

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

## **Diplomová práce**

# **Vlastnosti a elektronová struktura nitridů přechodových kovů**

Vedoucí práce:

Doc. Ing. Jiří Houška Ph.D.

Vypracoval:

Vít Petrman

Plzeň, 2012

## **Prohlášení o autorství**

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím citovaných pramenů a přednášek, které jsem absolvoval.

V Plzni dne 28. května 2012

.....  
Vít Petrman

## **Poděkování:**

Rád bych na tomto místě poděkoval vedoucímu této práce Jiřímu Houškovi za jeho cenné rady, trpělivost a velké množství času, který této práci věnoval.

Dále bych rád poděkoval své přítelkyni za její trpělivost a podporu.

Také bych tímto chtěl poděkovat Metacentru (Výzkumný záměr MSM6383917201), za poskytnuté výpočetní kapacity.

## Abstrakt

Tato práce se věnuje *ab-initio* simulacím binárních, ternárních a vybraných kvaternárních nitridů přechodových kovů skupin IV B a V B (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta). Konkrétně je zaměřena na výpočty jejich formovacích energií, elektronových struktur a elastických vlastností. Pro binární nitridy práce nabízí srovnání výsledků s dostupnou literaturou. Pro ternární a kvaternární nitridy jsou prezentovány vztahy mezi (i) formovacími energiemi a elastickými moduly materiálů a (ii) elektronegativitami a rozměry příslušných kovových prvků. Zvláštní pozornost je věnována vlivu tantalu na stabilizaci tuhých roztoků. Výsledky poskytují cenný soubor hodnot, které bude možné dále využít při volbě vhodných materiálů pro konkrétní aplikace nebo další teoretické i experimentální zkoumání.

## Abstract

This thesis is focused on *ab-initio* simulations of binary, ternary and selected quaternary transition metal nitrides of IV B and V B groups (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta). In particular, formation energies, electronic structures and elastic properties were calculated. Results obtained for binary nitrides are compared with those of other authors. For ternary and quaternary nitrides, relationships between (i) formation energies and elastic properties of materials and (ii) electronegativity and atomic radius of the corresponding metal elements are presented. A special attention is paid to the influence of tantalum on stabilization of the solid solutions. Results presented in this work offer coherent data that can be used for selecting materials with tailored properties for specific applications or further theoretical and experimental research.

## Obsah:

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Úvod</b> .....                                     | <b>1</b>  |
| <b>2. Motivace a současný stav problematiky</b> .....    | <b>2</b>  |
| 2.1.    Binární nitridy přechodových kovů .....          | 2         |
| 2.2.    Tuhé roztoky a nanokompozity .....               | 5         |
| <b>3. Cíle práce</b> .....                               | <b>10</b> |
| <b>4. Požité metody</b> .....                            | <b>11</b> |
| 4.1.    Úvod k počítačovým metodám simulace .....        | 11        |
| 4.1.1.    Molekulární mechanika .....                    | 11        |
| 4.1.2.    Empirický potenciál .....                      | 12        |
| 4.1.3.    Semi-empirický potenciál (Tight-binding) ..... | 12        |
| 4.1.4.    Ab-initio .....                                | 13        |
| 4.2.    Density Functional Theory .....                  | 14        |
| 4.2.1.    XC Funkcionál .....                            | 15        |
| 4.2.2.    Aproximace $E_{XC}$ .....                      | 16        |
| 4.2.3.    Reprezentace vlnové funkce .....               | 17        |
| 4.2.4.    Vzorkování první Brillouinovy zóny .....       | 18        |
| 4.2.5.    Pseudopotenciály .....                         | 19        |
| 4.3.    Použitý software .....                           | 20        |
| 4.4.    Mechanické vlastnosti .....                      | 21        |
| 4.5.    Hledání vhodných parametrů výpočtu .....         | 24        |
| <b>5. Výsledky</b> .....                                 | <b>31</b> |
| 5.1.    Binární nitridy .....                            | 31        |
| 5.2.    Ternární nitridy .....                           | 34        |
| 5.2.1.    Formovací energie .....                        | 34        |
| 5.2.2.    Elektronová struktura .....                    | 39        |
| 5.2.3.    Elastické vlastnosti .....                     | 43        |
| 5.3.    Kvaternární materiály .....                      | 49        |
| 5.3.1.    Vliv tantalu na formovací energii .....        | 49        |
| 5.3.2.    Elastické vlastnosti vybraných složení .....   | 52        |
| <b>6. Závěr</b> .....                                    | <b>56</b> |
| <b>Literatura</b> .....                                  | <b>58</b> |

# 1. Úvod

Povlaky na bázi nitridů nacházejí díky svým unikátním fyzikálním a mechanickým vlastnostem uplatnění jako extrémně tvrdé vrstvy odolné otěru a korozi [1], difúzní bariéry [2], biokompatibilní vrstvy [3] a v neposlední řadě jsou tyto povlaky používány k dekorativním účelům [4].

Významnou skupinou nitridů jsou sloučeniny dusíku s přechodovými kovy. Tato práce se zabývá konkrétně binárními nitridy přechodových kovů skupin IV B a V B krystalizujícími v kubické soustavě (stejně jako NaCl), a tuhými roztoky těchto nitridů. Zkoumány a porovnávány jsou zde formovací energie, mechanické vlastnosti a elektronová struktura.

Do studia nejen krystalických materiálů zasáhla výpočetní technika a její velmi rychlý rozvoj skutečně ve všech jeho oborech. Od rychlého třídění a zpracování velkého množství dat a jejich archivaci, přes automatizaci a precizní řízení měřících přístrojů a systémů, až po počítačové simulace na atomární úrovni, které se spolu s výpočetní technikou začaly uplatňovat jako velmi cenný alternativní způsob zkoumání materiálů. Tento poměrně mladý přístup dokáže ve sporných případech posoudit věrohodnost experimentálně naměřených dat či jejich interpretace, případně poukázat na nedostatky (zanedbání důležitých jevů) v příliš zjednodušeném modelu na makroskopické (vyšší než atomární) úrovni.

Mimo tato uplatnění pak vystupuje jako velmi cenná metoda při původním výzkumu. Některá experimentální měření jsou ze své podstaty neproveditelná a jiná sice proveditelná, nicméně při vyvinutí nepřiměřeného úsilí a především finančních nákladů, kde jako příklad uveďme urychlovače částic, na jejichž limitované vteřiny použití čekají výzkumné týmy celé měsíce. V tu chvíli dokáže počítačová simulace poskytnout velmi cennou alternativu. Přijatelně výkonná výpočetní technika je dnes poměrně snadno finančně dostupná, na této pak lze sestavit celý systém výpočtů a ten validovat na základě malého množství reprezentativních měření. V tomto případě pak není výzkum limitován kapacitou experimentálního zařízení a často lze celé zkoumání provést důkladněji a do větších podrobností.

## 2. Motivace a současný stav problematiky

Tato kapitola popisuje současný stav problematiky z hlediska studovaných materiálů. Současný stav problematiky z hlediska použitých výpočtových metod je spolu s příslušnými referencemi v kapitole 4.

### 2.1. Binární nitridy přechodových kovů

Nitridy přechodových kovů tvoří podvojnou strukturu tvořenou dvěma kubickými plošně centrovanými mřížkami, kde se atomy dusíku a kovu pravidelně střídají. Tato struktura je označována jako prostorová grupa  $Fm3m$ , v zahraniční literatuře též *rock salt* (NaCl) nebo *halite structure*. Kromě toho je třeba zmínit fakt, že nitrid tantalu kromě zmíněné struktury krystalizuje též v hexagonální soustavě. Právě periodická struktura těchto nitridů hraje významnou roli při tvorbě počítačového modelu, což bude vysvětleno později.

V posledních letech se tyto zařadily k ceněným a hojně používaným materiálům k ošetření povrchů a rozhraní díky svému širokému rozsahu funkčních vlastností. Nitrid titanu, například, je používán pro svou extrémní tvrdost jako povlak různých součástek, kde je očekáváno výrazné namáhání mechanickým otěrem, případně i korozivním prostředím. Při opatření řezných a vrtných nástrojů tímto povlakem, se životnost prodlužuje na nejméně trojnásobek životnosti neošetřeného nástroje. Další použití tento nitrid nachází v lékařství, kde jako povlak implantátů zajišťuje jeho biokompatibilitu. Spolu s vynikající otěruvzdorností je tak například používán pro ošetření umělých kloubních náhrad. Užítí ale nachází i v mikroelektronice, kde slouží jako vodivá bariéra zamezující difuzi mezi elektrickým kontaktem a křemíkovou součástkou. V neposlední řadě je používán k dekorativním účelům pro svůj vzhled, který připomíná zlato. Kromě těchto vlastností vykazují nitridy přechodových kovů i poměrně dobrou tepelnou vodivost a nitridy niobu a vanadu dokonce vykazují supravodivost [5]. U nitridu tantalu zase byla popsána souvislost mezi změnou vodivosti a stechiometrií, kde lze parametry v reaktoru, konkrétně tlakem dusíku a teplotou, vytvořit tento povlak s vlastnostmi vodiče nebo izolantu [6,7].

### ***Elastické vlastnosti a elektronové struktury mononitridů 4d- a 5d- přechodových kovů.***

(W. Chen, J.Z. Jiang) [8]

Článek věnující se systematickému studiu nitridů přechodových kovů periody 4d- (ZrN, NbN, MoN, TcN, RuN, RhN, PdN a AgN) a 5d- (HfN, TaN, WN, ReN, OsN, IrN, PtN a AuN) s využitím *ab-initio* simulace s následným porovnáním získaných veličin s experimentálními (tam, kde jsou dostupná). Konkrétně se zabývá elastickými vlastnostmi, kohezní energií, elektronovou strukturou a stabilitou jednotlivých složení v kubické mřížce typu NaCl (*Fm3m*) a mřížce typu ZnS (prostorová grupa *F43m*).

Autor dochází k závěru, že hodnoty získané *ab-initio* simulací dobře odpovídají dostupným experimentálním hodnotám. Dále z jeho práce vyplývá, že nově připravené nitridy vzácných kovů nekrytalizují v ani jednom ze zkoumaných typů mřížek, a že všechny studované nitridy se chovaly spíše jako kovy, než jako polovodiče. S přibývajícím počtem elektronů v *d* slupce, Fermiho mez se posouvá dál od hlubokého minima v závislosti hustoty stavů na energii a klesá kohezní energie. Při zaplňování valenční slupky (v tomto případě *d*) postupně klesá rovnovážná mřížková konstanta a v případě zaplňování vazebných elektronových stavů roste modul tuhosti. Pokud se zaplňují nevazebné stavy, jdou zmíněné trendy opačným směrem. To vede autora k závěru, že minimální mřížkovou konstantu a zároveň nejvyšší modul tuhosti mají nitridy se zpola-zaplňenou slupkou, v případě této studie WN, ReN a TaN.

### ***Strukturní a elektronové vlastnosti isostrukturních nitridů přechodových kovů.***

(M. Sahnoun *et al.*) [9]

Simulace nitridů přechodových kovů V B skupiny pomocí metody FP-LAPW (full-potential linearized augmented plane-wave), využívající pro popis  $E_{XC}$  GGA (viz 4.2.1. a 4.2.2.). V práci je uvažována jednak kubická mřížka typu NaCl (*Fm3m*) v dokonalé podobě a také s vakancí na pozici dusíku ( $M_4N_3$  – M zastupuje přechodový kov) a hexagonální mřížka  $\epsilon$ - $M_2N$  (prostorová grupa *P31m*).



Mřížkové konstanty jsou ve vynikající shodě s experimentálními hodnotami, moduly tuhosti jsou též ve velmi dobré shodě s dostupnými experimentálními daty. Pro obě tyto veličiny bylo dosaženo též vynikající shody se simulací používající pseudopotenciály (viz 4.2.5.). Autor dochází k závěru, že vakance na místě atomu dusíku způsobuje zmenšení modulu tuhosti a zjevně jsou materiály s touto vakancí lépe stlačitelné. Dále tento pokles připisuje tvorbě nových vazeb mezi atomy přechodového kovu v případě tohoto typu vakance, což dokazuje významným ovlivněním stavů  $d$  orbitalu tohoto kovu v blízkosti Fermiho meze pro jiné než stechiometrické složení.

***Trendy v elastických odezvách binárních nitridů přechodových kovů.***

(D. Holec *et al.*) [10]

Rozsáhlá studie elastických vlastností devíti binárních nitridů přechodových kovů (Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb, La, Hf a Ta) pomocí DFT výpočtů (viz 4.2). V práci jsou spočteny elastické konstanty  $C_{ij}$  pro monokrystal a Youngův modul  $E$  pro směry  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  a  $\langle 111 \rangle$ . Nejvyšší hodnoty Youngova modulu pro binární nitridy kovů IV B a V B skupin byly spočteny pro směr  $\langle 100 \rangle$ . To lze vysvětlit na základě analýzy vazebných charakteristik těchto materiálů. Nakonec byly spočteny Youngův a stříhový modul pro polykrystalické materiály a tyto hodnoty se poměrně dobře shodovaly s dostupnými experimentálními daty, kterých je pro tyto materiály bohužel poskrovnu.

## 2.2. Tuhé roztoky a nanokompozity

V předchozím odstavci zmíněné mechanické vlastnosti jsou charakteristické pro všechny nitridy přechodových kovů zmíněných IV B a V B skupin, nicméně konkrétní hodnoty se vzájemně samozřejmě liší. Například při srovnání kovů IV B skupiny: nitrid zirkonu má proti nejvíce používanému nitridu titanu nižší koeficient tření a je stále poměrně tvrdý [11,12], nitrid hafnia zase vyniká nejvyšší teplotou tání a elastickými moduly [13,14]. Ještě cennější vlastnosti, přesně odpovídající zamýšlené aplikaci, mohou nitridy přechodových kovů vykazovat po přidání třetího prvku: buď druhého přechodového kovu, nebo lehkého prvku jako je Si [15,16].

Přístup ke tvorbě těchto nových materiálů je v zásadě dvojitý. Jednak je to tvorba takzvaných nanokompozitů, kde se jednotlivé složky nemíchají, ale krystalická zrna jedné fáze o velikosti menší než stovky nanometrů jsou obklopena druhou, zpravidla amorfní fází. Jako příklad snahy o získání nanokompozitních materiálů s novými unikátními vlastnostmi uvedu výsledky výzkumného týmu profesora Musila [17,18,19]. Druhý přístup, na který se zaměřuje tato práce, je vytváření tuhých roztoků.

### *Napětí a preferovaná orientace v nitridových PVD povlacích*

(G. Abadias) [20]

Práce zaměřená na systematické studium zbytkového napětí (pomocí XRD) a preferované orientace binárních nitridů (TiN a ZrN) a ternárních nitridů ve formě tuhého roztoku (TiTaN) a nanokompozitu (TiNiN). V úvodu je uvedena souhrnná tabulka mřížkových konstant a elastických konstant a modulů binárních nitridů přechodových kovů a to jak spočtených, tak i zjištěných experimentálně (viz Tab. 2.1), což poskytlo dobrý ucelený soubor hodnot pro porovnání hodnot získaných v mé práci.

**Tab. 2.1:** Mřížkové parametry a elastické konstanty a moduly binárních nitridů přechodových kovů IV B a V B skupiny (viz přehledovou práci [20] a tam uvedené odkazy).

|               | TiN                      | ZrN               | HfN               | VN                | NbN                      | TaN        |
|---------------|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------------|------------|
| $a$ (Å)       | 4.242                    | 4.578             | 4.525             | 4.13              | 4.394                    | 4.34       |
| $C_{11}$ exp. | 625<br>507<br>498        | 471               | 679               | 533               | 556<br>608               |            |
| $C_{11}$ vyp. | 600<br>516<br>610<br>585 | 537<br>611        | 597<br>694        |                   | 739                      | 783<br>676 |
| $C_{12}$ exp. | 165<br>96<br>106         | 88                | 119               | 135               | 152<br>134               |            |
| $C_{12}$ vyp. | 120<br>129<br>100<br>137 | 118<br>117        | 121<br>112        |                   | 161                      | 167<br>154 |
| $C_{44}$ exp. | 163<br>192<br>168<br>163 | 138               | 150               | 133<br>149        | 125<br>142<br>117        |            |
| $C_{44}$ vyp. | 159<br>132<br>168<br>165 | 120<br>129        | 118<br>134        |                   | 76                       | 20<br>267  |
| $E$ vyp.      | 456<br>427<br>590<br>450 | 365<br>460        | 376               | 460               | 480                      | 587        |
| $G$ exp.      |                          | 169               | 185               |                   | 134                      | 84         |
| $G$ vyp.      | 199<br>209<br>109<br>189 | 176<br>112<br>155 | 197<br>123<br>175 | 109<br>156<br>168 | 132<br>161<br>116<br>152 | 196        |

***Fázová stabilita a vzájemné mísitelnosti soustav Ti-Al-N, Zr-Al-N a Hf-Al-N zjišťované pomocí ab-initio simulace.***

(D. Holec *et al.*) [21]

Motivací práce jsou vynikající vlastnosti nitridů přechodových kovů s obsahem hliníku, které krystalizují v kubické soustavě typu NaCl ( $Fm\bar{3}m$ ). Tyto vlastnosti se však zhoršují s přechodem systému k hexagonálním mřížkám typu BN (prostorová grupa  $P6_3/mmc$ ) a wurtzitu ( $P6_3mc$ ). Cílem práce je tedy prozkoumání tří systémů –  $Ti_{1-x}Al_xN$ ,  $Zr_{1-x}Al_xN$  a  $Hf_{1-x}Al_xN$  – a nalezení koncentračních rozmezí jednotlivých krystalových struktur.

Pro systém  $Ti_{1-x}Al_xN$  bylo zjištěno, že pro složení do  $x \approx 0,7$  je energeticky výhodnější kubická struktura a od vyšších hodnot systém přechází do fáze  $P6_3mc$ . Pro systémy se zirkoniem a hafniem byly kubické struktury preferovány do hodnot  $x \approx 0,45$  a následovalo poměrně široké pásmo, ve kterém systém zaujímal i kubickou i  $P6_3mc$  hexagonální mřížku. Autor též považuje za možné, že větší chemické hnací síly, které autor definuje pomocí směšovací entalpie metastabilních ternárních nitridů, u systémů  $Zr_{1-x}Al_xN$  a  $Hf_{1-x}Al_xN$  oproti  $Ti_{1-x}Al_xN$  způsobily, že spinodální rozklad začíná při nižších teplotách v tomto přechodném rozmezí s možnými oběma strukturami.

***Reaktivní magnetronové naprašování tvrdých a vodivých tenkých vrstev ternárních nitridů: Ti-Zr-N a Ti-Ta-N.***

(G. Abadias *et al.*) [22]

V posledních letech se dostalo nitridům přechodových kovů zvláštní pozornosti, neboť poskytují širší rozsah strukturních typů (nanokompozity a tuhé roztoky) a v kombinaci s jejich vlastnostmi (mikrostruktura, textura, velikost zrn, morfologie povrchu) závislými na způsobu přípravy tak poskytují větší prostor k tvorbě materiálů s vlastnostmi upravenými tak, aby vyhovovaly zamýšlenému uplatnění.

Tato práce ukázala, že ternární tuhé roztoky  $Ti_{1-x}Zr_xN$  (metastabilní) a  $Ti_{1-y}Ta_yN$ , (stabilní) krystalizující v kubické soustavě typu NaCl, lze (i přes kladnou formovací energii  $Ti_{1-x}Zr_xN$ ) připravit v širokém koncentračním rozmezí (až do  $x = 1$  a  $y = 0,75$ ) magnetronovým

naprašováním na křemíkový substrát při teplotě 300 °C. Obsah zirkonia a tantalu ve vrstvě přímo ovlivňuje jejich vlastnosti. Destabilizace kubické mřížky TiN se zvyšujícím se obsahem tantalu byla připsána podmínkám procesu naprašování, kde dopadající vysoce energetické atomy tantalu a odražené atomy argonu přispívají distorzi mřížky a silnému tlakovému pnutí. Všechny připravené vrstvy byly vodivé a jejich tvrdost se zvýšila v porovnání s binárními nitridy daných přechodových kovů, zvláště v případě Ti-Ta-N.

### ***Struktura, stabilita a vazby ternárních nitridů přechodových kovů.***

(G.M. Matenoglou *et al.*) [23]

Práce zaměřená na systematické studium ternárních nitridů přechodových kovů, které by mohly přinést další zlepšení vynikajících vlastností binárních nitridů těchto kovů. Jsou studována složení  $Ti_xM_{1-x}N$  ( $M = Zr, W, Hf, Nb, Ta, Mo$ ) a  $Ta_xM_{1-x}N$  ( $M = Zr, W$ ) v celém rozsahu  $0 < x < 1$ . Vrstvy byly připraveny pulsní laserovou depozicí (PLD) a duálním iontovým naprašováním (DIBS). Mřížková konstanta materiálů TiTaN a TiZrN byla ověřena pomocí *ab-initio* výpočtů.

Bylo ukázáno, že tuhé roztoky zmíněných ternárních nitridů lze stabilizovat v celém koncentračním rozmezí ( $0 < x < 1$ ). I přes stejnou strukturu všech složení, konfigurace valenčních elektronů ovlivňuje vazbu kovu s dusíkem. Elektronová hustota  $Ti_{50}Zr_{50}N$  vykazuje kovu-podobné vlastnosti (jako TiN a ZrN), zatímco hustota odpovídající  $Ti_{50}Ta_{50}N$  je charakteristická směrovností vazby atomů titanu a tantalu, tedy vazby podobné kovalentním a vyšší tvrdost materiálu.

### ***Fázová stabilita a produkty rozpadu tenkých vrstev Ti-Al-Ta-N.***

(R. Rachbauer *et al.*) [24]

Článek shrnuje poznatky získané *ab-initio* výpočty kvaternárních tuhých roztoků  $(Ti_{1-x}Al_x)_{1-y}Ta_yN$ , jejichž cílem bylo předpovědět fázovou stabilitu. Dobrou shodou simulace a experimentu je dokázáno, že směšovací entalpie spočtené pomocí metody *ab-initio* je možné

použit k předpovědi fázové stability (z termodynamického hlediska) kvaternárních tuhých roztoků a stabilních produktů případného rozpadu.

Je ukázáno, že metastabilní tuhý roztok  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{Ta}_y\text{N}$ , krystalizující v kubické soustavě, se po zahřátí na 1400 °C ve vakuu rozpadá na dvojfázovou strukturu složenou z hexagonální (wurtzitu-podobné) fáze AlN a kubické fáze  $\text{Ti}_{1-y}\text{Ta}_y\text{N}$ . K vynikající shodě výpočtů a experimentálních hodnot došlo také u mřížkových konstant výchozího kvaternárního systému i koncových produktů (binárního i ternárního).

### 3. Cíle diplomové práce

- a) Seznámit se s programem PWSCF (Plane Wave Self-Consistent Field) pro ab-initio výpočty a zvládnout používání jeho funkcí
- b) Provést výpočty vlastností (formovacích energií, elastických modulů a elektronové struktury) nitridů kovů ze skupin IV B a V B
- c) Provést tytéž výpočty pro tuhé roztoky uvedených materiálů a z formovacích energií určit, která složení tuhý roztok vytvářejí a která nikoliv
- d) Tam, kde je to možné, porovnat výsledky s (zejména experimentální) literaturou
- e) Pokusit se o nalezení korelace mezi získanými výsledky a o určení (v rámci uvedené množiny prvků) potenciálně nejužitečnějších systémů.

## 4. Použité metody

### 4.1. Úvod k počítačovým metodám simulace

Příprava hodnověrných modelů krystalických materiálů je předmětem neutuchajícího výzkumu mnoha předních odborníků po celém světě. Pro systém s jediným elektronem, tedy vodík, se jedná o triviální úlohu, zatímco pro helium se dvěma elektrony již není možné najít analytické řešení, což dává představu o složitosti úlohy pro krystalickou látku s hustotou atomů danou Avogadrovou konstantou. S rostoucím potenciálem výpočetní techniky, mezi jinými zejména použitím paralelních výpočtů na velkém množství procesorů zároveň, lze do numerického řešení těchto modelů zahrnout stále více jevů, které byly dříve zanedbávány za účelem zkrátit výpočetní čas, a tak stále zpřesňovat výsledky touto cestou získané.

Podstatou tohoto modelování je hledání celkové energie systému a sil působících mezi atomy. Zjištěním těchto lze pak najít preferovanou strukturu systému. V následujících odstavcích, které vycházejí z mé předchozí práce [25], budou krátce představeny nejobvyklejší metody používané k tomu účelu.

#### 4.1.1. Molekulární mechanika

První metodou, ve které je nejmenší stavební jednotkou atom, který je řešen jako nedělitelný celek, tedy jádro i elektronový obal dohromady, je molekulární mechanika. Tento přístup využívá pouze klasickou (newtonskou) mechaniku a interakce jednotlivých atomů je na rozdíl od metody používající empirické potenciály (viz 4.1.2.) pouze coulombovská.



### 4.1.2. Empirický potenciál

K dalším z metod patří použití empirického potenciálu. U tohoto potenciálu se, velmi zjednodušeně řečeno, odhadne funkcionál s volnými parametry, jež jsou voleny tak, aby výsledné vlastnosti systému, jako například teplota tání a geometrie vazeb, odpovídaly těm experimentálně zjištěným. Tato metoda patří k méně přesným a mezi její hlavní nevýhody patří nepřenositelnost zjištěných vztahů na jiný systém a velmi rozdílná obtížnost modelování pro různé systémy, kde některé lze modelovat s velmi dobrou shodou, zatímco jiné nelze modelovat vůbec. V neposlední řadě pak tuto metodu omezuje fakt, že není možné modelovat systémy, ke kterým jsou experimentální data jen ve velmi omezené míře nebo nejsou dostupná vůbec. Tento (a předchozí) přístup se používá zejména ve výpočetní chemii, biologii a dalších oborech, kde toto zjednodušení umožňuje tvořit neperiodické modely s velkým počtem atomů, jako například proteiny, buněčné stěny nebo enzymy.

### 4.1.3. Semi-empirický potenciál (Tight-binding)

Další přístup nabízí metoda používající semi-empirický potenciál, též zvaná metoda *Tight-binding* (TB). U tohoto přiblížení se uvažuje, že vlastní stavy (*eigenstates*) elektronů v systému vázaných atomů mohou být reprezentovány lineární kombinací orbitalů izolovaných atomů. Empirická data jsou zde použita pro zjištění příspěvků jednotlivých orbitalů k celkové energii. TB metoda je nejjednodušší způsob odhadu sil působících v  $n$ -částicovém systému kovalentně vázaných prvků a zaplňuje důležitou mezeru mezi empirickými potenciály, které jsou prakticky „nepřenositelné“ z jednoho systému na jiný, a metodami *ab-initio* s jejich ohromující přesností a se stejně ohromujícími nároky na procesory a paměť [26].

#### 4.1.4. Ab-initio

V tomto výčtu poslední skupina metod je sdružena pod názvem *Ab-initio*, latinsky od počátku. Tento termín pro simulaci poprvé použil Robert Parr [27], nicméně v současné době se pod ním rozumí výpočet z fundamentálních kvantově-mechanických principů bez jakékoliv znalosti experimentálních dat o daném systému, jak byl definován pány Allenem a Karem [28]. Pojem *ab-initio* zastřešuje tři hlavní směry. Jednak Harteeho-Fockovy metody, dříve označované jako metody Self-consistent field (SCF), zahrnující mimo jiné i velmi úspěšnou a v současnosti hojně využívanou metodu DFT, která bude podrobněji rozebrána v následující kapitole (viz 4.2). Tyto metody předpokládají, že přesná vlnová funkce  $n$  fermionů lze aproximovat jediným Slaterovým determinantem. Dále pak do rodiny *ab-initio* výpočtů patří takzvané post-Hartreeho-Fockovy metody, které vychází metody zpřesňují detailnějším popisem korelace elektronů. Odpuzování mezi elektrony tak není řešeno jako odpuzování každého elektronu středním polem zbylých elektronů, ale je pro každý elektron zvlášť uvažena interakce se všemi ostatními elektrony. Do těchto metod spadá například Møllerova–Plessetova perturbační teorie [29]. Jako poslední do souboru metod *ab-initio* patří skupina označovaná souhrnným názvem Multireferenční metody.

Všechny tyto metody využívají Bornovu-Oppenheimerovu [30] aproximaci, tedy, zjednodušeně řečeno, zvlášť je řešen pohyb těžkých atomových jader a lehkých pohyblivých elektronů. Systém je uvažován jako soubor interagujících elektronů, které se pohybují dle zákonů kvantové mechaniky v potenciálovém poli nehybných atomových jader a pohyb těchto jader pro další časový krok je řešen jako pohyb ve středním poli potenciálu vyvozeného pozicemi elektronů. Jinými slovy lze vlnová funkce molekuly rozdělit na elektronovou složku (elektrony na pozicích  $\mathbf{r}_i$ ) a složku jadernou, tedy rotační a vibrační (jádra na pozicích  $\mathbf{R}_j$ ), viz 4.1.

$$\Psi_{molekuly}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = \psi_{elektronů}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j)\psi_{jader}(\mathbf{R}_j). \quad (4.1)$$

Toto rozdělení na jádro, přesněji řečeno jádro a vnitřní elektronové slupky, a kvantově popsané valenční elektrony samozřejmě významně zvyšuje náročnost výpočtu. Proto je v současnosti možné počítat model s nižším počtem atomů s vysokou přesností, nebo zvyšovat počet zahrnutých atomů s rostoucím zjednodušením modelu, a tedy klesající přesností. V tomto

případě je tak velmi důležitá v úvodu zmiňovaná periodická struktura modelovaného materiálu, u kterého tak je možné uvažovat pouze primitivní buňku a stále získat přesné výsledky.

## 4.2. Density Functional Theory

Density functional theory (DFT) v současnosti patří k jedné z nejvšestrannějších metod ke zkoumání a popisu elektronové struktury  $n$ -částicového systému v základním stavu. Tato metoda popisuje modelovaný systém jako soubor interagujících fermionů pohybujících se v potenciálovém poli jader. Vlastnosti zmíněného systému jsou popisovány pomocí funkcionalů, jejichž hlavní proměnnou funkcí je prostorově závislá elektronová hustota. Ta je u systému  $n$  elektronů, které respektují Pauliho vylučovací princip a navzájem se odpuzují coulombickými silami, závislá pouze na třech prostorových souřadnicích ( $x, y, z$ ), na rozdíl od metod založených na popisu pomocí vlnové funkce  $n$ -částicového systému, která má  $3n$  stupňů volnosti. Tato metoda je velmi populární při výzkumu a studiu fyzikálních a chemických vlastností pevných látek, neboť nejen že dokáže pro tyto materiály věrně popsat jejich chování za požadovaných okolností, případně známé chování objasnit na základě jevů pozorovaných na atomární úrovni, ale také je možné její pomocí simulovat materiály dosud nepřipravené, případně předpovědět slibné vlastnosti a pomoci tak blíže zaměřit budoucí výzkum.

Koncept této teorie vychází z Thomasova-Fermiho[31,32] modelu, avšak skutečné pilíře má tato metoda v Hohenbergových-Kohnových teorémech [33].

První z nich říká, že z prostorového rozložení elektronové hustoty lze jednoznačně určit vlastnosti základního stavu mnoho-elektronového systému, což představuje základ již zmíněné redukci ze  $3n$  na 3 stupně volnosti. Pokud Hamiltonián  $H_0$  systému  $n$  interagujících elektronů, na které působí elektrostatické pole atomových jader, vypadá takto:

$$H = T + U + V, \quad (4.2)$$

kde  $T$  je kinetická energie,  $U$  je energie vzájemné interakce elektronů a  $V$  energie interakce s polem jader.  $V$  bude dále uvažována jako energie interakce s náhradním externím potenciálem  $v(\mathbf{r})$ , pro kterou platí

$$V = \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i). \quad (4.3)$$

Nechť je vlnová funkce systému  $\Psi$  pro daný vnější potenciál, pak energie základního stavu  $E_g$  je daná výrazem

$$E_g = \langle \Psi | H_0 + V | \Psi \rangle \quad (4.4)$$

a elektronová hustota  $n(\mathbf{r})$  výrazem

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \sum_{i=1}^n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle. \quad (4.5)$$

Mimo jiné tak lze také určit pozice jader a jejich náboje, čímž získáváme kompletní Hamiltonián Schrödingerovy rovnice. Pro případ popisu excitovaných stavů je tento teorém rozšířen o jeho závislost na čase, tedy získáváme *time-dependent density functional theory* (TD-DFT).

Druhý Hohenbergův-Kohnův teorém definuje funkcionál energie systému a dokazuje, že energie skutečně nabývá svého minima právě pro elektronovou hustotu odpovídající základnímu stavu.

Další výrazný příspěvek k metodě DFT představují Kohnovy-Shamovy rovnice [34]. Jejich základní myšlenkou je, že lze nalézt systém  $n$  neinteragujících elektronů, který má stejnou hustotu jako skutečný systém, tedy systém, ve kterém elektrony vzájemně interagují. Takové řešení předpokládá známý *exchange correlation* (vzájemná výměnná energie) funkcionál - viz 4.2.1..

## 4.2.1. XC Funkcionál

Celková energie systému lze napsat v následujícím tvaru

$$E_{celková}[n] = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + T[n] + E_H[n] + E_{XC}[n], \quad (4.6)$$

kde  $E_H$  je Hartreeho energie daná následujícím vztahem

$$E_H[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} e^2 \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4.7)$$

a  $E_{XC}$  je funkcionál energie výměnné interakce (XC). Pokud bychom tuto energii znali přesně, bylo by možné přesně vypočítat energii základního stavu libovolného systému.

Tento funkcionál tedy hraje při použití DFT velmi důležitou roli a zároveň představuje hlavní zdroj nepřesností (viz 4.2.2.). XC funkcionál má dvě hlavní části, kdy ta první, řešící

výměnu, se zabývá velikostí změny energie, když si dva elektrony vymění své pozice. Zároveň ošetřuje Pauliho vylučovací princip, tedy zabraňuje situaci, kdy by se vyskytly dva elektrony se shodnými všemi kvantovými čísly. Druhá část, řešící vzájemnou korelaci dvou elektronů, ošetřuje situaci, kdy dochází ke změně souřadnic korelujících elektronů. Situace je totiž rozdílná při popisu elektronů jako nábojů s přesnými souřadnicemi (Bornova-Oppenheimerova aproximace) a při popisu elektronů pomocí jejich hustot pravděpodobností výskytu (elektronových hustot). V druhém případě, který je charakteristický pro DFT, není tato reakce tak přímočará, jako by byla v případě prvním.

## 4.2.2. Aproximace $E_{XC}$

Neboť XC funkcionál byl přesně spočítán pouze pro několik jednotlivých, velice jednoduchých, systémů, je třeba použít aproximace, což představuje v minulém odstavci zmíněnou nepřesnost. Již roku 1965 představili Kohn a Sham metodu zvanou *Local density approximation* (LDA), která nahrazuje funkcionál funkcí lokální hustoty. LDA vychází z přiblížení známého pod zkratkou HEG (*Homogenous electron gas* – homogenní elektronový plyn) [35]. V HEG je známá přesná XC energie připadající na elektron  $\epsilon_{XC}(n)$  jako funkce elektronové hustoty  $n$ . Metoda LDA pak předpokládá, že XC energie v bodě  $\mathbf{r}$  je rovna  $\epsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))$  pro HEG s hustotou  $n(\mathbf{r})$ . Celková XC energie systému je pak

$$E_{XC}^{LDA} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(n(\mathbf{r})). \quad (4.8)$$

Tato metoda, ač početně jednodušší než do té doby používaná Hartreeho-Fockova metoda se skutečným výměnným potenciálem, dosahuje vynikajících výsledků. Tyto výsledky mnohonásobně předčily tehdejší očekávání, neboť i přes použití přiblížení HEG překvapivě dobře popisovaly výrazně nehomogenní systémy. Na druhou stranu má tato metoda i několik známých chyb, například přehnaně velké kohezní energie a síly vazeb, a z toho plynoucí příliš krátké vazby, dále neschopnost popsat van der Waalsovou interakci, anebo silně korelující systémy, tedy situace se silně lokalizovanými elektronovými stavy obvykle ze slupek d a f, a zároveň spojitě stavy ze slupek s a p.

Prvně zmíněné chyby dosahují dvaceti a více procent a právě tyto problémy jsou řešeny nasazením korekcí plynoucích ze znalosti gradientu hustoty náboje. Tyto korekce obecně byly pro výpočty přijímány velmi zvolna a dosahovaly smíšených výsledků. Průlom přišel s nasazením GGA – Generalized gradient approximation. Toto přiblížení dosahovalo výrazně lepších výsledků a dnes tvoří jednu z hlavních odnoží DFT výpočtů. Na korekci ostatních nedostatků se stále usilovně pracuje s většími či menšími úspěchy, a tak se dá říci, že je DFT stále ve vývoji a dá se očekávat, že v budoucnu přinese možnosti ještě přesnějších, rozsáhlejších a komplexnějších výpočtů [36].

### 4.2.3. Reprezentace vlnové funkce

K popisu hlavní proměnné, tedy elektronové hustoty, lze použít libovolnou bázi. V DFT je nejčastěji použito popisu pomocí rovinných vln (*plane waves*). Oproti popisu pomocí bází orbitalů, kde počet funkcí nutných k popisu systému roste kvadraticky s velikostí systému, pro popis přes báze rovinných vln je tato závislost pouze lineární [37]. Aplikací Blochova teorému [38] pro elektrony v periodickém potenciálu získáme pro vlnovou funkci vztah

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}}, \quad (4.9)$$

kde  $\mathbf{k}$  je vlnový vektor v první Brillouinově zóně,  $\mathbf{G}$  vektor v reciprokém (Fourierově) prostoru a  $c_{\mathbf{k},\mathbf{G}}$  periodická (Blochova) funkce. Při implementaci je třeba určit velikost uvedené báze, tj. nejkratší (viz níže) a nejdelší (viz 4.2.4) vlnovou délku.

Komponenty vlnové funkce se omezují na ty, které splňují podmínku

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{G} + \mathbf{k}|^2 \leq E_{cut}, \quad (4.10)$$

ze které úpravou získáme

$$\lambda = \frac{\pi}{\sqrt{E_{cut}}}. \quad (4.11)$$

Podmínka 4.10 určující  $E_{cut}$  (*Energy cut off*), tedy vektory s kinetickou energií nepřesahující hodnotu  $E_{cut}$ , určuje poměr mezi přesností a dobou trvání výpočtů. Vztah 4.11 vyjadřuje nejkratší přípustnou vlnovou délku komponent vlnové funkce. Obecně platí, že

optimální hodnoty  $E_{cut}$  se liší pro různé výpočty a typy pseudopotenciálů, a proto je vhodné pro každou sérii výpočtů věnovat na začátku čas najít vhodné hodnoty.

#### 4.2.4. Vzorkování první Brillouinovy zóny

V neposlední řadě je třeba zmínit způsob, jakým je přistupováno k integraci spojitých funkcí, například nábojové hustoty  $n(\mathbf{r})$ , v periodickém systému. Danou veličinu je třeba sečíst přes zdánlivě nekonečný počet integračních bodů, takzvaných  $\mathbf{k}$ -pointů, kterými je rozdělena první Brillouinova zóna (1. BZ) – viz vztah 4.12. Index  $i$  v následujícím vztahu reprezentuje obsazené stavy.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_i |\psi_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r})|^2. \quad (4.12)$$

Pokud je uvažována periodická okrajová podmínka (Bornova-von Kármánova),

$$\psi(\mathbf{r} + L_x \mathbf{R}_x) = \psi(\mathbf{r} + L_y \mathbf{R}_y) = \psi(\mathbf{r} + L_z \mathbf{R}_z) = \psi(\mathbf{r}), \quad (4.13)$$

má krystal  $L$  ( $L = L_x L_y L_z$ ) dovolených  $\mathbf{k}$ -pointů, kde  $L$  je zároveň počet uvažovaných primitivních buněk. V nekonečném ideálním krystalu, kde je  $L$  rovno nekonečnu, přechází součet přes všechny  $\mathbf{k}$ -pointy na integrál přes 1. BZ. Praxe ukazuje, že tento integrál lze aproximovat přijatelným počtem  $\mathbf{k}$ -pointů, přinejmenším u izolantů a polovodičů. Případná symetrie umožňuje dále snížit potřebný počet těchto bodů, kde pouze jediný  $\mathbf{k}$ -point reprezentuje takzvanou hvězdu – sadu  $\mathbf{k}$ -pointů symetricky ekvivalentních – s vahou  $w_i$ , která je úměrná počtu bodů v této hvězdě. Nekonečný součet přes 1. BZ tak přechází v diskrétní součet přes soubor bodů  $\{\mathbf{k}_i\}$  s vahami  $w_i$  – viz 4.14.

$$\frac{1}{L} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rightarrow \sum_i w_i f_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}). \quad (4.14)$$

Výsledný součet je nakonec symetrizován k získání nábojové hustoty. Vhodné soubory bodů u izolantů a polovodičů jsou nazývány speciální body (*special points*), přestože ve většině případů se jedná o pravidelnou pravoúhlou síť dle Monkhorsta-Packa [39]. U kovů je situace složitější, neboť je třeba vhodně rozdělit Fermiho povrch. To vyžaduje zvláštní přístup při částečném obsazení stavů. Pro tyto případy se v DFT používají různé metody rozšíření (nejčastěji gaussovské rošíření) a metoda zvaná *tetrahedron* [36].

Stejně jako v případě vhodně voleného oříznutí kinetické energie (viz. 4.2.3.) je velmi důležité vhodně zvolit integrační síť sledováním závislosti celkové energie (a vlastností) systému na počtu  $k$ -pointů.

## 4.2.5. Pseudopotenciály

Pro popis orbitalů v blízkosti jádra atomu, kde jsou změny popisovaných veličin rapidní, bylo potřeba zahrnout do vlnové funkce komponenty s velmi krátkými vlnovými délkami (velmi vysoké energie  $E_{cut}$  neúnosně prodlužující výpočet). Mimo oblasti blízké jádrům, tedy ve většině objemu simulované buňky, jsou tyto změny výrazně hladší a pozvolnější, a pak by použití tak krátkých vlnových délek pro tento objem bylo zbytečné.

V DFT výpočtech je tento problém řešen použitím pseudopotenciálů. Pro tento popis je stěžejní, že nevalenční elektrony jsou silně lokalizovány v blízkosti jádra. Jejich vlnová funkce se tedy výrazně nemění se změnou (chemického) prostředí, ve kterém se atomy nacházejí. U vlnové funkce valenčních elektronů je tomu naopak. Elektrony z vnitřních (nevalenčních) slupek a potenciál vyvozený nábojem samotného jádra jsou proto nahrazeny fiktivním potenciálem (pseudopotenciálem), který je definován tak, že od určité vzdálenosti je jádro s vnitřními elektrony dokonale stíněno, a tedy neovlivňuje chování valenčních elektronů. Pokud je tato vzdálenost dostatečně malá, aby se nepřekrývala s místy, které se účastní chemických vazeb, pak by použití pseudopotenciálu nemělo významně ovlivnit interakce mezi atomy, které charakterizují a řídí chování pevných a kapalných látek. Dalším podstatným předpokladem je, že většina relativistických jevů je spojena s nevalenčními elektrony, takže jejich vliv může být v případě nutnosti započten při tvorbě pseudopotenciálu (bez ztížení vlastního výpočtu).

Použití pseudopotenciálů snižuje výpočetní náročnost následujícími způsoby:

- a) Odstraněním elektronů vnitřních slupek z výpočtu redukuje počet Kohnových-Shamových orbitalů. To snižuje nároky na paměť, do které by se tyto informace ukládaly, zkracuje výpočetní čas potřebný k vyhodnocení veličin závislých na těchto orbitalech a výpočetní čas potřebný k ortonormalizaci orbitalů.



- b) Neboť v systému nejsou přítomny elektrony vnitřních slupek, ke kterým by valenční elektrony (jejich vlnové funkce) musely být ortogonální, dochází k menším oscilacím odpovídajících orbitalů v blízkosti jádra. To znamená možnost použití nižší energie  $E_{cut}$ , což dále snižuje nároky na paměť a významně zkracuje čas běhu výpočtu.
- c) A v poslední řadě jsou pseudopotenciály pro každý prvek definovány různě „tvrdé“. Čím „tvrdší“ pseudopotenciál, tím menší poloměr stínění jádra a vnitřních elektronů, tím pomaleji budou výsledky konvergovat, ale tím budou přesnější. Zároveň však existují takzvané *ultrasoft*, tedy „velmi měkké“, pseudopotenciály, pro které výsledky konvergují poměrně rychle (tedy je možné provést rozsáhlejší výpočet v přijatelném časovém intervalu), a zároveň jejich větší poloměr stínění pro mnoho druhů výpočtů nevnáší významnou chybu do výsledku. Není divu, že patří v současnosti k velmi oblíbeným variantám. Je tedy možné podle potřeby zvolit takový typ pseudopotenciálu, který bude věrně popisovat simulovaný systém a zároveň nebude neúměrně prodlužovat výpočet.

U výpočtů s použitím pseudopotenciálů se explicitně řeší pouze valenční elektrony (nebo, v případě přechodových kovů, valenční elektrony a osm energeticky nejbližších elektronů pod nimi – takzvané *semicore* elektrony), proto je systém většinou uvažován jako soubor elektronů a iontů spíše než elektronů a jader. Důležitou vlastností pseudopotenciálu je jeho nezávislost na prostředí (viz předpoklady v minulém odstavci), v němž proces probíhá [40].

### 4.3. Použitý software

Výsledky uváděné v této práci byly získány pomocí skriptu PWscf, neboli Plane Wave self-consistent field. Již z názvu je zřejmé, že vychází z dříve popsané Hartreeho-Fockovy metody s použitím popisu pomocí rovinných vln. Tento skript je součástí většího balíku s názvem Quantum ESPRESSO, což je zkrácený název a dá se říci i stručný popis – *opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization*. Tento balík skriptů určený pro DFT simulace umožňuje od stanovení mnoha charakteristik základního stavu zkoumaného materiálu (energie, působící síly, ...), přes strukturní optimalizace, *ab-initio* simulace, které

zahrnují dvě hlavní metody použitelné pro výpočty molekulární dynamiky – CPMD (*Car-Parrinello Molecular Dynamics*) a BOMD (*Born-Oppenheimer Molecular Dynamics*) – až po popis kvantově-transportních jevů, spektroskopických vlastností a DFPT (*Density Functional Perturbation Theory*).

## 4.4. Mechanické vlastnosti

Jedním z hlavních srovnávacích měřítek modelovaných látek, jak vyplývá ze zadání práce, jsou mechanické vlastnosti. Ty by mohly poukázat na nitrity potenciálně užitečné, a tedy vhodné k dalšímu a detailnějšímu zkoumání.

K určení první skupiny veličin, konkrétně rovnovážné energie systému  $E_0$ , objemu primitivní buňky  $V_0$ , modulu tuhosti  $B_0$  a jeho derivace  $B_0'$ , bylo použito metody, kdy se vytvoří buňky v rozmezí 10-20% od předpokládaného rovnovážného objemu (v této práci 88-112% s krokem 2%). Pro všechny tyto buňky byla výpočtem zjištěna celková energie. Pokud se v tomto rozmezí nenalézá její minimum, je třeba rozmezí zvětšit až do jeho nalezení (a případně použít buňku s minimální energií jako výchozí a vrátit se k prvnímu kroku). Hodnoty hledaných veličin byly získány z Birchovy rovnice (4.15) pomocí metody nejmenších čtverců.

$$E - E_0 = \frac{9}{8}B_0V_0 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 + \frac{9}{16}B_0(B_0' - 4)V_0 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 + \sum_{n=4}^N \gamma_n \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^n. \quad (4.15)$$

Před částí řešící elastický tenzor je vhodné poznamenat, že v této práci je k zápisu indexů použito Voigtovy notace, tedy snížení řádu symetrického tenzoru. Tenzor elastických modulů  $\overrightarrow{C}_{ijkl}$  tak přechází na matici  $C_{ab}$  (viz 4.16) kde index  $a$  respektive  $b$  značí řádek respektive sloupec ve zmíněné matici (konkrétně 11→1, 22→2, 33→3, 23→4, 13→5 a 12→6).

$$C_{ab} = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1113} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2213} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3313} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2313} & C_{2312} \\ C_{1311} & C_{1322} & C_{1333} & C_{1323} & C_{1313} & C_{1312} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1213} & C_{1212} \end{bmatrix} \quad (4.16)$$

Pokud deformujeme základní buňku transformací primitivních vektorů a následně optimalizujeme vlnovou funkci pro zajištění minimální celkové energie systému

v deformovaném stavu, můžeme získat všechny elastické konstanty  $C_{ij}$ . Definujeme deformační tenzor  $\vec{\varepsilon}$  takový, že primitivní vektory  $\mathbf{a}_i$  jsou transformovány na nové vektory

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}'_1 \\ \mathbf{a}'_2 \\ \mathbf{a}'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{pmatrix} \cdot (\vec{I} + \vec{\varepsilon}), \quad (4.17)$$

kde  $\vec{I}$  je matice identity 3x3. Je nutné uvažovat pouze nerotující deformace, takže je možno tuto deformaci popsat symetrickým tenzorem s šesti nezávislými komponentami:

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} e_1 & \frac{e_6}{2} & \frac{e_5}{2} \\ \frac{e_6}{2} & e_2 & \frac{e_4}{2} \\ \frac{e_5}{2} & \frac{e_4}{2} & e_3 \end{pmatrix}. \quad (4.18)$$

Při takových deformacích se celková energie systému změní o

$$E(e_i) = E_0 - P(V)\Delta V + V \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 \frac{C_{ij}e_i e_j}{2} + O[e_i^3], \quad (4.19)$$

kde  $V$  je objem nedeformované buňky,  $P(V)$  je tlak nedeformované buňky o objemu  $V$ ,  $\Delta V$  je změna objemu buňky vzniklá deformací a  $O[e_i^3]$  označuje, že zanedbané členy polynomického rozvoje jsou třetí a vyšší mocniny členů  $e_i$ .

V elastickém tenzoru je celkem 21 nezávislých elastických konstant (viz symetrickou 4.16). Díky symetrii zůstávají pouze tři nezávislé pro kubickou mřížku a šest pro tetragonální mřížku. Tetragonální mřížka byla vzata v úvahu kvůli výpočtům, kde nebyl počet atomů třetí mocninou, např. 16 místo 8 nebo 64 (ideálně i pak platí  $C_{11}=C_{33}$ ,  $C_{12}=C_{13}$  a  $C_{44}=C_{66}$ ; v praxi se však hodnoty mohou lišit především kvůli rozložení atomů v prostoru). Při libovolném objemu  $V$  je modul tuhosti  $B$  z elastických konstant určen následujícím vztahem (4.20) pro tetragonální mřížku

$$B = \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}}, \quad (4.20)$$

který pro kubickou mřížku přechází na

$$B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3}. \quad (4.21)$$

V této práci je pro deformaci tetragonální buňky použito následujících šest zatížení, která byla převzata z práce M. J. Mehla [41] s opravou autorovy chyby v závislosti změny energie na objemu druhého zatížení (záměna  $C_{13}$  a  $C_{33}$ , strana 11, tabulka I). Při tahovém i tlakovém zatížení buňky ( $x$  se stejným krokem kladné a záporné - maximální hodnota deformace  $x$  byla zvolena  $\sqrt{0,001}$ ) a průměrováním výsledků pro  $x$  a  $-x$  bylo ve všech případech dosaženo chyby jen v řádu  $x^4$ . Při zatěžování kubické buňky (nezávislé jsou pouze  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  a  $C_{44}$ ) pak dostačovalo použít zatížení 1, 4 a 5.

**Tab. 4.1:** Souhrn použitých zatížení tetragonální buňky dle Mehla [41]. Při výpočtu kubické buňky byla použita zatížení 1, 4 a 5.

| zatížení | parametry   | $\Delta E/V$  |
|----------|---|---|
| 1        | $e_1 = e_2 = x$   | $(C_{11} + C_{12})x^2 + O[x^3]$                     |
| 2        | $e_1 = e_2 = x;$<br>$e_3 = -x(2 + x)/(1 + x)^2$                             | $(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13})x^2 + O[x^3]$ |
| 3        | $e_3 = x$   | $C_{33}x^2/2 + O[x^3]$                              |
| 4        | $e_1 = [(1 + x)/(1 - x)]^{1/2} - 1;$<br>$e_2 = [(1 - x)/(1 + x)]^{1/2} - 1$ | $(C_{11} - C_{12})x^2 + O[x^4]$                     |
| 5        | $e_4 = e_5 = x; e_3 = x^2/4$  | $C_{44}x^2 + O[x^4]$                                |
| 6        | $e_6 = x;$<br>$e_1 = e_2 = (1 + x^2/4)^{1/2} - 1$                           | $C_{66}x^2/2 + O[x^4]$                              |

Po získání odezvy buňky na deformaci lze z těchto hodnot spočítat mezní hodnoty modulu tuhosti. Horní mez dle Voigta ( $B_{Voigt}$ ) a horní dle Reusse ( $B_{Reuss}$ ), pro tetragonální mřížku dané vztahy

$$B_{Voigt} = \frac{2C_{11} + 2C_{12} + C_{33} + 4C_{13}}{9}, \quad (4.22)$$

$$B_{Reuss} = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}}. \quad (4.23)$$

Pokud známe konstanty  $C_{44}$  a  $C_{66}$ , je možné spočítat i střižový modul  $G$ , pro který je také horní a dolní mez jako v předchozím případě (pro tetragonální mřížku):

$$G_{Voigt} = \frac{4C_{11} - 2C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}}{30}, \quad (4.24)$$

$$G_{Reuss} = \frac{5}{\frac{6B_{Voigt}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} + \frac{2}{C_{11} - C_{12}} + \frac{2}{C_{44}} + \frac{1}{C_{66}}}}. \quad (4.25)$$

Všechny čtyři elastické moduly jsou provázány, proto pokud v tomto případě již známe dva z nich, zde střižový modul a modul tuhosti, lze pomocí následujících vztahů dopočítat i Youngův modul  $E$  a Poissonův poměr  $\nu$ .

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (4.26)$$

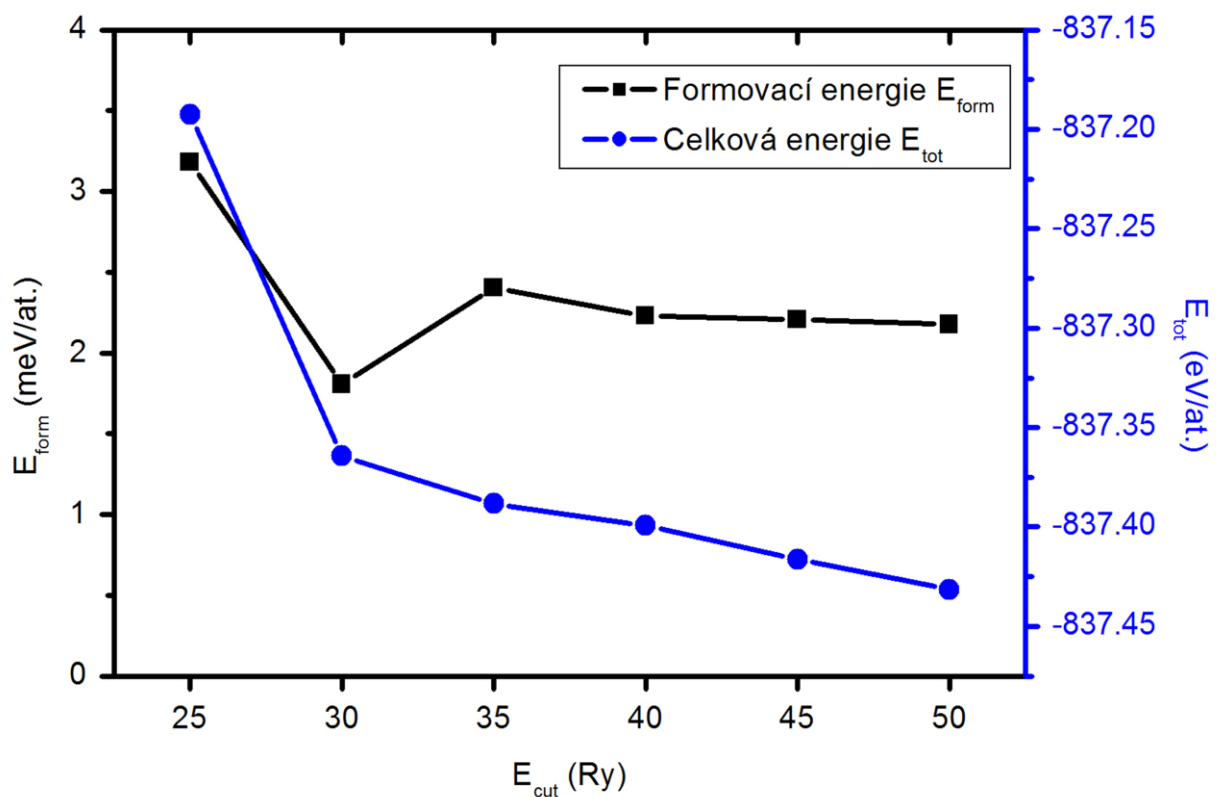
$$E = 2G(1 + \nu) \quad (4.27)$$

$$B = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \quad (4.28)$$

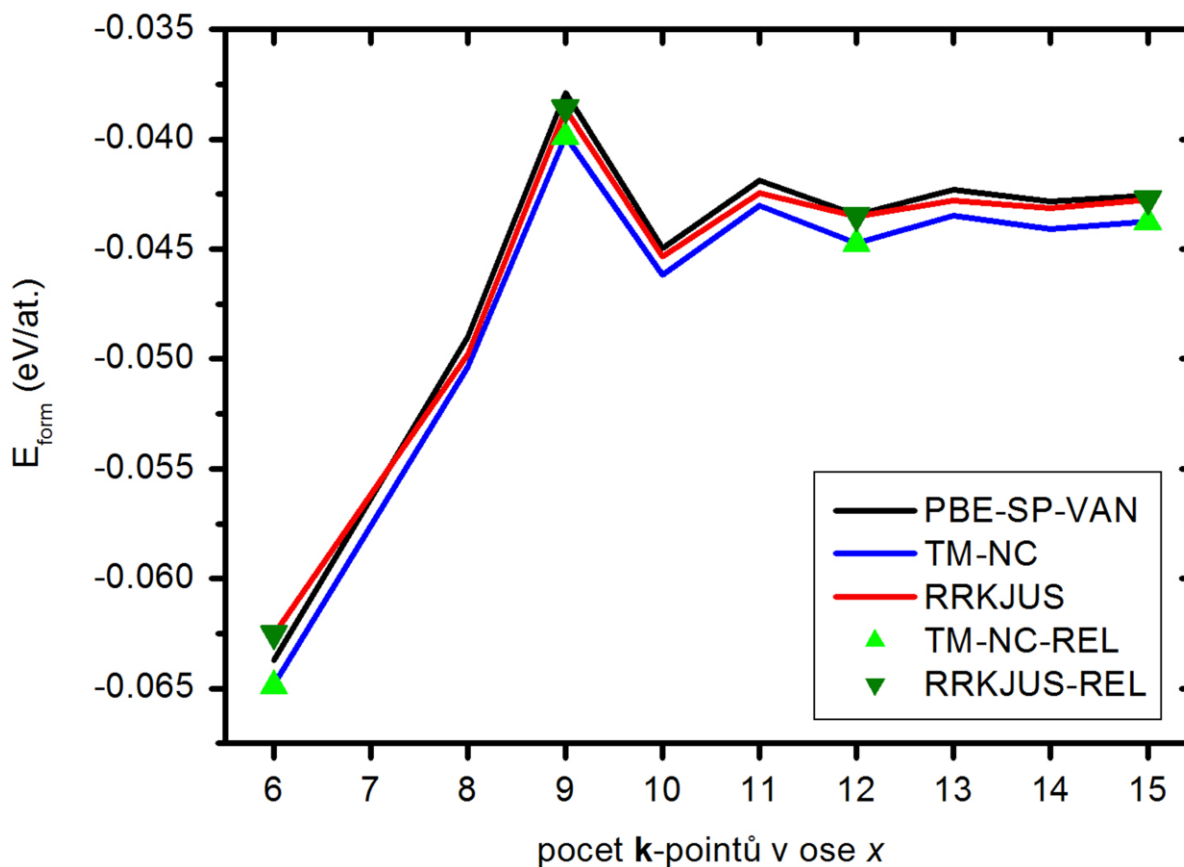
## 4.5. Hledání vhodných parametrů výpočtu

Jak bylo popsáno výše, před započítím vlastních výpočtů je vhodné věnovat pozornost nalezení vhodných parametrů (viz 4.2.3., 4.2.4. a 4.2.5.), které pak budou použity pro veškeré výpočty, čímž bude zaručena porovnatelnost výsledků navzájem a případně s jinými autorskými týmy.

Mezi prvními se takto většinou hledá vhodná velikost  $E_{cut}$ , tedy nejvyšších přípustných energií vlnových vektorů a potažmo nejkratší přípustné vlnové délky komponent vlnové funkce. Pokud porovnáme celkovou energii systému  $E_{tot}$  přepočtenou na atom a formovací energii  $E_{form}$  (tedy rozdíl celkové energie ternárního nitridu a celkových energií příslušných binárních nitridů) též přepočtenou na atom, například pro  $Hf_{0,5}Zr_{0,5}N$  (viz Obr. 4.1), je patrné, že rychlost konvergence vyjádřená snižujícím se rozdílem energií mezi sousedními body, je pro formovací energii o několik řádů vyšší. U všech dalších výpočtů v této práci byla použita hodnota  $E_{cut} = 30$  Ry, která se z porovnávaných výsledků jevila jako dostatečná.



**Obr. 4.1:** Srovnání závislostí formovací energie  $E_{\text{form}}$  materiálu  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{N}$  připadající na jeden atom na pravé svislé ose a celkové energie systému  $E_{\text{tot}}$  též na atom na levé svislé ose. Při porovnávání těchto závislostí je vhodné připomenout, že levá svislá osa je v meV na atom zatímco pravá v eV na atom, což dává jasnou představu o rozdílu v rychlosti konvergence zobrazených veličin.



**Obr. 4.2:** Závislost formovací energie  $E_{form}$  materiálu  $Ta_{0.5}Ti_{0.5}N$  na počtu integračních bodů ( $k$ -pointů) v jedné ose. Pro tři typy skalárně-relativistických pseudopotenciálů (PBE-SP-VAN, RRKJUS a TM-NC) byly počítány tyto energie pro 6 a 8 - 15  $k$ -pointů v ose. S plně relativistickými verzemi dvou z nich (TM-NC a RRKJUS) pak pouze v jednotlivých bodech, ve kterých bylo dosaženo vynikající shody s výsledky získanými se skalárně-relativistickými verzemi. Pro všechny výpočty byla zvolena hodnota  $E_{cut}$  30 Ry. Detailní popis použitých pseudopotenciálů je v následujícím textu.

Dále bylo potřeba zvolit vhodnou síť integračních bodů –  $k$ -pointů. Toto porovnání jsem provedl pro ternární materiál  $Ta_{0.5}Ti_{0.5}N$ . Současně při srovnávání různých hustot této sítě byly pro výpočty použity i různé typy pseudopotenciálů. Výsledky tohoto porovnání, tedy závislost celkové energie systému na počtu zmíněných integračních bodů v jedné z os při užití různých pseudopotenciálů shrnuje předcházející obrázek 4.2.

Při volbě vhodného počtu integračních bodů v jednom směru je dobré zmínit, že jedním z požadavků bylo, aby tento počet byl beze zbytku dělitelný dvěma, ideálně pak i čtyřmi. Jak bylo zmíněno v kapitole o mechanických vlastnostech (viz 4.4.), tak u některých výpočtů nebylo použito kubické, ale tetragonální buňky. To proto, že pro některá složení nebyl nejmenší použitelný počet atomů třetí mocninou, například 16, 32 nebo 64, a zároveň zvětšovat buňku na kubickou pro tato složení by neúměrně prodloužilo dobu trvání výpočtu. V těchto případech z podstaty věci vyplývá, že ve směrech, ve kterých byla základní buňka protažena na dvojnásobek, bylo možné snížit počet integračních bodů na polovinu; obdobně pak pro čtyřnásobné protažení. Kubická buňka, pro kterou bylo srovnávání prováděno, obsahovala 8 atomů a 12 integračních bodů v jedné ose bylo zvoleno jako dostatečné množství pro všechny typy pseudopotenciálů. Tento počet zároveň plnil výše zmíněnou podmínku dělitelnosti jak dvěma, tak čtyřmi.

Jak bylo napsáno výše, bylo při těchto výpočtech také cílem porovnat různé typy pseudopotenciálů a ověřit možnosti jejich použití. Výsledky získané pro materiál  $Ta_{0.5}Ti_{0.5}N$  při použití pěti různých pseudopotenciálů pro Ta jsou shrnuty v již zmíněném obrázku 4.2.

- a) Východiskem byly pseudopotenciály typu PBE-SP-VAN (dostupné pro všechny použité prvky s výjimkou hafnia). Zkratka PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [42] na začátku názvu označuje metodu analytického vyjádření XC funkcionálu, SP naznačuje použití *semicore* elektronů (viz. 4.2.5) a VAN na konci znamená, že se jedná o takzvaný vanderbiltovský pseudopotenciál. Tyto typy jsou pojmenovány po autorovi [43], který popsal nový způsob konstrukce těchto *ultrasoft* (viz 4.2.5.) pseudopotenciálů, které by měly dosahovat dobrých výsledků pro všechny plánované výpočty v přijatelném čase
- b) Pseudopotenciály typu RRKJUS (dostupné pro tantal a hafnium) též spadají do kategorie *ultrasoft*, avšak na rozdíl od předchozích jsou generovány kódem RRKJ3, který sestavil Andrea Dal Corso – významný člen výzkumného týmu pracujícím na simulačním balíku Quantum ESPRESSO (proto se někdy tato konstrukce nazývá dle iniciál autora ADC). Tyto pseudopotenciály byly použity jednak skalárně-



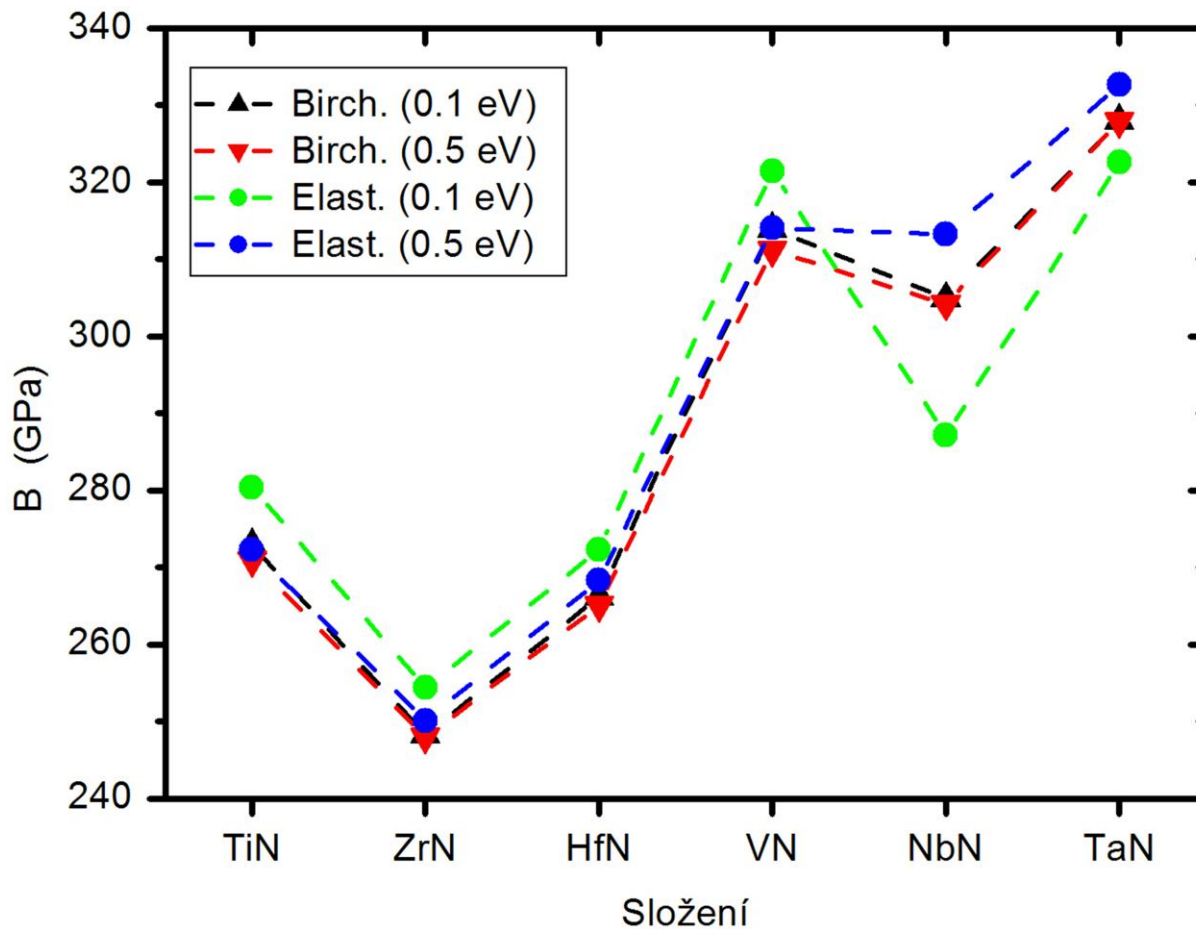
relativistické (je zanedbána spin-orbitální interakce vystupující v Diracově rovnici) a jednak plně relativistické.

- c) Jako další byl použit Troullierův-Martinsův [44] (TM) pseudopotenciál (dostupný pro všechny použité prvky), opět skalárně-relativistická i plně relativistická verze (obě verze byly generovány pomocí kódu RRKJ3). Tento typ patří do skupiny takzvaných *norm-conserving* (NC; tj. nikoliv *ultrasoft*) pseudopotenciálů, jejichž vlnové funkce generují (mimo poloměr stínění jádra – viz 4.2.5.) stejné elektronové hustoty jako vlnové funkce skutečného atomu. Jejich nevýhodou je konvergence až pro vyšší hodnoty  $E_{cut}$  (tedy samozřejmě pomalejší výpočty), výhodou je vynikající přenositelnost a přesnost. V tomto konkrétním případě byla však přesnost snížena tím že byly dostupné pouze starší verze (2.0.0) těchto pseudopotenciálů (autory programu PWscf mezitím vyhodnoceny jako nekonzistentní pro některé typy výpočtů), a nezahrnutím *semicore* elektronů (což by výpočet dále zpomalilo).
- d) Na závěr byly použity pseudopotenciály typu PW91-SP-VAN [45] pro všechny tři prvky (tyto výsledky v Obr. 4.2 nejsou). Tento typ patří také do skupiny *ultrasoft* pseudopotenciálů, nicméně pro analytické vyjádření aproximace XC funkcionálu bylo použito metody pojmenované po jejích tvůrcích – Perdew-Wang-91, namísto metody PBE, která byla použita u všech ostatních výše zmíněných pseudopotenciálů. Těmito výpočty bylo dosaženo vynikající shody s výsledky dosaženými s použitím funkcionálu PBE.

Jak je z obrázku 4.2 patrné, výsledky získané pomocí *vanderbiltovských* a RRKJUS pseudopotenciálů si jsou dostatečně blízké, a navzájem se tak potvrzují. Hodnoty získané pomocí *norm-conserving* pseudopotenciálů se od ostatních lišily relativně více (použitá hodnota  $E_{cut}$  byla z hlediska *norm-conserving* pseudopotenciálů poměrně nízká), ale i ony jsou zcela přijatelné. Dále je patrné, že výsledky získané při použití plně relativistických pseudopotenciálů se prakticky shodovaly s těmi získanými s jejich skalárně-relativistickými verzemi (i přes velkou hmotnost Ta). Z toho vyplývá, že pro výpočty prováděné v této práci nejsou plně relativistické

potenciály nutné. K hlavním výpočtům tak byly použity pseudopotenciály typu PBE-RRKJUS pro hafnium a PBE-SP-VAN pro všechny ostatní prvky.

Dalším z podstatných parametrů výpočtu je hodnota „rozšíření“ (*smearing*, tj. rozmazání obsazenosti elektronových stavů kolem Fermiho meze – v.t. 4.2.4.), které má nezanedbatelný vliv má na výsledky výpočtů elastických vlastností. Pro porovnání jsem použil dvě hodnoty tohoto rozšíření – 0,1 eV a 0,5 eV a několika různých metod tohoto rozšíření (fermi-diracovské [46] - pouze zde lze hledat přímou souvislost s teplotou, gaussovské [47], methfessel-paxtonovské [48] a marzari-vanderbiltovské [49]). V následujícím obrázku (viz Obr. 4.3) jsou zachyceny výsledky modulu tuhosti získané jednak Birchovou rovnicí a zároveň z elastických modulů při deformaci buňky všech binárních nitridů. Při těchto výpočtech bylo použito marzari-vanderbiltovské metody (v daném programu též zvané *cold*), která byla dále používána v celé práci. Z tohoto srovnání vyplynulo, že na mřížkovou konstantu (a tedy i výsledky získané z Birchovy rovnice) nemá změna hodnoty rozšíření pro zvolenou metodu významný vliv. Při výpočtu elastických vlastností pomocí deformace buňky bylo pro vyšší hodnoty rozšíření dosaženo lepších výsledků. Toto zlepšení bylo zvláště velké u elastických konstant  $C_{44}$  a  $C_{66}$ , a tedy stříhových modulů, nicméně je patrné i při srovnání hodnot modulu tuhosti  $B$  (viz Obr. 4.3).



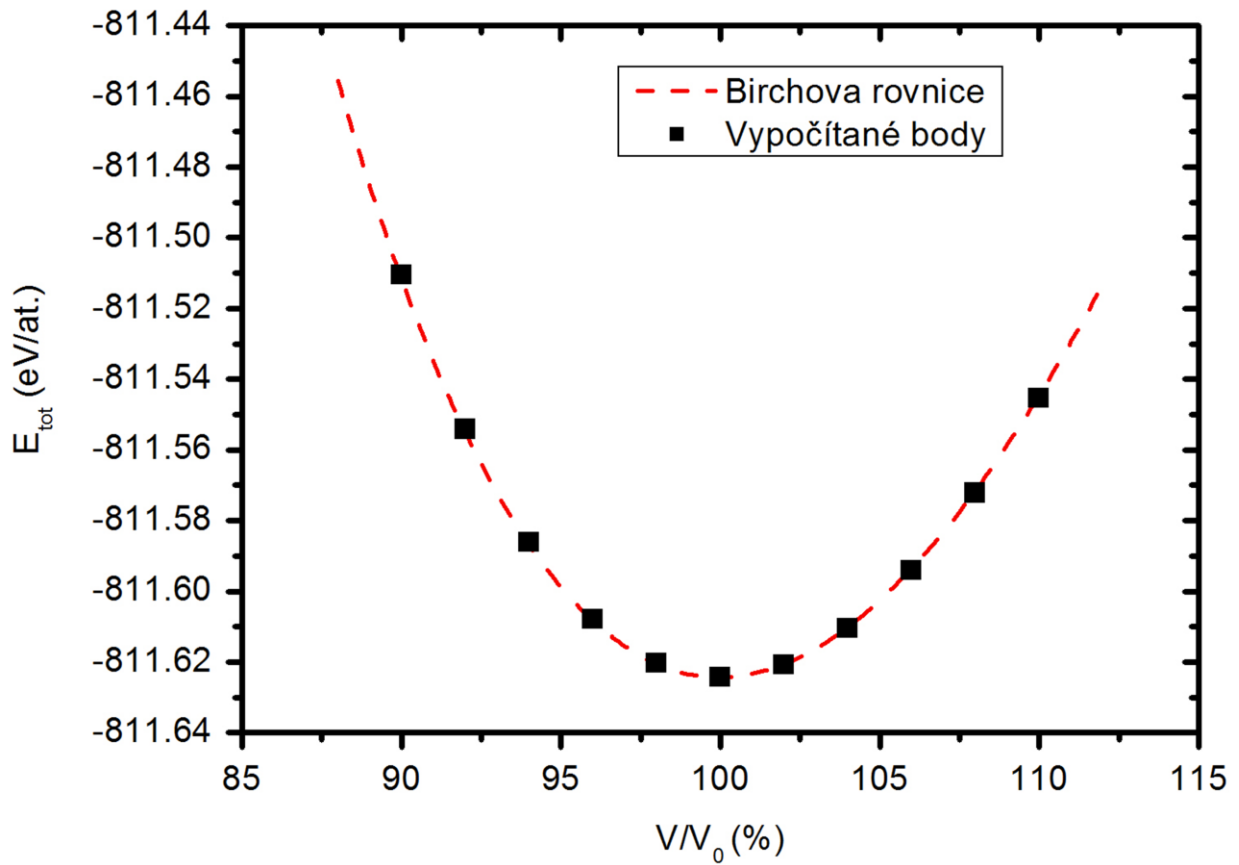
**Obr. 4.3:** Závislost modulu tuhosti  $B$  na parametrech výpočtu pro binární nitridy. *Birch.* značí hodnoty spočtené z Birchovy rovnice a *Elast.* pak pomocí deformace základní buňky a elastických konstant. V závorce jsou pak použité hodnoty marzari-vanderbiltovského rozšíření.

## 5. Výsledky

### 5.1. Binární nitridy

Prvním cílem bylo u každého složení získat hodnotu rovnovážné mřížkové konstanty  $a_0$ . Jako výchozí vstupní hodnoty k hledání této konstanty pro jednotlivé binární nitridy byly použity hodnoty ze souhrnné tabulky (viz Tab. 2.1) v práci [20]. Poté bylo použito metody, kdy se vytvoří buňky s objemem  $V$  v rozmezí 10-20% od předpokládaného rovnovážného objemu  $V_{předp.}$  (v této práci je toto rozmezí 90-110%  $V_{předp.}$  s krokem 2%, kde je  $V_{předp.}$  je přirozeně třetí mocninou zmíněné výchozí vstupní mřížkové konstanty). Pro všechny tyto buňky byla výpočtem zjištěna celková energie. Z těchto energií a objemů příslušných buněk byly pomocí metody nejmenších čtverců z Birchovy rovnice (vztah 4.15) získány rovnovážné hodnoty energie systému  $E_0$ , objemu primitivní buňky  $V_0$ , modulu tuhosti  $B_0$  a jeho derivace  $B_0'$ . Následující obrázek (viz Obr. 5.1) tuto výpočetní metodu zachycuje graficky pro ZrN.

Takto spočtené hodnoty byly spolu se stříhovými moduly, Youngovými moduly a Poissonovými poměry srovnány s pracemi [9,10,51-74]. Pro většinu veličin byla získána dobrá shoda s experimentálními i spočtenými daty. Je zde třeba vzít v úvahu skutečnost, že v případě měření více autorů mají elastické moduly často velký rozptyl (vedle různě vhodných metod měření jsou možným vysvětlením také ne zcela stechiometrická složení). Například v případě TiN, který byl studován nejčastěji, jsou (s výjimkou rozdílu 3 GPa pro stříhový modul) všechny zde spočítané hodnoty uvnitř intervalů plynoucích z experimentální literatury. Výsledky bylo proto možné použít jako výchozí a srovnávací k výpočtům ternárních a kvaternárních materiálů.



**Obr. 5.1:** Průběh celkové energie,  $E_{tot}$ , primitivní buňky ZrN v závislosti na jejím objemu. Body reprezentují hodnoty získané simulací a přerušovaná křivka pak závislost získanou pomocí Birchovy rovnice.

**Tab. 5.1:** Porovnání v literatuře uvedených a spočtených hodnot mřížkové konstanty  $a$  (Å), modulu tuhosti  $B$  (GPa; průměr Reussova a Voigtova limitu), stříhového modulu  $G$  (GPa; průměr Reussova a Voigtova limitu), Youngova modulu tuhosti  $E$  (GPa) a Poissonova poměru  $\nu$ . Hodnoty spočtené v této práci ("PWscf") jsou označeny tučně a hodnoty uvedené v literatuře jsou dále rozděleny na experimentální ("lit-exp") a spočtené ("lit-spoč") pomocí metody *ab-initio* (pokud autor uváděl více hodnot, v úvahu byla brána ta nejlépe porovnatelná (GGA, *ultrasoft* pseudopotenciály).

|                               | TiN  | ZrN                                 | HfN                    | VN                              | NbN                              | TaN                             |
|-------------------------------|--|-------------------------------------|------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| $a$ lit-exp                   | 4,241 [74]                                   | 4,578 [74]                          | 4,525 [74]             | 4,128 [50]                      | 4,389 [74]                       | 4.40 [51]                       |
| $a$ lit-spoč                  | 4,25 [67]                                    | 4,58 [69]                           | 4,538 [10]             | 4,119 [67]                      | 4,427 [10]                       | 4,414 [73]                      |
| <b><math>a</math> PWscf</b>   | <b>4,249</b>                                 | <b>4,596</b>                        | <b>4,534</b>           | <b>4,122</b>                    | <b>4,422</b>                     | <b>4,413</b>                    |
| $B$ lit-exp                   | 288 [68]                                     | 215 [57]                            |                        | 268 [54]                        | 292 [57]                         |                                 |
| $B$ lit-spoč                  | 269 [67]                                     | 255 [69]<br>250 [70,71]<br>264 [72] |                        | 325 [67]<br>305 [9]<br>313 [70] | 312 [67]<br>317 [72]<br>309 [70] | 345 [73]<br>332 [9]<br>329 [70] |
| <b><math>B</math> PWscf</b>   | <b>271</b>                                   | <b>248</b>                          | <b>265</b>             | <b>311</b>                      | <b>304</b>                       | <b>328</b>                      |
| $G$ lit-exp                   | 199 [62]<br>209 [63]<br>189 [66]             | 176 [57]<br>160 [57]<br>155 [66]    | 197 [57]<br>175 [66]   | 168[63]<br>156[54]              | 132 [60]<br>161 [57]<br>152 [51] |                                 |
| $G$ lit-spoč                  | 188 [67]                                     | 169[53]<br>158 [69]                 | 185 [53]               | 180 [67]                        | 134 [53]<br>149 [67]             | 84 [53]<br>144 [73]             |
| <b><math>G</math> PWscf</b>   | <b>185</b>                                   | <b>151</b>                          | <b>161</b>             | <b>157</b>                      | <b>137</b>                       | <b>119</b>                      |
| $E$ lit-exp                   | 456 [55]<br>427 [65]<br>590 [58]<br>430 [52] | 365 [55]<br>460 [59]                | 376 [55]               | 460 [58]                        | 480 [58]                         |                                 |
| $E$ lit-spoč                  | 460 [67]                                     | 393 [69]                            |                        |                                 | 385 [67]                         | 379 [73]                        |
| <b><math>E</math> PWscf</b>   | <b>453</b>                                   | <b>378</b>                          | <b>402</b>             | <b>403</b>                      | <b>359</b>                       | <b>318</b>                      |
| $\nu$ lit-exp                 | 0,254 [61]<br>0,24 [64]<br>0,194[65]         | 0,16 [57]<br>0,19 [59]              | 0,14 [57]<br>0,17 [61] | 0,256 [61]                      | 0,18 [57]<br>0,275 [61]          |                                 |
| $\nu$ lit-spoč                |  | 0,24 [69]                           |                        |                                 | 0,29 [67]                        | 0,32 [73]                       |
| <b><math>\nu</math> PWscf</b> | <b>0,223</b>                                 | <b>0,248</b>                        | <b>0,250</b>           | <b>0,286</b>                    | <b>0,309</b>                     | <b>0,341</b>                    |

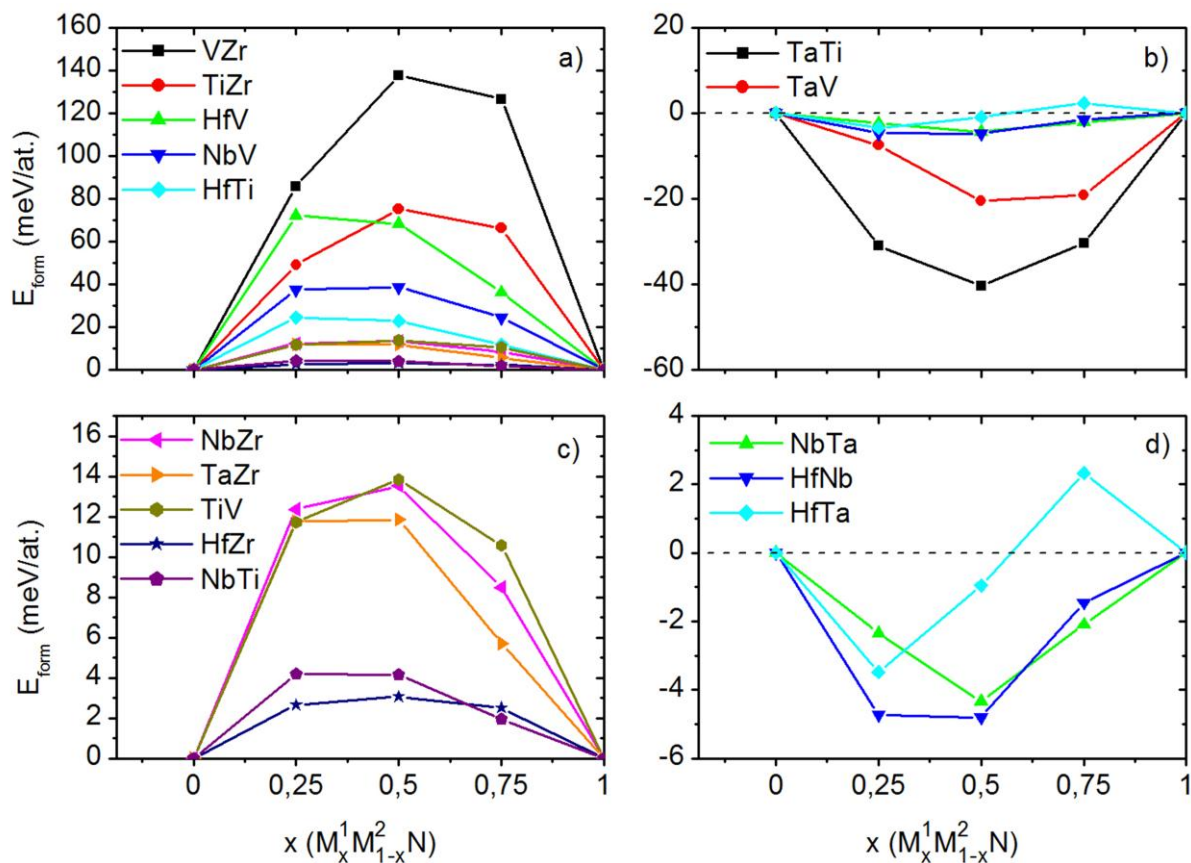
## 5.2. Ternární nitridy

### 5.2.1. Formovací energie

Nejprve byly spočítány rovnovážné mřížkové konstanty a energie jednotlivých nitridů stejným způsobem jako je popsán u binárních nitridů, akorát tentokrát byla jako výchozí hodnota předpokládaného objemu,  $V_{předp}$ , použita lineární kombinace spočtených rovnovážných objemů  $V_0$  binárních nitridů odpovídajících danému složení. Poté zjišťována formovací energie,  $E_{form}$ , jako rozdíl získaných rovnovážných energií ternárních (v sekci 5.3 kvaternárních) materiálů a energií příslušných binárních materiálů. Posuzovány byly vždy tři složení -  $M_{0,25}^1 M_{0,75}^2 N$ ,  $M_{0,5}^1 M_{0,5}^2 N$  a  $M_{0,75}^1 M_{0,25}^2 N$ , kde  $M^1$  a  $M^2$  značí jednotlivé přechodové kovy.

Formovací energie všech těchto složení jsou shrnuty v následujícím obrázku (viz Obr. 5.2). Panel (a) zobrazuje složení pouze s kladnou formovací energií, panel (b) pouze se zápornou (u HfTaN oscilující kolem nulové hodnoty). Formovací energie pohybující se v blízkosti nuly, a proto v panelech (a) a (b) těžko rozlišitelné, jsou zobrazeny v detailu v panelech (c) pro kladné a (d) pro záporné (u HfTaN oscilující) formovací energie.

Ve zbytku práce už budou u ternárních nitridů srovnávány pouze hodnoty získané pro složení  $M_{0,5}^1 M_{0,5}^2 N$ , neboť jen u čtyř systémů byla nejvyšší (kladná či záporná) hodnota formovací energie pro jiné složení a zároveň rozdíl mezi touto hodnotou a hodnotou získanou pro složení  $M_{0,5}^1 M_{0,5}^2 N$  byl vzhledem k dosahovaným hodnotám zanedbatelný (viz Tab. 5.2 a Obr. 5.2).



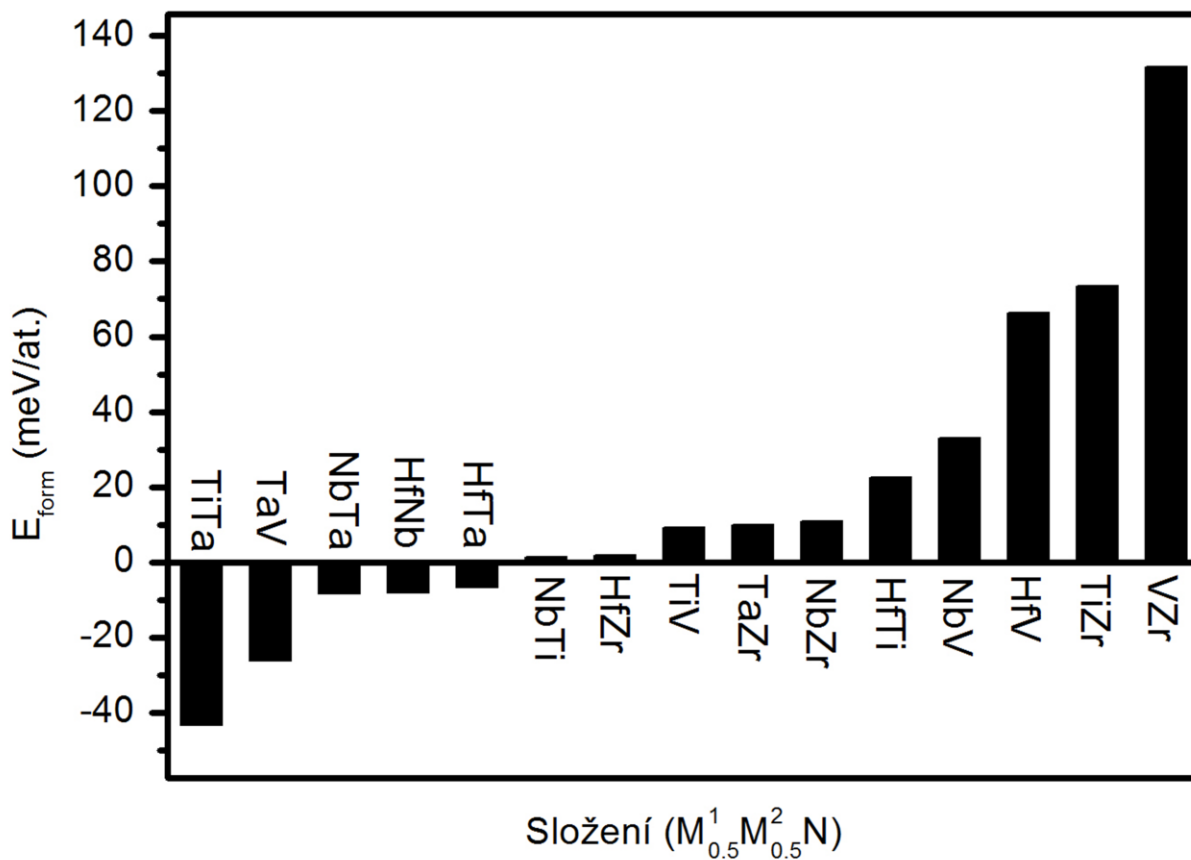
**Obr. 5.2:** Závislosti formovací energie  $E_{form}$  jednotlivých ternárních nitridů na jejich složení  $M_x^1 M_{1-x}^2 N$ . V panelu (a) jsou zobrazeny složení pouze s kladnou formovací energií, v panelu (b) pouze se zápornou (a HfTaN oscilující kolem nulové hodnoty). V panelech (c) a (d) jsou pak detaily složení s nižšími hodnotami kladných, respektive záporných formovacích energií. V legendách jsou vždy kovy uvedeny v pořadí  $M^1$  a  $M^2$ .



**Tab. 5.2:** Porovnání formovacích energií  $E_{form}$  systémů, pro které bylo maximum absolutní hodnoty této energie u složení jiného, než  $M_{0,5}^1M_{0,5}^2N$ . Ve druhém sloupci je uveden rozdíl formovacích energií  $|\Delta E_{form}|$  pro uvedené složení a složení  $M_{0,5}^1M_{0,5}^2N$ .

|   | $E_{form}$ (meV/at.) | $ \Delta E_{form} $ (meV/at.) |
|---|----------------------|-------------------------------|
| Hf <sub>0,25</sub> Ta <sub>0,75</sub> N | -3,5                 | 2,5                           |
| Hf <sub>0,25</sub> Ti <sub>0,75</sub> N | 24,5                 | 1,7                           |
| Hf <sub>0,25</sub> V <sub>0,75</sub> N  | 72,0                 | 3,8                           |
| Nb <sub>0,25</sub> Ti <sub>0,75</sub> N | 4,2                  | 0,0                           |

Z grafického srovnání těchto hodnot pro ternární nitridy (viz Obr. 5.2 a 5.3) je možné usuzovat, které nitridy budou tvořit tuhé roztoky a u kterých bude za vhodných podmínek docházet k segregaci jednotlivých složek. Přestože G. M. Matenoglou ve své práci [23] uvádí, že pro všechny jím studované ternární systémy (včetně čtyř které mají podle Obr. 5.3 kladnou formovací energii) je možné připravit tuhé roztoky, za vyšších teplot by mohlo docházet k segregaci binárních složek. Je ovšem třeba vzít v úvahu také závislost formovací energie na teplotě: další zvýšení teploty by mohlo znamenat lepší mísitelnost jednotlivých složek, a tedy by k segregaci docházelo pouze v určitém teplotním rozmezí. To je v souladu s prací G. Abadiase [22], který uváděl systém TiTaN jako stabilní, zatímco TiZrN metastabilní (viz druhou nejvyšší formovací energii v grafu 5.2). Tuhý roztok TiTaN byl nezávisle identifikován jako stabilní také v práci Rachbauera [24], přičemž formovací energie ukázané v obrázku 5.2 jsou v závislosti na složení buď stejné, nebo nižší (možná kvůli vhodnějšímu rozložení atomů v prostoru; řádově stejné jsou vždy).



**Obr. 5.3:** Formovací energie  $E_{form}$  jednotlivých ternárních nitridů (složení  $M_{0.5}^1 M_{0.5}^2 N$ ), která ukazuje na tvorbu tuhých roztoků (záporné hodnoty vlevo) nebo segregaci binárních složek (kladné hodnoty vpravo).

Další obrázek (Obr. 5.4) ukazuje závislost poměru poloměrů kovových atomů  $r_1$  a  $r_2$  v závislosti právě na formovací energii. Z obrázku a znalosti elektronegativit těchto kovů (1,54, 1,63, 1,33, 1,6, 1,3 a 1,5 pro Ti, V, Zr, Nb, Hf a Ta v tomto pořadí) vyplývají pro jednotlivé dvojice kovových prvků následující závěry:

- (a) Pro prvky s rozdílnou elektronegativitou (lišící se více než o 0.13) a podobnou velikostí atomů ( $Hf_{0.5}Nb_{0.5}N$ ,  $Hf_{0.5}Ta_{0.5}N$ ,  $Ta_{0.5}Zr_{0.5}N$ ,  $Nb_{0.5}Zr_{0.5}N$ ) se formovací energie pohybují v okolí nuly.

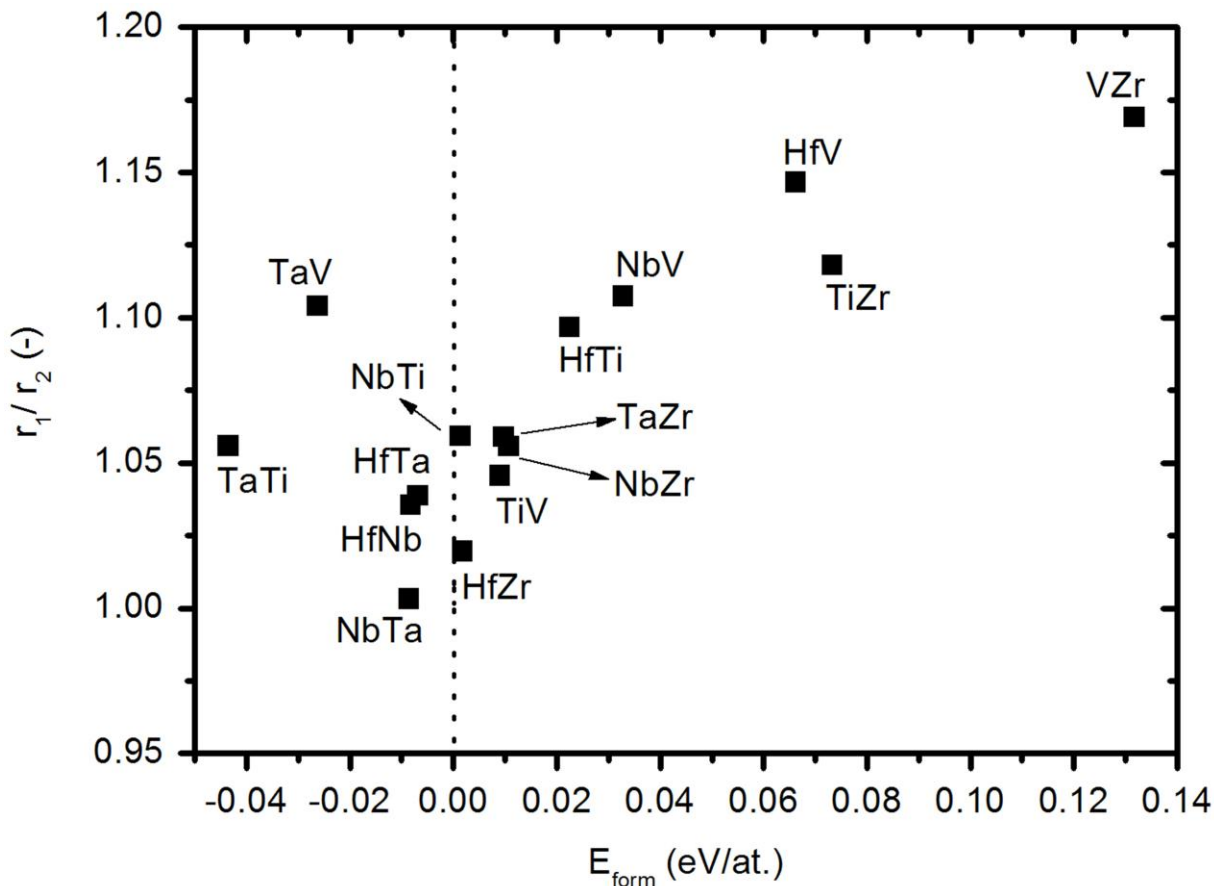
- (b) Pro prvky s rozdílnou elektronegativitou a rozdílnou velikostí atomů ( $\text{Hf}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{N}$ ,  $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{N}$ ,  $\text{V}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{N}$ ,  $\text{Hf}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{N}$ ) jsou formovací energie vysoké, a tedy naznačují tendenci k segregaci.
- (c) Pro prvky s podobnou elektronegativitou a podobnou velikostí atomů jsou hodnoty formovacích energií výrazně záporné ( $\text{Ti}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{N}$ ) nebo blízké nule ( $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{N}$ ,  $\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{N}$ ,  $\text{Ti}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{N}$ ,  $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{N}$ ).
- (d) Pro prvky s podobnou elektronegativitou a rozdílnou velikostí atomů mohou být formovací energie velmi záporné ( $\text{Ta}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{N}$ ) i velmi kladné ( $\text{Nb}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{N}$ ).

Shrme-li tyto body do krátkého závěru, vyplývá z této analýzy, že

(1) k získání formovací energie v okolí nuly nebo výrazně záporné je postačující, nikoliv však nutnou, podmínkou, když jsou poloměry kovových atomů blízké.

(2) k získání výrazně záporné formovací energie je nutnou, nikoliv však postačující, podmínkou, když jsou hodnoty elektronegativit kovových atomů blízké.

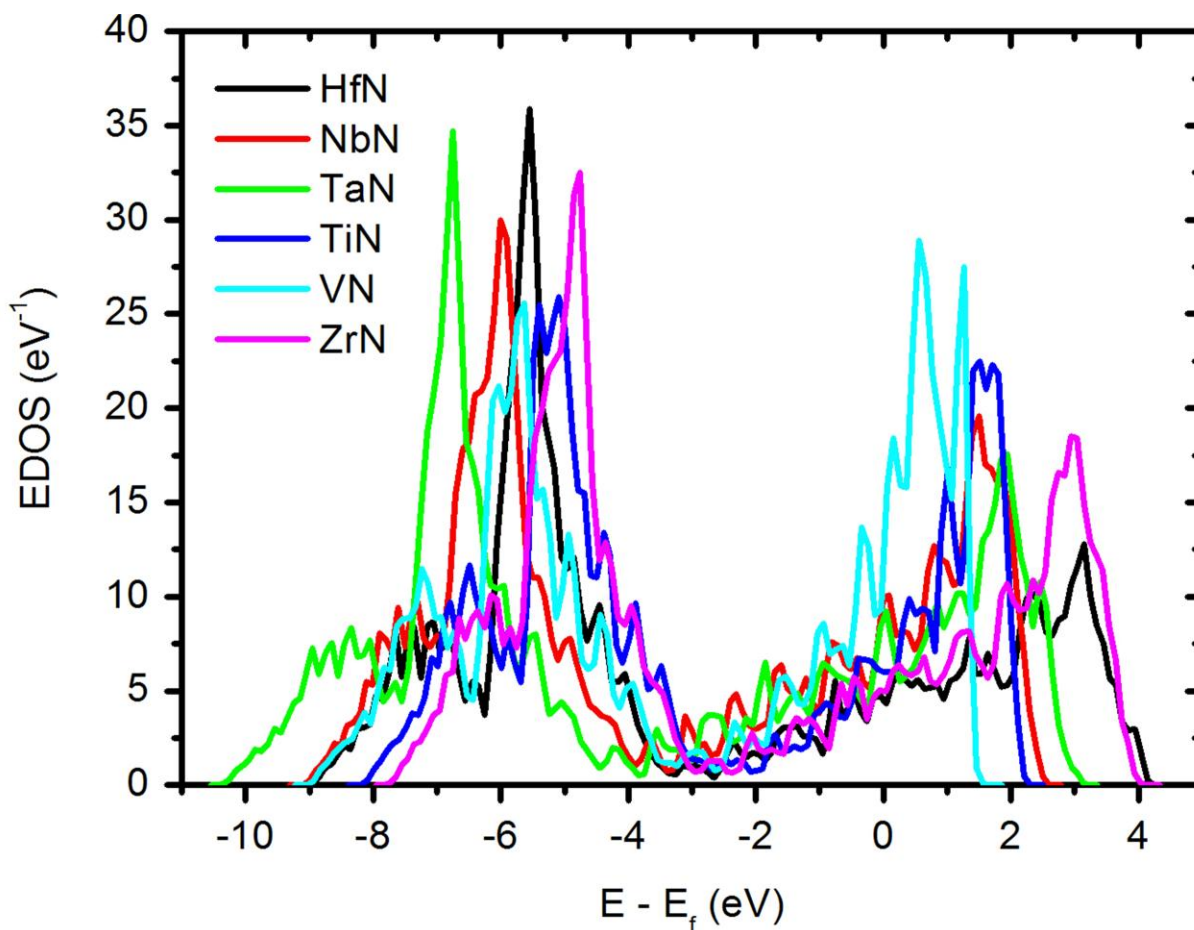
Výsledkem analýzy formovacích energií je tedy rozdělení na ternární nitridy, které za vhodných podmínek budou tvořit tuhé roztoky a ty, u kterých bude docházet k segregaci binárních složek. Zároveň byly nalezeny některé trendy, které by mohly lépe objasnit tendence k mísení či segregaci. Tyto získané formovací energie pak jsou vstupem k následujícím analýzám, které se budou zabývat dalšími (elektronickými a mechanickými) vlastnostmi v závislosti právě na těchto energiích.



**Obr. 5.4:** Srovnání poměru poloměrů ( $r_1/r_2$ ; přičemž  $r_1 > r_2$ ) obou kovových atomů v ternárním systému (složení  $M_{0,5}^1 M_{0,5}^2 N - M^1$  a  $M^2$  viz popisky) v závislosti na formovací energii ( $E_{form}$ ).

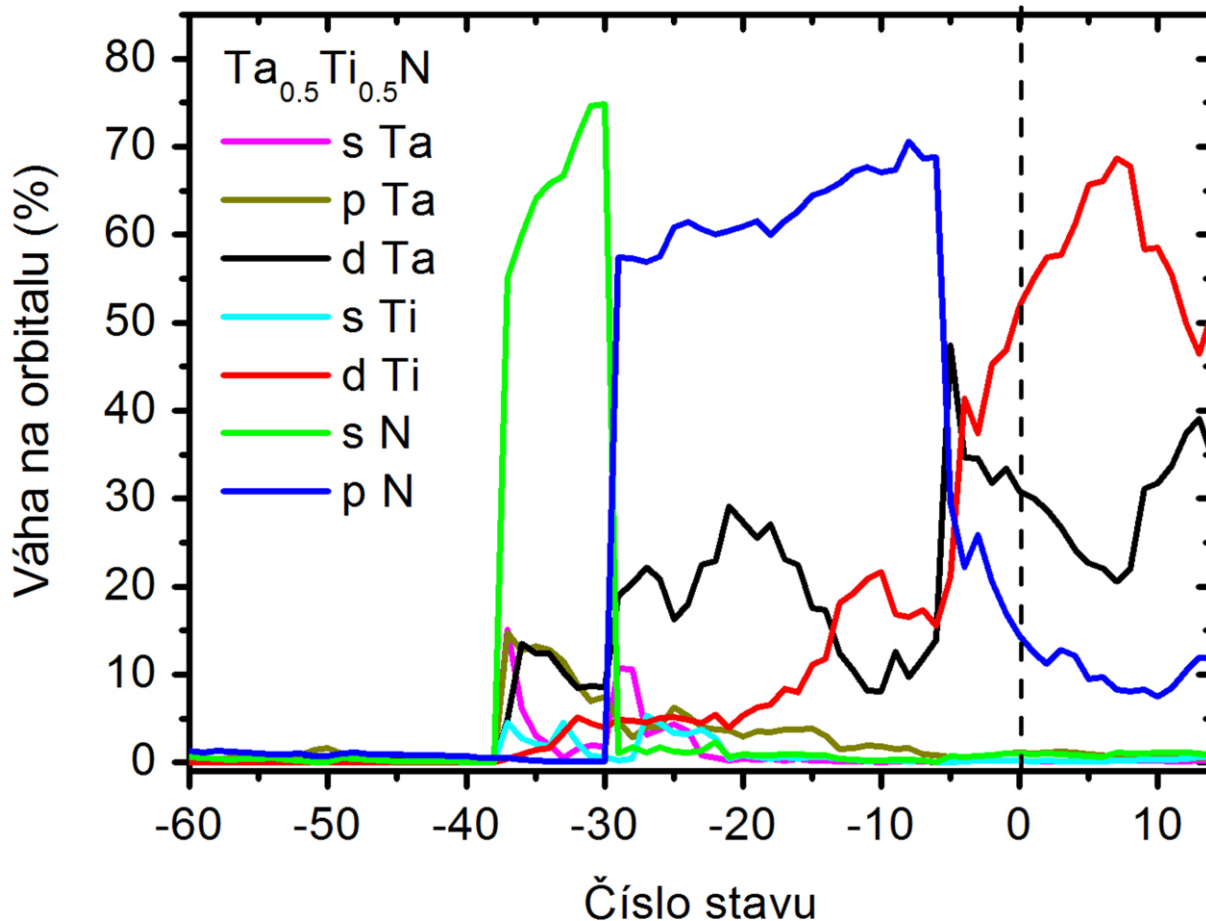
### 5.2.2. Elektronová struktura

Při srovnávání elektronových struktur jednotlivých nitridů byly nejprve spočteny hustoty elektronových stavů (*Electronic density of states* - EDOS) a lokalizace jednotlivých orbitalů na těchto stavech. Tytéž veličiny pak byly analyzovány v závislosti na energii, přesněji na rozdílu energie a energie Fermiho meze. Závislost celkové EDOS na tomto rozdílu pro všech šest binárních nitridů zachycuje následující obrázek (Obr. 5.5).



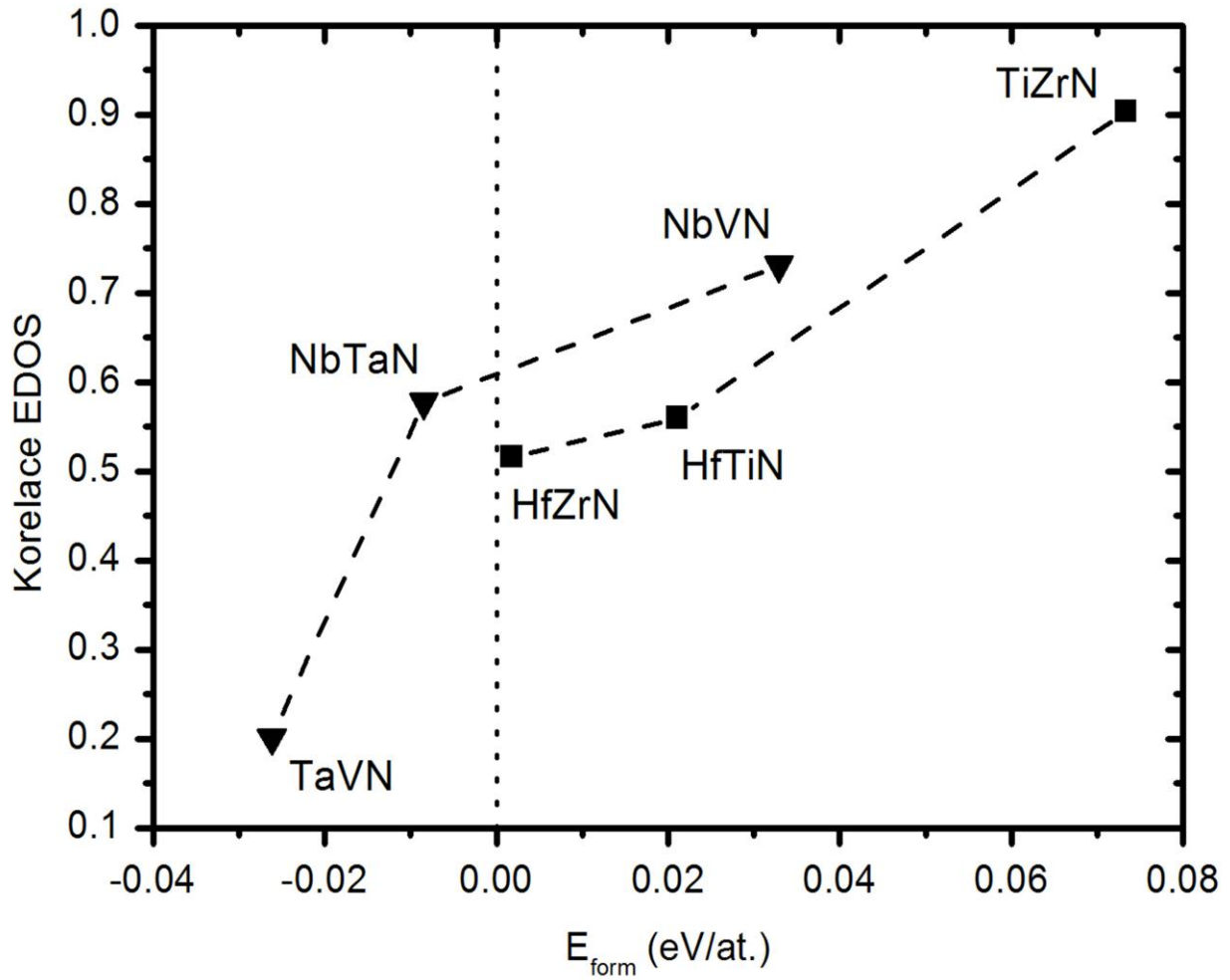
**Obr. 5.5:** Závislost celkové hustoty elektronových stavů (EDOS) binárních nitridů v buňkách s osmi atomy na rozdílu energií těchto stavů a Fermiho energie.

Dále byly spočteny váhy elektronových stavů na orbitalech jednotlivých prvků a jejich závislosti na číslech těchto stavů. Jako příklad je zde vyobrazena taková závislost pro TaTiN (viz Obr. 5.6). Pro všechna ternární složení byla tato závislost velmi podobná, kdy spodní valenční stavy byly lokalizovány zejména na *s* a následně *p* orbitalech dusíku s drobným podílem na kovových *d* orbitalech. V blízkosti Fermiho meze pak dominantní úlohu přebraly právě *d* orbitaly kovových prvků a okolo 10 % stavů zůstávalo na dusíkových *p* orbitalech. Ostatní orbitaly představovaly pouze zanedbatelný příspěvek.



**Obr. 5.6:** Váhy elektronových stavů na jednotlivých orbitalech titanu, tantalu a dusíku v závislosti na číslech těchto stavů pro materiál  $Ta_{0,5}Ti_{0,5}N$  s 16 atomy, tj. 38 obsazenými stavy, v buňce.

Při srovnávání všech těchto veličin byly nejzajímavější výsledky získány při porovnání korelace EDOS v nejvyšším obsazeném pásu binárních nitridů (kde se na porovnávané celkové hustotě nezanedbatelně podílí pouze  $p$  orbital dusíku a  $d$  orbital kovu) v závislosti na formovací energii ternárního nitridu, který je těmito dvěma binárními tvořen (viz Obr. 5.7). Bylo zjištěno, že s rostoucí korelací překvapivě roste i formovací energie, tedy že se zvyšuje tendence k segregaci binárních složek. Neboť byl kladen velký důraz na srovnatelnost získaných výsledků, je toto srovnání zobrazeno pouze pro dvě trojice nitridů (propojené přerušovanou čarou) se stejným počtem elektronů na atom.



**Obr. 5.7:** Závislost (i) korelace hustot elektronových stavů (EDOS) v nejvyšších obsazených pásech ve dvou různých binárních nitridech na (ii) formovací energii  $E_{form}$  příslušného ternárního nitridu, který je jimi tvořen. Je překvapivé, že čím větší korelace, tím menší tendence tvořit tuhý roztok.

### 5.2.3. Elastické vlastnosti

Ke spočtení mechanických vlastností byl použit stejně jako v případě binárních nitridů postup podrobně popsáný v kapitole 4.4.. U ternárních nitridů však již bylo možné porovnat, o kolik se dané elastické moduly, konkrétně jsou srovnávány modul tuhosti,  $B$ , a stříhový modul,  $G$ , (u obou průměr Reussova a Voigtova limitu), liší oproti lineárním kombinacím stejných modulů binárních nitridů. Tyto veličiny jsou v této práci označeny jako zlepšení (může být i záporné) modulu tuhosti,  $\Delta B$ , a zlepšení stříhového modulu,  $\Delta G$ . Tímto způsobem lze ukázat, jestli některé systémy skýtají možnost zlepšení mechanických vlastností tvorbou tuhých roztoků (včetně těch metastabilních). Hodnoty těchto modulů pro složení  $M_{0,5}^1M_{0,5}^2N$  a jejich rozdíly oproti binárním nitridům jsou v následujících obrázcích (Obr. 5.8 až 5.11) zobrazeny v závislosti jednak na formovací energii, jednak na poměru průměrů kovových atomů daného složení (podobně jako v obrázku 5.4).

Jako první je v panelu (a) obrázku 5.8 zachyceno zlepšení modulu tuhosti  $\Delta B$  materiálů  $M_{0,5}^1M_{0,5}^2N$  z uvedených ternárních systémů a v panelu (b) modul tuhosti  $B$ , obojí v závislosti na formovací energii daných ternárních nitridů,  $E_{form}$ . První panel (a) naznačuje, že s rostoucí formovací energií lineárně vzrůstá zlepšení modulu tuhosti ternárních systémů (až o 19 GPa). Z druhého panelu (b) lze vyčíst, že s klesající formovací energií, tedy větší tendencí k mísitelnosti, roste hodnota modulu tuhosti. To znamená, že největší potenciál ke zlepšení modulu tuhosti je u binárních nitridů s nízkou hodnotou tohoto modulu, zároveň však budou mít takto vzniklé ternární systémy vysokou formovací energii.

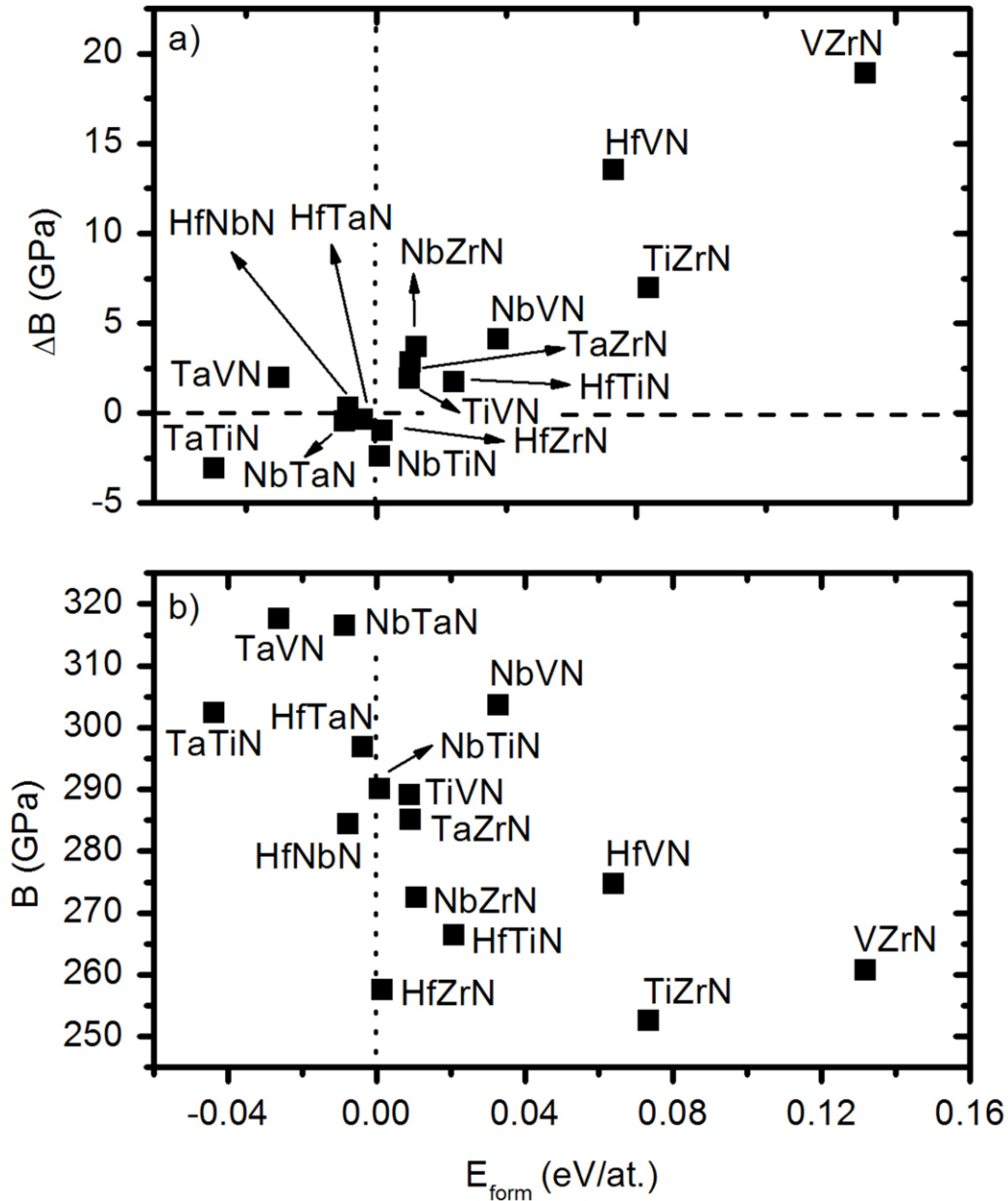
Další obrázek (Obr. 5.9) zobrazuje v panelu (a) zlepšení modulu tuhosti  $\Delta B$  materiálů  $M_{0,5}^1M_{0,5}^2N$  z uvedených ternárních systémů a v panelu (b) modul tuhosti  $B$ , obojí tentokrát v závislosti na poměru průměrů obou kovových atomů. Z prvního panelu (a) je patrné, že u systémů s podobně velkými atomy nedochází k výraznému zlepšení  $\Delta B$  a při zvyšování rozdílu velikosti atomů pak dochází k lineárnímu nárůstu tohoto zlepšení. Druhý z panelů (b) nepřináší žádné důležité trendy a je zde uveden pro úplnost.

V následujícím obrázku (Obr. 5.10) je v panelu (a) zobrazeno zlepšení stříhového modulu  $\Delta G$  materiálů  $M_{0,5}^1M_{0,5}^2N$  z uvedených ternárních systémů a v panelu (b) přímo hodnoty

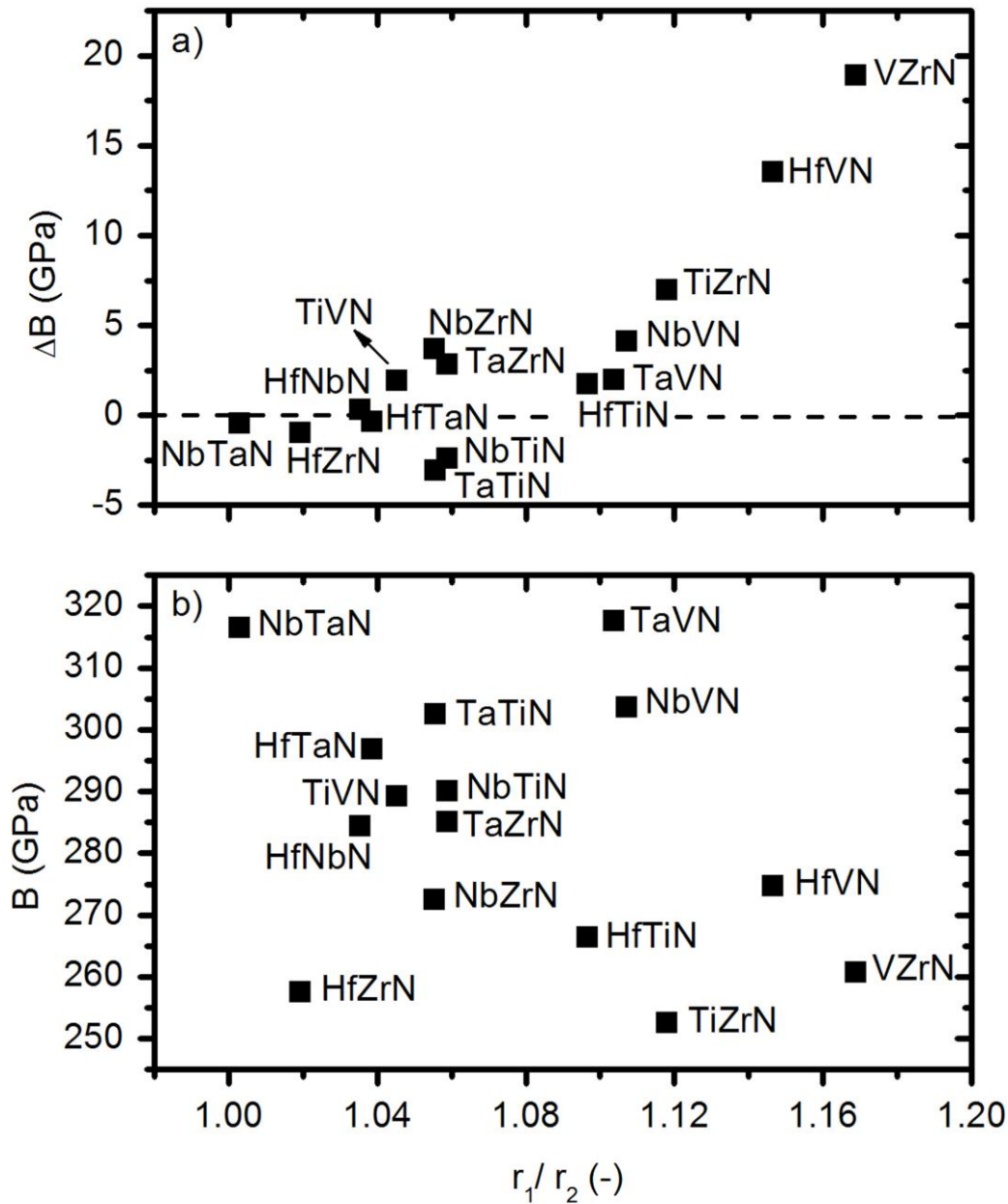


střihového modulu  $G$ , obojí v závislosti na formovací energii daných ternárních nitridů. V prvním panelu (a) je vidět méně výrazný trend, že pro složení s formovací energií v blízkosti nuly bylo vypočítáno spíše menší (nebo dokonce záporné) zlepšení  $\Delta G$ , zatímco u složení s formovací energií od nuly vzdálenějších je toto zlepšení výrazné (až o 20 GPa). V druhém panelu (b) je pak patrné, že velikost střihového modulu sahá pro složení s formovací energií v blízkosti nuly od nejvyšších k nejnižším hodnotám, zatímco pro složení s touto energií vzdálenější bylo dosaženo pouze vyšších hodnot.

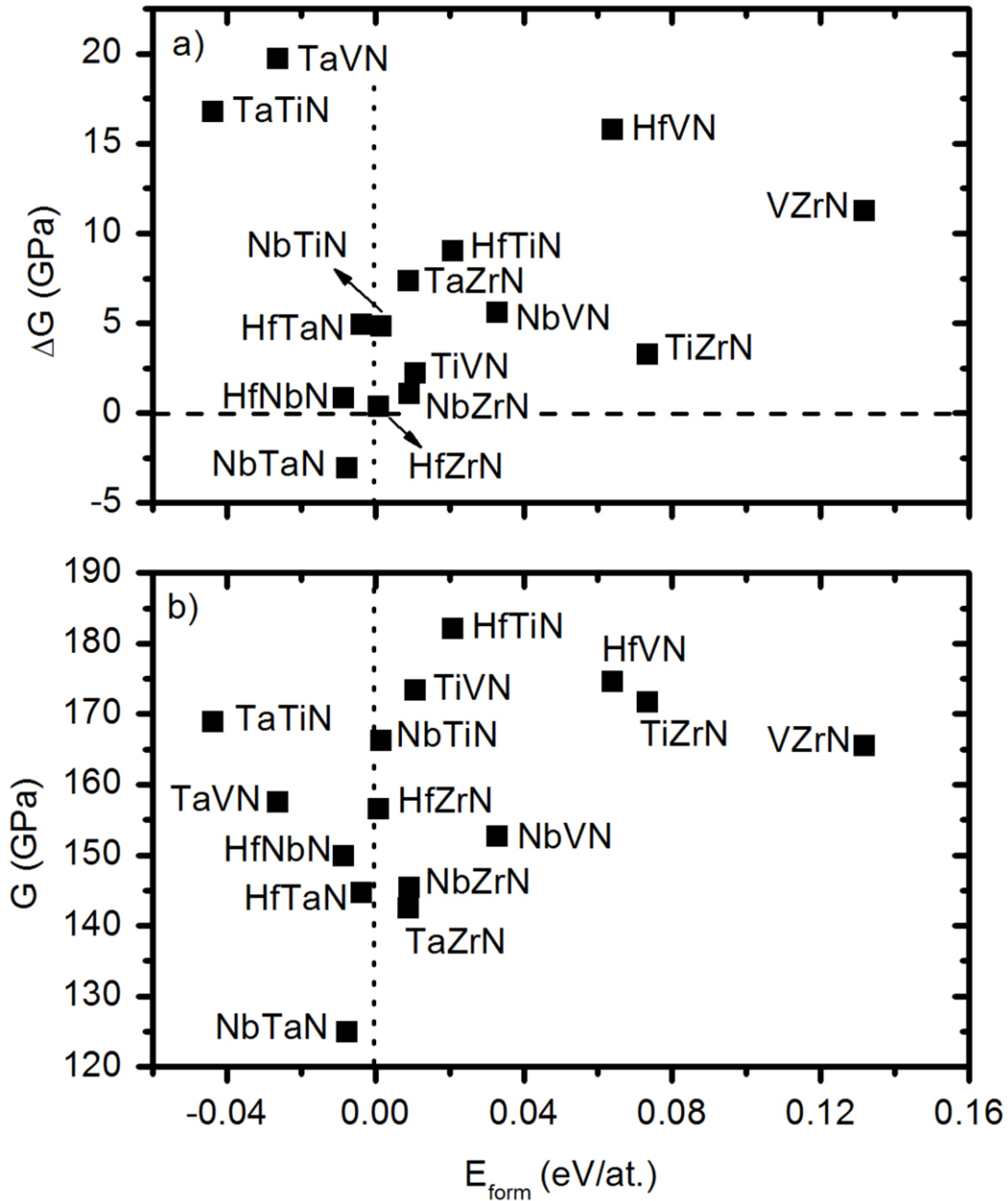
Naposled je pak v panelu a) obrázku 5.11 zobrazeno zlepšení střihového modulu  $\Delta G$  materiálů  $M_{0,5}^1M_{0,5}^2N$  z uvedených ternárních systémů a v panelu (b) konkrétní hodnoty střihového modulu  $G$ , opět shodně v závislosti na poměru průměrů obou kovových atomů v daném ternárním systému. V prvním ze zmíněných panelů (a) je dobře patrný stejný trend jako u téže závislosti pro modul tuhosti, tedy rostoucí zlepšení  $\Delta G$  s rostoucím rozdílem ve velikosti kovových atomů v daném systému. V druhém z panelů (b) pak spíše náznak růstu hodnoty střihového modulu  $G$  pro složení s rozdílnějšími velikostmi kovových atomů



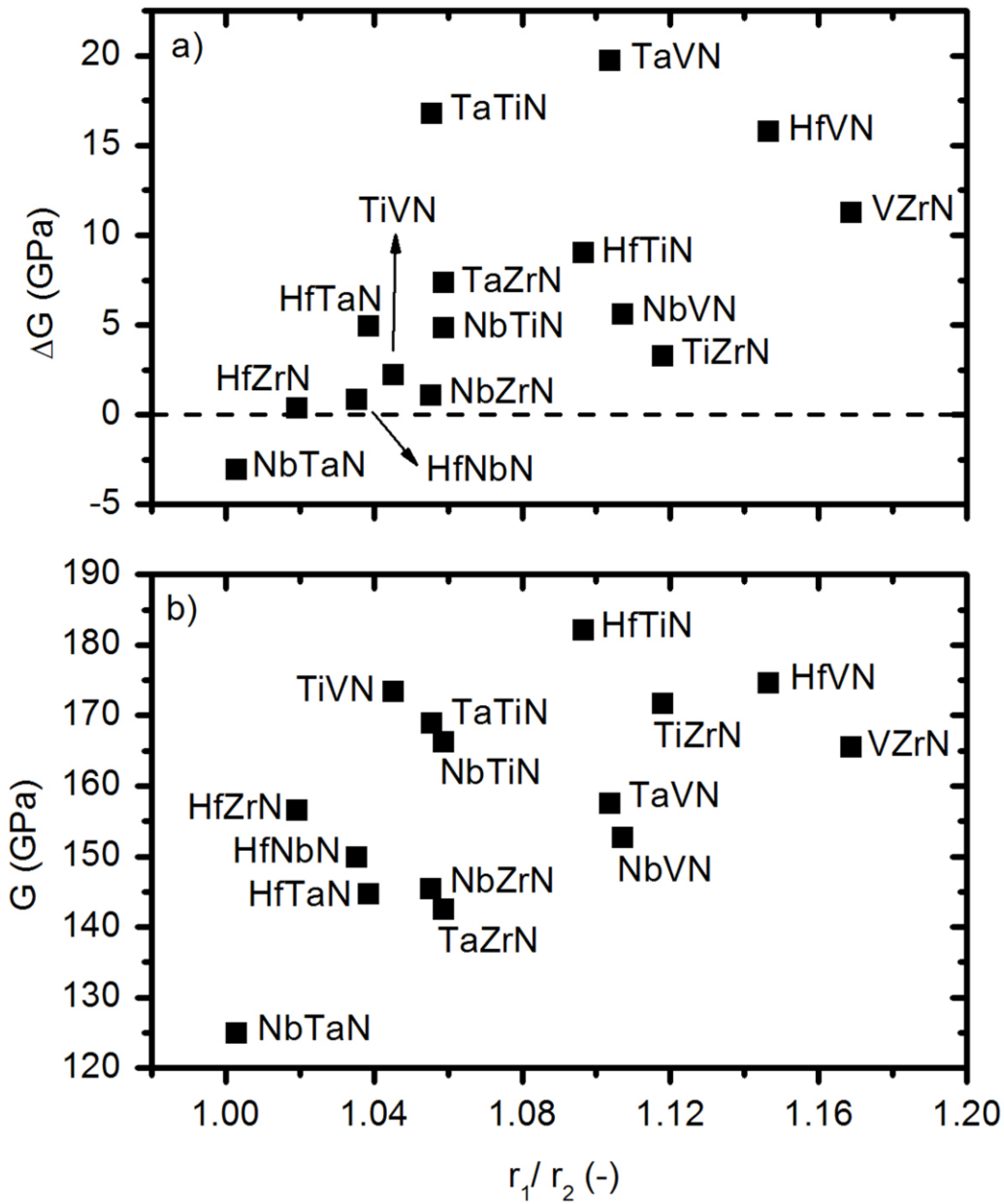
**Obr. 5.8:** Zlepšení modulu tuhosti  $\Delta B$  materiálů  $M_{0.5}^1 M_{0.5}^2 N$  z uvedených ternárních systémů (a) a modul tuhosti těchto materiálů  $B$  (b) v závislosti na formovací energii,  $E_{form}$ , těchto materiálů. Panel (a) naznačuje, že s rostoucí formovací energií roste i  $\Delta B$  ternárních nitridů. V panelu (b) je patrné, že s klesající formovací energií roste  $B$ .



**Obr. 5.9:** Zlepšení modulu tuhosti  $\Delta B$  materiálů  $M_{0,5}^1 M_{0,5}^2 N$  z uvedených ternárních systémů (a) a modul tuhosti  $B$  (b) v závislosti na poměru poloměrů obou kovových atomů v ternárním systému,  $r_1/r_2$ . Z panelu (a) lze usuzovat, že čím větší rozdíl ve velikosti atomů kovů, kterými je materiál tvořen, tím vyšší je zlepšení  $\Delta B$ . Panel (b) je zde pro úplnost a představu o hodnotách modulu tuhosti.



**Obr. 5.10:** Zlepšení střižového modulu  $\Delta G$  materiálů  $M_{0,5}^1 M_{0,5}^2 N$  z uvedených ternárních systémů (a) a střižový modul  $G$  (b) v závislosti na formovací energii,  $E_{form}$ , daných ternárních nitridů. V panelu (a) lze nalézt trend rostoucího zlepšení  $\Delta G$  pro  $E_{form}$  vzdalující se od nuly oběma směry a v panelu (b) opět konkrétní hodnoty  $G$  jednotlivých materiálů.

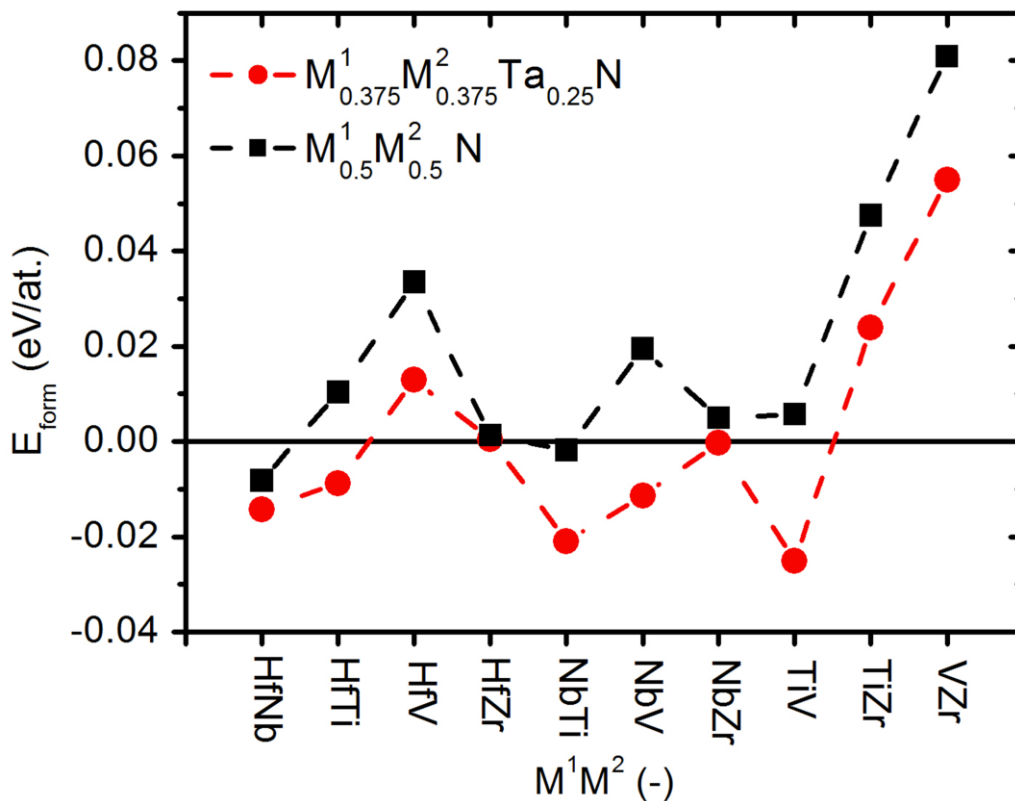


**Obr. 5.11:** Zlepšení střižového modulu  $\Delta G$  materiálů  $M_{0,5}^1 M_{0,5}^2 N$  z uvedených ternárních systémů (a) a střižový modul  $G$  (b), v závislosti na poměru poloměrů obou kovových atomů v ternárním systému,  $r_1/r_2$ . V panelu (a) lze pozorovat stejný trend jako pro modul tuhosti, tedy zvýšení  $\Delta G$  s rostoucím rozdílem velikostí kovových atomů. Panel (b) naznačuje, že takto roste i hodnota  $G$ .

Analýza mechanických vlastností ternárních nitridů ukázala změny zkoumaných veličin oproti binárním složkám daných nitridů a možné důvody těchto změn. Jako poměrně důležitý faktor ovlivňující tyto změny se ukázal podíl velikosti jednotlivých kovových atomů a dále méně výrazný vliv formovací energie daných ternárních nitridů. V současnosti, kdy se hledají materiály, které by mohly dále zlepšit či vhodně kombinovat vlastnosti již používaných binárních nitridů, tak tato analýza nabízí souhrnný přehled takových materiálů a může pomoci systémy vhodné k podrobnějšímu studiu nebo zvolit konkrétní složení s požadovanými vlastnostmi.

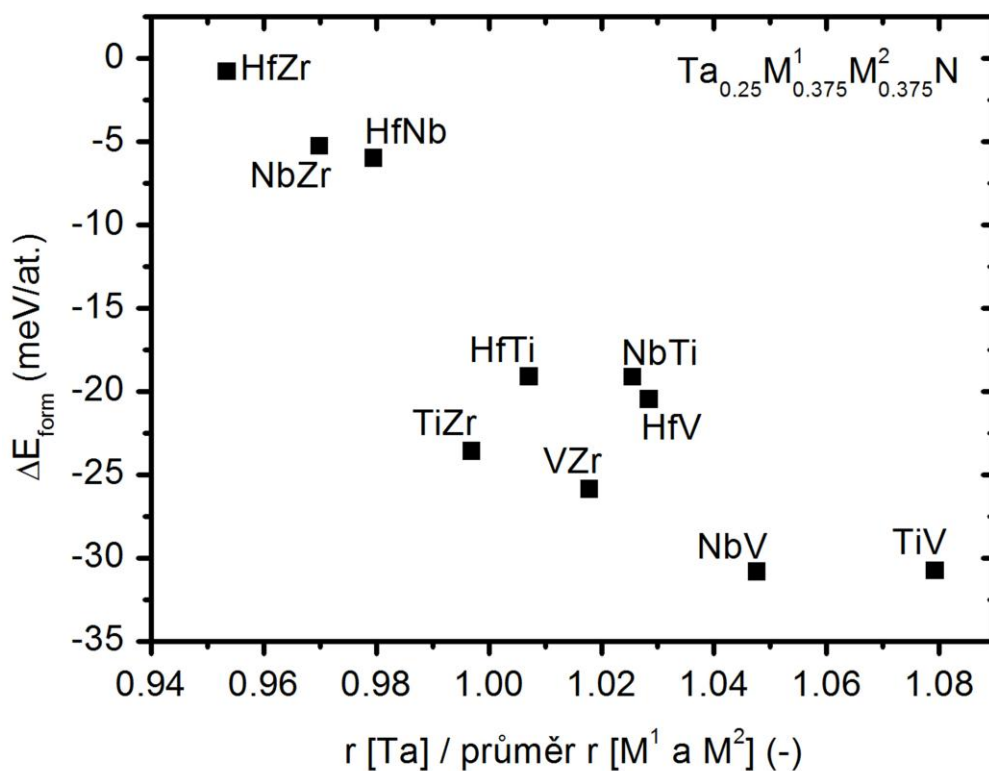
### 5.3. Kvaternární materiály

#### 5.3.1. Vliv tantalu na formovací energii



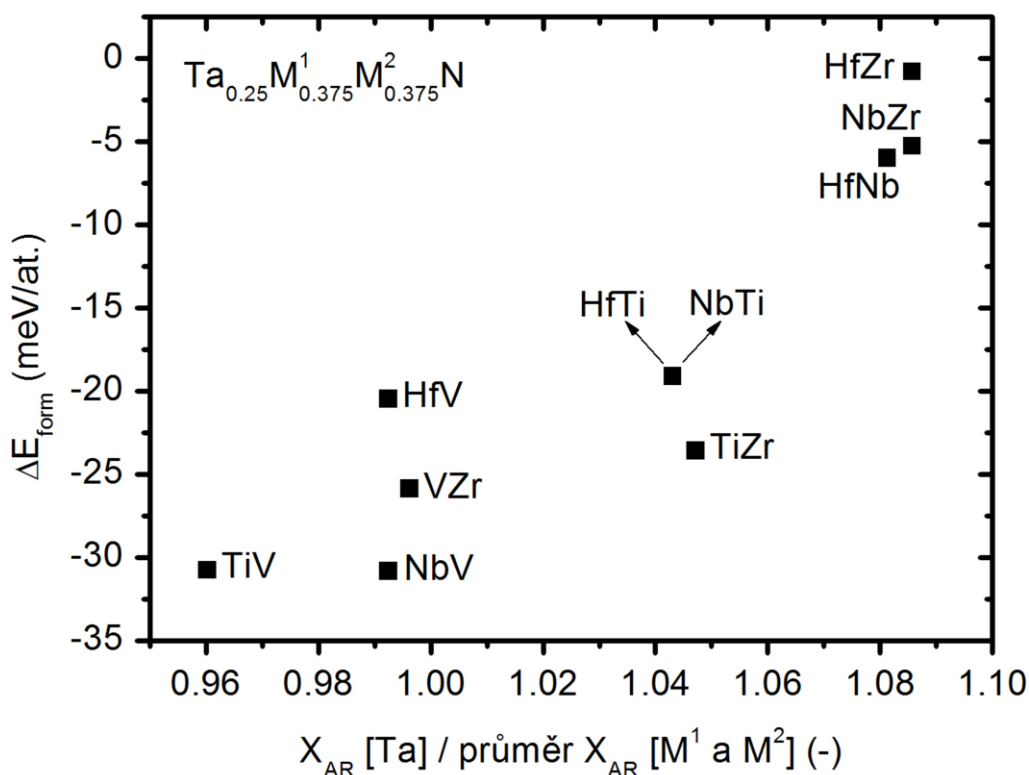
**Obr. 5.12:** Vliv přidání tantalu na formovací energii ( $E_{form}$ ) ternárních nitridů. Je patrný pokles pro všechna složení (s výjimkou  $Hf_{0,5}Zr_{0,5}N$ ), což naznačuje možnost zlepšit mísitelnost ternárních nitridů pomocí tantalu.

Při analýze získaných hodnot formovacích energií ternárních nitridů je na první pohled nápadné, že složení obsahující tantal se ve čtyřech případech pohybují v záporných hodnotách, naznačující dobrou mísitelnost, a jen jediné složení ( $\text{Ta}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{N}$ ) se pohybuje v kladných, nicméně poměrně malých hodnotách. Proto jsem připravil výpočty pro všech deset ternárních systémů, které původně neobsahovaly tantal, ale nyní byly obohaceny o tento prvek. Srovnáváno bylo původní složení ternárních systémů  $\text{M}_{0,5}^1\text{M}_{0,5}^2\text{N}$  se složením  $\text{M}_{0,375}^1\text{M}_{0,375}^2\text{Ta}_{0,25}\text{N}$ , ve kterém byl zachován vzájemný poměr obou přechodových kovů  $\text{M}^1$  a  $\text{M}^2$ . Tento výpočet naznačuje, že tímto způsobem je možné snížit formovací energie (s výjimkou  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{N}$ , kde je tento pokles zanedbatelný) a tím přispět ke zlepšení mísitelnosti zmíněných nitridů – stabilizaci tuhých roztoků (viz Obr. 5.12). Paralelně k tomu se přidáním tantalu ve všech případech zvýšil modul tuhosti, o 7-18 GPa (viz nejvyšší modul tuhosti TaN ze všech uvažovaných binárních nitridů v Tab. 5.1)



**Obr. 5.13:** Závislost (i) snížení formovací energie ( $\Delta E_{\text{form}}$ ) v důsledku přidání 12,5 at.% Ta na (ii) poměru poloměru atomu Ta k průměru poloměrů kovových atomů  $\text{M}^1$  a  $\text{M}^2$  (viz popisky jednotlivých bodů).

Zajímavé též je, že nejmenšího zlepšení mísitelnosti bylo dosaženo u složení s kovovými atomy většími než tantal, tedy pro hafnium, zirkonium a niob (viz nejmenší rozdíly u  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{N}$ ,  $\text{Hf}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{N}$  a  $\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{N}$ ). Naopak největší posun k nižším hodnotám formovací energie byl pozorován u  $\text{Ti}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{N}$ , tedy atomy výrazněji menší než tantal. Při grafickém srovnání této změny formovací energie na poměru velikosti atomu tantalu k průměru velikostí zbylých dvou kovových atomů  $M^1$  a  $M^2$  (viz Obr. 5.13) je tento trend naprosto zjevný. Opačný trend je zachycen na obrázku 5.14, kde je opět zobrazena změna formovací energie, tentokrát v závislosti na poměru elektronegativity tantalu k průměru elektronegativit zbylých dvou kovů  $M^1$  a  $M^2$ . K nejmenšímu snížení formovací energie dochází pro složení s nižšími elektronegativitami atomů  $M^1$  a  $M^2$  oproti elektronegativitě tantalu, a naopak. Je vidět, že stejně jako u ostatních studovaných vlastností jsou rozměry atomů velmi důležitým faktorem určujícím rozpustnost daného složení.



**Obr. 5.14:** Závislost (i) snížení formovací energie  $\Delta E_{form}$  v důsledku přidání 12,5 at.% Ta na (ii) poměru elektronegativity ( $X_{AR}$ ) atomu Ta k průměru elektronegativit kovových atomů  $M^1$  a  $M^2$  (viz popisky jednotlivých bodů).



### 5.3.2. Elastické vlastnosti vybraných složení

Dalším cílem bylo vybrat ternární systémy, jejichž kombinace by mohla vést ke slibným kvaternárním složením s ještě lepšími elastickými vlastnostmi. Kritéria pro tento výběr byla následující:

- (a) Co nejvyšší zlepšení  $\Delta B$ .
- (b) Co nejvyšší zlepšení  $\Delta G$ .
- (c) Co nejvyšší zlepšení elastických konstant  $C_{44}$  a  $C_{66}$  oproti lineární kombinaci konstant  $C_{44}$  příslušných binárních nitridů (výpočty binárních nitridů byly provedeny pouze pro kubickou primitivní buňku).
- (d) Nízká formovací energie.

Takto byly vybrány systémy ternární systémy NbTaN, TaTiN, TaVN a TaZrN, a jejich kombinací jsme dospěli ke kvaternárním systémům TaTiVN, TaZrVN, TaTiZrN a NbTaVN. Pro nejslibnější z nich (TaTiZrN) bylo uváženo několik složení, pro ostatní systémy bylo vždy uváženo složení s 25 at.% Ta a po 12,5 at.% zbývajících kovů. Pro všechna složení bylo uváženo více geometrických uspořádání kovových atomů v buňce.

Získané výsledky byly posuzovány na základě rozdílů elastických modulů zmíněných kvaternárních materiálů proti lineárním kombinacím elastických modulů příslušných binárních nitridů (značeno  $\Delta B$  a  $\Delta G$  stejně jako pro ternární materiály), včetně jejich porovnání s hodnotami  $\Delta B$  a  $\Delta G$  z kapitoly 5.2.3. Všechny hodnoty  $\Delta B$  a  $\Delta G$  zachycuje obrázek 5.15.

Těmito srovnáními bylo zjištěno, že (podle obou uvedených kritérií) u modulu tuhosti nedochází pro vybraná kvaternární složení k žádnému zlepšení (na rozdíl od příslušných ternárních materiálů) – viz tabulku 5.3. Například přidání tantalu do ternárního materiálu, který původně tento prvek neobsahoval, sice zvýšilo modul tuhosti (viz kapitolu 5.3.1.), ale méně než by odpovídalo jeho obsahu. Paralelně k tomu Obr. 5.15a ukazuje, že pro danou formovací energii (bez ohledu na složení) je  $\Delta B$  v případě kvaternárních materiálů nižší.

U stříhového modulu (viz tabulku 5.4) sice došlo u kvaternárních materiálů ke zvýšení  $\Delta G$ , avšak při srovnání s  $\Delta G$  ternárních materiálů analogického složení je tento posun k vyšším hodnotám slabší. Paralelně k tomu Obr. 5.15b ovšem ukazuje, že pro danou formovací energii (bez ohledu na složení) je uvedené zvýšení  $\Delta G$  výraznější.

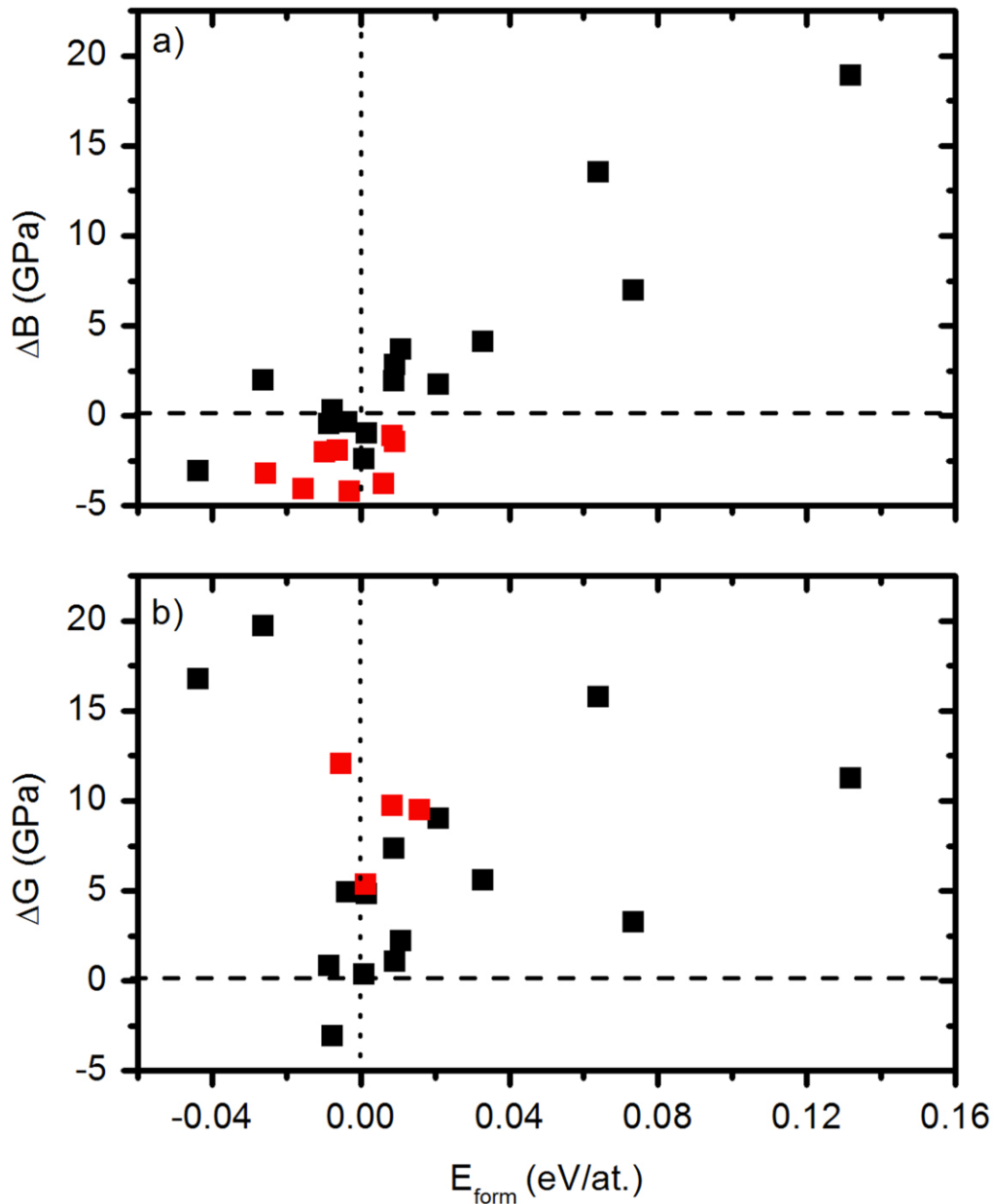
Lze shrnout, že možnost zlepšení elastických modulů přípravou složitějších materiálů je saturována již ternárními nitridy a u kvaternárních je toto zlepšení již menší (viz tabulku 5.4). Z těchto porovnání tedy vyplývá, že při požadavcích na co nejvyšší zlepšení elastických modulů (v této práci studovaných nitridů) se lze detailně zaměřit pouze na vhodná složení ternárních nitridů.

**Tab. 5.3:** Srovnání zlepšení modulu tuhosti kvaternárních nitridů ( $\Delta B_1$ ) a zlepšení tohoto modulu u ternárních nitridů ( $\Delta B_2$  – všechny se složením  $M_{0,5}^1 M_{0,5}^2 N$ ). Je patrné, že tato změna u kvaternárních je výrazně horší než změna modulu tuhosti ternárních složení.

| Složení                          | $\Delta B_1$ (Gpa) | $E_{form}$ (meV/at.) | $\Delta B_2$ pro složení $M_{0,5}^1 M_{0,5}^2 N$ (Gpa) |    |      |    |      |    |
|----------------------------------|--------------------|----------------------|--|----|------|----|------|----|
| $Nb_{0,375}Ta_{0,25}V_{0,375}N$  | -7                 | -24.4                | NbTa   | 6  | NbV  | 17 | TaV  | 25 |
| $Nb_{0,25}Ta_{0,5}V_{0,25}N$     | -3                 | -25.3                | NbTa   | 6  | NbV  | 17 | TaV  | 25 |
| $Ta_{0,25}Ti_{0,375}V_{0,375}N$  | -2                 | -6.2                 | TaTi   | 12 | TaV  | 25 | TiV  | -2 |
| $Ta_{0,5}Ti_{0,25}V_{0,25}N$     | -2                 | -9.6                 | TaTi   | 12 | TaV  | 25 | TiV  | -2 |
| $Ta_{0,25}Ti_{0,25}Zr_{0,5}N$    | -4                 | -15.2                | TaTi   | 12 | TaZr | -3 | TiZr | 13 |
| $Ta_{0,25}Ti_{0,375}Zr_{0,375}N$ | -6                 | 21.9                 | TaTi   | 12 | TaZr | -3 | TiZr | 13 |
| $Ta_{0,25}Ti_{0,5}Zr_{0,25}N$    | -4                 | -2.9                 | TaTi   | 12 | TaZr | -3 | TiZr | 13 |
| $Ta_{0,5}Ti_{0,125}Zr_{0,375}N$  | -4                 | 6.4                  | TaTi   | 12 | TaZr | -3 | TiZr | 13 |
| $Ta_{0,5}Ti_{0,25}Zr_{0,25}N$    | -1                 | 9.3                  | TaTi   | 12 | TaZr | -3 | TiZr | 13 |
| $Ta_{0,5}Ti_{0,375}Zr_{0,125}N$  | -1                 | 8.5                  | TaTi   | 12 | TaZr | -3 | TiZr | 13 |

**Tab. 5.4:** Srovnání zlepšení stříhového modulu kvaternárních nitridů ( $\Delta G_1$ ) a zlepšení tohoto modulu u ternárních nitridů ( $\Delta G_2$  – všechny se složením  $M_{0,5}^1 M_{0,5}^2 N$ ). Je patrné, že  $\Delta G_1$  leží v intervalu  $\Delta G_2$ , tedy že vyššího zlepšení je dosaženo u ternárních nitridů.

| Složení                         | $\Delta G_1$ (Gpa) | $E_{form}$ (meV/at.) | $\Delta G_2$ pro složení $M_{0,5}^1 M_{0,5}^2 N$ (Gpa) |        |        |  |
|---------------------------------|--------------------|----------------------|--|--------|--------|--|
| $Ta_{0,5}Ti_{0,25}V_{0,25}N$    | 12                 | -5.3                 | TaTi 17  | TaV 20 | TiV 2  |  |
| $Ta_{0,25}Ti_{0,5}Zr_{0,25}N$   | 5                  | 1.4                  | TaTi 17  | TaZr 7 | TiZr 3 |  |
| $Ta_{0,5}Ti_{0,25}Zr_{0,25}N$   | 9                  | 16.0                 | TaTi 17  | TaZr 7 | TiZr 3 |  |
| $Ta_{0,5}Ti_{0,375}Zr_{0,125}N$ | 10                 | 8.5                  | TaTi 17  | TaZr 7 | TiZr 3 |  |



**Obr. 5.15:** Zlepšení modulu tuhosti,  $\Delta B$ , kvaternárních materiálů (červené symboly; složení z tabulky 5.3) a ternárních materiálů se složením  $M_{0,5}^1 M_{0,5}^2 N$  (černé symboly, legenda viz Obr. 5.8) v panelu (a), a zlepšení stříhového modulu,  $\Delta G$ , kvaternárních materiálů (červené symboly; složení z tabulky 5.4) a ternárních materiálů se složením  $M_{0,5}^1 M_{0,5}^2 N$  (černé symboly, legenda viz Obr. 5.10) v panelu (b), obojí v závislosti na formovací energii,  $E_{form}$ . Při tomto srovnání je patrné, že přípravou kvaternárních nitridů už nelze dosáhnout dalšího výrazného zlepšení elastických modulů.

## 6. Závěr

Prvním cílem práce bylo seznámit se s programem PWscf a zvládnout používání jeho funkcí. Následně provést výpočty formovacích energií, elastických modulů a elektronové struktury nitridů přechodových kovů ze skupin IV B a V B. Tytéž výpočty provést i pro tuhé roztoky zmíněných materiálů a určit, která složení vytvářejí tuhý roztok a která nikoliv. U složení, pro která jsou v literatuře dostupné výsledky, zejména experimentální, tyto porovnat. A nakonec se pokusit o nalezení korelací mezi získanými výsledky a určení potenciálně nejužitečnějších systémů.

Pro binární nitridy bylo dosaženo vynikající shody mřížkových konstant i elastických modulů s v literatuře uvedenými výsledky získanými simulacemi i experimentálně.

U ternárních nitridů byly spočteny formovací energie naznačující mísitelnost či nemísitelnost jednotlivých složení. Blízké hodnoty poloměrů kovových atomů se ukázaly být postačující podmínkou pro formovací energii pohybující se v okolí nuly nebo výrazně zápornou. Blízké hodnoty elektronegativit kovových atomů se ukázaly být nutnou podmínkou pro výrazně zápornou formovací energii. Elektronové struktury, konkrétně váhy elektronových stavů na jednotlivých orbitalech a jejich průběhy v závislosti na číslech těchto stavů, byly kvalitativně podobné u všech složení. Byl ovšem nalezen vztah mezi formovací energií ternárního nitridu a korelací hustot elektronových stavů v nejvyšších obsazených pásech příslušných binárních nitridů, kde paradoxně s klesající korelací roste mísitelnost (klesá formovací energie) ternárních nitridů.

Při porovnávání spočtených elastických modulů ternárních materiálů s váženým průměrem modulů příslušných binárních materiálů byly zjištěny zajímavé závislosti jak na formovací energii, tak na poměru velikostí kovových atomů. U modulu tuhosti se jednalo o jeho rostoucí hodnotu s klesající formovací energií, a naopak o rostoucí zlepšení oproti průměru příslušných binárních nitridů, až o 19 GPa, při rostoucích formovacích energiích. Také se ukázalo, že čím jsou rozdílnější velikosti kovových atomů v ternárním systému, tím je větší zlepšení modulu tuhosti oproti binárním materiálům. Dále byl nalezen trend zlepšení stříhového modulu oproti váženému průměru modulů příslušných binárních nitridů, až o 20 GPa, (i) při

vzdalování se od nulové hodnoty formovací energie a (ii) pro rozdílnější velikosti kovových atomů. Posledně jmenovaný trend neplatil pouze pro zlepšení stříhového modulu (jako u modulu tuhosti), ale také pro jeho hodnoty.

Dále byla zkoumána vybraná kvaternární složení. Nejprve vliv tantalu na mísitelnost, neboť u ternárních systémů obsahujících tantal byly zjištěny nejnižší formovací energie. Tento vliv byl zkoumán přidáním tantalu do deseti ternárních složení, které ho původně neobsahovaly (při zachování stechiometrického poměru původních dvou kovových prvků). U všech těchto složení došlo k poklesu formovací energie (z toho jen jednou šlo o zanedbatelnou změnu). Následně byly zjištěny vlivy elektronegativit a rozměrů atomů na tento pokles, kdy snížení formovací energie je tím výraznější, čím má tantal oproti zbylým dvěma kovovým atomům větší poloměr a menší elektronegativitu. Paralelně k tomu bylo dosaženo zvýšení modulu tuhosti. To dělá z tantalu slibný prostředek ke stabilizaci tuhých roztoků, se současným příznivým dopadem na jejich elastické vlastnosti.

Na závěr byly zkoumány možnosti dalšího zlepšení elastických modulů pro vybrané kvaternární materiály. Výpočty ukázaly, že u modulu tuhosti již nedochází k dalšímu zlepšení, zatímco u stříhového modulu sice došlo ke zlepšení oproti lineární kombinaci modulů binárních nitridů, avšak ne tak výraznému, jako u odpovídajících ternárních nitridů. Z toho vyplývá, že možnost zlepšení elastických modulů je saturována přípravou ternárních nitridů.

Výsledky poskytují cenný soubor hodnot, které bude možné dále využít při volbě vhodných materiálů pro další simulace, případně experimentální zkoumání. Dále jsou zde prezentovány trendy, které mohou pomoci pochopit vlivy rozhodující o tom, zda materiál bude tvořit tuhý roztok nebo bude docházet k segregaci binárních složek. Tímto byly cíle práce naplněny.

## Literatura:

1. J. Musil, *Surf. Coat. Technol.* **125** (2000) 322.
2. M. Takeyama, A. Noya, T. Sase, A. Ohta, K. Sasaki, *J. Vac. Sci. Technol. B.* **14** (1996) 674.
3. Y. Okazaki, Y. Ito, K. Kyo, T. Tateishi, *Mat. Sci. Eng. A.* **213** (1996) 138.
4. O. Knotek, W.D. Munz, T. Leyendecker, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **5** (1987) 2173.
5. B.R. Zhao, L. Chen, H.L. Luo, D.P. Mullin, (1984). *Phys. Rev. B* **29** (11) 6198.
6. L. Yu, C. Stampfl, D. Marshall, T. Eshrich, V. Narayanan, J. M. Rowell, N. Newman, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B.* **65** (2002), 245110.
7. C. Stampfl, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B.* **67** (2003), 045408.
8. W. Chen, J.Z. Jiang, *J. Alloys and Compounds*, **499** (2010), 243–254.
9. M. Sahnoun, J.C. Parlebas, M. Driz, C. Daul, *Physica B*, **405** (2010), 3822–3825.
10. D. Holec, M. Friák, J. Neugebauer, P.H. Mayrhofer, *Phys. Rev. B.* **85** (2012), 064101.
11. H. Holleck, *Surf. Coat. Technol.*, **36** (1988), 151.
12. S. Sheng, R. Zhang, S. Vepřek, *Acta Mater.*, **56** (2008), 968.
13. H.-S. Seo, T.-Y. Lee, I. Petrov, J.E. Greene, D. Gall, *J. Appl. Phys.*, **97** (2005), 083521.
14. B. Howe, J. Bareño, M. Sardela, J. Wen, J. Greene, L. Hultman, A. Voevodin, I. Petrov, *Surf. Coat. Technol.*, **202** (2007), 809.
15. J. Musil, P. Zeman, P. Dohnal, *Plasma Process. Polym.*, **4** (2007), S574–S578.
16. J. Musil, R. Daniel, P. Zeman, O. Takai, *Thin Solid Films*, **478** (2005), 238–247.
17. J. Musil, *Proceedings of the Int. Symposium on Novel Mat. Proc. by Advanced Electromagnetic Energy Sources*, March 19–22, 2004, Osaka, Japan, 455–458.
18. J. Musil, P. Zeman, H. Hrubý, P.H. Mayrhofer, *Surf. Coat. Technol.*, **120–121** (1999), 179–183.
19. J. Musil, P. Karvánková, J. Kasl, *Surf. Coat. Technol.*, **139** (2001), 101–109.
20. G. Abadias, *Surf. Coat. Technol.*, **202** (2008), 2223–2235.
21. D. Holec, R. Rachbauer, L. Chen, L. Wang, D. Luef, P.H. Mayrhofer, *Surf. Coat. Technol.*, **206** (2011), 1698–1704.
22. G. Abadias, L.E. Koutsokeras, S.N. Dub, G.N. Tolmachova, A. Debelle, T. Sauvage, P. Villechaise, *J. Vac. Sci. Technol., A* **28** (4) (2010), 541–551.
23. G.M. Matenoglou, L.E. Koutsokeras, Ch.E. Lekka, G. Abadias, C. Kosmidis, G.A. Evangelakis, P. Patsalas, *Surf. Coat. Technol.*, **204** (2009), 911–914.
24. R. Rachbauer, D. Holec, P.H. Mayrhofer, *Appl. Phys. Lett.*, **97** (2010), 151901.

25. V. Petrman, *Ab-initio výpočty struktury a elektronové struktury materiálu Si-B-C-N*: Bakalářská práce, Plzeň, Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta aplikovaných věd, 2010.
26. D.A. Drabold, *Eur. Phys. J. B*, **68** (2009), 1-21.
27. R.G. Parr, D.P. Craig, I.G. Ross, *J. Chem. Phys.*, **18** (12) (1950), 1561–1563.
28. L.C. Allen, A.M. Karo, *Revs. Mod. Phys.*, **32** (2) (1960), 275.
29. C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46** (7) (1934), 618-622.
30. M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, **84** (1927), 457.
31. L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **23** (5) (1927), 542–548.
32. E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **6** (1927), 602–607.
33. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.*, **136** (1964), B864.
34. W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. Lett.*, **140** (1965), A1133.
35. E. Fermi *Z. Phys.*, **48** (1928) 73; L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23** (1927) 542; reprodukováno v N.H. March: *Self Consistent Fields in Atoms*, Plenum, Oxford, 1975.
36. P. Giannozzi, *Metodi Numerici in Struttura Elettronica*, Università di Udine, 2010.  
<<http://www.pwscf.org/>>
37. CPMD manual, CPMD v 3.13 Copyright IBM Corp 1990-2008, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2001.
38. Felix Bloch, *Z. Phys.*, **52** (1928), 555–600.
39. H. J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13** (1976), 5188.
40. M.C. Gibson, *Implementation and Application of Advanced Density Functionals*: Ph.D. thesis, Durham, University of Durham, Department of Physics, 2006.
41. M.J. Mehl, B.M. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*, John Wiley and Sons, 1994, London.
42. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996), 3865.
43. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41** (11) (1990), 7892–7895.
44. N. Troullier, J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **43** (1991), 1993.
45. J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **46** (1992), 6671.
46. N.D. Mermin, *Phys. Rev. A*, **137** (1965), 1441.
47. A. De Vita, PhD Thesis, Keele, Keele University, 1992.
48. M. Methfessel, A.T. Paxton, *Phys. Rev. B*, **40** (6) (1989), 3616–3621.
49. N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, M.C. Payne, *Phys. Rev. Lett.*, **82** (16) (1999), 3296.



50. R.W.G. Wyckoff, *Cryst. Struct.*, **1** (1963), 85–237.
51. X. Junhua, L. Geyang, G. Mingyuan, *Thin Solid Films*, **370** (2000) 45–49.
52. H. Ljungcrantz, M. Oden, L. Hultman, J.E. Greene, J.E. Sundgren, *J. Appl. Phys.* **80** (1996), 6725.
53. Z. Wu, X.-J. Chen, V.V. Struzhkin, R.E. Cohen, *Phys. Rev.*, B **71** (2005), 214103.
54. J.O. Kim, J.D. Achenbach, P.B. Mirkarimi, M. Shin, S.A. Barnett, *J. Appl. Phys.* **72** (1992), 1805.
55. S. Nagao, K. Nordlund, R. Nowak, *Phys. Rev.*, B **73** (2006), 144113.
56. R. Astley, N.E. Vergonn, A.G. Ivey, O.U. Up, *Comp. and Struct.* **30**, (1966), 801–810.
57. X.J. Chen, V.V. Struzhkin, Z.G. Wu, M. Somayazulu, J. Qian, S. Kung, A.N. Christensen, Y.S. Zhao, R.E. Cohen, H.-K. Mao, R.J. Hemley, *Proceedings of the Natl. Acad. Sci. Am.*, **102** (2005), 3198.
58. M. Shinn, S.A. Barnett, *Appl. Phys. Lett.*, **64** (1994), 61.
59. A.J. Perry, *Thin Solid Films*, **463** (1990), 193–194.
60. J. Xu, M. Kamiko, Y. Zhou, R. Yamamoto, G. Li, M. Gu, *J. Appl. Phys.*, **89** (2001), 3674.
61. X.G. Lu, M. Selleby, B. Sundman, *Acta Mater.*, **55** (2007), 1215.
62. H.W. Hugosson, O. Eriksson, U. Jansson, B. Johansson, *Phys. Rev.*, B **63** (2001), 134108.
63. W. Wolf, R. Podlucky, T. Antretter, F.D. Fischer, *Philos. Mag.*, B **79** (1999) 839.
64. J.-D. Kamminga, Th.H. de Keijser, R. Delhez, E.J. Mittemeijer, *Thin Solid Films*, **169** (1998), 317.
65. W.J. Meng, G.L. Eesley, *Thin Solid Films*, **108** (1995), 271.
66. Q. Yang, W. Lengauer, T. Koch, M. Scheerer, I. Smid, *J. Alloys Compd.*, **5** (2000), 309.
67. M.G. Brik, C.-G. Ma, *Computational Materials Science*, **51** (2012) 380–388.
68. C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi, A.J. Freeman, *Phys. Rev.*, B **63** (2001) 155106.
69. E. Zhao, J. Wang, J. Meng, Z. Wu, *Computational Materials Science*, **47** (2010), 1064–1071.
70. E.I. Isaev, S.I. Simak, I.A. Abrikosov, R. Ahuja, Yu Kh Vekilov, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein, B. Johansson, *J. Appl. Phys.*, **101** (2007), 123519.
71. E.I. Isaev, R. Ahuja, S.I. Simak, A.I. Lichtenstein, Yu Kh Vekilov, B. Johansson, I.A. Abrikosov, *Phys. Rev.*, B **72** (2005), 064515.
72. C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi, A.J. Freeman, *Phys. Rev.*, B **63** (2001), 155106.
73. F. Ren, Y. Wang, *Thin Solid Films*, **519** (2011) 3954–3958.
74. Powder diffraction files 03-065-0565 (TiN), 00-035-0753 (ZrN), 03-065-5011 (NbN), 00-033-0592 (HfN), *International center for diffraction data*, PDF-2.release (2007).