vypočítame ju ako prevrátenú hodnotu rýchlosti anihilácie λ

$$\lambda = \frac{1}{\tau} = \pi r_0^2 c \int n^+(\mathbf{r}) n^-(\mathbf{r}) \gamma(n^-, n^+) d\mathbf{r}$$
(9)

kde *c* je rýchlosť svetla, r_0 je klasický polomer elektrónu² a γ je tzv. faktor vylepšenia (angl. enhancement factor). Faktor vylepšenia popisuje nárast elektrónovej hustoty v mieste lokalizácie pozitrónu z dôvodu príťažlivej Coulombickej interakcie medzi elektrónmi a pozitrónom. Vzťah (9) môžeme interpretovať aj tak, že doba života pozitrónov je nepriamo úmerná elektrónovej hustote v mieste lokalizácie pozitrónu. Nakoľko je elektrónová hustota v defektoch vakančného typu znížená, zachytenie pozitrónu v takomto type defektov predlžuje jeho dobu života. Experimentálna metóda využívajúca dobu života pozitrónu na určenie typu a koncentrácie defektov v materiáloch sa nazýva pozitrónová anihilačná spektroskopia, metóda doby života pozitrónu (angl. Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy - PALS). Rozvoj výpočtovej techniky a zavedenie tzv. druhej komponenty do DFT rozšírilo možnosti zlepšovania interpretácie PALS spektier. TC-DFT umožňuje nájsť ako rovnovážne rozdelenie elektrónov tak aj pozitrónu v stanovenom kryštáli. Následne stačí správna definícia faktoru vylepšenia a môžeme numericky vypočítať dobu života pozitrónu vietovať na možeme standardné self-konzistentné riešenie série rovníc

$$\left\{ T_i + \hat{U}_{ion}(\mathbf{r}_i^-) + \hat{U}_H^{ee}(\mathbf{r}_i^-) + \hat{U}_{XC}(\mathbf{r}_i^-) \right\} \phi_i^-(\mathbf{r}_i^-) = E_i^- \phi_i^-(\mathbf{r}_i^-); i = 1, N$$
(10)

čo zodpovedá klasickej DFT (pozri rovnice (7) a (8)). Hamiltonián pozostáva z kinetickej energie T, interakcie elektrónov s iónmi \hat{U}_{ion} , Hartreeho elektrónovej interakcie \hat{U}_{H}^{ee} a z výmenno-korelačného člena \hat{U}_{XC} . Pridanie pozitrónu do systému znamená navyše riešiť aj rovnicu

$$\{T + \widehat{U}_{ion}(\mathbf{r}^{+}) + \widehat{U}_{H}^{ep}(\mathbf{r}^{+}) + \widehat{U}_{cor}^{ep}(\mathbf{n}^{-}, \mathbf{n}^{+})\}\phi^{+}(\mathbf{r}^{+}) = E^{+}\phi^{+}(\mathbf{r}^{+})$$
(11)

kde hamiltonián pozostáva z kinetickej energie *T*, interakcie s iónmi \hat{U}_{ion} , Hartreeho interakcie s elektrónmi \hat{U}_{H}^{ep} a z elektrón-pozitrónového korelačného potenciálu \hat{U}_{cor}^{ep} . V rovnici neuvádzame výmenno-korelačný potenciál pre pozitróny, nakoľko v danom čase uvažujeme prítomnosť práve jedného pozitrónu v kryštáli. Prítomnosť pozitrónu ako kladne nabitej častice v mriežke samozrejme ovplyvní rozloženie elektrónovej hustoty, ktoré korigujeme riešením série rovníc

$$\{ \mathbf{T}_{i} + \widehat{U}_{ion}(\mathbf{r}_{i}^{-}) + \widehat{U}_{H}^{ee}(\mathbf{r}_{i}^{-}) + \widehat{U}_{XC}(\mathbf{r}_{i}^{-}) + \widehat{U}_{H}^{ep}(\mathbf{r}_{i}^{-}) + \widehat{U}_{cor}^{ep}(n^{-}, n^{+}) \} \phi_{i}^{-}(\mathbf{r}_{i}^{-})$$

$$= E_{i}^{-} \phi_{i}^{-}(\mathbf{r}_{i}^{-}); \quad i = 1, N$$

$$(12)$$

Séria rovníc (12) obsahuje oproti rovniciam (10) navyše Hartreeho \hat{U}_{H}^{ep} a korelačný \hat{U}_{cor}^{ep} člen pre elektrón-pozitrónovú interakciu. Po vyriešení rovníc (10) až (12) vypočítame rozloženie hustoty elektrónov a jedného pozitrónu ako

$$n^{-}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\phi_{i}^{-}(\mathbf{r}_{i}^{-})|^{2}$$
(13)

$$n^{+}(\mathbf{r}) = |\phi^{+}(\mathbf{r}^{+})|^{2}$$
(14)

Faktor vylepšenia γ je parametrizovaný spolu s elektrónovo-pozitrónovou koreláciou \hat{U}_{cor}^{ep} .

 $[\]frac{1}{2}r_0 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{m_ec^2}$

5 ZHRNUTIE VÝSLEDKOV DIZERTAČNEJ PRÁCE

5.1 HRANICE ZŔN V ŽELEZE

Naším cieľom v tejto časti bol výskum štruktúry symetrických náklonových GB <100> v železe. Menovite $\Sigma 5(210)$, $\Sigma 5(310)$ ako zástupcov GB s vysokou hustotou koincidenčných bodov a $\Sigma 17(410)$, $\Sigma 13(510)$ ako zástupcov GB s nízkou hustotou koincidenčných bodov. Za tým účelom bolo potrebné navrhnúť vhodnú optimalizačnú metódu. Po získaní optimálnej štruktúry týchto rozhraní sme sa venovali ich mechanickým a magnetickým vlastnostiam. V mechanickej časti sme sa zamerali na sklz a migráciu GB a vplyv prítomnosti vakancií na tento proces. V magnetickej časti to bolo správanie sa magnetického momentu atómov na rozhraní jednotlivých GB a navyše zmena magnetických momentov atómov na rozhraní v procese sklzu GB $\Sigma 5(310)$.

Geometrický model GB sme vytvorili na základe teórie CSL. Dva ideálne BCC (kubická mriežka stredovo centrovaná) kryštály sme voči sebe natočili o špecifický uhol α okolo osi [100]. Následne sme supercelu upravili tak, aby bolo možné použiť periodické okrajové podmienky. Parametre superciel sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1 Parametre iniciálnych konfigurácií hraníc zŕn: uhol náklonu (α), rozmer v smere x (sx), rozmer v smere y (sy), rozmer v smere z (sz), počet periód v smere x (nx), počet CSL periód v smere y (ny), počet atómov (nat). Hranica zŕn leží v rovine xy

GB	α[°]	sx[Å]	sy[Å]	sz[Å]	nx	ny	nat
Σ5(210)	53,13	14,275	12,768	40,857	5	2	640
Σ5(310)	36,87	17,130	18,057	37,919	6	2	1008
Σ17(410)	28,072	11,420	11,772	38,777	4	1	448
Σ13(510)	22,62	14,275	14,558	39,194	5	1	700

Za účelom výskumu štruktúry GB sme napísali program OPSA (angl. Optimization by Parallel Simulated Annealing). Jedná sa o paralelizáciu algoritmu simulovaného žíhania (SA) zavedením niektorých prvkov z genetického algoritmu (GA). Na popis interakcie atómov sme použili semiempirický EAM potenciál, konkrétne parametrizáciu Mendeleva et al. [43]. Aby sme overili efektivitu nového optimalizačného algoritmu OPSA, spustili sme výpočet aj pre GB so štvornásobnou plochou rozhrania než zodpovedá tým uvedeným v tabuľke 1. Hranice zŕn z tabuľky 1 označíme ako "malé" a tie so štvornásobnou plochou rozhrania ako "veľké". Porovnanie energií hraníc zŕn dosiahnutých pomocou štandardného simulovaného žíhania s počiatočnou teplotou 350 K a pomocou programu OPSA je v tabuľke 2. Na základe výsledkov môžeme konštatovať, že obohatenie SA a prvky GA výrazne zlepšilo optimalizačnú schopnosť algoritmu, ktorá sa efektívne prejaví najmä pri GB s veľkou plochou rozhrania.

Tabuľka 2 Energia náklonových symetrických hraníc zŕn <100> v železe po optimalizácii štandardným simulovaným žíhaním (SA) a nami navrhnutým optimalizačným programom (OPSA). Výrazné rozdiely v dosiahnutých výsledkoch sú zvýraznené tučným písmom. Hranice zŕn s označením "veľké" majú 4-násobnú plochu rozhrania oproti "malým"

Hranica zŕn	m	alá	veľká		
Optimalizácia	SA-350K	OPSA	SA-350K	OPSA	
Σ5(210)	1,462 Jm ⁻²	1,462 Jm ⁻²	1,600 Jm ⁻²	1,469 Jm ⁻²	
Σ5(310)	1,054 Jm ⁻²	1,053 Jm ⁻²	1,060 Jm ⁻²	1,059 Jm ⁻²	
Σ17(410)	1,235 Jm ⁻²	1,231 Jm ⁻²	1,969 Jm ⁻²	1,280 Jm ⁻²	
Σ13(510)	1,402 Jm ⁻²	1,070 Jm ⁻²	2,022 Jm ⁻²	1,191 Jm ⁻²	

Výsledky optimalizácie uvedených GB programom OPSA ukázali, že dominantným prvkom relaxácie pri GB Σ 5(210), Σ 5(310) je zmena medzirovinných vzdialeností v smere kolmo na rozhranie. V prípade GB Σ 5(210) došlo aj ku sklzu zŕn po sebe v rovine *xy* (rovina rozhrania). Kryštálová štruktúra roviny rozhrania zostala aj po optimalizácii nezmenená. Pri GB Σ 5(210) sa

jednalo o ortogonálnu mriežku s jedným atómom Fe v báze a pri GB $\Sigma 5(310)$ o klinogonálnu mriežku taktiež s jedným atómom Fe v báze. Štruktúra roviny rozhrania pred a po optimalizácii je na obrázku 1. Vzhľadom na uvedené môžeme konštatovať, že tieto dve GB relaxovali. Pri GB $\Sigma 17(410)$, $\Sigma 13(510)$ bola situácia výrazne zložitejšia. Optimalizácia zahŕňala nielen úpravu medzirovinných vzdialeností v smere kolmom na rozhranie, ale došlo najmä k zmene štruktúry roviny rozhrania (pozri obr. 1). Pri GB $\Sigma 17(410)$ to bol prechod z ortogonálnej mriežky s jedným atómom Fe v báze na mriežku klinogonálnu s dvoma atómami Fe v báze. Pri GB $\Sigma 13(510)$ zostala zachovaná klinogonálna mriežka, no zmenil sa obsah bázy z jedného na dva atómy Fe. Navyše došlo k presunu rozhrania do susednej roviny v smere kolmom na rozhranie. V oboch prípadoch bol proces zmeny štruktúry rozhrania sprevádzaný migráciou vybraných atómov medzi rovinami (100) a (200). Vezmúc do úvahy tento proces a zmenu štruktúry rozhrania môžeme povedať, že GB $\Sigma 17(410)$ a $\Sigma 13(510)$ zrekonštruovali.



Obrázok 1 Štruktúra roviny rozhrania hraníc zŕn **a**) Σ5(210) **b**) Σ5(310) **c**) Σ17(410) **d**) Σ13(510) pred optimalizáciou (čierne prázdne body) a po optimalizácii (oranžové body). Kryštálová mriežka a translačné vektory zodpovedajúce štruktúre rozhrania sú vyznačené šípkami. Čiarkovanou čiarou je naznačená rovina rozhrania *xy*

Závislosť energie jednotlivých atómov od ich vzdialenosti od rozhrania ukázala, že zrekonštruované GB ovplyvňujú širšie okolie než tie zrelaxované. Rekonštrukcia GB $\Sigma 17(410)$ a $\Sigma 13(510)$ zároveň pomohla odhaliť nezrovnalosti v publikáciách týkajúce sa energie týchto GB [7, 44]. V prípade, že nedôjde k rekonštrukcii ale len k relaxácii (úprave medzirovinných vzdialeností), energia takýchto rozhraní sa od tých zrekonštruovaných líši až o 1 Jm⁻².

Pri simulácii sklzu GB sme zredukovali rozmery ciel uvedené v tabuľke 1 na jednu periódu v smere x aj y. Sklz sme realizovali kvázi-staticky. Celu sme rozdelili na pohyblivú a pevnú časť. Pohyblivú časť sme postupne v niekoľkých krokoch posunuli o stanovenú vzdialenosť v smere -y. Po každom posunutí nasledovala optimalizácia metódou SA. Celu sme schladili z počiatočnej teploty 850 K na 0 K v 351 krokoch. Pri každej teplote bolo vykonaných 1000 optimalizačných cyklov. Počiatočná neposunutá konfigurácia atómov bola pred-optimalizovaná programom OPSA. Posun sme realizovali na dvoch intervaloch: V rozsahu 0-50% CSL periódy rozdelenom do 25 krokov a v rozsahu 0-2 Å rozdelenom do 11 krokov. Sklz GB s vakanciou bol realizovaný za rovnakých podmienok. Na základe výpočtu nerelaxovanej formačnej energie vakancií v závislosti od ich polohy na rozhraní sme určili energeticky najvhodnejšiu polohu vakancie. Najnižšiu formačnú

energiu majú vakancie umiestnené v rovine priamo priľahlej k rozhraniu, čo je v súlade s inými publikovanými výsledkami [8]. Hranice zŕn bez vakancie budeme označovať ako čisté. Porovnanie energetických profilov čistých GB a GB s vakanciou pre posun 0-50% CSL periódy je na obrázku 2 a porovnanie pre posun 0-2 Å je na obrázku 3.



Obrázok 2 Energetický profil sklzu hraníc zŕn Σ5(210), Σ5(310), Σ17(410) a Σ13(510) v α-Fe bez vakancie (čierna) a s vakanciou (červená). Rozsah posunu je 0-50% CSL periódy (acsl). Energie sú vztiahnuté k počiatočnej neposunutej konfigurácii hraníc zŕn



Obrázok 3 Energetický profil sklzu hraníc zŕn Σ5(210), Σ5(310), Σ17(410) a Σ13(510) v α-Fe bez vakancie (čierna) a s vakanciou (červená). Rozsah posunu je 0-2 Å. Energie sú vztiahnuté k počiatočnej neposunutej konfigurácii hraníc zŕn

Na základe výsledkov z obrázka 3 sme určili výšku bariéry (ΔE), periódu migrácie (b), posun roviny rozhrania (m) a väzobný faktor (β). Všetky menované parametre pre čisté GB sú zhrnuté v tabuľke 3. Ako doplnok sme väzobný faktor určili aj z energetických profilov v rozsahu posunu 0-50% CSL. Najnižšiu bariéru má GB Σ5(210) 0,12 Jm⁻². Je však potrebné podotknúť, že energia tohto rozhrania ja až o 0,3 Jm⁻² vyššia v porovnaní s ostatnými. Za ňou nasleduje GB Σ13(510) s 0,21 Jm⁻² a najvyššiu bariéru okolo 0,35 Jm⁻² majú GB Σ 5(310) a Σ 17(410). Nakoľko bolo na zabezpečenie migrácie pri zrekonštruovaných GB potrebné zvýšiť počiatočnú teplotu SA z 350 K na 850 K, môžeme povedať, že migrácia ako taká je pri zrekonštruovaných GB spojená s väčšou energetickou bariérou než pri tých zrelaxovaných. V práci [9] bolo demonštrované, že proces migrácie je spojený s tvorbou, šírením a zánikom parciálnych dislokácií na rozhraní. Napriek tomu, že v našom prípade máme statickú simuláciu a malú vzorku, kde nie je možné takýto dynamický proces sledovať, môžeme na základe vyššie uvedeného tvrdenia predpokladať, že aktivačná energia na tvorbu parciálnych dislokácií je pre zrekonštruované GB vyššia než pre tie zrelaxované. Migračnú periódu blízku 1 Å má GB Σ13(510). Za ňou nasleduje GB Σ17(410) s 1,46 Å a najdlhšiu periódu migrácie 1,64 Å majú GB Σ 5(210) a Σ 5(310). Vidíme, že perióda migrácie klesá spolu so špecifickým uhlom GB a naopak vzdialenosť migrácie narastá. Výsledkom je väzobný koeficient β , ktorý je vo výbornej zhode s teoretickými hodnotami vypočítanými zo vzťahu (4). Tie sú 1,0 pre GB Σ5(210), 0,67 pre Σ 5(310), 0,5 pre GB Σ 17(410) a 0,4 pre GB Σ 13(510).

Tabuľka 3 Prehľad energetických bariér (ΔE_m), migračných periód (b), migračných vzdialeností (m) a väzobných faktorov (β) symetrických náklonových hraníc zŕn <100> v železe. Ako doplnok uvádzame aj energiu neposunutých hraníc zŕn (E_{GB})

	E _{GB} [Jm ⁻²]	$\Delta E_m[Jm^{-2}]$	b[% a csl]	b[Å]	m[Å]	β	β*
Σ5(210)	1,468	0,117*	25,6	1,636	1,257	1,302	0,601
Σ5(310)	1,050	0,336	18,1	1,636	2,674	0,612	0,679
Σ17(410)	1,120	0,374	12,4	1,455	2,754	0,528	0,658
Σ13(510)	1,083	0,207	7,49	1,091	2,700	0,404	0,425

* Vypočítané z výsledkov uvedených na obrázku 2

Zhrnutie energie GB s vakanciou (E_{GB}), formačnej energie vakancií (E_{vf}), energetickej bariéry (ΔE) a väzobného koeficientu (β) je v tabuľke 4. V tabuľke sú taktiež uvedené trendy zmeny týchto parametrov vplyvom prítomnosti vakancie na rozhraní. Jednoznačný trend zmeny sa nepreukázal ani pri energii rozhrania ani pri energetickej bariére v procese sklzu GB. Kde sa ukázala jednoznačná zmena bol väzobný koeficient medzi sklzom a migráciou. Vo všetkých štyroch prípadoch došlo po umiestnení vakancie na rozhranie k nárastu tohto faktoru. To znamená, že rýchlosť migrácie roviny rozhraní so segregovanými vakanciami klesá.

Tabuľka 4 Prehľad energie rozhraní (E_{GB}), formačnej energie vakancií (E_{vf}), energetických bariér (ΔE_m) a väzobných faktorov (β) symetrických náklonových hraníc zŕn <100> v železe s vakanciou. Zároveň sú uvedené trendy vplyvu prítomnosti vakancie na energiu rozhrania, energetickú bariéru a väzobný faktor: (\uparrow) nárast (\downarrow) pokles (–) nevýrazný vplyv

	Hodnoty						Trendy		
	E _{GB} [Jm ⁻²]	Evf[eV]	$\Delta E_m[Jm^{-2}]$	β	β*	Egb	ΔE_m	β	
Σ5(210)	1,128	-0,375	0,306*	-	0,940	\downarrow	1	1	
Σ5(310)	1,329	0,451	0,416	0,743	0,707	1	_	1	
Σ17(410)	1,110	-0,027	0,312	0,712	0,664	_	\rightarrow	1	
Σ13(510)	1,0811	0,014	0,207	0,474	0,528	_	$\downarrow/-$	1	

* Vypočítané z výsledkov uvedených na obrázku 2

Na výskum magnetického momentu atómov na GB sme použili hybridný prístup kombinácie semiempirických a *ab initio* výpočtov. Štruktúry boli optimalizované programom OPSA využívajúcim EAM potenciály a následne vložené do *ab initio* simulácie. V rámci *ab initio* simulácie nastala len úprava mriežkového parametra a žiadna ďalšia optimalizácia štruktúry GB nebola realizovaná. Vypočítaná závislosť magnetického momentu od polohy atómu v smere osi z pre všetky štyri GB je na obrázku 4. Správanie sa magnetických momentov atómov na GB Σ 5(210) a Σ 5(310) vykazuje nárast magnetického momentu atómov v rovine rozhrania o 12,5% a pokles magnetického momentu atómov priamo pril'ahlých k rozhraniu o 12,5% až 27%. Tieto výsledky sú v súlade s ostatnými publikáciami [11-14]. Pri zrekonštruovaných GB sa ukázalo, že nárast magnetického momentu na rozhraní je vyšší, až 23,4%, no netýka sa všetkých atómov roviny rozhrania. V rovine sa nachádzajú ako atómy so spomínaným nárastom magnetického momentu tak atómy s poklesom magnetického momentu. Na GB $\Sigma 17(410)$ majú atómy hodnoty magnetických momentov 2,74 μ_B , 2,42 μ_B a 1,91 μ_B . Na GB Σ 17(410) pozorujeme dve hodnoty magnetických momentov 2,66 μ_B a 1,86 µB. Hodnota magnetického momentu v objeme kryštálu je 2,22 µB. Závislosť v prípade GB Σ 13(510) nevykazuje symetriu vzhľadom na rovinu rozhrania. Príčina nie je zrejmá ani z geometrie GB ani z rozloženia energie atómov v závislosti od polohy v smere z. Vysvetlenie poskytne proces rekonštrukcie. Atómy z jednej strany GB podstúpili v procese optimalizácie presun medzi rovinami (100) a (200) a z druhej strany nie. Pri atómoch, ktoré presun podstúpili, pozorujeme najvýraznejšie zníženie magnetického momentu. Závislosť priemernej hodnoty magnetického momentu v rovine rozhrania od špecifického uhlu natočenia (pozri obrázok 5) nám vyšla vo výbornej zhode s publikovaným experimentálnym meraním magnetického momentu na hraniciach zŕn [17]. Zároveň naše výsledky pre GB $\Sigma 17(410)$ a $\Sigma 13(510)$ poukazujú na fakt, že príčinou slabšieho zosilnenia magnetického momentu na malo-uhlových GB a GB s nízkou hustotou koincidenčných bodov je popri magneto-objemovému efektu aj nehomogénne rozloženie magnetického momentu atómov v rovine rozhrania.



Obrázok 4 Magnetizmus na hranici zŕn **a**) Σ5(210) **b**) Σ5(310) **c**) Σ17(410) **d**) Σ13(510). Magnetický moment atómov v závislosti od ich polohy v smere osi *z*. Poloha je vztiahnutá k rozmeru cely v smere *z*. Vodorovnou čiarou je naznačená experimentálna hodnota magnetického momentu atómov Fe v kryštáli bcc-železa 2,22µ_B. Zvislými červenými čiarami je vyznačená rovina rozhrania



Obrázok 5 Závislosť priemernej hodnoty magnetického momentu atómov ležiacich v rovine rozhrania od špecifického uhla natočenia pre symetrické náklonové hranice zŕn <100> v bcc-železe. Ako doplnok uvádzame aj parameter Σ daných hranic zŕn

Prieskum správania sa magnetických momentov na GB $\Sigma 5(310)$ v procese sklzu ukázal, že migrácia GB do susednej roviny je spojená s rapídnym poklesom až zánikom magnetizácie niektorých atómov na rozhraní. Konkrétne sa jedná o najbližších susedov v smere z toho atómu, ktorý bude po migrácii ležať priamo v rovine rozhrania. *Ab initio* simulácia udáva energetickú bariéru pri sklze o 0,15 Jm⁻² vyššiu v porovnaní s EAM, čo pripisujeme práve rapídnym zmenám magnetických momentov počas migrácie. Toto navýšenie nedokáže EAM simulácia postihnúť, nakoľko v sebe magnetizmus nezahŕňa.

5.2 OXID URANIČITÝ

V tejto časti sme sa venovali výpočtu pásmovej štruktúry UO₂ a simulácii doby života pozitrónu v UO₂ z prvých princípov. Nakoľko sa jedná o materiál spadajúci do kategórie Mott-Hubbardových izolantov, bolo potrebné aplikovať korekciu DFT+U. Tá je však spojená s problémom vzniku množstva metastabilných stavov, v ktorých môže výpočet uviaznuť. Na odstránenie tohto problému sme navrhli použiť kombináciu schém U-ramping [45] a OMC [46, 47]. Prvú z menovaných sme využili na nájdenie vhodnej okupačnej matice pre U-5f elektróny a druhú na výpočet konkrétnych parametrov UO₂. Zároveň sme v procese hľadania vhodných okupačných matíc ukázali, že stav s najnižšou možnou energiou nemusí byť nutne ten "správny". Výpočet pásmovej štruktúry UO₂ a jej porovnanie s dostupnými experimentálnymi výsledkami odhalili, že použitie okupačnej matice získanej z U-ramping schémy vedie k pásmovej štruktúre v lepšej zhode s experimentom [48, 49], než použitie okupačnej matice nájdenej prehľadávaním možných obsadení U 5-f orbitálov. A to napriek tomu, že druhá z menovaných viedla na stav s o 60 meV nižšou energiou. Preto navrhujeme, že pri simulácii Mott-Hubbardových izolantov by mala byť každá okupačná matica, ktorú máme zámer aplikovať pri simulácii konkrétnych parametrov, otestovaná aj na výpočte pásmovej štruktúry daného materiálu. Zároveň sme ukázali, že na určenie okupačnej matice je vhodnejšia U-ramping schéma, pri ktorej nepotrebujeme poznať približné obsadenie orbitálov s korekciou DFT+U. Pásmová štruktúra bola počítaná pozdĺž cesty ГХМГRX v inverznom priestore. Vzhľadom na antiferomagnetické usporiadanie, ktoré narúša kubickú symetriu kryštálu, sme bod X zvolili na osi rovnobežnej i kolmej k orientácii magnetických momentov atómov. Priamy prechod sa nachádza v bode X a má hodnotu 2,497 eV. Nepriamy prechod je najvýhodnejší medzi bodmi X-R s hodnotou zakázaného pásma 2,225 eV. V obidvoch prípadoch sa jedná o bod X ležiaci v smere magnetizácie. Pásmová štruktúra pre tento prípad je na obrázku 6. Zároveň sme pozorovali zmenu degenerácie stavov vo vodivostnom pásme v smere magnetizácie a v kolmom smere na úsekoch ΓXM a RX. Projektovaná hustota stavov potvrdila, že valenčné pásmo je tvorené kombináciou U-5f a O-2p orbitálov a vodivostné pásmo najmä z U-5f orbitálov. Za antiferomagnetizmus zodpovedá obsadenie orbitálov U-5f.



Obrázok 6 Pásmová štruktúra UO₂ s bodom X ležiacom v smere magnetizcácie. Na výpočet bol použitý potenciál PAW-GGA. Fermiho energia je naznačená čiarkovanou čiarou. Priamy prechod je naznačený modrou a nepriamy červenou šípkou

Pri výpočte doby života pozitrónu sme pracovali s celou $U_{16}O_{32}$. V rámci dvojkomponentnej-DFT sme použili GGA aproximáciu s SK parametrizáciou [50] pre elektrón-pozitrónovú koreláciu ako aj LDA aproximáciu s PSN parametrizáciou [36]. Simulovaná doba života pozitrónu v ideálnom kryštáli UO₂ 171ps (GGA+SK) je vo výbornej zhode s experimentálnou hodnotou 169±1 ps [51]. Pri LDA aproximácii sa potvrdila tendencia podceňovať dobu života pozitrónu, a to hodnotou 141ps. Pridaním intersticiálneho kyslíkového atómu do cely klesla doba života o 4-7 ps. Relaxácia atómov po vnesení defektu do cely nebola zohľadnená a je potenciálnym predmetom nášho pokračujúceho výskumu v tejto oblasti.

6 PRÍNOSY DIZERTAČNEJ PRÁCE

Za najdôležitejšie prínosy dizertačnej práce považujeme:

- Návrh algoritmu OPSA na optimalizáciu povrchov a rozhraní
- Popis rekonštrukcie štruktúry symetrických náklonových (100) hraníc zŕn Σ17(410) a Σ13(510) v bcc-železe
- Vysvetlenie poklesu zosilnenia magnetizácie na malo-uhlových hraniciach zŕn a hraniciach zŕn s nízkou hustotou koincidenčných bodov na základe nehomogénnej distribúcie magnetických momentov atómov v rovine rozhrania.
- Prepojenie javu migrácie s poklesom celkovej magnetizácie na rozhraní demonštrované na sklze hranice zŕn Σ5(310) v bcc-železe
- Identifikácia nárastu väzobného koeficientu medzi sklzom a migráciou vplyvom segregácie vakancií
- Návrh efektívnej kombinácie OMC a U-ramping schémy na ošetrenie metastabilných stavov v rámci výpočtov DFT+U

7 ZÁVER

Témou dizertačnej práce je numerická simulácia vlastností tuhých látok na mikroskopickej úrovni. Venovali sme sa dvom typom materiálov: železu a oxidu uraničitému. Obidva majú nezastupiteľnú úlohu v oblasti jadrovej energetiky. Železo ako základ konštrukčných ocelí a oxid uraničitý ako palivo.

Na úvod sme napísali a otestovali nový program na optimalizáciu povrchov a rozhraní - OPSA. Jedná sa o paralelizáciu metódy simulovaného žíhania zavedením niektorých konkrétnych prvkov genetického algoritmu. Program sme aplikovali na optimalizáciu symetrických náklonových hraníc zŕn <100> v bcc-železe. Vďaka nemu sme identifikovali a detailne popísali rekonštrukciu rozhraní $\Sigma 17(410)$ a $\Sigma 13(510)$.

V ďalšej časti sme sa sústredili na mechanické vlastnosti rozhraní a ako tieto vlastnosti ovplyvňuje segregácia vakancií na hraniciach zŕn. Konkrétne sme analyzovali vplyv prítomnosti vakancií na energiu daných hraníc zŕn, na výšku migračnej bariéry v procese sklzu a na väzobný koeficient medzi sklzom a migráciou rozhrania. Ukázali sme nárast väzobného koeficientu, a teda spomalenie mobility rozhraní v smere kolmom na rozhranie. V ostatných prípadoch nebol vplyv vakancií jednoznačný.

Nakoľko je bcc-železo feromagnetický materiál, neobišli sme ani výpočet magnetického momentu atómov na hranici zŕn. Zatiaľ čo zrelaxované rozhrania $\Sigma 5(210)$ a $\Sigma 5(310)$ vykazujú nárast magnetického momentu v rovine rozhrania, pri zrekonštruovaných hraniciach zŕn $\Sigma 17(410)$ a $\Sigma 13(510)$ to neplatí. Pozorujeme ako nárast tak aj pokles hodnoty magnetického momentu atómov. Práve tento jav môže byť zodpovedný za nižšie zosilnenie magnetického momentu meraného na malo-uhlových hraniciach zŕn než na tých veľko-uhlových. Pri hranici zŕn $\Sigma 5(310)$, ako typickom rozhraní pre bcc-železo, sme sa zaoberali aj zmenou magnetizácie v procese sklzu. Zistili sme, že akt migrácie rozhrania je sprevádzaný poklesom celkovej magnetizácie na rozhraní.

V prípade oxidu uraničitého (UO₂) sme sa zamerali na problém metastabilných stavov, výpočet pásmovej štruktúry a simuláciu doby života pozitrónov z prvých princípov. Na riešenie problému metastabilných stavov sme navrhli aplikovať kombináciu dvoch schém: OMC a U-ramping. Navrhnutá kombinácia vzájomne eliminuje nevýhody jednej i druhej schémy. Vypočítaná pásmová štruktúra aj doba života pozitrónu je vo výbornej zhode s dostupnými experimentálnymi údajmi. Prítomnosť kyslíkových intersticiálov vedie k zníženiu doby života pozitrónu v UO₂ o 4-7 ps.

Uvážiac hore uvedené výsledky môžeme skonštatovať, že sme naplnili všetky pôvodné i dodatočne pridané ciele dizertačnej práce. Drobné nedostatky sa objavili v bode č. 4 a 5. V bode č. 4 sme vymedzili svoju pozornosť na vplyv bodových defektov (vakancií) na mechanické vlastnosti a v bode č. 5 na magnetické vlastnosti rozhraní.

8 LITERATÚRA

- [1] SLUGEN, V., V. KRSJAK, M. PETRISKA, A. ZEMAN, et al. Positron annihilation study of alloys for fission and fusion technology. Physica Status Solidi C Current Topics in Solid State Physics, 2007, 4(10), 3481-3484.
- [2] SLUGEN, V., V. KRSJAK, W. EGGER, M. PETRISKA, et al. Fe-Cr alloys behavior after helium implantation. Journal of Nuclear Materials, 2011, 409(2), 163-166.
- [3] HEPBURN, D. J., D. FERGUSON, S. GARDNER AND G. J. ACKLAND First-principles study of helium, carbon, and nitrogen in austenite, dilute austenitic iron alloys, and nickel. Physical Review B, 2013, 88, 024115.
- [4] TODD, A., B. JEREMY, M. MITCH AND P. DAVID Materials challenges for nuclear systems. materialstoday, 2010, 13, 14-23.
- [5] ARBORELIUS, J., K. BACKMAN, L. HALLSTADIUS, M. LIMBACK, et al. Advanced doped UO₂ pellets in LWR applications. Journal of Nuclear Science and Technology, 2006, 43(9), 967-976.
- [6] ABINIT. [softvér]. The ABINIT Group, 2004-2016. Dostupné na internete: <u>http://www.abinit.org/</u>
- [7] TSCHOPP, M., K. SOLANKI, F. GAO, X. SUN, et al. Probing grain boundary sink strength at the nanoscale: Energetics and length scales of vacancy and interstitial absorption by grain boundaries in α-Fe. Physical Review B, 2012, 85, 064108.
- [8] ZHOU, H., Y. LIU, C. DUAN, S. JIN, et al. Effect of vacancy on the sliding of an iron grain boundary. Journal of Applied Physics, 2011, 109(11).
- [9] HYDE, B., D. FARKAS AND M. CATURLA Atomistic sliding mechanisms of the Σ =5 symmetric tilt grain boundary in bcc iron. Philosophical Magazine, 2005, 85(32), 3795-3807.
- [10] KAPIKRANIAN, O., H. ZAPOLSKY, C. DOMAIN, R. PATTE, et al. Atomic structure of grain boundaries in iron modeled using the atomic density function. Physical Review B, 2014, 89, 014111.
- [11] HAMPEL, K., D. D. VVEDENSKY AND S. CRAMPIN Magnetic structure near (310) tilt boundaries in iron. Physical Review B, 1993, 47(8), 4810-4813.
- [12] WU, R. Q., A. J. FREEMAN AND G. B. OLSON Effects of carbon on Fe-grain-boundary cohesion: First-principles determination. Physical Review B, 1996, 53(11), 7504-7509.
- [13] ČÁK, M., M. ŠOB AND J. HAFNER First-principles study of magnetism at grain boundaries in iron and nickel. Physical Review B, 2008, 78, 054418.
- [14] WACHOWICZ, E., T. OSSOWSKI AND A. KIEJNA Cohesive and magnetic properties of grain boundaries in bcc Fe with Cr additions. Physical Review B, 2010, 81, 094104.
- [15] STONER, E. C. Collective electron ferromagnetism. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 1938, 165, 372-414.
- [16] BALOGH, J., L. BUJDOSO, D. KAPTAS, T. KEMENY, et al. Mössbauer study of the interface of iron nanocrystallites. Physical Review B, 2000, 61(6), 4109-4116.
- [17] II, S., K. HIRAYAMA, K. MATSUNAGA, H. FUJII, et al. Direct measurement of local magnetic moments at grain boundaries in iron. Scripta Materialia, 2013, 68(5), 253-256.
- [18] LEINDERS, G., T. CARDINAELS, K. BINNEMANS AND M. VERWERFT Accurate lattice parameter measurements of stoichiometric uranium dioxide. Journal of Nuclear Materials, 2015, 459, 135-142.
- [19] BAER, Y. AND J. SCHOENES Electronic structure and Coulomb correlation energy in UO₂ single crystal. Solid State Communications, 1980, 33(8), 885-888.
- [20] SCHOENES, J. Optical properties and electronic structure of UO₂. Journal of Applied Physics, 1978, 49, 1463.
- [21] SCHOENES, J. Electronic transitions, crystal field effects and phonons in UO₂. Physics Reports, 1980, 63(6), 301-336.

- [22] DUDAREV, S. L., G. A. BOTTON, S. Y. SAVRASOV, C. J. HUMPHREYS, et al. Electronenergy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. Physical Review B, 1998, 57(3), 1505-1509.
- [23] KOTANI, A. AND T. YAMAZAKI Systematic Analysis of Core Photoemission Spectra for Actinide Di-Oxides and Rare-Earth Sesqui-Oxides. Progress of Theoretical Physics, 1992, 108, 117-131.
- [24] LASKOWSKI, R., G. K. H. MADSEN, P. BLAHA AND K. SCHWARZ Magnetic structure and electric-field gradients of uranium dioxide: An *ab initio* study. Physical Review B, 2004, 69, 140408.
- [25] YUN, Y., H. KIM, H. LIM AND K. PARK Electronic structure of UO₂ from the density functional theory with on-site Coulomb repulsion. Journal of the Korean Physical Society, 2007, 50(5), 1285-1289.
- [26] COX, L., W. ELLIS, R. COWAN, J. ALLEN, et al. Valence-band photoemission in UO₂(111) near the 5d resonant photon energy. Physical Review B, 1987, 35(11), 5761-5765.
- [27] FRAZER, B. C., G. SHIRANE, D. E. COX AND C. E. OLSEN Neutron-Diffraction Study of Antiferromagnetism in UO₂. Physical Review, 1965, 140, A1448.
- [28] FABER, J., G. H. LANDER AND B. R. COOPER Neutron-Diffraction Study of UO₂: Observation of an Internal Distortion. Physical Review Letters, 1975, 35, 1770-1773.
- [29] FABER, J. AND G. H. LANDER Neutron diffraction study of UO₂. Antiferromagnetic state. Physical Review B, 1976, 14, 1151-1164.
- [30] BURLET, P., J. ROSSAT-MIGNOD, S. VUEVEL, O. VOGT, et al. Neutron diffraction on actinides. Journal of the Less Common Metals, 1986, 121, 121-139.
- [31] IKUSHIMA, K., S. TSUTSUI, Y. HAGA, H. YASUOKA, et al. First-order phase transition in UO₂: ²³⁵U and ¹⁷O NMR study. Physical Review B, 2001, 63, 104404.
- [32] COLLINS, S. P., D. LAUNDY, C. C. TANG AND G. VANDERLAAN An investigation of uranium M_{4,5} edge magnetic X-ray circular dichroism in US. Journal of Physics-Condensed Matter, 1995, 7(48), 9325-9341.
- [33] IWASAWA, M., Y. CHEN, Y. KANETA, T. OHNUMA, et al. First-principles calculation of point defects in uranium dioxide. Materials Transactions, 2006, 47(11), 2651-2657.
- [34] WIKTOR, J., M. BARTHE, G. JOMARD, M. TORRENT, et al. Coupled experimental and DFT plus U investigation of positron lifetimes in UO₂. Physical Review B, 2014, 90, 184101.
- [35] GILGIEN, L., G. GALLI, F. GYGI AND R. CAR *Ab-initio* Study of Positron Trapping at a Vacancy in GaAs. Physical Review Letters, 1994, 72(20), 3214-3217.
- [36] PUSKA, M. J., A. P. SEITSONEN AND R. M. NIEMINEN Electron-positron Car-Parrinello methods: Self-consistent treatment of charge densities and ionic relaxations. Physical Review B, 1995, 52(15), 10947-10961.
- [37] FIALA, J., V. MENTL AND P. ŠUTTA Struktura a vlastnosti materiálů. Praha: Academia, 2003. ISBN 80-200-1223-0.
- [38] CAHN, J. AND J. TAYLOR A unified approach to motion of grain boundaries, relative tangential translation along grain boundaries, and grain rotation. Acta Materialia, 2004, 52(16), 4887-4898.
- [39] CAHN, J., Y. MISHIN AND A. SUZUKI Coupling grain boundary motion to shear deformation. Acta Materialia, 2006, 54(19), 4953-4975.
- [40] DAW, M. S. AND M. I. BASKES Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces and other defects in metals. Physical Review B, 1984, 29.
- [41] HOHENBERG, P. AND W. KOHN Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review, 1964, 136(3B), 864-871.
- [42] KOHN, W. AND L. J. SHAM Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, 1965, 140(4A), 1133-1138.
- [43] MENDELEV, M., S. HAN, D. SROLOVITZ, G. ACKLAND, et al. Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron. Philosophical Magazine, 2003, 83(35), 3977-3994.

- [44] TERENTYEV, D. AND X. HE. Properties of grain boundaries in BCC iron and iron-based alloys. In Open Report of the Belgian Nuclear Rresearch Centre. Belgium: SCK•CEN-BLG-1072, 2010, 1379-2407.
- [45] MEREDIG, B., A. THOMPSON, H. A. HANSEN, C. WOLVERTON, et al. Method for locating low-energy solutions within DFT plus U. Physical Review B, 2010, 82, 195128.
- [46] DORADO, B., B. AMADON, M. FREYSS AND M. BERTOLUS DFT plus U calculations of the ground state and metastable states of uranium dioxide. Physical Review B, 2009, 79, 235125.
- [47] JOMARD, G., B. AMADON, F. BOTTIN AND M. TORRENT Structural, thermodynamic, and electronic properties of plutonium oxides from first principles. Physical Review B, 2008, 78, 075125.
- [48] ROY, L., T. DURAKIEWICZ, R. MARTIN, J. PERALTA, et al. Dispersion in the Mott insulator UO₂: A comparison of photoemission spectroscopy and screened hybrid density functional theory. Journal of Computational Chemistry, 2008, 29(13), 2288-2294.
- [49] YU, S., J. TOBIN, J. CROWHURST, S. SHARMA, et al. f-f origin of the insulating state in uranium dioxide: X-ray absorption experiments and first-principles calculations. Physical Review B, 2011, 83, 165102.
- [50] STERNE, P. A. AND J. H. KAISER First-principles calculation of positron lifetimes in solids. Physical Review B, 1991, 43(17), 13892-13898.
- [51] BARTHE, M.-F., H. LABRIM, A. GENTILS, P. DESGARDIN, et al. Positron annihilation characteristics in UO₂: for lattice and vacancy defects induced by electron irradiation. physica status solidi (c), 2007, 4(10), 3627–3632.

9 PUBLIKAČNÁ ČINNOSŤ

ADC: Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

 <u>VITKOVSKÁ, E.</u> – BALLO, P.: Grain bounday relaxation and reconstruction: effect on local magnetic moment. In: Condensed Matter Physics, akceptované 29. 9. 2016. ISSN: 2224-9079.

ADN: Vedecké práce v domácich časopisoch registrovaných v databázach Web of Science alebo SCOPUS

[2] <u>VITKOVSKÁ, E.</u> – BALLO, P.: *Reconstruction of α-iron <100> symmetric tilt grain boundaries Σ17(410) and Σ13(510)*. In: Journal of Electrical Engineering, akceptované 26. 8. 2016. ISSN 1335-3632.

AFD: Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách

- [3] <u>VITKOVSKÁ, E.</u> ŠRANK, R. BALLO, P.: Genetic Algorithm, an Efficient Tool for Structure Optimization. In: ELITECH'13: 15th Conference of Doctoral Students; Bratislava, Slovakia, 5 June 2013. Bratislava: Nakladatel'stvo STU, 2013. ISBN 978-80-227-3947-4.
- [4] <u>VITKOVSKÁ, E.</u> BALLO, P.: Optimization of Fe[100] Symmetric Tilt Grain Boundaries by Genetic Algorithm. In: APCOM 2013. Applied Physics of Condensed Matter: Proceedings of the 19th International Conference. Štrbské Pleso, Slovak Republic, June 19-21, 2013. Bratislava: STU v Bratislave, 2013. ISBN 978-80-227-3956-6.
- [5] <u>VITKOVSKÁ, E.</u> BALLO, P. ŠÍPKOVÁ, V.: *Genetic algorithm: Grain boundary sliding and migration*. In: APCOM 2014. Applied Physics of Condensed Matter: Proceedings of the 20th International Conference; Štrbské Pleso, Slovakia; 25-27 June, 2014. Bratislava: Nakladateľstvo STU, 2014. ISBN 978-80-227-4179-8.
- [6] <u>VITKOVSKÁ, E.</u> BALLO, P.: Magnetic properties of grain boundaries in iron: sliding and migration. In: ELITECH'15: 17th Conference of doctoral students. Bratislava, Slovak Republic, May 25, 2015. Bratislava: Nakladatel'stvo STU, 2015. ISBN 978-80-227-4358-7.
- [7] <u>VITKOVSKÁ, E.</u> OKÁL, M. BALLO, P.: Simulation of positron lifetimes in uranium dioxide: An ab initio study. In: APCOM 2015: Proceedings of 21st international conference on applied physics of condensed matter. Štrbské Pleso, Slovak Republic. June 24-26, 2015. Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2015. ISBN 978-80-227-4373-0.
- [8] <u>VITKOVSKÁ, E.</u> BALLO, P.: Grain boundary sliding in iron: effect of vacancy. In: APCOM 2016: Proceedings of 22nd international conference on applied physics of condensed matter. Štrbské Pleso, Slovak Republic. June 22-24, 2016. Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2016. ISBN 978-80-227-4572-7

AFK: Postery zo zahraničných konferencií

[9] <u>VITKOVSKÁ, E.</u> – CHOLLET, M. – KRŠJAK, V. – BERTSCH, J. – OKÁL, M. – BALLO, P.: Vacancy type defects in UO2 pellets: a positron annihilation study. In: Junior EUROMAT 2014 : 12th conference. Lausanne, Switzerland, 21-25 July 2014. Frankfurt : German Society of Materials Science, 2014.

10 SUMMARY

The aim of this work is to describe structure of symmetric tilt (100) grain boundaries (GB) in bcciron, investigate behavior of local magnetic moment on GB and simulate sliding barriers of clear and vacancy populated GBs. Moreover, band structure of uranium dioxide (UO₂) and subsequently positron lifetime in UO₂ is computed.

Ferritic steel, which is in fact bcc-iron in polycrystalline form, is one of the most promising structural materials for new generation of fusion and fission reactors. Interaction of neutron radiation present in nuclear reactors with steels leads to generation of point defects like vacancies or self-interstitials. Low vacancy formation energies in the vicinity of GB leads to effect of vacancy segregation on GBs, which has not-negligible influence on GB and hence whole material properties. Detailed understanding of the mechanism of formation and development of GBs is an important step in the creation of new structural materials with long time stability. While steel is important as a construction material, UO_2 is important as a nuclear fuel material. One of the experimental techniques, which is able to determine type and concentration of vacancy type defects, is positron annihilation lifetime spectroscopy. In order to analyze measured data, measurements on reference samples with well-defined defects are required. However, the improvement in computational technology enabled simulation of positron lifetimes connected with various types of defects in various materials via *ab initio* calculations. The simulations can remarkably improve interpretation of measured data.

To optimize GB structure, an improved algorithm OPSA based on combination of simulated annealing (SA) and genetic algorithm was developed. GB sliding was realized quasi-statically by rigid shift of one grain towards the other in several steps. GB structure was during the sliding process optimized by SA technique. Atomic interaction was described by embedded atom method (EAM). In order to simulate behavior of magnetic moment on GB a combination of semi-empirical optimization (EAM+OPSA) and *ab initio* magnetic moment computation was used. Positron lifetime in UO₂ was computed by two-component density functional theory.

GB optimization revealed relaxation of GBs $\Sigma 5(210)$, $\Sigma 5(310)$ and reconstruction of GBs $\Sigma 17(410)$ a $\Sigma 13(510)$. Reconstructed GBs are characterized by increased reticular density of GB plane compared to bulk. An increase of magnetic moment on GB plane of 12,5 % and oscillatory behavior in the vicinity of relaxed GBs was observed. Behavior of magnetic moment on reconstructed GBs is not so straightforward. The dependence of local magnetic moment on boundary sliding was investigated on GB $\Sigma 5(310)$. It was shown that overcoming of energy barriers during sliding process is connected not only with migration of GB plane but also with dramatic decrease of magnetic moments of atoms in the vicinity of GB. We also showed that presence of vacancies on GBs increases coupling factor, which describes coupling between GB sliding and migration. Bulk positron lifetime of UO₂ obtained by TC-DFT simulation 171 ps is in very good agreement with experimental measurement 169±1 ps.