

第一性原理计算Cu元素含量对高熵合金AlFeTiCrZnCu_x力学性能的影响

王兰馨¹, 姚山², 温斌³

¹运城学院机电工程系, 山西 运城

²大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连

³燕山大学亚稳材料国家重点实验室, 河北 秦皇岛

收稿日期: 2022年4月24日; 录用日期: 2022年5月24日; 发布日期: 2022年5月31日

摘要

已有研究表明AlFeTiCrZnCu高熵合金是简单的立方晶体结构, 为了进一步研究其中元素含量的影响, 本文采用基于平面波赝势, 并结合广义梯度近似(GGA)的第一性原理密度泛函理论从头计算的方法, 在立方结构晶胞的单个原子上用虚拟晶体近似(VCA)方法建立高熵合金的长程固溶体结构模型, 计算了高熵合金AlFeTiCrZnCu_x在Cu元素含量不同时的密度、晶格常数、弹性模量及生成热。计算结果表明, 随着Cu元素含量的提高, 高熵合金AlFeTiCrZnCu_x的晶格常数减小, 密度增大; Cu元素的含量并不影响高熵合金AlFeTiCrZnCu_x的力学稳定性及脆性; 高熵合金AlFeTiCrZnCu_x的基态总能量及生成热都随着Cu元素含量的提高而降低, 因此合金体系的稳定性和热力学稳定性有所增强。

关键词

高熵合金, 第一性原理, 生成热

First-Principle Calculation of Effect of Cu Content on the Mechanical Properties of High Entropy Alloy AlFeTiCrZnCu_x

Lanxin Wang¹, Shan Yao², Bin Wen³

¹Mechanical and Electrical Engineering Department, Yuncheng University, Yuncheng Shanxi

²School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning

³State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao Hebei

Received: Apr. 24th, 2022; accepted: May 24th, 2022; published: May 31st, 2022

Abstract

Previous studies have shown that AlFeTiCrZnCu high entropy alloys (HEA) are simple cubic crystal structure. In order to study the influence of element content, this paper adopts the method of first-principles density functional theory *ab initio* calculation based on plane wave pseudopotential with generalized gradient approximation (GGA). The long-range solid solution structure model of the HEA was established on the single atom of the square structure unit cell by the virtual crystal approximation (VCA), and the density, lattice constant, elastic modulus and formation of the high-entropy alloy AlFeTiCrZnCu_x with different Cu element contents were calculated. The calculated results indicate that the lattice parameter of HEA AlFeTiCrZnCu_x decreases with the increasing mole fraction of Cu, and the mass density increases. The mechanical stability and brittleness of HEA AlFeTiCrZnCu_x were regardless of the content of Cu. The total energy and the heat of formation decrease with the increasing mole fraction of Cu, but the system stability and thermodynamic stability increase.

Keywords

High Entropy Alloy, First Principle, Heat of Formation

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

传统合金的研究与发展一直局限于以一种或二种金属元素为主的思路内,多主元高熵合金就是20世纪90年代左右由叶均蔚提出的一种全新的合金设计理念[1][2][3][4][5]。就目前已有研究成果来说,高熵合金可以定义为由5到13种金属元素按照等原子比或近似等原子比(各组元金属原子的百分含量一般不超过35%)合金化后,混合熵高于合金整体的熔化熵而形成高熵固溶体结构的合金[6][7][8]。高熵合金跟传统合金相比是由多种金属元素组成,因此体现出了由多种元素混合而产生集体效应而呈现出高熵特色,多种金属原子间虽然排列混乱,但是呈现出的却是非常简单的结晶相[3]-[8]。这种高熵特色不但会使合金微结构简化,而且可以使结构更倾向于纳米化或者是非晶化[2][3][4][5][6]。除了高熵效应,研究成果还总结了高熵合金具有动力学上的迟滞扩散效应、结构上的晶格畸变效应及“鸡尾酒”效应[6][7][8]。正因为这四大效应的共同影响,高熵合金才表现出许多优良特性,如高耐腐蚀性、高强度、高硬度、高耐热性[5][6][7][8]等,因此相较于传统合金且有较大的优越性及研究发展空间。目前对高熵合金的研究大都集中在制备方法、微观结构或宏观力学性能上,2004年叶均蔚团队采用真空熔炼法首次制得了AlCoCrCuFeNi合金[8],然后对其各种性能进行研究[9][10][11][12]。2008年印度科学家通过另一种方法,即机械合金化制得了AlFeTiCrZnCu合金[13],并通过实验研究了其力学性能和热固结性能[14]。印度科学家的研究表明,AlFeTiCrZnCu高熵合金系是简单结构的体心立方晶体,所含有的六种金属元素之间也没有形成结构复杂的金属间化合物,致密性很好,而且还具有较高的硬度。2014年科学家偶然之间发现了一种由FeMnCoCr组成的高熵合金[15],这种合金在冷轧退火之后同时具有了较高的强度及较好的延展性。这一发现完全颠覆了材料科学领域中的一个经典常识,强度越高延展性就越差。科学家们认为高熵合金这种独特的行为机制可能源于这种材料具有多种原子重排方式,因而具有多种防止裂纹扩散的机制,从而让合金

能够吸收所受的冲击。在相变之前，合金内部实际包含了两种具有不同晶体结构的高熵合金。而在变形之后，高熵合金的晶体结构发生了变化，并表现出不同寻常的高延展性与高强度的组合。

目前已有研究大都是通过实验来研究高熵合金，工作量较大，而且实验过程中还可能存在一些不确定性。为了更好地研究高熵合金的元素影响机制，希望通过理论计算得到的结果来解释高熵合金的某些特性。基于密度泛函理论的第一性原理从头计算是量子力学中一种研究多电子体系的方法，该方法一般情况不需要任何参数，只用一些基本的物理量就能得到体系的基本性质，通过理论计算结果可以从微观层面来讨论合金的宏观特性，在研究分子或是凝聚态的性质中有广泛应用。已有研究如第一性原理计算 Ca-X 系[16]、Al-Ni 系[17]、Al-Ru 系[18]金属间化合物、CaTiO₃ 的缺陷及掺杂[19] [20]、Mn 掺杂 GaN(11-00)的磁性能[21]及原子电子结构[22]等。Cu 元素本身是面心立方晶体结构，密度是 8.96 g/cm³，是高熵合金 AlFeTiCrZnCu 六种元素中密度最大的。本文建立高熵合金 AlFeTiCrZnCu 第一性原理计算的晶体结构模型，计算高熵合金 AlFeTiCrZnCu 在不同 Cu 元素含量时的晶体结构及性能，希望能进一步了解 Cu 元素含量对其的影响。

2. 计算方法

本文的第一性原理密度泛函理论计算是采用美国 Accelrys 公司出品 Materials Studio 软件中的 CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package)模块[23]，它是基于平面波赝势的扩展，高熵合金的长程固溶体结构模型采用虚拟晶体近似(Virtual Crystal Approximation, VCA) [24] [25] [26]的方法建立。印度科学家的研究表明高熵合金 AlFeTiCrZnCu 是简单的体心立方(Body-centered Cubic, BCC)晶体结构[13]，是不完全有序的，在建模过程中可能会产生所谓“虚拟原子” [25] [27]，而长程的超胞结构模型在计算过程中也会积累误差[26]，为了减少这些情况，本文在单个 BCC 晶胞中的每个原子上用 VCA 的方法，如图 1 所示，这种方法能尽量避免建立超胞的长程结构所带来的计算过程复杂、计算时间过长及误差累积的缺点。

Table 1. Mole fraction and mass fraction of Cu, and mass fraction of other elements

表 1. Cu 元素的摩尔含量、百分含量、相应其余元素的百分含量

Cu 元素摩尔含量	Cu 元素百分含量	其余金属元素百分含量
0	0	20
0.5	9	18.2
1	16.67	16.67
1.5	23	15.4
2	28.5	14.3
3	37.5	12.5

表 1 中列出了高熵合金 AlFeTiCrZnCu 在 Cu 元素的摩尔含量不同时相对应的百分含量以及其它金属元素相应的百分含量。图 1 是以 BCC 晶体结构的高熵合金 AlFeTiCrZnCu 中 Cu 元素摩尔分数为 0.5 时的 AlFeTiCrZnCu_{0.5} 高熵合金为例，此时 Cu 元素的摩尔含量为 0.5，百分含量为 9%，其它金属元素的百分含量为 18.2%，即 BCC 结构中每个原子都含有 9% 的 Cu 元素及均为 18.2% 的其它金属元素。

计算过程中选择广义梯度近似(General Gradient Approximation, GGA) [28]下的质子平衡方程 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)泛函[29]来设置电子与电子之间的交换-相关函数，电子-离子间相互作用选择第一性原理中的模守恒赝势(Norm-conserving Pseudopotential, NCP) [30]来处理，展开的平面波函数截断动能选择为 770 eV，倒空间中 k 点的网格间距为默认设置的 0.4 Å⁻¹，电子极小化为默认的 Pulay 混合，选择 10 × 10 × 10 的剖分网格。

选择以上计算参数验证晶体结构的计算准确性。采用以上参数计算 BCC 晶体结构的 Fe 元素晶格常数为 2.84 Å, 实验值为 2.86 Å [31], 误差为 0.79%, 说明上述计算参数选择较为合理。

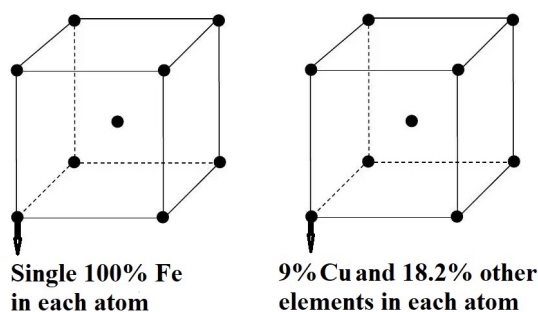


Figure 1. The model of crystal structure of HEA AlFeTiCrZnCu_{0.5} was built by VCA

图 1. VCA 方法建立高熵合金 AlFeTiCrZnCu_{0.5} 的晶体结构模型

3. 结果与讨论

3.1. 结构性质

采用以上参数设置, 优化了高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 在不同 Cu 元素含量时的晶体结构, 优化后高熵合金的密度和晶格常数在表 2 中列出。图 2 表示了高熵合金 AlFeTiCrZnCu 晶格常数、密度与 Cu 元素含量之间的关系。由表 2, 图 2 可以看出, 高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的密度随着 Cu 元素含量的增大而增大, 而晶格常数随着 Cu 元素含量的增大而减小。这可能是因为 Cu 元素是高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 所有的组成金属元素中密度最大的, 而且 Cu 元素本身也是立方晶体结构。在 Cu 元素摩尔含量为 2 时, 高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的晶格常数最小但是密度不是最大。

Table 2. Lattice parameters and mass densities of HEA AlFeTiCrZnCu_x (x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3)

表 2. 高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的晶格常数和密度(x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3)

Cu 元素摩尔含量	晶格常数 Å	密度 g/cm ³
0	2.84	7.15
0.5	2.82	7.52
1	2.81	7.77
1.5	2.803	7.96
2	2.799	8.11
3	2.80	8.29

3.2. 弹性性质

通过对优化后高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的晶体结构进行计算, 得到高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 在 Cu 元素含量不同时的弹性常数 C_{ij} 、体积弹性模量 K 、杨氏模量 E 、泊松比 ν 。Cu 元素摩尔含量不同时 AlFeTiCrZnCu_x 合金的弹性常数 C_{ij} 列于表 3 中, 因为已有研究表明该合金的晶体结构是简单的立方晶系[13], 立方晶系弹性常数只有 C_{11} 、 C_{12} 及 C_{44} 三个。弹性常数不但是表征材料弹性的物理量, 还决定了其力学稳定性, 力学稳定性是指在外力作用下, 材料依然保持原有状态的能力, 根据立方晶系金属材料力学稳定性判据[32]:

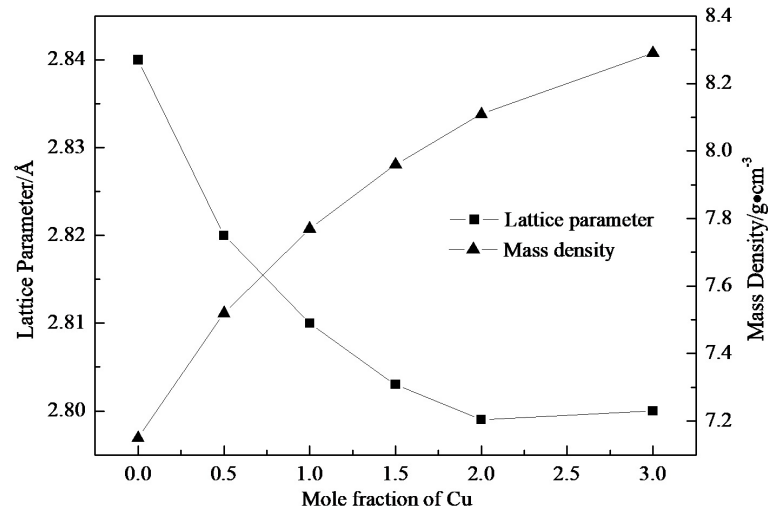


Figure 2. Relationship to the lattice parameters and mass densities among the HEA AlFeTiCrZnCu_x with different Cu content

图 2. 高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的晶格常数及密度与 Cu 元素含量的关系

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{11} - C_{12} > 0 \quad (1)$$

高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 只在不含有 Cu 元素时才符合立方晶系的力学稳定性判据, 说明 Cu 元素会影响高熵合金的力学稳定性。

Table 3. Elastic constants (C_{ij}) of the HEA AlFeTiCrZnCu_x ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$) (GPa)

表 3. 高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的弹性常数(C_{ij}) ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$) (GPa)

Cu 元素摩尔含量	C_{11}	C_{12}	C_{44}
0	491.5	401.9	268.1
0.5	378.4	462.1	257.3
1	158.5	557.1	174.8
1.5	-19.28	630.8	201.3
2	-41.03	621.5	226.9
3	10.28	551.5	276.3

Table 4. Young's modulus (E , GPa), bulk modulus (K , GPa), and Poisson's ratios (ν) of HEA AlFeTiCrZnCu_x ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)

表 4. 高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的杨氏模量 E (GPa)、体积弹性模量 K (GPa)、泊松比 ν ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)

Cu 元素摩尔含量	E	K	ν
0	129.8	431.8	0.45
0.5	-129.7	434.2	0.55
1	-708.8	424.2	0.78
1.5	-1320.8	414.1	1.03
2	-1372.1	400.7	1.07
3	-1072.5	371.1	0.98

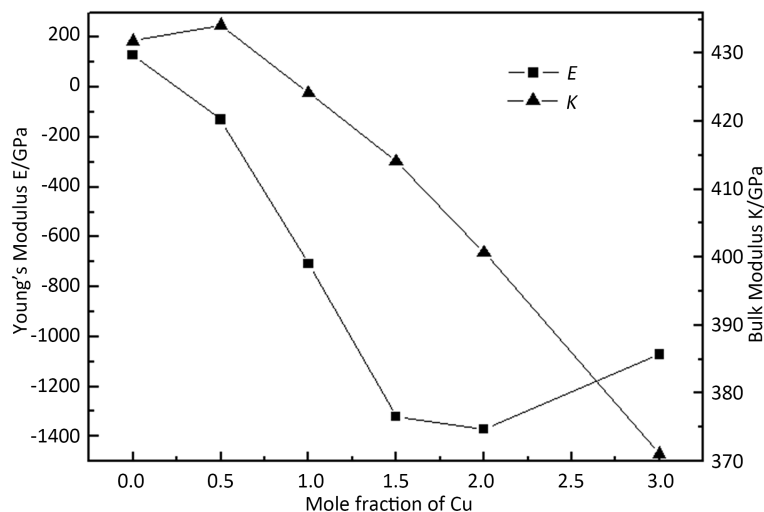


Figure 3. Relationships of Young's modulus E and bulk modulus K to the mole fraction of Cu for the HEA AlFeTiCrZnCu_x

图 3. 高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的杨氏模量 E 、体积弹性模量 K 随 Cu 含量的变化

Table 5. Bulk modulus K of the HEA AlFeTiCrZnCu_x by VRH approximation (GPa) ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)

表 5. 采用 VRH 近似计算的高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的体积弹性模量 K (GPa) ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)

Cu 元素摩尔含量	K_V	K_R	K_H
0	431.8	431.8	431.8
0.5	434.2	434.2	434.2
1	424.2	424.2	424.2
1.5	414.1	414.1	414.1
2	400.7	400.7	400.7
3	371.1	371.1	371.1

Table 6. Shear modulus G of the HEA AlFeTiCrZnCu_x by VRH approximation (GPa) ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)

表 6. 采用 VRH 近似计算的高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的剪切模量 G (GPa) ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)

Cu 元素摩尔含量	G_V	G_R	G_H
0	178.7	89.5	134.1
0.5	137.6	-138.4	-0.364
1	25.2	701.7	363.4
1.5	-9.267	571.2	280.9
2	3.67	696.4	350.1
3	57.5	1442.5	750.1

表 4 中是高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 在 Cu 元素含量不同时的杨氏模量 E 、体积弹性模量 K 、泊松比 ν 的计算结果。杨氏模量 E (Young's modulus) 是纵向的弹性模量，即金属材料在弹性限度内抵御抗压或抗拉的物理量，是外力作用下单向拉压的正应力与线应变的比值。它是衡量金属材料产生弹性变形的难易程度，当杨氏模量 E 越大，金属材料在纵向产生弹性变形所需的应力就越大，金属材料的刚度就越大，

即在一定应力作用下，产生的弹性变形就越小。由表 4 中可以看出高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的杨氏模量 E 只在没有 Cu 元素时为正值，说明 Cu 元素含量的增加会降低其弹性变形。体积弹性模量 K 是弹性体受到静水压时与体积应变的比值，是反映金属材料抵抗断裂能力的弹性模量。表 4 及图 3 可以看出随着 Cu 元素含量增加高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的体积弹性模量 K 减小，因此 Cu 元素含量增加会降低高熵合金抵抗断裂的能力。

Table 7. Calculated Poisson’s ratios (ν), ratios of shear modulus (G) to bulk modulus (K) for the HEA AlFeTiCrZnCu_x ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)

表 7. 高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的泊松比 ν 、剪切模量 G 与体积弹性模量 K 的比值($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)

Cu 元素摩尔含量	ν	G/K
0	0.45	0.31
0.5	0.55	-0.00084
1	0.78	0.857
1.5	1.03	0.678
2	1.07	0.874
3	0.98	2.02

为了进一步了解高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 在 Cu 元素含量不同时的力学性能，采用 Voigt-Reuss-Hill (VRH)近似[33]计算的体积弹性模量 K_V 、 K_R 、 K_H ，剪切模量 G_V 、 G_R 、 G_H 结果在表 5，表 6 中。由表 5 中计算结果看出采用 VRH 近似计算的高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 不同 Cu 元素含量时体积弹性模量 K 并明显差别，但是表 6 中剪切模量 G 的计算结果相差很大，在 Cu 元素摩尔含量为 0.5 及 1.5 时剪切模量 G 的计算结果出现了负值。

此外泊松比 ν 、剪切模量 G 与体积弹性模量 K 的比值是决定了金属材料的脆/韧性的物理量。研究表明泊松比为 0.33 左右时金属为韧性材料，其余是脆性材料[34]；以剪切模量 G 与体积弹性模量 K 的比值为判定依据时，以 0.57 为分界点，小于 0.57 时为韧性材料，大于 0.57 时为脆性材料[35]。

高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 在 Cu 元素含量不同时的泊松比 ν 、剪切模量与体积弹性模量的比值在表 7 中。可以看出，判断金属材料的脆/韧性若以泊松比 ν 作为判定依据时，高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 无论含不含有 Cu 元素都为脆性材料，与 Cu 元素含量无关；以剪切模量与体积弹性模量的比值作为判定依据时，高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 只有不含 Cu 元素时才可以看作是韧性材料，Cu 元素含量增加改变了其脆/韧性。很显然金属材料的脆/韧性判定依据不同时，合金的脆/韧性就不同。这是因为泊松比 ν 是金属材料单向受拉压时横向正应变与纵向正应变的比值，是金属材料弹性常数中反映横向变形的，但是剪切模量是材料弹性限度内切应力与切应变的比值，是纵向变形的弹性常数，是衡量金属材料抵抗切应变的能力。

3.3. 生成热

优化高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 及该合金所含金属元素单质的晶体结构后，得到了高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的平衡晶格结构以及基态总能量。本文中的生成热是由下式算出：

$$E_{form} = E_{total} - (\sum x_{ele} E_{ele}) / (\sum x_{ele}) \tag{2}$$

公式(2)中， E_{form} 为生成热， E_{total} 为基态总能量， x_{ele} 是金属元素单质的摩尔含量， E_{ele} 是平衡晶体结构下的单个晶胞的能量。高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 在 Cu 元素含量不同时的基态总能量和生成热的计算结果列于表 8 中，其基态总能量和生成热随着 Cu 元素含量的变化如图 4 所示。

金属材料的热力学稳定性是生成的物质能不能转化成其它物质或是其本身有没有自发反应的趋势，这跟吉布斯自由能有关，而生成热和温度共同决定了吉布斯自由能。本文的第一性原理密度泛函理论是一种从头计算的方法，该方法的特点就是没有经验参数，默认温度无变化。既然没有温度影响，本文中影响高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的热力学稳定性的吉布斯自由能就只与生成热有关。表 8 中计算结果表明高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的基态总能量均为负值。基态是指正常状态下，原子在最低能级，这时电子在离核最近的轨道上运动的这种定态称为基态。基态是电子的稳定状态，因此体系的稳定性就与基态总能量有关。高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的基态总能量均为负值说明高熵合金的体系是比较稳定的，与 Cu 元素含量没有关系。而高熵合金体系的稳定说明结构内并没有生成复杂相的金属间化合物，是简单的立方结构。高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的生成热在不含有 Cu 元素时是正，其余为负，说明适当增加 Cu 元素含量可以提高高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的热力学稳定性。从图 4 发现随着 Cu 元素含量的增加，高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的基态总能量及生成热都减小，说明高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的稳定性随着 Cu 元素含量的增加而增强，热力学稳定性也有所提高。

Table 8. The total energies (eV) and the heat of formation (kJ/mol) for the HEA AlFeTiCrZnCu_x ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)
表 8. 高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的基态总能量(eV)及生成热(kJ/mol) ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)

Cu 元素摩尔含量	基态总能量 eV	生成热 kJ/mol
0	-285.1	6832
0.5	-329.4	-1696
1	-370.6	-2991
1.5	-406.9	-7092
2	-440.4	-10,821
3	-498.7	-17,329

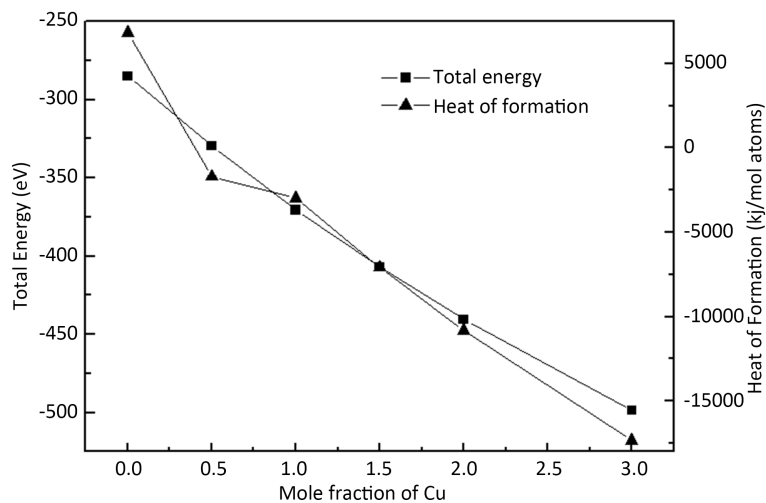


Figure 4. Relationships between the total energy and the heat of formation for the HEA AlFeTiCrZnCu_x with different Cu content

图 4. 高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的基态总能量及生成热随 Cu 含量的变化

4. 结论

- 1) 高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的晶格常数随着 Cu 元素含量的增加而减小，密度随之增大。

2) 通过计算不同 Cu 元素含量的高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 的弹性常数, 发现 Cu 元素含量的增加会降低力学稳定性, 但是并不影响其脆/韧性。

3) 本文设置的计算参数下, 随着 Cu 元素含量的增加, 高熵合金 AlFeTiCrZnCu_x 体系的稳定性及热力学稳定性都有所增强。

基金项目

山西省科技重大专项项目资助(项目号 20201102003); 运城学院博士科研启动项目(项目号 YQ-2017020)。

参考文献

- [1] Ranganathan, S. (2003) Alloyed Pleasures: Multimetallic Cocktails. *Current Science*, **85**, 1404-1406.
- [2] Yeh, J.W., Chen, S.K., Lin, S.J., *et al.* (2004) Formation of Simple Crystal Structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V Alloys with Multiprincipal Metallic Elements. *Advanced Engineering Materials*, **35**, 2533-2536. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0234-4>
- [3] Huang, P.K., Yeh, J.W., Shun, T.T., *et al.* (2004) Multi-Principal-Element Alloys with Improved Oxidation and Wear Resistance for Thermal Spray Coating. *Advanced Engineering Materials*, **6**, 74-78. <https://doi.org/10.1002/adem.200300507>
- [4] Yeh, J.W., Lin, S.J., Chin, T.S., *et al.* (2004) Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*, **6**, 299-303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
- [5] Hsu, C.Y., Yeh, J.W., Chen, S.K., *et al.* (2004) Wear Resistance and High-Temperature Compression Strength of FCC $\text{CuCoNiCr}_{0.5}\text{Fe}$ Alloy with Boron Addition. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **35**, 1465-1469. <https://doi.org/10.1007/s11661-004-0254-x>
- [6] Mariela, F.G., Guillermo, B. and Hugo, O.M. (2012) Determination of the Transition to the High Entropy Regime for Alloys of Refractory Elements. *Journal of Alloys and Compounds*, **534**, 25-31. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.04.053>
- [7] Wang, W.R., Wang, W.L., Wang, S.C., *et al.* (2012) Effects of Al Addition on the Microstructure and Mechanical Property of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ High-Entropy Alloys. *Intermetallics*, **26**, 44-51. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.03.005>
- [8] Senkov, O.N., Scott, J.M., Sendova, S.V., *et al.* (2011) Microstructure and Room Temperature Properties of a High-Entropy TaNbHfZrTi Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 6043-6048. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.171>
- [9] Tong, C.J., Chen, Y.L., Yeh, J.W., *et al.* (2005) Microstructure Characterization of $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **36**, 881-893. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0283-0>
- [10] Tong, C.J., Chen, M.R., Yeh, J.W., *et al.* (2005) Mechanical Performance of the $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **36**, 1263-1271. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0218-9>
- [11] Wu, J.M., Lin, S.J., Yeh, J.W., *et al.* (2006) Adhesive Wear Behavior of $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ High-Entropy Alloys as a Function of Aluminum Content. *Wear*, **261**, 513-519. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.12.008>
- [12] Tung, C.C., Yeh, J.W., Shun, T.T., *et al.* (2007) On the Elemental Effect of AlCoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System. *Materials Letters*, **61**, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.03.140>
- [13] Varalakshmi, S., Kamaraj, M. and Murty, B.S. (2008) Synthesis and Characterization of Nanocrystalline AlFeTiCrZnCu High Entropy Solid Solution by Mechanical Alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, **460**, 253-257. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.104>
- [14] Varalakshmi, S., Rao, G.A., Kamaraj, M., *et al.* (2010) Hot Consolidation and Mechanical Properties of Nanocrystalline Equiatomic AlFeTiCrZnCu High Entropy Alloy after Mechanical Alloying. *Journal of Materials Science*, **45**, 5158-5163. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4246-5>
- [15] Li, Z., Pradeep, K.G., Deng, Y., *et al.* (2016) Metastable High-Entropy Dual-Phase Alloys Overcome the Strength-Ductility Trade-Off. *Nature*, **534**, 227-230. <https://doi.org/10.1038/nature17981>
- [16] Yang, Z., Shi, D., Wen, B., *et al.* (2010) First-Principle Studies of Ca-X (X = Si, Ge, Sn, Pb) Intermetallic Compounds.

- Journal of Solid State Chemistry*, **183**, 136-143. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.11.007>
- [17] Shi, D.M., Wen, B., Roderick, M., *et al.* (2009) First-Principles Studies of Al-Ni Intermetallic Compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, **182**, 2664-2669. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.026>
- [18] Wen, B., Zhao, J., Bai, F., *et al.* (2008) First-Principle Studies of Al-Ru Intermetallic Compounds. *Intermetallics*, **16**, 333-339. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2007.11.003>
- [19] Zhu, A., Wang, J., Zhao, D., *et al.* (2011) Native Defects and Pr Impurities in Orthorhombic CaTiO₃ by First-Principles Calculations. *Physica B Condensed Matter*, **406**, 2697-2702. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.04.010>
- [20] Zhu, A., Wang, J., Du, Y., *et al.* (2012) Effects of Zn Impurities on the Electronic Properties of Pr Doped CaTiO₃. *Physica B Condensed Matter*, **407**, 849-854. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.12.096>
- [21] Huang, G.Q. and Wang, J.X. (2012) Magnetic Behavior of Mn-Doped GaN (11-00) Film from First-Principles Calculation. *Journal of Applied Physics*, **111**, 43907-43907. <https://doi.org/10.1063/1.3685901>
- [22] Wang, J.X. and Huang, G.Q. (2010) Atomic and Electronic Structure of Mn-Doped GaN Film from First-Principles Calculations. *Physica Status Solidi*, **9**, 591-592. <https://doi.org/10.1002/pssc.201084191>
- [23] Segall, M.D., Lindan, J.D., Probert, J.J., *et al.* (2002) First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**, 2717-2744. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/301>
- [24] Ramer, N.J. and Rappe, A.M. (2000) Application of a New Virtual Crystal Approach for the Study of Disordered Perovskites. *Journal of Physics and Chemistry of Solid*, **61**, 315-320. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00300-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00300-5)
- [25] Bellaiche, L. and Vanderbilt, D. (2000) Virtual Crystal Approximation Revisited: Application to Dielectric and Piezoelectric Properties of Perovskites. *Physical Review B*, **61**, 7877-7882. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.7877>
- [26] Kakegawa, K., Mohri, J., Shirasaki, S., *et al.* (2010) Sluggish Pansition between Tetragonal and Rhombohedral Phases of Pb(Zr,Ti)O₃ Prepared by Application of Electric Field. *Journal of the American Ceramic Society*, **65**, 515-519. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1982.tb10344.x>
- [27] Winkler, B., Pickard, C. and Milman, V. (2002) Applicability of a Quantum Mechanical Virtual Crystal Approximation to Study Al/Si-Disorder. *Chemical Physics Letters*, **362**, 266-270. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01029-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01029-1)
- [28] Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., *et al.* (1992) Iterative Minimization Techniques for *ab Initio* Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. *Reviews of Modern Physics*, **64**, 1045-1097. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>
- [29] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [30] Hamann, D.R., Schluter, M. and Chiang, C. (1979) Norm-Conserving Pseudopotentials. *Physical Review Letters*, **43**, 1494-1497. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>
- [31] Leung, T.C., Chan, C.T. and Harmon, B.N. (1991) Ground-State Properties of Fe, Co, Ni, and Their Monoxides: Results of the Generalized Gradient Approximation. *Physical Reviews B*, **44**, 2923-2927. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.2923>
- [32] Nye, J.F. (1985) *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford University Press, Oxford.
- [33] Anderson, O.L. (1963) A Simplified Method for Calculating the Debye Temperature from Elastic Constants. *Journal of Physics and Chemistry Solids*, **24**, 909-917. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90067-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90067-2)
- [34] Lyapin, A.G. and Brazhkin, V.V. (2002) Correlations between the Physical Properties of the Carbon Phases Obtained at a High Pressure from C₆₀ Fullerite. *Physics of the Solid State*, **44**, 405-409. <https://doi.org/10.1134/1.1462656>
- [35] Pugh, S.F. (2009) XCII. Relations between the Elastic Moduli and the Plastic Properties of Polycrystalline Pure Metals. *Philosophical Magazine Series 7*, **45**, 823-843. <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>