

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA APLIKOVANÝCH VĚD
KATEDRA FYZIKY



**Teoretický popis tuhých roztoků
nitridů a boridů přechodových kovů**

Diplomová práce

Vedoucí práce:

doc. Ing. Jiří Houška, Ph.D.

Vypracoval:

Bc. Martin Matas

Plzeň 2018

Poděkování

Vedoucí diplomové práce, pan doc. Ing. Jiří Houška, Ph.D., mne po celý rok trpělivě a s obrovskými časovými náklady vedl k jejímu vyhotovení, za což mu na tomto místě děkuji. Po celou dobu studia mne po všech stránkách podporovala také má rodina s mými přáteli. Použitá experimentální data laskavě poskytli Ing. Veronika Šímová a Ing. Michal Procházka, doktorandi prof. Vlčka. Veškeré počítačové výpočty proběhly v rámci projektu LM2015042 na strojích virtuální organizace Metacentrum.

Prohlášení

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně, pouze s využitím literatury uvedené na jejím konci.

V Plzni dne 31. května 2018

.....

Abstrakt

Práce za pomoci teorie funkcionalu hustoty modeluje nitridy a diboridy přechodových kovů (Y, Ho, Hf, Ta, Mo). Jsou nalezeny optimální parametry výpočtů a optimální metodologie zpracování hrubých dat. Je identifikován postup, s jakým lze dosáhnout výsledků standardní přesnosti i pro hůře proveditelné výpočty s magnetickými kovy vzácných zemin. Po optimalizaci metodologie jsou určeny preferované krystalické struktury, formovací energie a objemové moduly pružnosti nitridů a boridů jednotlivých kovů. U nitridů s kubickou strukturou jsou určeny další základní mechanické vlastnosti (složky tenzoru pružnosti, moduly pružnosti v tahu a ve smyku, Poissonovo číslo). Pozornost je věnována tuhým roztokům nitridů uvedených prvků, prozkoumána je jejich směšovací energie (která silně závisí na rozložení atomů jednotlivých prvků), z ní plynoucí stabilita, a v případě roztoků s kubickou strukturou i výše uvedené mechanické vlastnosti. Je zjištěna například vyšší formovací energie nitridů prvků ze sloupců periodické tabulky s vyššími čísly. Tato monotónní závislost je v souladu s výsledky provedených experimentů a lze ji využít při ladění vlastností nových materiálů.

Abstract

Nitrides and borides of transition metals (Y, Ho, Hf, Ta, and Mo) are investigated by density-functional theory calculations. Suitable calculation parameters and optimum methodology of processing the raw data are identified. A new approach to modelling of magnetic rare-earth metal compounds (allowing one to achieve a standard exactness despite the magnetism) is proposed and its promising results are shown. Then, preferred crystal structures are found and formation energies and bulk moduli of individual nitrides and borides are calculated. For cubic nitrides, also other mechanical properties (elastic tensor, Young and shear moduli, and Poisson's ratio) are determined. Mixing energy of metal nitride solid solutions (heavily dependent on the distribution of individual metal atoms in the lattice), the resulting stability, and in the case of cubic solutions also the aforementioned mechanical properties, are investigated as well. The results show that, for example, metal nitride forming energy significantly increases with the group number of the metal in the periodic table. This monotonic trend can be used in design of materials with desired properties.

Obsah

1.	Úvod	1
2.	Současný stav problematiky	2
2.1.	Vybrané krystalické struktury	2
2.1.1.	<i>Struktury jednoprvkových materiálů</i>	<i>2</i>
2.1.2.	<i>Binární struktury</i>	<i>5</i>
2.2.	Materiály ze systému MSiBCN.....	12
2.2.1.	<i>Kvaternární SiBCN bez přidaného kovu</i>	<i>12</i>
2.2.2.	<i>Kvinární MSiBCN včetně přidaného kovu</i>	<i>13</i>
2.3.	Počítačové modely pevných látek	16
2.3.1.	<i>Atomové jednotky fyzikálních veličin</i>	<i>16</i>
2.3.2.	<i>Vybrané výsledky počítačového modelování.....</i>	<i>17</i>
3.	Cíle diplomové práce	20
4.	Metody zpracování	21
4.1.	Hledání základního stavu krystalů	21
4.2.	Tenzor pružnosti, výpočet jeho složek pro kubický materiál.....	24
4.3.	Kvantové výpočty.....	28
4.4.	Identifikace vhodných parametrů výpočtů	32
4.4.1.	<i>Vliv E_{cut}, μ_{xc} a pseudopotenciálu na vypočítané vlastnosti krystalů</i>	<i>32</i>
4.4.2.	<i>Vliv E_{cut} na dobu výpočtu</i>	<i>34</i>
4.4.3.	<i>Vliv ρ_{cut} na vypočítané vlastnosti krystalů</i>	<i>36</i>
4.4.4.	<i>Vliv počtu k-pointů a šířky rozmazání Fermiho meze na vypočítané vlastnosti krystalů.....</i>	<i>36</i>
4.4.5.	<i>Vliv zastavovací podmínky iteračního algoritmu na vlastnosti krystalů.....</i>	<i>39</i>

4.4.6.	<i>Vliv množiny objemů (izotropních deformací) simulační buňky na vypočítané vlastnosti krystalů</i>	<i>40</i>
4.4.7.	<i>Výpočet vlastností molekuly N₂</i>	<i>42</i>
4.5.	Specifika výpočtů pro magnetické materiály (Ho, HoN, Hf _x Ho _{1-x} N), a vliv parametrů výpočtů na jejich vlastnosti.....	43
5.	Výsledky a diskuse	51
5.1.	Jednoprvkové materiály	51
5.2.	Nitridy přechodových kovů.....	54
5.3.	Tuhé roztoky založené na nitrdech přechodových kovů.....	58
5.4.	Diboridy přechodových kovů.....	68
5.5.	Porovnání s experimentem	70
6.	Závěr	72
7.	Použitá literatura	73

1. Úvod

Rozvoj lidské kultury bude navždy provázen hledáním a vývojem nových materiálů o požadovaných vlastnostech. I pouhá tenká vrstva na povrchu tělesa mu dokáže vdechnout kvalitu, jaké by nedosáhly nejen látka tělesa, ale někdy ani látka vrstvy ve své objemové podobě.

Vrstvy ze systému MSiBCN kombinují vlastnosti fází jako MB_2 , MN, SiC, Si_3N_4 nebo BN. Jsou proslulé schopností spojovat vlastnosti keramik s vlastnostmi kovů, tedy tvrdostí a mechanickou a chemickou odolností, často provázenými elektrickou a tepelnou vodivostí. Vlastnosti vrstev z tohoto systému jsou navíc snadno laditelné pomocí změn parametrů procesu jejich přípravy, díky čemuž se jeví vhodnými pro nejpestřejší průmyslové aplikace.

Kromě fyzikálních experimentů připravujících nové objemové i tenkovrstvé látky nacházejí široké uplatnění také výpočty prováděné za pomoci počítačů. Díky modelování pevných látek lze předpovědět výsledky některých experimentů ještě před jejich provedením, a cíleně tak určit směr dalšího výzkumu. Počítačové výpočty na atomární úrovni jsou schopny přinést odůvodnění jinak těžko vysvětlitelných jevů a rozhodnout, proč u daného materiálu pozorujeme dané vlastnosti, nepozorované u materiálu příbuzného, připraveného jen mírně odlišným postupem.

2. Současný stav problematiky

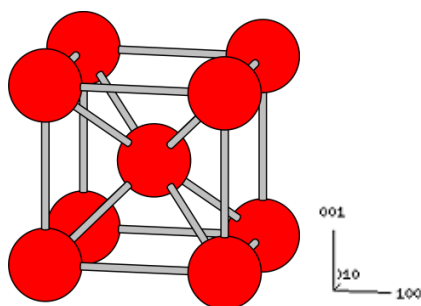
2.1. Vybrané krystalické struktury

Tato sekce obsahuje příklady těch krystalografických prostorových grup symetrie, které jsou významné při studiu materiálů ze systému MSiBCN, neboť jim mohou odpovídat zrna v jinak obvykle amorfní matici vrstev z tohoto systému. Konkrétně jsou zde uvedeny struktury, jichž nabývají čistý bór, čisté kovy (M), jejich nitridy (MN) a diboridy (MB_2). Relevantními prototypy nitridů studovaných kovů jsou kubický NaCl, hexagonální WC a hexagonální NiAs. Relevantním prototypem diboridů studovaných kovů je hexagonální AlB_2 .

Každou z grup (struktur) lze nejnázne popsat pomocí souřadnic atomů v její jednotkové buňce, tj. v útvaru periodicky se opakujícím v prostoru. Rozlišujeme konvenční jednotkovou buňku, která nese maximální možnou symetrii, a primitivní jednotkovou buňku, která zaujímá nejmenší možný objem, a proto také obsahuje nejmenší možné množství atomů. Každou z nich, ale také jakoukoli jinou periodicky se opakující buňku lze použít jako simulační buňku pro počítačový výpočet vlastností látky.

2.1.1. Struktury jednoprvkových materiálů

Na obrázku 1 je zobrazena krychlová prostorově středovaná krystalická mřížka (bcc, body-centered cubic), která jako grupa nese v Hermannově–Mauguinově notaci označení $Im\bar{3}m$ a je přímo jednou ze čtrnácti Bravaisových mřížek. Počet nejbližších sousedů každého atomu, tedy jeho koordinační číslo, je zde pouze 8, nejde tak o těsně uspořádanou strukturu. Přesto ji zaujímají některé kovy, z nichž v této práci budou studovány tantal a molybden. Konvenční buňka mřížky bcc je krychle vymezená trojicí vektorů $(a; 0; 0)$, $(0; a; 0)$ a $(0; 0; a)$ a obsahující dva atomy, jejichž kartézské souřadnice $[x; y; z]$ jsou $[0; 0; 0]$ a $[a/2; a/2; a/2]$, kde a je mřížková konstanta konkrétního materiálu. Frakcionální souřadnice $[s_1; s_2; s_3]$ týchž atomů v bázi vektorů vymežujících buňku tak jsou $[0; 0; 0]$ a $[1/2; 1/2; 1/2]$. Aplikací periodické okrajové podmínky pak vznikne nekonečný krystal atomů, jehož jednotková krychle je zachycena na obrázku 1.

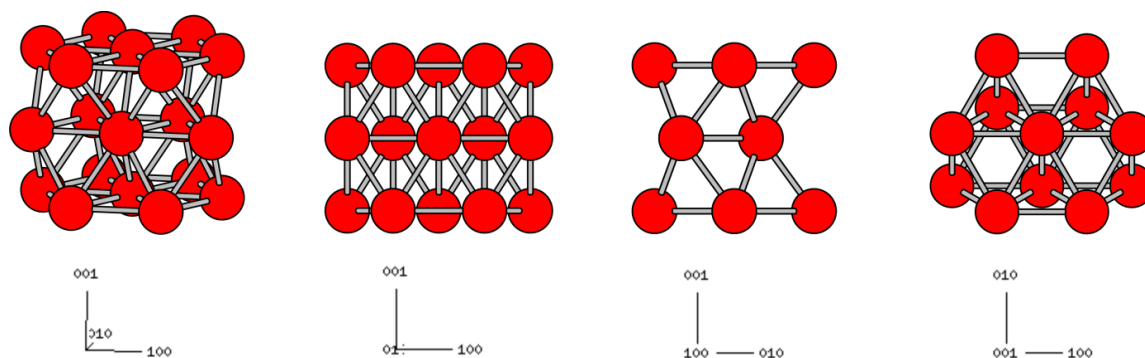


Obr. 1: Krychlová prostorově středovaná (bcc) krystalická mřížka a kartézské souřadné osy xyz , totožné s Millerovými indexy krystalografických směrů $[h, k, l]$ vyobrazené mřížky. V mřížce krystalizují např. Ta a Mo .

Na obrázku 2 je zobrazena šesterečná těsně uspořádaná struktura (hcp, hexagonal close-packed), odpovídající prostorové grupě $P6_3/mmc$. Ze studovaných kovů v této struktuře krystalizují yttrium, hafnium a holmium. Každý atom dosahuje koordinačního čísla 12, charakteristického pro těsná uspořádání. Struktura je tvořena posloupností těsně uspořádaných rovin A-B-A-B-A, kde se atomy roviny B při pohledu shora promítají do těžiště každého druhého rovnostranného trojúhelníku vymezeného trojicí atomů roviny A. Jak obrázek ukazuje, konvenční jednotková buňka této krystalické mřížky je kolmý hranol s podstavou pravidelného šestiúhelníku. Primitivní buňku však tvoří kolmý hranol s kosočtvercovou podstavou, který obsahuje pouhé dva atomy a je vymezen vektory $(a; 0; 0)$, $(-a/2; (a\sqrt{3})/2; 0)$ a $(0; 0; c)$, kde a a c jsou mřížkové konstanty konkrétního materiálu, tedy délka strany šestiúhelníku a vertikální vzdálenost dvou totožných rovin (A–A nebo B–B); oba vektory vymežující podstavu tohoto hranolu tak mají shodnou délku a svírají úhel 120° (alternativně 60°). Atomy primitivní buňky mají v bázi těchto vektorů frakcionální souřadnice $[0; 0; 0]$ a $[2/3; 1/3; 1/2]$. Dalším možným tvarem simulační buňky pro model této struktury je kvádr obsahující čtyři atomy, jenž je vymezen vektory $(a; 0; 0)$, $(0; a\sqrt{3}; 0)$ a $(0; 0; c)$. Frakcionální souřadnice atomů struktury hcp v bázi posledně jmenovaných vektorů poskytuje tabulka 1.

Tab. 1: Frakcionální souřadnice atomů $[s_1; s_2; s_3]$ v pravouhlé buňce vymezené bázovými vektory $(a; 0; 0)$, $(0; a\sqrt{3}; 0)$, $(0; 0; c)$, reprezentující strukturu hcp.

atom	s_1	s_2	s_3
1	1/2	0	0
2	0	1/2	0
3	0	1/6	1/2
4	1/2	2/3	1/2

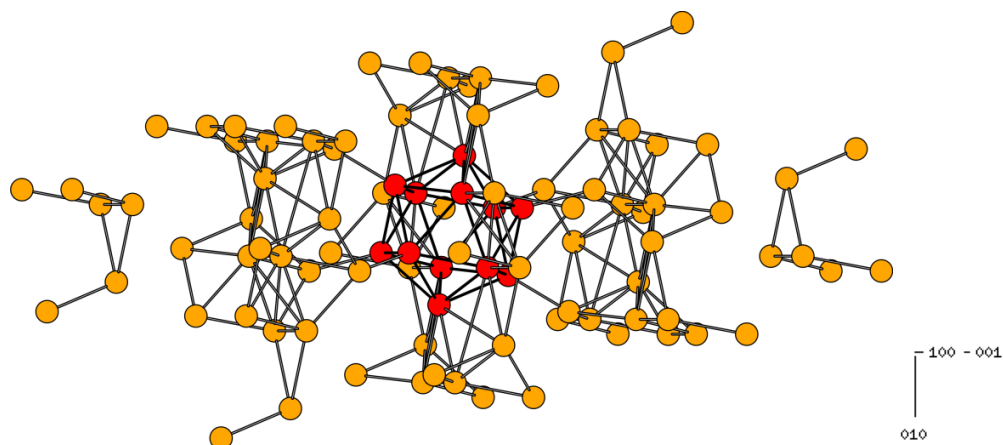


Obr. 2: Šesterečná těsně uspořádaná (hcp) krystalická mřížka v pohledech zešikma, zepředu, ze strany a shora a kartézské souřadné osy x, y, z . Z hexagonálních Millerových indexů hkl ($i = -h-k$) zde odpovídá h ose x , $(h+2k)/\sqrt{3}$ ose y a l ose z . V mřížce krystalizují například Y , Hf a Ho .

Specifickou krystalickou strukturu má ve své čisté podobě prvek bór. Jeho běžná modifikace zvaná α -romboedrální je tvořena pravidelnými dvanáctiatomovými dvacetistěny (ikosaedry), v nichž má každý jinak jen trívazný atom B koordinační číslo 5. Tabulka 2 udává frakcionální souřadnice dvanácti atomů, které obsahuje nepravouhlá buňka vymezená bází vektorů $(2,445 \text{ \AA}; -1,412 \text{ \AA}; 4,169 \text{ \AA})$, $(0; 2,823 \text{ \AA}; 4,169 \text{ \AA})$ a $(-2,445 \text{ \AA}; -1,412 \text{ \AA}; 4,169 \text{ \AA})$, z nichž mají všechny stejnou délku a úhly mezi každou z dvojic vektorů jsou též totožné, jedná se tedy o romboedr (klenec). Obrázek 3 pak zobrazuje osminásobnou buňku, vzniklou duplikací původní množiny dvanácti atomů postupně podél každého ze tří hraničních vektorů.

Tab. 2: Frakcionální souřadnice $[s_1; s_2; s_3]$ atomů v buňce vymezené bázovými vektory $(2,445 \text{ \AA}; -1,412 \text{ \AA}; 4,169 \text{ \AA})$, $(0; 2,823 \text{ \AA}; 4,169 \text{ \AA})$; $(-2,445 \text{ \AA}; -1,412 \text{ \AA}; 4,169 \text{ \AA})$, reprezentující strukturu α -romboedrálního bóru. Převzato z [1].

atom	s_1	s_2	s_3
1	0,010209	0,654008	0,010209
2	0,01021	0,010209	0,654006
3	0,654006	0,010209	0,01021
4	0,989791	0,345992	0,989791
5	0,98979	0,989791	0,345994
6	0,345994	0,989791	0,98979
7	0,221165	0,630578	0,221165
8	0,221166	0,221164	0,630578
9	0,630578	0,221164	0,221166
10	0,778835	0,369422	0,778835
11	0,778834	0,778836	0,369422
12	0,369422	0,778836	0,778834



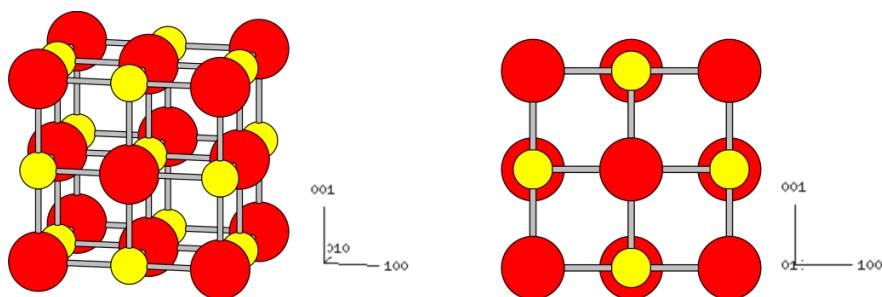
Obr. 3: Struktura α -romboedrálního bóru ($2 \times 2 \times 2$ romboedrálních primitivních buněk z tabulky 2) a kartézské souřadné osy xyz . Červeně je vyznačen jeden z dvacetistěnnů B_{12} .

2.1.2. Binární struktury

Materiály tvořené atomy dvou různých prvků rovněž mohou krystalizovat v mnoha různých strukturách. Obrázek 4 zachycuje kubickou krystalickou mřížku, jejímž relevantním prototypem je chlorid sodný (NaCl) a která se jako prostorová grupa označuje $Fm\bar{3}m$. Anionty chlóru tvoří těsně uspořádanou krychlovou plošně středovanou mřížku (fcc, face-centered cubic) a kationty sodíku obsazují všechny oktaedrální díry této mřížky. Alternativně tak lze na strukturu pohlížet jako na dvojici krychlových plošně středovaných mřížek, z nichž je každá obsazena atomy jiného prvku a které jsou vzájemně v jednom směru posunuty o polovinu délky hrany krychle, tj. o polovinu mřížkové konstanty a . Mřížka se proto při záměně obou prvků nezmění. Její konvenční jednotková buňka je krychle vymezená vektory $(a; 0; 0)$, $(0; a; 0)$ a $(0; 0; a)$, kde délka hrany krychle a je mřížková konstanta konkrétní látky. Souřadnice osmi atomů této buňky v bázi této trojice vektorů poskytuje tabulka 3. V této struktuře preferovaně krystalizují nejen chlorid sodný, ale též například nitridy yttria [2], hafnia [3] nebo holmia [4, 5].

Také tuhé roztoky těchto i dalších nitridů mohou krystalizovat ve struktuře NaCl. Dusíková podmřížka v takovém případě zůstane nezměněna, zatímco místa v kovové podmřížce jsou obsazena atomy různých kovů. Tuhý roztok dvou nitridů struktury NaCl tak může i v rámci daného složení nabývat nejrůznějších krystalických struktur

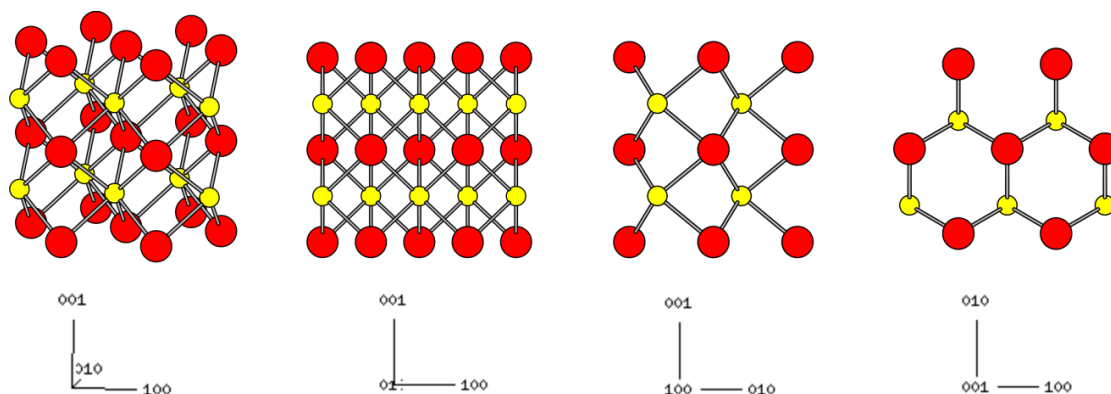
v závislosti na způsobu rozložení atomů obou kovů. Toto rozložení může být buď pravidelné, kde například při složení $\text{Hf}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{N}$ tuhého roztoku vzniklého z nitridů HfN a YN existuje systém rovnoběžných rovin a kovová místa v každé druhé rovině jsou obsazena atomy jediného kovu (obr. 5a), nebo náhodné (obr. 5b). Obrázek 5 konkrétně srovnává pravidelné rozložení atomů v roztoku $\text{Hf}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{N}$ s kvazináhodným rozložením (SQS, special quasirandom structure), které bylo pro roztoky nitridů kovů několika složení nalezeno v práci [6] s odvoláním na původní návrh [7]. Pro umožnění náhodnějšího rozložení atomů je zapotřebí zvolit větší jednotkovou buňku, která tak v tomto případě obsahuje 48 atomů a je vymezena vektory $(2a; 2a; 0)$, $(0; 3a/2; 3a/2)$ a $(a; 0; a)$, kde a je mřížková konstanta, tedy délka hrany fcc krychle; úhel mezi každými dvěma z těchto tří vektorů je tak roven 60° . V příloze práce [6] lze mimo jiné nalézt kartézské souřadnice 48 atomů této kvazináhodně obsazené buňky pro složení $\text{Hf}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{N}$, $\text{Hf}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{N}$ i $\text{Hf}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{N}$.



Obr. 4: Krychlová krystalická mřížka, jejímž prototypem je NaCl , v pohledech zešikma a zředu (červeně Cl , žlutě Na) a kartézské souřadné osy xyz , totožné s Millerovými indexy krystalografických směrů $[h, k, l]$ vyobrazené mřížky. V mřížce krystalizují například YN , HfN a HoN .

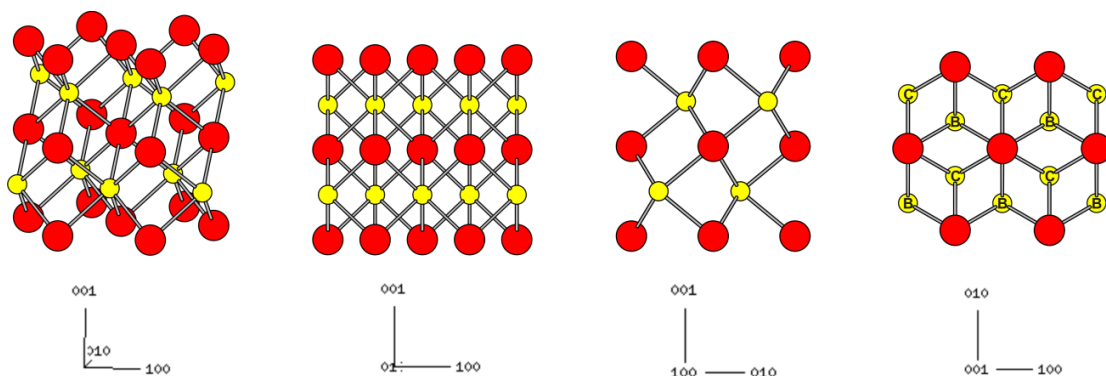
Tab. 3: Frakcionální souřadnice atomů $[s_1; s_2; s_3]$ v pravoúhlé buňce vymezené bázovými vektory $(a; 0; 0)$, $(0; a; 0)$, $(0; 0; a)$, reprezentující strukturu NaCl .

atom	s_1	s_2	s_3
Cl	0	0	0
Cl	1/2	1/2	0
Cl	1/2	0	1/2
Cl	0	1/2	1/2
Na	1/2	1/2	1/2
Na	1/2	0	0
Na	0	1/2	0
Na	0	0	1/2



Obr. 6: Šesterečná krystalická mřížka, jejímž prototypem je WC, v pohledech ze šikma, zřepředu, ze strany a shora (červeně W, žlutě C) a kartézské souřadné osy xyz . Z hexagonálních Millerových indexů $hkil$ ($i = -h-k$) zde odpovídá h ose x , $(h+2k)/\sqrt{3}$ ose y a l ose z . V mřížce krystalizuje například TaN.

Další šesterečnou strukturou, v níž mohou nitridy kovů krystalizovat, je ta, jejímž prototypem je arsenid niklu (NiAs) a jíž odpovídá prostorová grupa $P6_3/mmc$. Jak obrázek 7 ukazuje, i tato struktura vychází z těsně uspořádaných rovin atomů, tentokrát však v posloupnosti A-B-A-C-A. Roviny A jsou obsazeny atomy niklu, roviny B a C atomy arsenu. Atomy roviny B se při pohledu shora promítají do těžiště každého druhého rovnostranného trojúhelníku s vrcholy v atomech roviny A. Do těžišť zbylé poloviny těchto trojúhelníků se promítají atomy roviny C. Z uvedeného je zřejmé, že atomy niklu a arsenu ve struktuře NiAs nejsou záměnné a že strukturu nelze reprezentovat dvouatomovou primitivní buňkou. Kromě hexagonální konvenční buňky z obrázku 7 lze opět použít buňku tvaru kvádru, pro zavedení různých typů aniontových rovin však s dvojnásobnou výškou než v případě struktur hcp (tabulka 1) a WC. Buňka tak bude vymezena opět vektory $(a; 0; 0)$, $(0; a\sqrt{3}; 0)$ a $(0; 0; c)$, kde a znamená opět délku strany šestiúhelníku, ale c je opět vzdálenost totožných rovin (A–A, B–B nebo C–C), čili jde tentokrát o výšku celého objektu z obrázku 7, nikoli její polovinu jako v případě obrázku 6. Tabulka 4 udává frakcionální souřadnice atomů zaujímajících strukturu NiAs v bázi uvedených vektorů. Ze studovaných materiálů strukturu NiAs preferuje nitrid molybdenu [9], ačkoli v literatuře lze jako jeho nejstabilnější fázi nalézt také WC [10, 11]. Atomy molybdenu zaujímají v [NiAs]-MoN niklové pozice, atomy dusíku pozice arsenové.



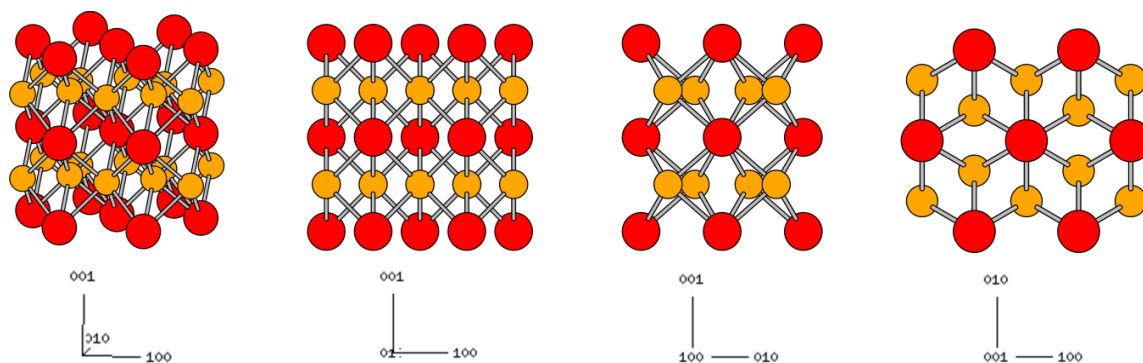
Obr. 7: Šesterečná krystalická mřížka, jejímž prototypem je NiAs, v pohledech ze šikma, zepředu, ze strany a shora (červeně Ni, žlutě As) a kartézské souřadné osy xyz . Z hexagonálních Millerových indexů hkl ($i = -h-k$) zde odpovídá h ose x , $(h+2k)/\sqrt{3}$ ose y a l ose z . V pohledu shora jsou rozlišeny atomy As ležící v rovinách B a C. V mřížce krystalizuje například MoN.

Tab. 4: Frakcionální souřadnice atomů $[s_1; s_2; s_3]$ v pravoúhlé buňce vymezené bázovými vektory $(a; 0; 0)$, $(0; a\sqrt{3}; 0)$, $(0; 0; c)$, reprezentující strukturu NiAs.

atom	s_1	s_2	s_3
Ni	1/2	0	0
Ni	0	1/2	0
As	0	1/6	1/4
As	1/2	2/3	1/4
Ni	1/2	0	1/2
Ni	0	1/2	1/2
As	0	5/6	3/4
As	1/2	1/3	3/4

Přestože jsou nejstabilnějšími modifikacemi nitridů tantalů a molybdenů šesterečné [WC]-TaN a [NiAs]-MoN, také kubické [NaCl]-TaN a [NaCl]-MoN jsou nejen rozsáhle teoreticky studovány, ale též experimentálně připravovány. Jejich stabilizace lze při fyzikální depozici dosáhnout například vysokým parciálním tlakem dusíku v kombinaci s vysokou teplotou substrátu [12]. Kubický MoN je studován kromě jiného pro svou potenciální supravodivost [13, 14] s kritickou teplotou blízkou 30 K [15]. V teoretické práci [16] je detailně popsán mechanismus stabilizace kubické struktury nitridů tantalů a molybdenů s pomocí bodových poruch krystalické mřížky, které se v každém materiálu nevyhnutelně vyskytují a jimiž jsou například vakance vedoucí na podstechiometrická nebo nadstechiometrická složení TaN_{1-x} , resp. MoN_{1-x} . Některá z těchto složení jsou v [16] nalezena jako stabilní i v kubické struktuře NaCl.

Poslední krystalickou strukturou relevantní pro látky studované v této práci je struktura, již nabývají diboridy kovů. Patří k prostorové grupě $P6/mmm$, jejím prototypem je diborid hliníku (AlB_2) a nabývají ji také diboridy všech zde zmiňovaných kovů [17, 18]. Jde znovu o šesterečnou strukturu tvořenou systémem rovin A-B-A-B-A, v němž kovové atomy utvářejí těsně uspořádané roviny A a atomy bóru leží v rovinách B, jež vykazují obyčejný grafitický charakter (šestiúhelníky bez atomů ve středech). Jak je patrné i z obrázku 8 znázorňujícího konvenční buňku této struktury, v pohledu shora se atomy B promítají do těžišť všech rovnostranných trojúhelníků vymezených těsně uspořádanými atomy kovu, což vede na stechiometrii AlB_2 . Atomy B tak v jediné rovině zároveň okupují vodorovné souřadnice známé z rovin B i C struktury NiAs, což naznačuje tabulka 5. Vzhledem k totožnosti bórových rovin zde má mřížková konstanta c význam stejný jako u struktur hcp a WC. Primitivní buňka je zde tedy znovu vymezena vektory $(a; 0; 0)$, $(-a/2; (a\sqrt{3})/2; 0)$ a $(0; 0; c)$, kde a a c jsou mřížkové konstanty konkrétního materiálu, tedy délka strany šestiúhelníku roviny A a vertikální vzdálenost dvou totožných rovin (A–A nebo B–B). Tato primitivní buňka obsahuje tři atomy: atom kovu má v bázi těchto vektorů souřadnice $[0; 0; 0]$, atomy bóru mají souřadnice $[2/3; 1/3; 1/2]$ a $[1/3; 2/3; 1/2]$. Další možnou volbou je šestiatomová kvádřová buňka o vymežujících vektorech $(a; 0; 0)$, $(0; a\sqrt{3}; 0)$ a $(0; 0; c)$. Souřadnice jednotlivých atomů v takové buňce poskytuje tabulka 5.



Obr. 8: Šesterečná krystalická mřížka, jejímž prototypem je AlB_2 , v pohledech ze šikma, zřepředu, ze strany a shora (červeně Al, oranžově B) a kartézské souřadné osy xyz . Z hexagonálních Millerových indexů hkl ($i = -h-k$) zde odpovídá h ose x , $(h+2k)/\sqrt{3}$ ose y a l ose z .

Tab. 5: Frakcionální souřadnice atomů [s_1 ; s_2 ; s_3] v pravoúhlé buňce vymezené bázovými vektory $(a; 0; 0)$, $(0; a\sqrt{3}; 0)$, $(0; 0; c)$, reprezentující strukturu AlB_2 .

atom	s_1	s_2	s_3
Al	1/2	0	0
Al	0	1/2	0
B	0	1/6	1/2
B	1/2	2/3	1/2
B	0	5/6	1/2
B	1/2	1/3	1/2

2.2. Materiály ze systému MSiBCN

Povlaky založené na nitrídech, boridech a karbidech přechodových kovů disponují značným aplikačním potenciálem, neboť jsou schopny v jediné povrchové vrstvě sdružit množství žádaných vlastností, jakými jsou zejména elektrická vodivost nebo optická průhlednost, oxidační odolnost a stabilita i za zvýšených teplot, nízké vnitřní pnutí, dobrá adheze k substrátu, nízký koeficient teplotní roztažnosti nebo vysoká tvrdost a odolnost proti opotřebení.

2.2.1. Kvaternární SiBCN bez přidaného kovu

Amorfní kvaternární povlaky SiBCN se vyznačují hustou sítí krátkých kovalentních vazeb, oproti ternárním materiálům ze systému SiCN vykazují znatelně vyšší teplotní stabilitu, a mohou tak nalézt široké uplatnění jako vysokoteplotní ochranné povlaky. V díle [19] byly takové vrstvy připraveny na křemíkových substrátech za pomoci stejnosměrné magnetronové depozice z terče tvořeného základovým grafitem zčásti překrytým křemíkovými a bórovými destičkami v reaktivní argonodusíkové atmosféře. Byla nalezena optimální zastoupení jednotlivých prvků na terči a dusíku v atmosféře, vedoucí na téměř dokonalou oxidační odolnost i fázovou stabilitu (zachování amorfní struktury) až do 1350 °C (limit daný Si substrátem). Dále byla zaznamenána tvrdost rostoucí spolu s obsahem argonu v depoziční atmosféře a dosahující až 47 GPa.

Podobné vrstvy byly připraveny rovněž v práci [20]. Na substráty tvořené karbidem křemíku byly nanášeny pomocí pulzního výboje o opakovací frekvenci 10 kHz ve směsi argonu a dusíku s 50% zastoupením každého z plynů, přičemž terč byl tvořen základovou deskou B₄C zčásti překrytou křemíkem. Připravené vrstvy byly amorfní a jejich prvkové složení bylo z intervalů Si_{30–32}B_{10–12}C_{2–4}N_{49–51}. Žhánění v heliové atmosféře do 1400 °C se na vlastnostech vrstev téměř neprojevovalo, jejich amorfní struktura tak potvrdila svou enormní teplotní stabilitu. Po žhánění na vzduchu do 1700 °C vznikly v asi 2 μm silné vrstvě tři řádově stejně silné podvrstvy. V podvrstvě nejbližší k substrátu nedošlo k žádným změnám, byly zachovány její amorfní struktura i prvkové složení. Ve střední podvrstvě byla pozorována zna zkrystalizovaného nitridu bóru rozmístěná v amorfní matici z oxidu křemíku. Amorfní oxid křemíku tvořil i svrchní podvrstvu.

Elektrickou vodivost obvykle polovodivých materiálů ze systému SiBCN lze snadno ladit pomocí změn zastoupení dusíku v depoziční atmosféře [21]. Zatímco vrstvy připravené s 20% nebo větším podílem N₂ v atmosféře vykazovaly rezistivitu vyšší než 10⁶ Ωm, rezistivita bezdusíkových vrstev SiBC deponovaných v čistém argonu klesala až k 10⁻¹ Ωm. Zvýšení tvrdosti a snížení vnitřního pnutí lze dosáhnout též zvýšením záporného předpětí na substrátu [22]. Toto předpětí může na zmíněnou elektrickou vodivost působit v obou smyslech: za nižších obsahů dusíku v atmosféře roste se záporným předpětím elektrická rezistivita vrstev vlivem přítomnosti četnějších dutin s implantovanými atomy argonu; za vyšších obsahů dusíku však rezistivita se zvyšujícím se záporným předpětím výrazně klesá.

Také průhlednost vrstev roste s rostoucím zastoupením křemíku na terči, a tedy i ve vznikajících vrstvách [23]. Spektrální závislost indexu lomu také zprudka mění svůj charakter od rostoucí křivky $n(\lambda)$, typické pro amorfni uhlík, ke křivce klesající, podobné materiálu Si₃N₄, který v těchto vrstvách za vysoké teploty někdy segreguje [24].

2.2.2. Kvinární MSiBCN včetně přidaného kovu

Přidání kovového prvku může vést k dalším požadovaným vlastnostem; zatímco vrstvy tvořené pouze prvky Si, B, C a N měly vlastnosti keramik, vrstvy obsahující navíc kovový prvek si mohou některé z těchto vlastností zachovat, ale úspěšně je spojovat s vlastnostmi kovů. Zatímco tak například rezistivita vrstev SiBC klesá nejnižší k 10⁻¹ Ωm [21], po přidání 15 % hafnia na terč se rezistivity vzniklých vrstev HfSiBC pohybují v řádu 10⁻⁶ Ωm [25].

Jednou z fází krystalizujících ve vrstvách MSiBCN je hexagonální MB₂. Dle přehledu [26] bylo prokázáno, že vrstvy s M = Hf vykazují z prvků IV.B skupiny nejvyšší oxidační odolnost, až další v pořadí jsou dříve intenzivněji zkoumané vrstvy s M = Zr. Simulace [27] předpovídá pro vrstvy založené na HfB₂ vyšší tepelnou vodivost než pro vrstvy založené na ZrB₂; tepelná vodivost přináší množství výhod, jakými jsou odolnost proti tepelnému rázu nebo vyšší tepelná emisivita.

Vrstvy HfSiBC připravené na křemíkové a skleněné substráty pomocí pulzní magnetronové depozice z terče tvořeného základovou deskou B₄C zčásti překryté hafniem a křemíkem v čisté argonové atmosféře [25] vykazují při fixním 15% podílu hafnia na terči značnou závislost svých vlastností na podílu křemíku na terči. Bezkrémíkové vrstvy HfBC jsou převážně tvořeny nanokolumnárním HfB₂, disponují vysokou tvrdostí 37 GPa, nízkou elektrickou rezistivitou $1,8 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$, ale též značným vnitřním pnutím. Přidání pouhého 1 % křemíku na terč mírně zvýší elektrickou rezistivitu vzniklých vrstev, ale tvrdost zůstane téměř nesnížena, přičemž však vnitřní pnutí znatelně opadne. Další zvýšení podílu křemíku na 7,5 % vede k přeměně nanokolumnární struktury na nanokompozitní, tvořenou zrnky krystalického HfB₂ v amorfnní matici; tyto vrstvy si stále zachovávají zmíněnou tvrdost, ale vnitřní pnutí je v nich již nízké a vykazují nezanedbatelnou oxidační odolnost. Vrstvy připravené s 30 % Si na terči jsou již zcela amorfnní a jejich tvrdost klesla pod 15 GPa, rezistivita přesto vzrostla jen na $8 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$ a jejich oxidační odolnost je již taková, že beze změny odolaly žhání do 800 °C. Detailní rozbor závislosti krystalické struktury materiálů HfSiBC vznikajících při depozicích s různými podíly Si v erozní zóně terče provedený pomocí transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením a elektronové difrakce na vybraných oblastech poskytuje studie [28].

Srovnáním vlastností bezkrémíkových materiálů MBCN v závislosti na volbě konkrétního kovu IV.B skupiny (Ti, Zr, Hf) se zabývá článek [29]. Nejzajímavějšími se kontrastem svých vlastností jeví vrstvy připravené při 5 % dusíku v depoziční atmosféře, které vykazují složení asi M₄₁B₃₀C₈N₂₀. Zatímco v případě, kdy je kovem v těchto vrstvách titan, jsou vrstvy amorfnní, jejich tvrdost je 21 GPa a rezistivita klesá k $10^{-6} \Omega\text{m}$, v případě zirkonia vykazují nanokompozitní strukturu a tvrdost 37 GPa při současném zachování elektrické rezistivity, čehož zhruba dosahují rovněž vrstvy s hafniem. Při vyšším zastoupení dusíku roste rezistivita pouze hafniových a zirkoniových vrstev ($10^6 \Omega\text{m}$, resp. $10^4 \Omega\text{m}$ při 15 % N₂ v atmosféře), zatímco rezistivita titanových vrstev zůstává nezměněna ($10^{-6} \Omega\text{m}$ při 15 % N₂ v atmosféře). Spolu s elektrickou rezistivitou adekvátně roste též optická průhlednost: 15 % N₂ v atmosféře vede na extinkční koeficient $k_{550} = 0,014$ pro Hf, $k_{550} = 0,06$ pro Zr a $k_{550} = 0,98$ pro Ti.

Stejné srovnání bylo provedeno také pro materiály MSiBCN [30]. Také zde s rostoucím obsahem N_2 v depoziční atmosféře prudce roste rezistivita materiálů obsahujících Hf nebo Zr (z $10^{-5} \Omega m$ při 5 % N_2 v atmosféře na $10^5 \Omega m$, resp. $10^3 \Omega m$ při 20 % N_2 v atmosféře), zatímco rezistivita materiálů obsahujících Ti roste s obsahem dusíku znatelně pomaleji (z $10^{-5} \Omega m$ při 5 % N_2 v atmosféře na $10^{-1} \Omega m$ při 50 % N_2 v atmosféře). Spolu s elektrickou rezistivitou opět odpovídajícím způsobem roste optická průhlednost. Zdůvodněním tohoto trendu při přechodu od titanu přes zirkonium k hafniu je silnější tendence (termodynamická motivace) těžších prvků k segregaci nanokrystalů, zejména HfB_2 . Ty jsou pak ve vrstvě HfSiBCN obklopeny amorfni, na kov chudou, a tudíž nevodivou maticí, zatímco vrstva TiSiBCN je v celém objemu homogenní. Také modely elektronové struktury těchto materiálů pro vyšší obsahy dusíku a z nich plynoucí amorfni strukturu potvrzují, že pokud je kovovým prvkem hafnium, materiál přichází o kovový charakter – lokalizovanost elektronových stavů je vyšší, než když je kovovým prvkem titan, a materiálu se otevírá zakázaný pás. Tvrdost vrstev vzniklých depozicí s 5 % dusíku v atmosféře je na volbě kovu téměř nezávislá, byť opět nejvyšší tvrdosti je dosaženo za přítomnosti zirkonia (25 GPa) a s rostoucím obsahem dusíku tvrdost klesá. Nejvyšší oxidační odolnost je při nízkém obsahu dusíku (do 10 % v atmosféře) pozorována u materiálu obsahujícího Ti, zatímco při obsazích dusíku od 15 % v atmosféře je oxidačně nejodolnější materiál obsahující Hf.

V poslední době začala být experimentální pozornost věnována také senárním materiálům HfM^2SiBCN , obsahujícím dva různé kovové prvky. Volí se $M^2 = Y, Ho, Ta, Mo$, popř. Zr. Vedle vlivu M^2 na funkční vlastnosti je motivací k přidání M^2 také další oddálení fázového přechodu (krystalizace), který ve vrstvách za zvýšených teplot nastává a je spojen se změnou objemu, jejímž důsledkem je narušení povrchové vrstvy ochranného oxidu. Odsunutí tohoto fázového přechodu tak vede k dalšímu zvýšení vysokoteplotní oxidační odolnosti materiálu.

2.3. Počítačové modely pevných látek

2.3.1. Atomové jednotky fyzikálních veličin

V řadě počítačových programů určených k modelování pevných látek na atomární úrovni se ve vstupních a výstupních souborech namísto základních jednotek fyzikálních veličin SI používají takzvané atomové jednotky. Byly zavedeny pro eliminaci opakujících se konstant v zápisech rovnic spolu s eliminací velkých dekadických exponentů v zápisech hodnot veličin, a tedy pro celkové zpřehlednění všech textů.

Východiskem pro jejich odvození bylo nastavení několika základních přírodních konstant na jednotku. V systému atomových jednotek je tak klidová hmotnost elektronu $m_0 = 1$, redukovaná Planckova konstanta $\hbar = 1$, elementární elektrický náboj $e = 1$ a konstanta z Coulombova zákona $k \equiv 1/4\pi\epsilon_0 = 1$. Z těchto pravidel vyplývají takové jednotky některých základních veličin, jaké uvádí následující tabulka 6:

Tab. 6: Atomové jednotky některých fyzikálních veličin.

veličina	jednotka	velikost
délka	Bohrův poloměr	1 bohr = 0,529 177 Å
čas		0,024 19 fs
energie	Hartreeova energie	1 Ha = 27,211 eV

Některé z těchto jednotek mají zřetelný fyzikální význam. I pro jeho zdůraznění se jako jednotka energie často užívá též rydberg (Rydbergova energie), pro nějž platí $1 \text{ Ry} = 1/2 \text{ Ha}$. Energií -1 Ry má totiž elektron v základním stavu atomu vodíku (1 Ry je ionizační energie atomu vodíku). V soustavě SI platí $1 \text{ Ry} = m_0 e^4 / 2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 = 13,606 \text{ eV}$, z čehož lze nahlédnout, že $1 \text{ Ha} = 2 \text{ Ry}$ je při nastavení m_0 , e , $4\pi\epsilon_0$ a \hbar na jednotky vskutku roven jedné, a je tak základní atomovou jednotkou energie.

Podobně Bohrův poloměr, mající význam nejpravděpodobnější vzdálenosti elektronu od protonu v základním stavu atomu vodíku, bývá označován také a_B a v soustavě SI má hodnotu $a_B = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / m_0 e^2$. Z toho je znovu patrné, že při nastavení

zmíněné čtveřice konstant na jednotky bude také a_B roven jedné, a je tak základní atomovou jednotkou délky.

2.3.2. Vybrané výsledky počítačového modelování

Počítačové modely na atomární úrovni (pro jejich metodologii viz kapitolu 4) mohou zastoupit velké množství experimentální práce, neboť s jejich pomocí lze pro nejrůznější pevné látky určit velké množství vlastností [31], jakými jsou například fázová stabilita, elektronová struktura nebo mechanické vlastnosti, ale také schopnost adsorpce cizích částic na povrchu tělesa nebo důsledky implantace bodových poruch mřížky.

Modely kubických (NaCl) nitridů vybraných přechodových kovů (mj. YN, TiN, ZrN, HfN, TaN) a AlN se zabývá [32]. Pomocí teorie funkcionalu hustoty jsou zde určeny mřížkové konstanty, formovací energie a hustoty všech těchto látek. Dále jsou vypočítány všechny nezávislé složky jejich tenzorů pružnosti a určeny moduly pružnosti včetně směrového Youngova modulu závislého na orientaci monokrystalu. Kubický AlN vykazuje ve směru daném indexy [111] (viz obrázek 4) velký Youngův modul na úrovni 700 GPa, zatímco ve směru [100] jeho Youngův modul přesahuje pouze 300 GPa. (Vzhledem k symetriím krychlové struktury jsou směry [100], [010], [001] i se směry jim opačnými navzájem ekvivalentní a lze je společně zapsat jako množinu směrů $\langle 100 \rangle$, podobně $\langle 110 \rangle$ a $\langle 111 \rangle$.) Nitridy přechodových kovů (např. TiN) vykazují opačný trend: ve směrech $\langle 100 \rangle$ je jejich Youngův modul větší než ve směrech $\langle 111 \rangle$. Jev lze vysvětlit při zohlednění charakteru chemických vazeb v obou látkách: převážně iontové vazby v AlN jsou slabší než vazby v TiN, obsahující i kovalentní složku, což vysvětluje menší velikost Youngova modulu AlN ve směrech $\langle 100 \rangle$ oproti Youngovu modulu TiN v těchto směrech. Vysoká hodnota Youngova modulu AlN ve směrech $\langle 110 \rangle$ i $\langle 111 \rangle$ naproti tomu vychází z absence *d*-elektronů, jež by byly potřebné k vytvoření vazby mezi dvěma atomy Al, které spolu ve směrech $\langle 110 \rangle$ sousedí, a tyto atomy se tedy při přiblížení silně odpuzují.

Velké úsilí je dlouhodobě věnováno modelování tuhých roztoků dvou i více sloučenin. Veličinou, která z hlediska termodynamického určuje, zda je daný roztok stabilní, je směšovací energie (popř. entalpie) tuhého roztoku E_{form} . Mějme roztok vzniklý ze sloučenin S^1 a S^2 v poměru $x : (1-x)$, tedy roztok $S^1_x S^2_{1-x}$. Jeho směšovací energie

$$E_{\text{form}} = E(S^1_x S^2_{1-x}) - x \cdot E(S^1) - (1-x) \cdot E(S^2) \quad (1)$$

je rovna rozdílu energie jeho základního stavu a váženého součtu energií základních stavů jeho komponent, vše měřeno v odpovídajících si jednotkách, např. eV/atom. Kladná směšovací energie (energie roztoku větší než energie jeho komponent) znamená energeticky nepreferovaný, a tedy nestabilní tuhý roztok mířící k rozpadu, například k segregaci na jednotlivé komponenty. Záporná směšovací energie je znakem roztoku stabilního. Význam má také závislost E_{form} na složení tuhého roztoku, tedy veličině x . Je-li E_{form} kladná, ale závislost $E_{\text{form}}(x)$ je konvexní ($d^2 E_{\text{form}}/dx^2 > 0$), bude rozpad tuhého roztoku pomalý, tzv. binodální. Je-li však $E_{\text{form}}(x)$ konkávní ($d^2 E_{\text{form}}/dx^2 < 0$), rozpad bude rychlý, tzv. spinodální. Obdobně definujeme formovací energii sloučeniny $S^1_x S^2_y$, kde S^1 a S^2 jsou obvykle čisté prvky, jako $E_{\text{form}} = E(S^1_x S^2_y) - x \cdot E(S^1) - y \cdot E(S^2)$ [např. $S^1 = \text{Hf}$, $S^2 = \text{N}_2$, $S^1_x S^2_y = \text{HfN}$; budou-li všechny tři energie určeny v eV/atom, volíme ve výpočtu E_{form} koeficienty jen dle atomové stechiometrie produktu, tj. zde $x = y = 1/2$; budou-li všechny tři energie určeny v eV na strukturní jednotku, položí se v tomto případě $x = 1$ a $y = 1/2$].

Jako příklady zdrojových látek pro tuhý roztok mohou posloužit $S^1 = \text{AlN}$, $S^2 = \text{TiN}$, tj. vzniká chemická látka o složení $S^1_x S^2_{1-x} = (\text{AlN})_x (\text{TiN})_{1-x} = \text{Ti}_{1-x} \text{Al}_x \text{N}$. Zatímco TiN upřednostňuje krychlovou strukturu NaCl [3], AlN krystalizuje v šesterečné, tzv. wurtzitové struktuře, jejímž prototypem je hexagonální ZnS [33]. Je však experimentálně i výpočtetně [6, 34] prokázáno, že tuhé roztoky $\text{Ti}_{1-x} \text{Al}_x \text{N}$ zůstávají kubické až asi do $x = 0,67$; metastabilní kubický AlN má totiž podobný objem na strukturní jednotku jako kubický TiN a jeho energie je jen mírně vyšší než energie stabilního hexagonálního AlN. Oproti tomu hypotetický hexagonální TiN má energii značně vyšší než kubický TiN. V práci je dále vypočítána směšovací entalpie kubického $\text{Ti}_{1-x} \text{Al}_x \text{N}$, která je pro všechna složení kladná a jejíž závislost na složení x je v téměř celém rozsahu, ale nejvýrazněji při vysokých x konkávní, čímž je předpovězena tendence k rychlému spinodálnímu rozpadu takového roztoku. Křivka $E_{\text{form}}(x)$ však není souměrná, její maximum není nabyto uprostřed mezi nulovými body $x = 0$ a $x = 1$, odpovídajícími čistým nitridům, ale v okolí bodu $x = 0,6$. Rozpustit malé množství TiN v [NaCl]-AlN tak vyžaduje více energie než rozpuštění stejně malého množství AlN v TiN. Zdůvodnění lze i tentokrát nalézt v elektronové struktuře obou materiálů a v rozdílu mezi smíšenými

kovalentně-kovovými vazbami v TiN a převládajícími iontovými vazbami v AlN: absence *d*-elektronů v atomech Al vede v $Ti_{1-x}Al_xN$ při vysokých *x* k likvidaci hybridizace mezi sousedními atomy kovu, která je běžná v TiN. Z uvedeného plyne, že stabilita tuhého roztoku nezávisí pouze na jeho prvkovém složení, ale také na rozložení atomů jednotlivých kovů. Čím méně budou atomy Ti a Al navzájem sousedit, tím stabilnější roztok bude, a je tedy podstatné různá rozložení při modelování uvažovat.

Kladné směšovací entalpie vykazují kromě $Ti_{1-x}Al_xN$ také kubické tuhé roztoky $Hf_{1-x}Al_xN$, $Cr_{1-x}Al_xN$ a $Sc_{1-x}Al_xN$ [35], z nichž všechny jsou potenciálně použitelné jako tvrdé ochranné vrstvy. Popsaný vývoj elektronové struktury s rostoucím podílem AlN (*x*) prodělávají pouze $Ti_{1-x}Al_xN$ a $Hf_{1-x}Al_xN$. Křivka $E_{form}(x)$ pro $Hf_{1-x}Al_xN$ je ale mírně souměrnější a hodnoty jsou vyšší vlivem velkého rozdílu objemů strukturních jednotek HfN a [NaCl]-AlN. Tento objemový rozdíl je ještě výraznější u dvojice nitridů ScN a [NaCl]-AlN, což pro $Sc_{1-x}Al_xN$ vede na dokonale symetrickou $E_{form}(x)$ s maximem v $x = 0,5$. U $Cr_{1-x}Al_xN$ je objemový rozdíl strukturních jednotek čistých nitridů malý, E_{form} je tak ze čtyř zkoumaných materiálů nejnižší. Na její symetrii má vliv magnetismus atomů chrómu a rozštěpení jednoho z jejich elektronových stavů na stav se spinem nahoru a stav se spinem dolů.

V literatuře lze nalézt další četné studie směšovací termodynamiky, elektronových struktur nebo mechanických vlastností nejrůznějších ternárních i kvaternárních roztoků nitridů přechodových kovů [36–38], čistých nitridů přechodových kovů [2, 3, 5, 8–11, 15, 16, 39–41], diboridů přechodových kovů [17, 18, 27] i čistých přechodových kovů [42], jakož i dalších, komplexnějších chemických látek [43].

Obzvláště výhodná je kombinace experimentální přípravy daných látek a jejich počítačového modelování, neboť s jeho pomocí lze na základě elektronové struktury zkoumané látky a vazebných preferencí atomů jednotlivých prvků v této látce vysvětlit její elektrické a optické vlastnosti, mechanické vlastnosti, homogenní amorfnost nebo segregovanou nanokrystalinitu nebo často zkoumanou oxidační odolnost a vysokoteplotní fázovou stabilitu a vystihnout trendy těchto vlastností v závislosti na nejrůznějších proměnných, jakými jsou například prvkové složení vrstev nebo některé z podmínek při jejich depozici [21, 29, 30, 36, 37].

3. Cíle diplomové práce

1. Seznámit se s programem PWscf pro *ab-initio* výpočty, a zvládnout používání jeho základních funkcí.
2. Provést výpočty vlastností (formovacích energií, elastických modulů, elektronové struktury) nitridů a boridů Ti, Zr, Hf.
3. Provést tytéž výpočty pro tuhé roztoky uvedených materiálů zejména s Y, Yb, Ho, Mo, s důrazem na složení aktuálně studovaná na stejném pracovišti experimentálně. Určit, pro která složení je tuhý roztok stabilní, jak termodynamicky výhodný je pro různé prvky vysoký obsah N v materiálech, jaký je vliv teploty.
4. Tam, kde je to možné, porovnat výsledky s literaturou a/nebo s lokálními experimentálními výsledky. Pokusit se vysvětlit získané teoretické výsledky pomocí fundamentálních vlastností uvedených prvků. Pokusit se vysvětlit dostupné experimentální výsledky pomocí získaných teoretických výsledků.

4. Metody zpracování

Popis metod, použitých při získávání výsledků uvedených v následující kapitole 5, je podán v sekcích 4.1–4.3. V sekci 4.4 jsou shrnuty výsledky, které byly získány během snahy o nalezení optimálních parametrů výpočtů, a sekce 4.5 obsahuje výsledky získané při hledání optimální metodologie výpočtů vlastností magnetických látek.

4.1. Hledání základního stavu krystalů

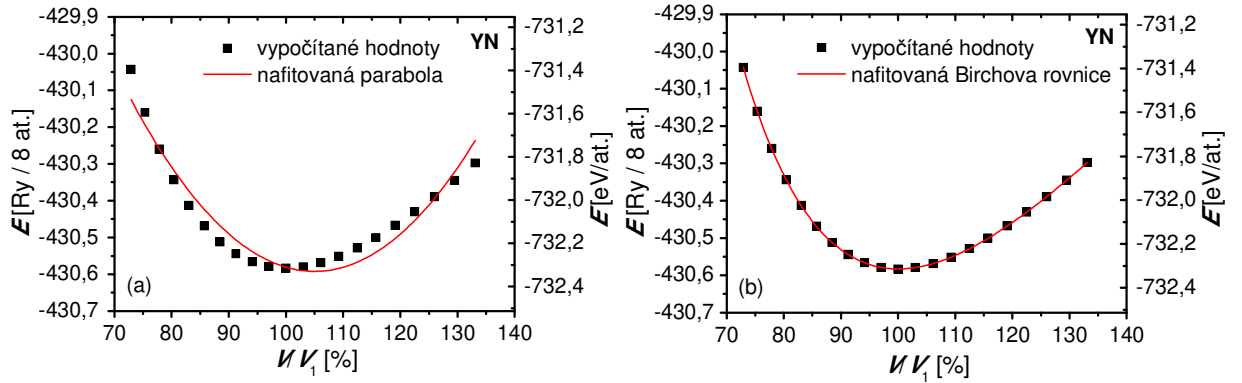
Známe-li strukturu, v níž materiál krystalizuje, je možné určit jeho rovnovážný (preferovaný) objem, při němž má krystal nejnižší energii. Předpokládejme nyní krychlovou krystalickou soustavu (např. obr. 1 nebo 4). Vzhledem k její symetrii je jejím jediným stupněm volnosti, jehož změna může způsobit změnu objemu, mřížková konstanta a , platí $V = a^3$. Po určení energie krystalu pro několik různých objemů jednotkové buňky (několik různých mřížkových konstant) obdržíme závislost $E(V)$, jakou zobrazuje například obrázek 9 a která je kromě pozice rovnovážného objemu V_0 a energie $E_0 \equiv E(V_0)$, které se v něm nabývá, charakterizována také strmostí svých ramen, tj. objemovým modulem pružnosti (tuhosti) B . Ten je definován následujícím vztahem:

$$B = V_0 \cdot \frac{d^2E}{dV^2}(V_0) \quad (2)$$

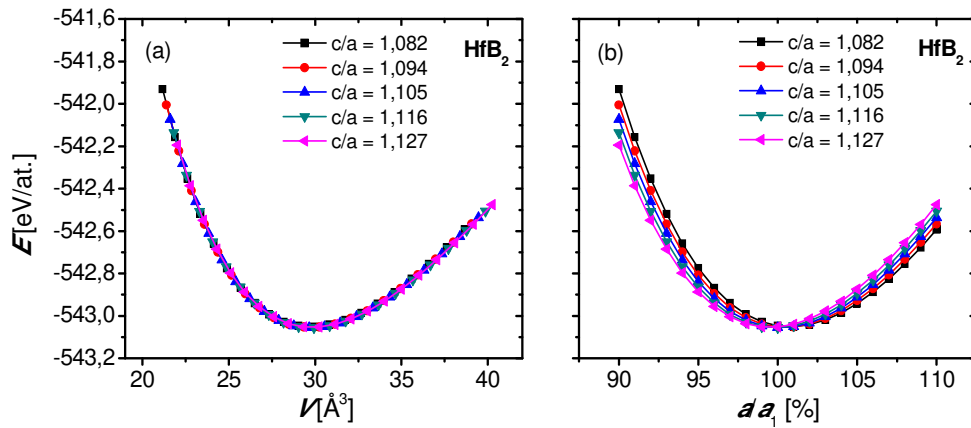
Křivku $E(V)$ se tak nabízí aproximovat polynomem druhého stupně (parabolou) $E = E_0 + B \cdot (V - V_0)^2 / 2V_0$ (obrázek 9a). Protože však modul B není konstantní, ale mění se s tlakem (který je při $V < V_0$ kladný, při $V = V_0$ nulový a při $V > V_0$ záporný), nevystihuje parabola závislost $E(V)$ přesně. Proto vznikla Birchova–Murnaghanova (též jen Birchova) stavová rovnice [44–46]

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{8}B_0V_0 \left(\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^2 + \frac{9}{16}B_0(B' - 4)V_0 \left(\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^3, \quad (3)$$

kde $B' \equiv dB/dp$ je derivace objemového modulu tuhosti podle tlaku, nabývající obvykle hodnot okolo 4 (modul tuhosti s tlakem roste, část křivky $E(V)$ pro $V < V_0$ je strmější než část pro $V > V_0$) a B_0 je modul tuhosti při rovnovážném objemu (nulovém tlaku), běžně užívaný jako aproximace proměnného B . Křivka $E(V)$ má nyní o stupeň volnosti více než parabola, a závislost energie krystalu na objemu vystihuje znatelně přesněji (obrázek 9b).



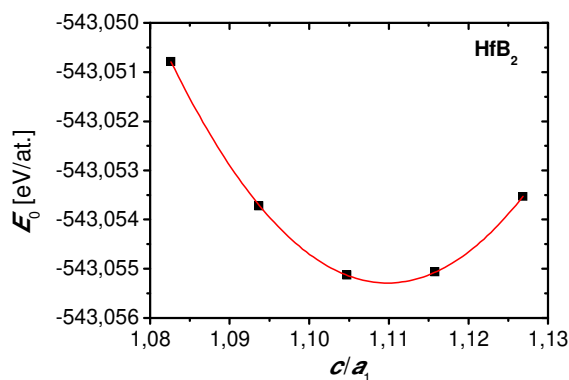
Obr. 9: Vypočítané hodnoty energie základního stavu nitridu yttria YN (E) v závislosti na objemu osmiatomové simulační buňky (V). Byla použita Monkhorstova–Packova mřížka s 6 k -pointy v každém směru, energetický cutoff vlnové funkce $E_{\text{cut}} = 30$ Ry, energetický cutoff hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronu $\rho_{\text{cut}} = 240$ Ry a marzariovsko-vanderbiltovské rozmazání stavů okolo Fermiho meze o šířce 0,1 eV (význam těchto parametrů a vliv jejich hodnot viz sekce 4.3, resp. 4.4). Výchozí objem (100 %) byl zvolen $V_1 = 118,23 \text{ \AA}^3$ (odpovídá mřížkové konstantě $a_1 = 4,91 \text{ \AA}$). Daty jsou proloženy polynomem druhého stupně (a) a Birchova stavová rovnice (b).



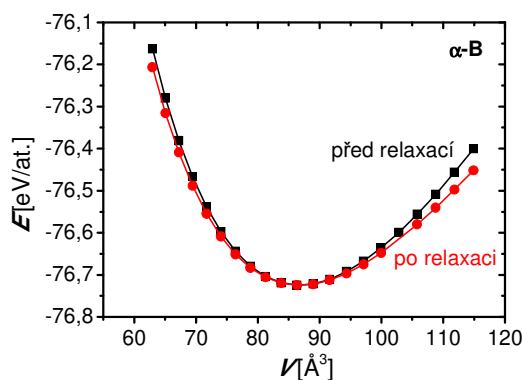
Obr. 10: Vypočítané hodnoty energie základního stavu diboridu hafnia HfB_2 (E) v závislosti na objemu tříatomové simulační buňky (V) (a) a na mřížkové konstantě a (b) pro pět různých mřížkových konstant c . Výchozí (100%) mřížková konstanta byla zvolena $a_1 = 3,14 \text{ \AA}$.

U složitějších struktur s více stupni volnosti (délkami více mřížkových vektorů, popř. i neznámými úhly mezi nimi) je v principu potřeba nalézt rovnovážnou hodnotu každého z nich. Jako příklad poslouží šesterečná struktura s mřížkovými konstantami a a c . Pro získání křivky $E(V)$ provádíme izotropní deformace (změny objemu při zachování symetrie) pomocí změny parametru a při zafixovaném poměru c/a a vytvoříme několik křivek, které se navzájem hodnotou c/a odlišují. Z překryvu takových křivek na obrázku 10a je zřejmé, že materiál pro jakoukoli dvojici a, c preferuje téměř stejný objem.

Skutečnost, že na onen objem vede při menších c větší a a naopak, je ukázána na obrázku 10b. Za rovnovážný parametr c/a bude prohlášena ta hodnota, jejíž křivka $E(V)$ vede na nejnižší energii E_0 . Z této křivky se určí též rovnovážný objem V_0 a modul tuhosti B . Obrázek 11 přehledněji ukazuje, že v obrázku 10 je energeticky nejpreferovanější poměr $c/a = 1,105$. Kvadratická aproximace závislosti $E_0(c/a)$ by snadným nalezením svého minima umožnila určit nejpreferovanější c/a přesněji než jen jako volbu nejvýhodnější z několika (zde pěti) testovaných hodnot, ale i tato druhá metoda vede při voleném kroku 1 % původního odhadu c/a na dostatečně přesné výsledky E_0 , V_0 a B . Ideální hodnota 1,110 tvořící minimum paraboly se od odhadu 1,105 liší o méně než 0,5 %.



Obr. 11: Vypočítané rovnovážné energie diboridu hafnia HfB_2 (E_0) v závislosti na poměru mřížkových konstant c/a , kde $a_1 = 3,14 \text{ \AA}$, a aproximace této závislosti polynomelem druhého stupně.



Obr. 12: Vypočítané hodnoty energie krystalu α -romboedrálního bóru (E) v závislosti na objemu dvanáctiatomové simulační buňky (V). Černě hodnoty pro nerelaxovaný krystal (vedoucí na $B = 236 \text{ GPa}$), červeně hodnoty pro zrelaxovaný krystal (vedoucí na $B = 207 \text{ GPa}$).

Při hledání základního stavu krystalů je také třeba uvážit případnou strukturní relaxaci. Přesná rovnovážná geometrická struktura atomů materiálu se může mírně odlišovat od ideální geometrie, vyjádřené souřadnicemi atomů uvedenými v sekci 2.1. Typicky u tuhých roztoků, kde se navzájem odlišují atomové poloměry různých atomů, s nimiž ale ideální krystalická struktura počítá jako se shodnými, mohou na atomy v původní geometrii působit nenulové síly, a umožnění relaxace (snížení energie díky optimalizaci geometrie) je proto namístě. Při počítačovém výpočtu může konkrétní relaxace vyžadovat určitou minimální velikost simulační buňky, čímž bude ovšem výpočet náročnější na paměť a čas, a jde tak o jeden z mnoha střetů mezi přesností výpočtů a jejich rychlostí. Obrázek 12 zobrazuje energii krystalu α -romboedrálního bóru v závislosti na objemu dvanáctiatomové simulační buňky. Krystal v přesné geometrii převzaté z tabulky 2 má zejména při objemech vzdálenějších od V_0 vyšší energii než krystal po geometrické relaxaci. V obrázku lze nahlédnout, že po nabitování Birchovy rovnice má krystal před relaxací i po ní obdobný preferovaný objem V_0 i jeho energii E_0 , ale objemový modul tuhosti B relaxovaného krystalu je nižší než týž modul krystalu před relaxací (207 GPa, resp. 236 GPa), což je patrné z menší strmosti relaxované křivky $E(V)$.

4.2. Tenzor pružnosti, výpočet jeho složek pro kubický materiál

Při pružné deformaci platí pro každý bod pevné látky Hookův zákon

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad , \quad (4)$$

kde σ_{ij} jsou složky tenzoru napětí, C_{ijkl} jsou složky tenzoru pružnosti (tuhosti) dané látky a

$$\varepsilon_{kl} = \frac{1}{2} \left(\frac{du_k}{dx_l} + \frac{du_l}{dx_k} \right)$$

jsou složky deformačního tenzoru pro malé deformace, kde u_k a u_l jsou posunutí ve směrech souřadných os x_k a x_l . Tenzor pružnosti je definován jako

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \quad . \quad (5)$$

Díky symetriím lze zavést Voigtovu notaci, spočívající v prodloužení vektorů ze tří složek na šest podle pravidel z tabulky 7. Tím je umožněno zápisy zúžit o polovinu indexů, čímž obdržíme následující tvary Hookova zákona a tenzoru pružnosti:

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_j \quad , \quad C_{ij} = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \quad (6)$$

Tab. 7: Zúžení indexů tenzoru pružnosti, tenzoru napětí a deformačního tenzoru pomocí Voigtovy notace

původní dvojice indexů	nahrazující index
11	1
22	2
33	3
23	4
13	5
12	6

Kromě pravidel z tabulky 7 je při transformaci ε z matice na vektor třeba zohlednit, že $\varepsilon_4 = 2\varepsilon_{23}$, $\varepsilon_5 = 2\varepsilon_{13}$ a $\varepsilon_6 = 2\varepsilon_{12}$. Navíc tenzor pružnosti zůstává nadále symetrický, má tak pouze 21 nezávislých složek namísto plného počtu 36. Pro různé krystalové struktury může tento počet být i nižší: materiál v krychlové soustavě má 3 nezávislé složky tenzoru pružnosti a platí pro něj

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad , \quad (7)$$

pro izotropní (amorfní nebo polykrystalický) systém klesá počet nezávislých složek tenzoru pružnosti C_{ij} až na 2, které lze vyjádřit mj. jako Youngův modul E a Poissonovo číslo ν nebo jako objemový modul B a střižový modul G (modul pružnosti ve smyku).

Při znalosti tenzoru pružnosti \mathbf{C} monokrystalu lze z jeho složek C_{ij} vypočítat hodnoty objemových modulů (popř. jejich horní a dolní meze) polykrystalu s náhodnou orientací jednotlivých zrn. Například pro polykrystalické materiály s níže uvažovanou kubickou strukturou platí vztah

$$B = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} \quad , \quad (8)$$

zatímco pro stříhový modul G polykrystalického materiálu s kubickou strukturou bylo prokázáno [47–49], že nejvyšší možnou hodnotou je

$$G_{\text{Voigt}} = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (9a)$$

a nejnižší možnou hodnotou je

$$G_{\text{Reuss}} = \frac{5}{\frac{4}{C_{11} - C_{12}} + \frac{3}{C_{44}}} \quad . \quad (9b)$$

V následující kapitole je uvažováno $G = (G_{\text{Voigt}} + G_{\text{Reuss}})/2$.

Bez ohledu na krystalovou soustavu dále platí vztahy

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad , \quad \nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad . \quad (10)$$

Pro výpočet deformační energie platí ve Voigtově notaci a při zanedbání sčítanců vyšších řádů (tj. za předpokladu lineární deformace neboli platnosti Hookova zákona) vztah

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j \quad , \quad (11)$$

jenž musí pro reálně existující materiál nabývat výhradně kladných hodnot při jakékoli deformaci ε – deformace nesmí způsobit snížení energie. To na tenzor pružnosti klade podmínku pozitivní definitnosti, vyjadřovanou ve tvaru Bornových kritérií stability, která lze pro kubický materiál shrnout do následujících nerovností [50]:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (12a)$$

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad (12b)$$

$$C_{44} > 0 \quad (12c)$$

Výpočet složek tenzoru pružnosti se pro kubický materiál provádí pomocí určení energie rovnovážného stavu krystalu (který má objem V_0 , nalezený v sekci 4.1) a několika jeho zdeformovaných stavů. V prvním deformačním módu se materiál podrobí izotropním deformacím ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \delta$, $\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = 0$ pro několik různých δ). Přírůstek deformační energie (11) je pro každé δ roven (za předpokladu zanedbání sčítanců vyšších řádů, stejně jako níže)

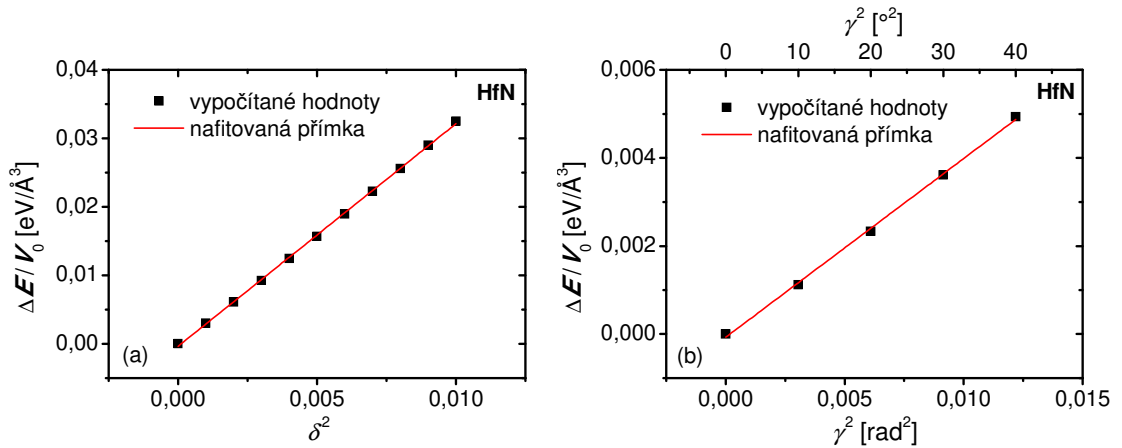
$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{3}{2}(C_{11} + 2C_{12})\delta^2 \quad (13a)$$

Získanou závislostí $\Delta E/V_0$ na δ^2 se tak proloží přímkou, jejíž směrnice bude položena rovna výrazu $(3/2)(C_{11} + 2C_{12})$. Veličinu $C_{11} + 2C_{12}$ lze při znalosti objemového modulu pružnosti alternativně určit také přímo ze vztahu (8).

V druhém deformačním módu se materiál podrobí deformaci, která nezachovává symetrii krystalu (není izotropní), zachovává však jeho objem. Tato deformace spočívá zejména v natažení krystalu podél osy x a jeho stlačení podél osy y . Má tvar $\varepsilon_1 = \delta$, $\varepsilon_2 = -\delta$, $\varepsilon_3 = \delta^2/(1-\delta^2)$, $\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = 0$. Deformační energie je v tomto případě rovna

$$\frac{\Delta E}{V_0} = (C_{11} - C_{12})\delta^2 \quad (13b)$$

směrnice přímky aproximující získanou závislost $\Delta E/V_0$ na δ^2 (obrázek 13a) bude tedy nyní mít hodnotu $C_{11} - C_{12}$.



Obr. 13: Celkové energie osmiatomové simulační buňky nitridu hafnia HfN v druhém (a) a třetím (b) deformačním módu. Hodnoty spolehlivosti přímek vzhledem k naměřeným hodnotám jsou (a) $R^2 = 0,9996$ a (b) $R^2 = 0,9989$. Směrnice přímek jsou (a) $C_{11} - C_{12} = 3,1992 \text{ eV/Å}^3 = 513 \text{ GPa}$, (b) $C_{44}/2 = 0,3988 \text{ eV/Å}^3 = 64 \text{ GPa}$.

Třetím deformačním módem je změna úhlu mezi osami x a y a korekce na zachování objemu pomocí protažení v ose z . Složky deformačního vektoru jsou zde $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$, $\varepsilon_3 = \gamma^2/(4 - \gamma^2)$, $\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = 0$, $\varepsilon_6 = \gamma$. Deformační energie je zde

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{1}{2} C_{44} \gamma^2 \quad (13c)$$

a směrnice přímky zobrazené na obrázku 13b je tak $C_{44}/2$. Ze soustavy rovnic (13a), (13b) a (13c), popřípadě (8), (13b) a (13c) lze vypočítat všechny tři nezávislé složky tenzoru pružnosti kubického materiálu C_{11} , C_{12} a C_{44} .

4.3. Kvantové výpočty

Modelování pevných látek na atomární úrovni a výpočty jejich vlastností lze provádět dvěma hlavními způsoby. Prvním z nich jsou výpočty využívající aparát klasické fyziky, které tak na atomy pohlížejí jako na víceméně homogenní koule, mezi nimiž v závislosti na jejich druzích a nábojích, vzájemných vzdálenostech nebo například úhlech mezi jejich vazbami působí empiricky popsané síly. Druhým způsobem jsou výpočty *ab-initio*, využívající aparát kvantové fyziky. Ty spočívají v zohlednění elektronové struktury základního stavu materiálu. Obvykle vycházejí ze Schrödingerovy rovnice v bezčasovém nerelativistickém tvaru

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E \cdot \Psi(\mathbf{r}) \quad , \quad (14)$$

kde $\Psi(\mathbf{r})$ je stacionární vlnová funkce elektronového systému, E je jeho hledaná energie a \hat{H} je operátor energie systému, tedy hamiltonián tohoto systému. Pro něj platí $\hat{H} = -\hbar^2/2m \cdot \nabla^2 + V(\mathbf{r})$, kde $\hbar \doteq 1,055 \cdot 10^{-34}$ J·s je redukovaná Planckova konstanta, $m \doteq 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg je hmotnost elektronu, $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ je Laplaceův operátor a $V(\mathbf{r})$ je prostorové rozložení potenciálu atomových jader.

K řešení rovnic, jež vycházejí ze (14) a jejichž neznámou je mnohoelektronová vlnová funkce $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ systému, existuje větší počet různorodých přístupů. Všechny využívají Bornovu–Oppenheimerovu aproximaci, v níž jsou jádra spolu s nevalenčními elektrony popsána klasicky a považována za nehybná. Rozdíl mezi přístupy k řešení spočívá v technice konstrukce jediné mnohoelektronové vlnové funkce

$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ z N jednoelektronových vlnových funkcí $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$. Například Hartreeova–Fockova metoda k tomu účelu užívá Slaterův determinant

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}$$

jehož výhoda spočívá v zajištění antisymetrie vzniklé mnohoelektronové vlnové funkce, tedy vlastnosti charakteristické pro fermiony, jimiž elektrony jsou. V současnosti široce využívaná teorie funkcionálu hustoty (DFT, density-functional theory) pracuje se stejným Slaterovým determinantem, ale na rozdíl od Hartreeovy–Fockovy metody zde hledaná energie E není funkcí vlnové funkce $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, ale je přímo funkcí hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronu (hustoty elektronového náboje) $\rho(\mathbf{r})$, pro niž platí $\rho = |\Psi|^2$. Závislost pouze na $\rho(\mathbf{r})$ lze předpokládat díky dvěma Hohenbergovým–Kohnovým teorémům [51] udávajícím, že $\rho(\mathbf{r})$ určuje všechny ostatní vlastnosti systému a že $\rho(\mathbf{r})$ vedoucí na nejnižší energii popisuje základní stav systému.

Výhodou DFT například oproti Hartreeově–Fockově metodě je snížení rozměru úlohy z $3N$ (hledání $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$) na 3 (hledání $\rho(\mathbf{r})$). Teorie funkcionálu hustoty tak ve výsledky spočívá v řešení N Kohnových–Shamových rovnic [52], které mají v atomových jednotkách tvar

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad . \quad (15)$$

Jednotlivé členy zleva vyjadřují po řadě kinetickou energii elektronů, coulombickou energii mezi elektrony a jádry, coulombickou energii mezi elektrony navzájem a výměnnou a korelační (XC, exchange and correlation) energii elektronů. Výměnný a korelační funkcionál μ_{xc} , vyjadřující odpuzování elektronů se stejným spinem a malou pravděpodobnost výskytu dvou elektronů na jednom místě, může záležet pouze na elektronové hustotě v daném bodě (LDA, local density approximation), na hustotě a její derivaci (GGA, generalized gradient approximation), popřípadě na hustotě, její první derivaci (gradientu) a její druhé derivaci (meta-GGA). Častou volbou vedoucí k dostatečně správným výsledkům v širokém rozsahu druhů výpočtů je například výměnný a korelační funkcionál PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) patřící do skupiny GGA.

Pro nalezení řešení rovnic (15) je zapotřebí vyjádřit neznámé vlnové funkce $\psi_i(\mathbf{r})$ a zadaný potenciál jader a nevalenčních elektronů $V(\mathbf{r})$ v praktické formě. Vlnová funkce se proto hledá ve tvaru lineární kombinace jistých bázových funkcí, za něž lze díky platnosti Blochovy věty volit rovinné vlny (sinusoidy):

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,k}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (16)$$

Zde je n pořadové číslo elektronu, \mathbf{G} vektor reciproké mříže, \mathbf{k} vektor uvnitř primitivní buňky reciproké mříže (uvnitř tzv. první Brillouinovy zóny) a $k = 2\pi/\lambda$ jemu odpovídající vlnové číslo. Čím delší vektory \mathbf{G} (či přesněji $\mathbf{k} + \mathbf{G}$, kde ale $|\mathbf{k}| \ll |\mathbf{G}|$) budou v reciprokém prostoru brány v úvahu, tím kratší bude nejnižší uvažovaná vlnová délka bázových rovinných vln v reálném prostoru. Tato konečná hodnota se vyjadřuje pomocí veličiny zvané energetický cutoff vlnové funkce (E_{cut}). Obdobně čím kratší vektory \mathbf{k} budou uvažovány, tím více jich bude první Brillouinova zóna, kde $\mathbf{G} = \mathbf{0}$, obsahovat (vzroste počet takzvaných k-pointů) a tím delší bude nejdelší uvažovaná vlnová délka bázových rovinných vln v reálném prostoru. Proto je pro malé simulační buňky s periodickými okrajovými podmínkami, modelující monokrystalickou látku, potřeba volit více k-pointů než pro větší buňky nebo buňky modelující izolované množiny atomů, pro něž nejsou dlouhé vlnové délky vlnové funkce významné a může pro ně stačit jediný k-point.

Další z veličin vyjadřujících přesnost počítačového výpočtu je energetický cutoff hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronu (ρ_{cut}). Stejně jako vlnovou funkci (16) lze ve tvaru lineární kombinace rovinných vln totiž zapsat právě také elektronovou hustotu ρ . Energetický cutoff ρ_{cut} pak v principu vyjadřuje, s jakou přesností se vlnová funkce získaná výpočtem s cutoffem E_{cut} uloží do konečného výsledku $\rho(\mathbf{r})$. Z důvodu kvadratické závislosti $\rho = |\Psi|^2$ má hustota $\rho(\mathbf{r})$ v reálném prostoru poloviční vlnovou délku než $\Psi(\mathbf{r})$, v reciprokém prostoru je tedy pro zachování přesnosti popisu třeba uvažovat pro $\rho(\mathbf{r})$ dvojnásobné nejvyšší délky vektoru $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ než pro $\Psi(\mathbf{r})$. Jak je dále patrné z dosazení (16) do (14) nebo (15), kinetická energie jakožto druhá derivace (16) dle \mathbf{r} závisí na kvadrátu délky vektoru $\mathbf{k} + \mathbf{G}$. Vyjadřujeme-li tedy nejvyšší uvažované délky vektorů v reciprokém prostoru pomocí energetických cutoffů, dostáváme pro zachování přesnosti popisu výsledný požadavek $\rho_{\text{cut}} \geq 4E_{\text{cut}}$.

Potenciál jader (a nevalenčních elektronů) $V(\mathbf{r})$ se v rovnicích (15) nahrazuje tzv. pseudopotenciály. Jsou jednodušší než skutečné fyzikální potenciály oněch iontů v tom smyslu, že složitý průběh, který by vlnová funkce systému elektronů měla v blízkosti jader (do vzdálenosti r_C), nahrazují jednodušším, přičemž ovšem zachovávají výsledné energie valenčních elektronových stavů a ve velkých vzdálenostech od jader též celou vlnovou funkci. Pseudopotenciály z kategorie norm-conserving navíc i přes změnu vlnové funkce zachovávají elektrický náboj v koulích o poloměru r_C okolo jader. Z hlediska velikosti vyžadovaného energetického cutoffu vlnové funkce E_{cut} se pseudopotenciály dělí na tvrdé, vyžadující větší E_{cut} , ale obvykle vedoucí ke značně přesným výsledkům, měkké, nemající tak přísné požadavky na E_{cut} , a ultrasoft pseudopotenciály, které na rozdíl od dvou předcházejících typů nepatří do kategorie norm-conserving, ale mají ještě nižší nároky na E_{cut} . Při výpočtu je každý prvek, jehož atom vystupuje v simulační buňce, reprezentován právě jedním pseudopotenciálem. Pro každý prvek však bývá k dispozici několik různých pseudopotenciálů a před výpočtem je třeba dbát na to, aby pseudopotenciály vybrané pro jednotlivé prvky byly nafitovány se stejným výměnným a korelačním funkcionalémem μ_{xc} . Také cutoff E_{cut} zvolený při výpočtu musí být dostatečně vysoký, aby i nejtvrďší použitý pseudopotenciál vedl na přesné výsledky.

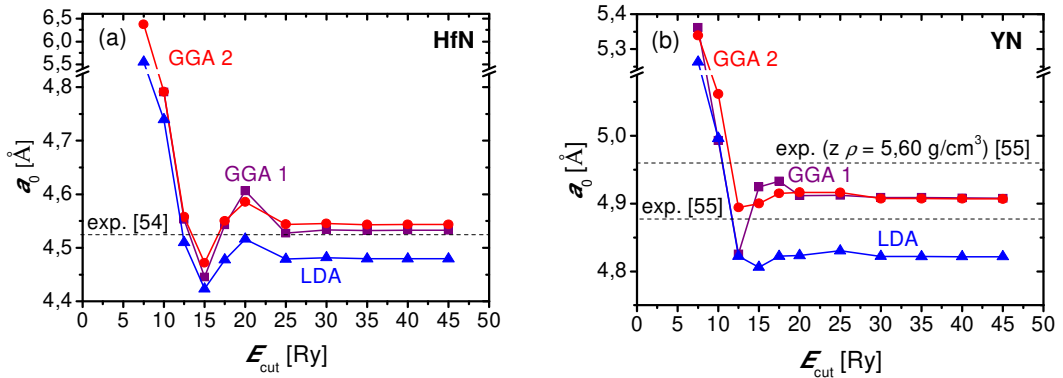
Součástí každého pseudopotenciálu je dále informace o počtu valenčních, a případně nevalenčních, ale kvantově popsaných elektronů. Například u přechodových kovů je pro dosažení přesných výsledků zvykem do kvantového výpočtu zahrnovat také jednu slupku nevalenčních elektronů. Důsledkem jsou tak očekávatelné 3 kvantově popsané elektrony u atomu bóru nebo 5 kvantově popsaných elektronů u atomu dusíku, ale 11 u atomu yttria, 12 u atomu hafnia, 13 u atomu tantalu nebo 14 u atomu molybdenu. S ohledem na rychlost výpočtu jsou proto v případě přechodových kovů obvyklou volbou ultrasoft pseudopotenciály.

4.4. Identifikace vhodných parametrů výpočtů

Výpočty byly prováděny pomocí programu pw.x (PWscf, plane-wave self-consistent field), který patří do bezplatného balíku Quantum Espresso [53], umožňuje nastavení všech simulačních parametrů, jejichž studium je předmětem této práce, a poskytuje obsáhlé výstupní soubory, z nichž lze kromě energie základního stavu vyčíst mnoho dalších informací. Vstupem do programu jsou zejména tvar simulační buňky, pozice jednotlivých atomů, pseudopotenciály včetně XC funkcionalů pro každý ze zúčastněných prvků a všechny výše popsané a níže zkoumané parametry výpočtu. Program využívá popis vlnové funkce a elektronové hustoty pomocí rovinných vln. Kohnovy–Shamovy rovnice (15) mají implicitní tvar, a vyžadují tak iterativní (self-konzistentní) řešení. Po nalezení vlnové funkce jsou vyhodnoceny síly působící na jednotlivé atomy, a jsou-li větší než zvolená hraniční hodnota, je geometrie posunutím atomů upravena a vlnová funkce hledána znovu, čímž se provádí strukturní relaxace.

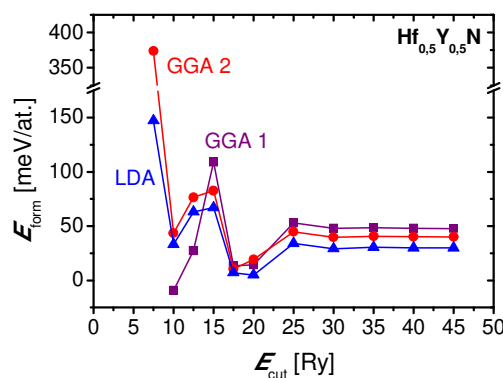
4.4.1. Vliv E_{cut} , μ_{xc} a pseudopotenciálu na vypočítané vlastnosti krystalů

V celé práci byly pro prvky, pro něž byly dostupné, používány ultrasoft pseudopotenciály. Na příkladu nitridů hafnia a yttria, krystalizujících v kubické struktuře NaCl, a jejich rovněž kubického tuhého roztoku $\text{Hf}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{N}$ byla prozkoumána vhodnost použití jednotlivých druhů výměnných a korelačních funkcionalů. Obrázek 14 vyšetřuje konvergenci mřížkové konstanty uvedených nitridů (vypočítané z rovnovážného objemu V_0 , získaného nafitováním Birchovy rovnice na křivku $E(V)$) s energetickým cutoffem vlnové funkce E_{cut} pro dva různé pseudopotenciály s GGA XC funkcionalem (konkrétně v obou případech PBE) a jeden pseudopotenciál s LDA XC funkcionalem. Z obrázku 14a je zřejmé, že k hodnotě bližší experimentální [54] konvergují pseudopotenciály s GGA XC funkcionaly a že $E_{\text{cut}} = 30$ Ry je dostatečný cutoff. Hodnota zvoleného energetického cutoffu vedoucího na zkonvergovanou a_0 a pozorovaná nižší hodnota a_0 pro LDA jsou v souladu s výsledky výpočtů dohledatelnými v literatuře [41]. Obrázek 14b obsahuje dvě experimentální hodnoty [55], mezi nimiž se nalézají zkonvergovaná hodnota vzniklá výpočtem s použitím pseudopotenciálů s GGA XC funkcionalem. Rozdíly mezi dvěma zkoumanými implementacemi GGA jsou zanedbatelné. Na základě těchto poznatků byl v práci dále využíván zejména GGA (konkrétně PBE) XC funkcional.

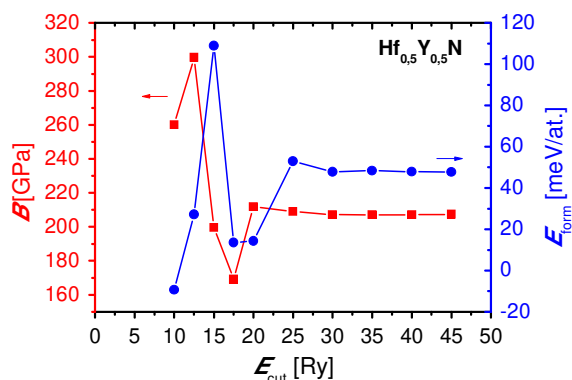


Obr. 14: Mřížková konstanta nitridu hafnia (a) a yttria (b) získaná jako parametr Birchovy rovnice v závislosti na energetickém cutoffu vlnové funkce (E_{cut}) při Monkhorstově–Packově mřížce s 6 k-body v každém směru a energetickém cutoffu hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronu $\rho_{\text{cut}} = 240$ Ry pro dva různé výměnné a korelační funkcionály (GGA a LDA) a dva různé pseudopotenciály využívající GGA. Při každém z výpočtů byly používány odpovídající si výměnné a korelační funkcionály pro všechny zúčastněné prvky. Čárkovaně jsou vyznačeny experimentální hodnoty udané v literatuře přímo nebo prostřednictvím hustoty [54, 55].

Na obrázku 15 lze spatřit, že také hodnota směšovací (formovací) energie roztoku $\text{Hf}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{N}$ [vypočítaná z rovnovážných energií E_0 látek HfN, YN a $\text{Hf}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{N}$ dle vztahu (1) pro různé E_{cut} pro tři totožné XC funkcionály, resp. pseudopotenciály jako v obr. 14] je pro zvolený $E_{\text{cut}} = 30$ Ry s dostatečnou přesností zkonvergována. Stejně jako a_0 a E_{form} konverguje s E_{cut} i parametr $B' \equiv dB/dp$, a to obvykle k hodnotám okolo 4,3. Obrázek 16 opakuje křivku E_{form} pro dále v práci používaný XC funkcionál GGA 1 a přidává poslední veličinu získatelnou jako parametr Birchovy rovnice, objemový modul tuhosti B .



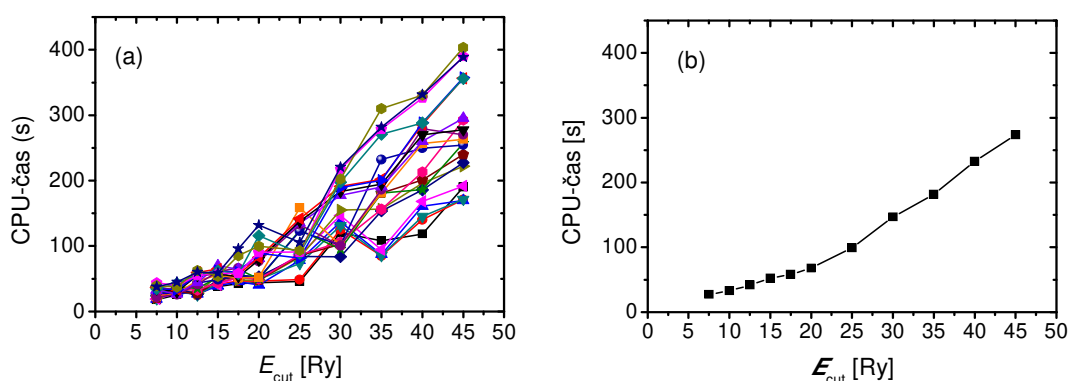
Obr. 15: Formovací energie tuhého roztoku $\text{Hf}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{N}$ z čistých nitridů HfN a YN (E_{form}) v závislosti na energetickém cutoffu vlnové (E_{cut}) při Monkhorstově–Packově mřížce s 6 k-body v každém směru a energetickém cutoffu hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronu $\rho_{\text{cut}} = 240$ Ry pro dva různé výměnné a korelační funkcionály (GGA a LDA) a dva různé pseudopotenciály využívající GGA. Při každém z výpočtů byly používány odpovídající si výměnné a korelační funkcionály pro všechny zúčastněné prvky.



Obr. 16: Objemový modul tuhosti (B) tuhého roztoku $\text{Hf}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{N}$ a jeho formovací energie z čistých nitridů HfN a YN (E_{form}) v závislosti na energetickém cutoffu vlnové funkce použitým při výpočtu (E_{cut}) při Monkhorstově–Packově mřížce s 6 k -pointy v každém směru a energetickém cutoffu hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronu $\rho_{\text{cut}} = 240$ Ry.

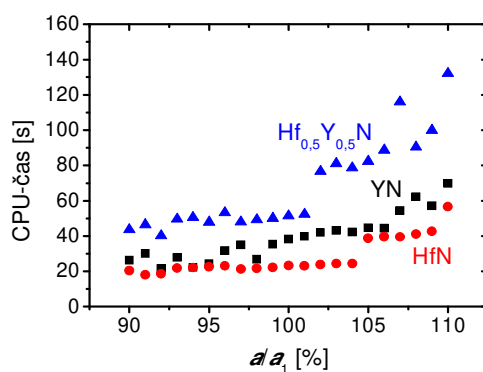
4.4.2. Vliv E_{cut} na dobu výpočtu

Obrázek 17 ilustruje růst doby výpočtu s energetickým cutoffem. Pro 21 různých objemů osmiatomové simulační buňky $\text{Hf}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{N}$ (struktura viz tabulka 3) byl za účelem následného fitování Birchova vztahu (jehož výsledný parametr B je součástí obrázku 16) proveden výpočet vlnových funkcí. Pro větší objemy trvá obecně delší dobu než pro menší, což je způsobeno větším počtem bazových rovinných vln i při jinak stejném nastavení (od velikosti báze, popisující vlnovou funkci, 3575 pro objem $77,8 \text{ \AA}^3$ do 6187 pro objem $142,1 \text{ \AA}^3$). Ještě významněji roste výpočetní čas s E_{cut} . S E_{cut} také téměř lineárně rostou nároky na paměť. Obr. 17b ukazuje průměrné hodnoty z 21 křivek obr. 17a.



Obr. 17: Procesorový čas potřebný k výpočtu energie základního stavu tuhého roztoku $\text{Hf}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{N}$ v závislosti na použitém energetickém cutoffu vlnové funkce (E_{cut}) pro každý z 21 různých objemů osmiatomové simulační buňky (výše položené křivky náležejí větším objemům) (a) a průměrná hodnota času výpočtu na jeden objem (b). Byla použita Monkhorstova–Packova mřížka s 6 k -pointy v každém směru, energetický cutoff vlnové funkce $E_{\text{cut}} = 30$ Ry, energetický cutoff hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronu $\rho_{\text{cut}} = 240$ Ry a marzariovsko-vanderbiltovské rozmazání stavů okolo Fermiho meze o šířce $0,1$ eV.

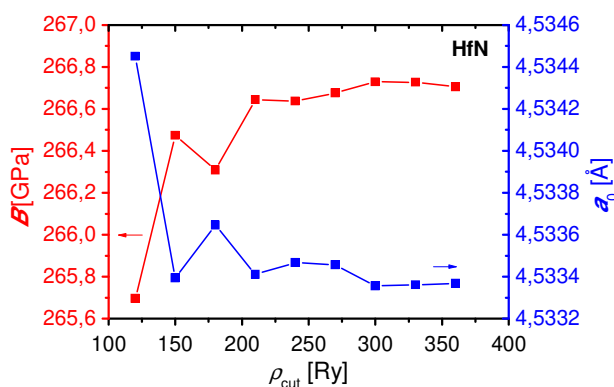
Obrázek 18 se zabývá větší náročností modelování víceprvkového materiálu. Pro jeden zvolený cutoff (20 Ry) jednak potvrzuje trend rostoucího času s rostoucím objemem (tedy i mřížkovou konstantou a), jednak upozorňuje, že modelování tuhého roztoku je pomalejší než modelování čistých nitridů, ačkoli jde ve všech případech o osmiatomové buňky struktury NaCl a nastavená přesnost výpočtu (například skrz parametr E_{cut}) je též totožná. Důvodem je, že osmiatomová buňka obsahující čtyři atomy dusíku a po dvou atomech různých kovových prvků je méně symetrická než tatáž buňka, která má ale všechna čtyři kovová místa obsazena jediným prvkem. Potom v množině k-pointů neexistuje tolik vzájemně ekvivalentních k-pointů, které by program dokázal nahradit jediným k-pointem o zvýšené váze, a tím urychlit výpočet. Mírně pomalejší výpočet YN oproti HfN lze vysvětlit větší mřížkovou konstantou YN (viz obr. 14), vedoucí na větší objem simulační buňky i při stejném poměru mřížkové konstanty a jejího úvodního odhadu a/a_1 . K mřížkovým konstantám poznamenejme, že v příští kapitole bude ukázáno, že se mřížková konstanta tuhého roztoku $\text{Hf}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{N}$ poměrně přesně řídí Vegardovým pravidlem, je tedy průměrem mřížkových konstant svých komponent HfN a YN. Nakonec budiž řečeno, že zde uváděné doby výpočtu popisují jediný self-konzistentní výpočet, k optimalizaci geometrie (relaxaci struktury) zde nedocházelo (všechny atomy jsou v inverzních bodech).



Obr. 18: Procesorový čas potřebný k výpočtu energie základního stavu tuhého roztoku $\text{Hf}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{N}$ (modré trojúhelníčky), nitridu yttria YN (černé čtverečky) a nitridu hafnia HfN (červené kroužky) v závislosti na objemu (a^3) osmiatomové simulační buňky pro Monkhorstovu–Packovu mřížku s 6 k-pointy v každém směru, energetický cutoff vlnové funkce $E_{\text{cut}} = 20$ Ry a energetický cutoff hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronu $\rho_{\text{cut}} = 240$ Ry. Úvodní odhady mřížkové konstanty a_1 činily 4,62 Å pro HfN, 4,91 Å pro YN a 4,74 Å pro $\text{Hf}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{N}$.

4.4.3. Vliv ρ_{cut} na vypočítané vlastnosti krystalů

Obrázek 19 popisuje konvergenci vlastností krystalů s energetickým cutoffem hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronu ρ_{cut} , a to znovu na příkladu kubického (NaCl) nitridu hafnia. Pro energetický cutoff vlnové funkce $E_{\text{cut}} = 30$ Ry zkoumá závislost získaných vlastností krystalu (parametrů Birchovy rovnice) B a a_0 na ρ_{cut} při zachování pravidla $\rho_{\text{cut}} \geq 4E_{\text{cut}}$. Velmi detailní měřítko svislé osy prozrazuje, že ρ_{cut} vybíraný ze zde zkoumaného intervalu má na výsledky o několik řádů menší vliv než E_{cut} . Dále bylo zjištěno, že také na výpočetní čas a paměť počítače má ρ_{cut} slabý vliv. Zvolen a dále používán byl $\rho_{\text{cut}} = 240$ Ry.

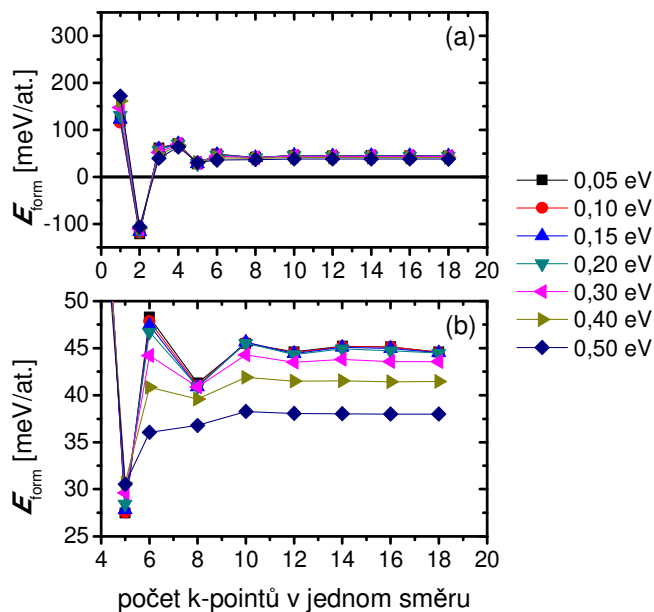


Obr. 19: Objemový modul tuhosti (B) nitridu hafnia HfN a jeho mřížková konstanta (a_0) v závislosti na energetickém cutoffu hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronu (ρ_{cut}) při Monkhorstově–Packově mřížce s 6 k -pointy v každém směru a energetickém cutoffu vlnové funkce $E_{\text{cut}} = 30$ Ry.

4.4.4. Vliv počtu k -pointů a šířky rozmazání Fermiho meze na vypočítané vlastnosti krystalů

Počet k -pointů vzorkujících první Brillouinovu zónu je jedním z nejvýznamnějších parametrů kvantových výpočtů a stejně jako energetické cutoffy E_{cut} a ρ_{cut} je zdrojem kompromisů mezi přesností a rychlostí. V práci je používána Monkhorstova–Packova mřížka automaticky generovaných k -pointů [56], charakterizovaná počtem k -pointů ve směrech jednotlivých vektorů vymezujících simulační buňku. U krychlových buněk jsou voleny ve všech směrech stejné počty k -pointů.

Dalším významným parametrem kvantových modelů je šířka a způsob rozmazání elektronových stavů v okolí Fermiho meze, která odděluje valenční stavy od vodivostních stavů. Pro fermiony v přírodě platí Fermiho–Diracovo rozdělení, které stanoví, že za nulové teploty mají všechny stavy s energií nižší než Fermiho mez obsazenost 1 a všechny stavy s energií vyšší než tato mez mají obsazenost 0. Se zvyšující se teplotou se nespojitost stírá, stavům pod Fermiho mezí obsazenost klesá pod 1 a stavům nad Fermiho mezí roste nad 0. Pro kovy, jimiž rozumíme látky s nenulovou hustotou stavů na Fermiho mezi, je započítání rozmazání obsazenosti kolem Fermiho meze významné. Jednou z alternativních technik, nahrazujících přírodní fermiovo-diracovské rozmazání, je marzariovsko-vanderbiltovské rozmazání [57], zvané též „cold smearing“. Jeho rostoucí šířka (v programu PWscf i v tomto textu označovaná „degauss“) s rostoucí teplotou v principu souvisí, ale přesný vztah nalézt nelze; pro modelování krystalů za daných nadnulových (tzv. konečných) teplot by bylo nutné užívat fermiovo-diracovské rozmazání.



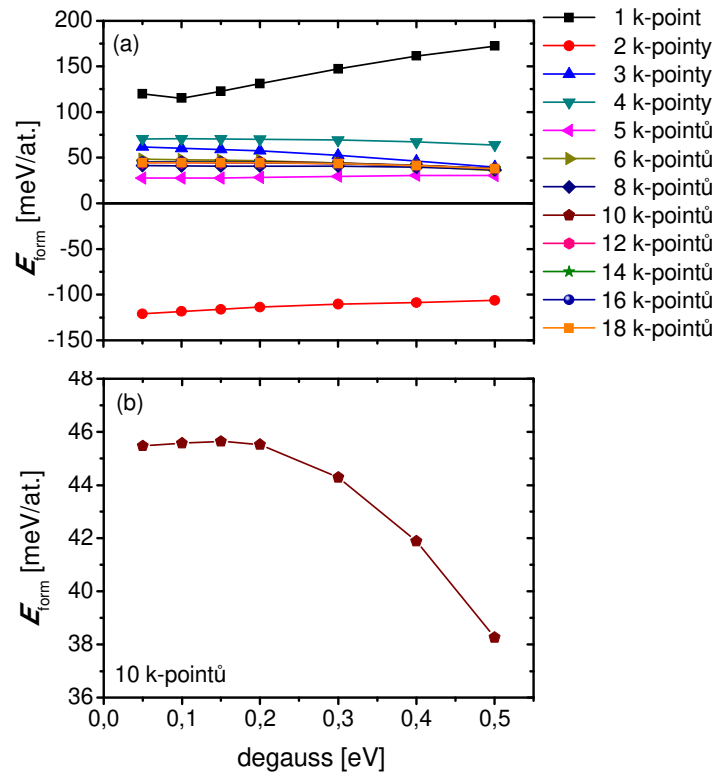
Obr. 20: Formovací energie tuhého roztoku $\text{Hf}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{N}$ z čistých nitridů HfN a YN (E_{form}) v závislosti na počtu k -pointů v jednom směru Monkhorstovy–Packovy mřížky při energetickém cutoffu vlnové funkce $E_{\text{cut}} = 30$ Ry a energetickém cutoffu hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronu $\rho_{\text{cut}} = 240$ Ry pro různé šířky marzariovsko-vanderbiltovského rozmazání stavů okolo Fermiho meze (0,05 eV–0,5 eV) (a) a detail pro 5 a více k -pointů (b).

Obrázek 20 vyjadřuje formovací energii $\text{Hf}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{N}$ z HfN a YN v závislosti na počtu k-pointů v jednom směru Monkhorstovy–Packovy mřížky pro několik různých voleb šířky rozmazání stavů okolo Fermiho meze. Obrázek potvrzuje, že pro nekonečný periodický krystal je třeba pro vlnovou funkci uvažovat i delší vlnové délky, a tedy volit větší počet k-pointů. Zatímco pro počty 1–6 k-pointů v jednom směru formovací energie významně osciluje, a dokonce v případě 2 k-pointů jako v jediném poukazuje na stabilní tuhý roztok, pro 10 a více k-pointů se zdá hodnota E_{form} již zkonvergovaná.

Pro větší degauss, např. 0,5 eV, lze pozorovat mírně rychlejší konvergenci s počtem k-pointů než pro menší rozmazání, např. 0,05 eV. Větší rozmazání stavů v okolí Fermiho meze ale výpočet vzdaluje od reality, neboť modelován je krystal s nepohyblivými atomy, předpokládá se tedy nulová teplota a nulové rozmazání stavů. Dále lze pozorovat, že pro 1 a 2 k-pointy formovací energie roste se šířkou rozmazání, zatímco pro vyšší počty k-pointů je trend opačný. To ještě přehledněji znázorňuje obrázek 21a. Menší počet viditelných křivek v jeho pravé části oproti jeho levé části navíc znovu potvrzuje rychlejší konvergenci (vzhledem k počtu k-pointů) při větších rozmazáních.

Obrázek 21b, který je detailem jedné z křivek obrázku 21a, výslovně upozorňuje na závislost výsledků modelování na šířce rozmazání elektronových stavů okolo Fermiho meze. Jakkoli se závislosti $E_{\text{form}}(\text{degauss})$ pro větší počty k-pointů na obrázku 21a mohou zdát konstantní, velká rozmazání na méně přesné výsledky při daném počtu k-pointů vedou. Totéž je patrné také z obrázku 20b. Rychlejší konvergenci s počtem k-pointů tak nelze přeceňovat.

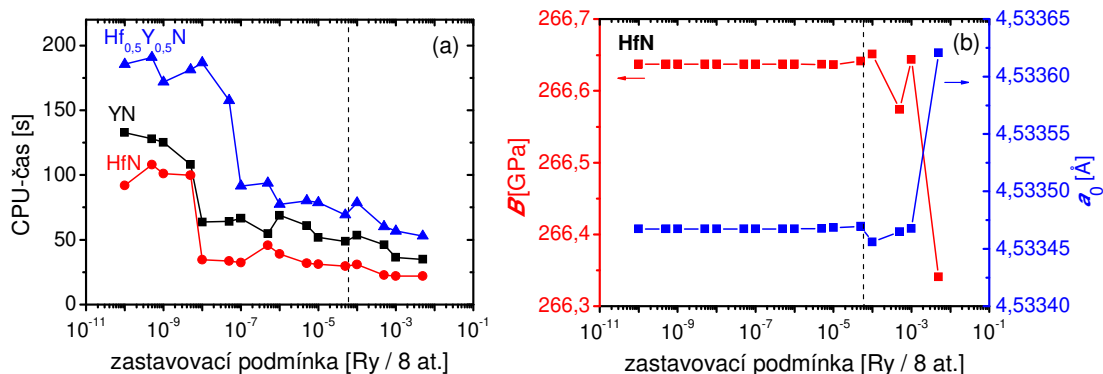
Na základě obrázků (zejména 20b) bylo pro získání výsledků v kapitole 5 používáno 12 k-pointů v každém směru Monkhorstovy–Packovy mřížky. Šířka marzariovsko-van-derbiltovského rozmazání degauss byla zvolena o velikosti 0,1 eV.



Obr. 21: Formovací energie tuhého roztoku $\text{Hf}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{N}$ z čistých nitridů HfN a YN (E_{form}) v závislosti na šířce rozmazání elektronových stavů okolo Fermiho meze (degauss) při energetickém cutoffu vlnové funkce $E_{\text{cut}} = 30 \text{ Ry}$ a energetickém cutoffu hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronu $\rho_{\text{cut}} = 240 \text{ Ry}$ pro různé počty k-pointů Monkhorstovy–Packovy mřížky (1–18) (a) a detail tvaru křivky pro 10 k-pointů (b)

4.4.5. Vliv zastavovací podmínky iteračního algoritmu na vlastnosti krystalů

Iterativní self-konzistentní výpočet vlnové funkce probíhá až do splnění zastavovací podmínky. Tou je maximální povolená velikost odhadované odchylky celkové energie simulační buňky od přesné hodnoty. Přísnější zastavovací podmínka znamená u každé numerické metody více iterací, a tedy delší dobu výpočtu. Obrázek 22a tento trend potvrzuje (odchylky od monotónního trendu jsou způsobeny různě rychlými procesory v jednotlivých strojích superpočítačového centra). Obrázek 22b na příkladu nitridu hafnia poukazuje na fakt, že význam zastavovací podmínky ve zkoumaném intervalu hodnot $5 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-10}$ rydbergů na simulační buňku je pro výsledky výpočtů nižší než význam použitých pseudopotenciálů, energetického cutoffu vlnové funkce nebo počtu k-pointů. Hrubší zastavovací podmínky už by mohly vést na chybné výsledky, protože už by se svou velikostí blížily například rozdílům mezi energiemi odpovídajícími různým objemům (zdroj B a a_0 na obr. 22b) nebo různým strukturám téhož materiálu. Dále byla používána zastavovací podmínka $1 \cdot 10^{-8} \text{ Ry}$ na simulační buňku.

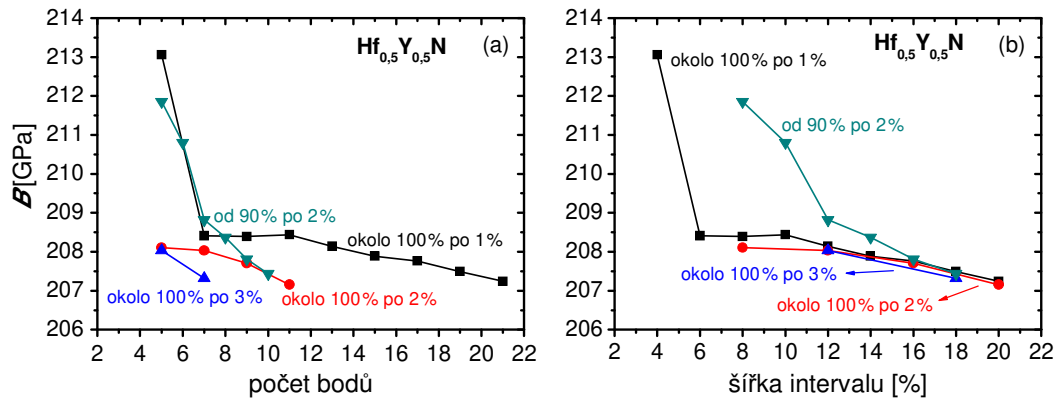


Obr. 22: Počítačový čas potřebný k výpočtu energie základního stavu různých látek (a) a objemový modul tuhosti (B) nitridu hafnia a jeho mřížková konstanta (a_0) (b) v závislosti na použité zastavovací podmínce iteračního algoritmu (velikost předpokládané nepřesnosti vypočítané energie základního stavu). Vždy byly použity osmiatomová simulační buňka, Monkhorstova–Packova mřížka s 6 k-pointy v každém směru, energetický cutoff vlnové funkce $E_{\text{cut}} = 30$ Ry, energetický cutoff hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronu $\rho_{\text{cut}} = 240$ Ry a marzariovsko-vanderbiltovské rozmazání stavů okolo Fermiho meze o šířce 0,1 eV. V levé části se s dalším zpřísňováním zastavovací podmínky získané výsledky již nezpřesňují, zatímco výpočetní čas dále narůstá.

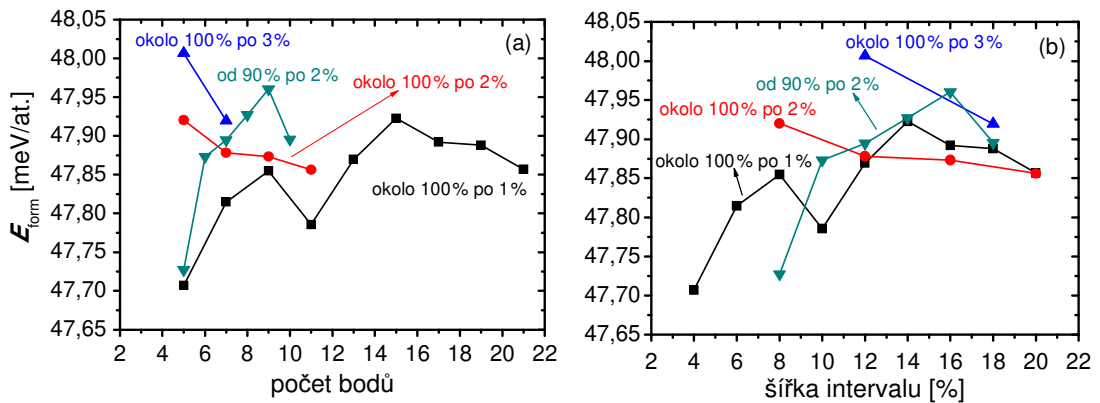
4.4.6. Vliv množiny objemů (izotropních deformací) simulační buňky na vypočítané vlastnosti krystalů

Jak uvádí sekce 4.1, vlastnosti krystalů (mřížková konstanta, objemový modul tuhosti a energie základního stavu, již lze dále využít například k výpočtu formovacích energií) se získávají fitováním Birchovy rovnice na křivku $E(V)$, získanou pomocí několika izotropních (symetrii zachovávajících a pouze objem měnících) deformací. Protože má Birchova rovnice 4 parametry, je nejmenší počet bodů použitelný k jejímu fitování roven 4; tehdy dojde k jejich přesné interpolaci (korelace křivky s body bude rovna 1). Dosud uváděné výsledky vycházely z křivek $E(V)$ s 21 různými body V , odpovídajícími 90–110 % původního odhadu a_1 mřížkové konstanty, tedy asi 73–133 % původního odhadu V_1 objemu, což je patrné zejména z vodorovných os obr. 9a, 9b a 10b.

Obrázky 23 a 24 ukazují, že i s jinými množinami bodů V lze hledané parametry Birchovy rovnice B , V_0 a E_0 získat. Na příkladu objemového modulu tuhosti tuhého roztoku Hf_{0.5}Y_{0.5}N (obr. 23) a jeho formovací energie (obr. 24), vypočítané pomocí jeho rovnovážné energie E_0 a rovnovážných energií jeho komponent HfN a YN skrze vztah (1), ukazují vliv výběru množiny objemů V .



Obr. 23: Objemový modul tuhosti tuhého roztoku $Hf_{0,5}Y_{0,5}N$ (B) v závislosti na množině bodů použitých k fitování Birchovy rovnice (a) a na šířce intervalu hodnot a/a_1 (b). Pro ostatní parametry výpočtu viz popis obrázku 22.



Obr. 24: Formovací energie tuhého roztoku $Hf_{0,5}Y_{0,5}N$ z čistých nitridů HfN a YN (E_{form}) v závislosti na počtu bodů použitých k fitování Birchovy rovnice (a) a na šířce intervalu hodnot a/a_1 (b). Pro ostatní parametry výpočtu viz popis obrázku 22.

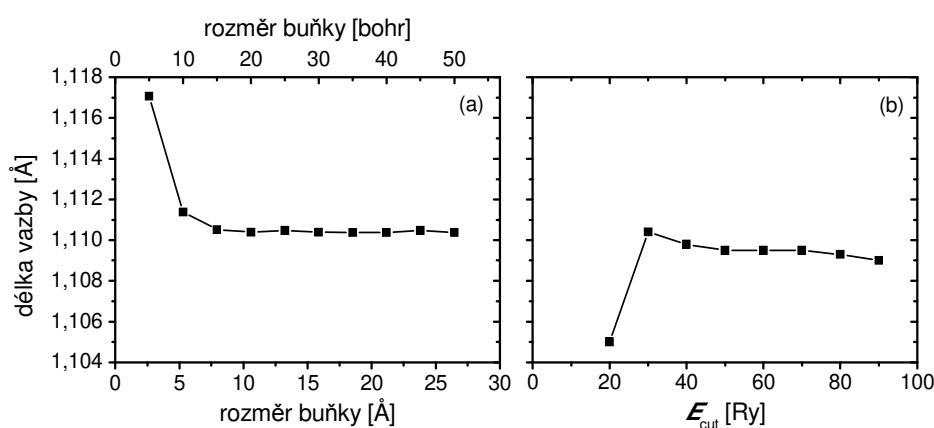
Panely (a) obrázků 23 a 24 udávají vypočítané vlastnosti krystalů v závislosti na počtu bodů (hodnot V), které jednotlivé barevně odlišené typy množin obsahovaly. Z těchto panelů lze vyčíst, že pro danou vzdálenost mezi sousedními body vede menší počet započítaných bodů na méně přesné výsledky. Pro danou šířku intervalu vymezeného všemi body a pro rovnovážný objem blízko středu tohoto intervalu (tj. nikoli nesouměrně od 90 % a_1 , ale souměrně okolo 100 % a_1 za předpokladu dobrého odhadu a_1) lze však i s nižším počtem bodů (např. polovičním: okolo 100 % po 2 %) získat stejně přesné výsledky jako s plným počtem 21 bodů (okolo 100 % po 1 %). Panely (b) zobrazují tytéž hodnoty s vodorovnými osami upravenými na šířku intervalu měřenou v procentech a_1 a totožnost výsledků získaných s 1% a s 2% krokem při zachování plné šířky intervalu je z nich ještě patrnější. Toto snížení počtu bodů z 21 na 11 lze využít při časově náročných výpočtech.

4.4.7. Výpočet vlastností molekuly N₂

K výpočtu formovacích energií nitridů přechodových kovů je zapotřebí určit energie čistých kovů a energii molekuly dusíku. Modelování izolovaných molekul se od modelování periodických krystalů liší zejména ve výběru počtu k-pointů. Protože u molekuly nemají velké vlnové délky pro vlnovou funkci význam, postačuje k přesnému výpočtu jeden k-point, formálně Monkhorstova–Packova mřížka s 1 k-pointem v každém směru. Energetické cutoffy a ostatní parametry mají stejný význam jako u krystalů.

V případě periodických okrajových podmínek je zapotřebí zvolit dostatečně velkou simulační buňku, aby molekula neinteragovala se svými periodickými obrazy. Program PWscf umožňuje také izolaci simulační buňky (eliminaci okrajových podmínek), i v takovém případě musí být buňka dostatečně velká, aby v ní nebyla vlnová funkce molekuly nepřírozeně stlačena. Veličinou, podle níž lze správné nastavení simulace otestovat, je délka vazby N≡N, tedy výsledná vzdálenost modelovaných atomů po provedení optimalizace geometrie.

Obrázek 25 vyšetřuje konvergenci délky vazby v dusíkové molekule spolu s (a) velikostí izolované krychlové simulační buňky a (b) energetickým cutoffem vlnové funkce. Zkonvergovaná délka vazby 1,109 Å pro $E_{\text{cut}} = 90$ Ry se od často udávané experimentální hodnoty 1,0976 Å liší o pouhé 1 %. Pro další práci byly vybrány hodnoty 20 bohrů pro velikost simulační buňky a 30 Ry pro energetický cutoff E_{cut} .



Obr. 25: Závislost vypočítané délky vazby v molekule N₂ na rozměru krychlové simulační buňky (pro fixní energetický cutoff 30 Ry; panel a), a na energetickém cutoffu vlnové funkce (pro fixní velikost buňky 20 bohrů = 10,5 Å; panel b) při energetickém cutoffu hustoty elektronových stavů 240 Ry.

4.5. Specifika výpočtů pro magnetické materiály (Ho, HoN, Hf_xHo_{1-x}N), a vliv parametrů výpočtů na jejich vlastnosti

Všechny dosud prováděné výpočty předpokládaly, že spiny elektronů modelovaného systému budou vzájemně spárované, tedy výsledná magnetizace materiálu bude nulová. Program pw.x umožňuje provést také výpočet s nespárovanými spiny, to jest s dvojnásobným počtem jednoelektronových stavů. Hustota nespárovaných spinů (magnetický moment), celková i na jednotlivých atomech, je pak dalším z výsledků výpočtu. V těchto výpočtech je součástí vstupního souboru úvodní odhad, kolik ($\neq 50\%$) elektronových spinů jednotlivých prvků bude na počátku self-konzistentního výpočtu mířit jedním směrem, což odpovídá ferromagnetické konfiguraci. Pro modelování antiferromagnetických konfigurací je případně možné atomy každého prvku rozdělit na dvě skupiny, přičemž úvodní nasměrování spinů každé skupiny bude zadáno na opačnou stranu.

Pro materiály hcp-Y, hcp-Hf, bcc-Ta, bcc-Mo, [NaCl]-HfN, [NaCl]-YN a [NaCl]-Hf_{0,5}Y_{0,5}N bylo prokázáno, že výpočet s úvodním rozložením spinů kovových prvků odpovídajícím ferromagnetické konfiguraci konverguje ke stejným výsledkům (B , a_0 , a zejména E_0) jako nemagnetický výpočet předpokládající spárované spiny. Úvodní magnetizace byla totiž během self-konzistentního výpočtu odstraněna a výsledná magnetizace byla u všech těchto materiálů znovu nulová. Dále v práci se tak pro materiály složené z těchto prvků, jakož i pro diboridy kovů předpokládají spárované spiny a nulová magnetizace. Experimentálně jsou tyto kovy považovány za paramagnetické, což odpovídá nespárovaným, ale náhodně rozloženým spinům, ovšem model takové konfigurace by vyžadoval mnohoatomovou simulační buňku a podobnost výsledků získaných nemagnetickým výpočtem a experimentálních dat poukazuje na to, že jde o dostatečně přesnou aproximaci.

Použitý software umožňuje předpokládat vzájemně spárované spiny elektronů i v simulačních buňkách s lichým počtem kvantově popsanych elektronů, což se týká například tuhých roztoků Hf_{0,75}Y_{0,25}N, Hf_{0,75}Ta_{0,25}N, Hf_{0,25}Y_{0,75}N nebo Hf_{0,25}Ta_{0,75}N s osmiatomovými simulačními buňkami Hf₃Y₁N₄, Hf₃Ta₁N₄, Hf₁Y₃N₄, resp. Hf₁Ta₃N₄. Kontrolní výpočty s šestnáctiatomovými buňkami Hf₆Y₂N₈ a Hf₆Ta₂N₈ [s bázovými vektory $(2a, 0, 0)$, $(0, a, 0)$ a $(0, 0, a)$, tj. oproti tab. 3 zdvojnásobenými ve směru x ,

v němž byl pro získání odpovídajících výsledků snížen počet k -pointů na polovinu – byla použita Monkhorstova–Packova mřížka $6 \times 12 \times 12$] prokázaly, že velikost simulační buňky nemá ani v tomto případě na výsledky vliv.

Jiná situace nastává u látek obsahujících vnitřně přechodový f -kov, vzácnou zeminu holmium. Také čisté Ho, krystalizující v hexagonální (hcp) soustavě, je za pokojové teploty považováno za paramagnetickou látku. Jeho nitrid HoN je dle [58] ovšem ferromagnetický. Situace v modelování materiálů obsahujících holmium je dále komplikována nedostupností ultrasoft pseudopotenciálu. Pro tento prvek byl tak jako pro jediný v celé práci používán pseudopotenciál z kategorie norm-conserving, vyžadující větší energetický cutoff vlnové funkce.

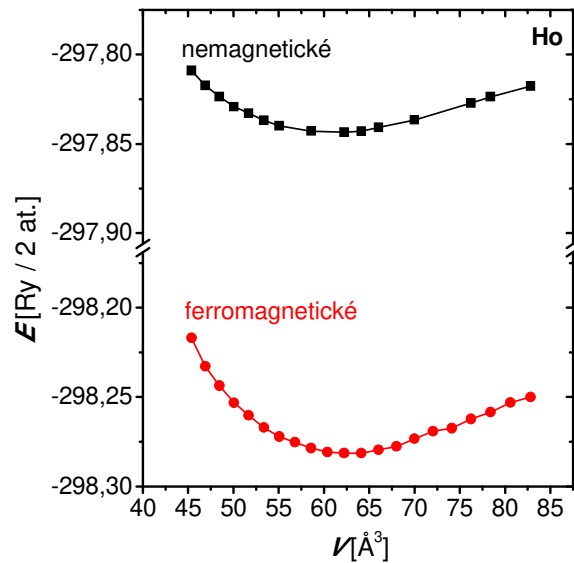
Self-konzistentní výpočet ale i při dostatečných cutoffech hůře konverguje, často lze mezi dvěma po sobě jdoucími iteracemi pozorovat nárůst odhadované nepřesnosti vypočítané energie, což poukazuje na hrozbu, že iterativně nalezená vlnová funkce nebude odpovídat globálnímu energetickému minimu systému, nýbrž pouze jistému minimu lokálnímu. Různě kvalitně nalezené energie pro jednotlivé objemy se pak projevují na snížené hladkosti křivky $E(V)$, která pak méně odpovídá Birchově rovnici. Přesnost proložení Birchovy rovnice vypočítanými hodnotami lze měřit jednak pomocí jejího parametru B' , jehož očekávaná hodnota je okolo čísla 4, jednak pomocí korelace mezi křivkou (tedy body $E_B(V)$ vypočítanými pro jednotlivá V pomocí Birchovy rovnice (3) po jejím nafitování) a skutečnými body $E(V)$, získanými kvantovým výpočtem. Tato korelace byla určována dle vztahu

$$r = 1 - \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (E(V_i) - E_B(V_i))^2}{\sum_{i=1}^n (E(V_i) - \bar{E})^2}}, \quad (17)$$

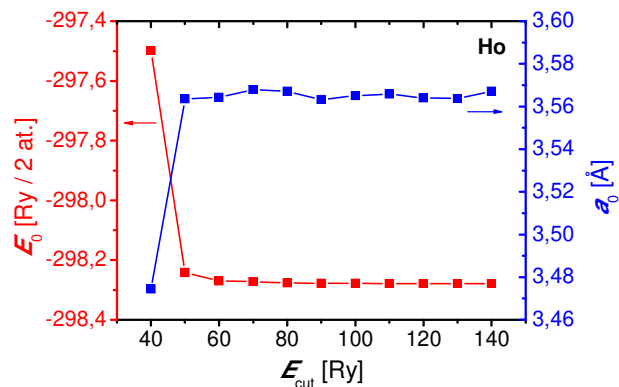
kde n je počet objemů (izotropních deformací) V_i použitých pro fitování Birchovy rovnice, $E(V_i)$ jsou hodnoty energie získané kvantovým výpočtem, $E_B(V_i)$ jsou energie vypočítané z nafitované Birchovy rovnice a \bar{E} je střední hodnota energií $E(V_i)$. U hladkých křivek, proložených všemi 21 body, získávaných pro materiály neobsahující holmium a pozorovatelných na obrázcích 9, 10 a 12, je hodnota r větší než 0,999 9, běžně dosahuje 0,999 99 a pozorovat lze i případy s korelací 0,999 999.

Obrázek 26 ukazuje závislost energie primitivní dvouatomové buňky krystalu hcp-Ho na jejím objemu při nemagnetickém a ferromagnetickém výpočtu. Dvouatomová buňka byla zvolena z důvodu lepší konvergence výpočtů, než jaké bylo dosahováno při použití pravoúhlé čtyřatomové buňky popsané v tabulce 1. Z obrázku jednoznačně plyne, že ferromagnetická konfigurace je u holmia energeticky preferovanější než nemagnetická (tím není řečeno nic o paramagnetické), a byla tak dále v práci předpokládána (obdobně jako např. pro veškeré vzácné zeminy ve výpočtech v práci [59]). V obrázku 26 lze vyčíst také lepší konvergenci ferromagnetických výpočtů, neboť jim odpovídající křivka $E(V)$ (byť méně hladká a hůře odpovídající Birchově rovnici než křivky získané výpočty energií nemagnetických materiálů) je tvořena všemi 21 body vedoucími na $r = 0,9986$, zatímco křivka $E(V)$ odpovídající nemagnetickým výpočtům je tvořena pouhými 15 použitelnými body vedoucími i přes jejich nižší počet na obdobné $r = 0,9985$. V ostatních šesti případech self-konzistentní výpočet buď nekonvergoval k energetickému minimu, nebo vedl do lokálních minim se znatelně většími energiemi; takové body by ležely viditelně výše než ostatní a před fitováním Birchovy rovnice je vhodné je z křivky vyloučit, neboť by jejich přítomnost vedla na méně správné parametry E_0 , a_0 a B a horší B' .

Za povšimnutí stojí také poslední bod ferromagnetické křivky na obrázku 26. Je příkladem výpočtu, který zkonvergoval k jistému energetickému minimu, ne tak vzdálenému od hodnoty očekávané myšlenou extrapolací Birchovy rovnice vycházející z ostatních bodů, ale na viditelné vybočení z křivky rozdíl postačuje. Jeho nižší energie (odlišně zkonvergované body však častěji mají energii vyšší) souvisí také s odlišnou výslednou magnetizací. Pro její měření zavedme jednotku magnetického momentu Bohrov magneton jako $\mu_B = e\hbar/2m_0$. Zatímco tedy výsledná celková magnetizace buňky v závislosti na objemu až na drobné odchylky monotónně rostla od $7,88 \mu_B$ na simulační buňku (2 atomy Ho) pro nejmenší objem k $7,97 \mu_B$ na simulační buňku pro druhý největší objem, výpočet s největším objemem vedl opět na $7,88 \mu_B$. Výsledná magnetizace je tedy užitečným nástrojem k identifikaci bodů, které by neměly být do fitování Birchova vztahu zahrnuty. I malé odchylky magnetizace, a tedy též energie, často neodhalitelné vizuální inspekcí, mohou hrát při fitování špatnou roli a jejich přítomnost může vést na chybně určené vlastnosti E_0 nebo B .



Obr. 26: Vypočítané hodnoty energie základního stavu hexagonálního holmia Ho (E) v závislosti na objemu dvouatomové simulační buňky (V) pro nemagnetickou (spárované spiny) a ferromagnetickou konfiguraci. U nemagnetické konfigurace jsou zobrazeny jen body, kde výpočet zkonvergoval ke kvalitním energetickým minimům (vynechány body vybočující z křivky). Byla použita Monkhorstova–Packova mřížka s 12 k-pointy v každém směru, energetický cutoff vlnové funkce $E_{\text{cut}} = 80$ Ry a marzariovsko-vanderbiltovské rozmazání stavů okolo Fermiho meze o šířce 0,1 eV.



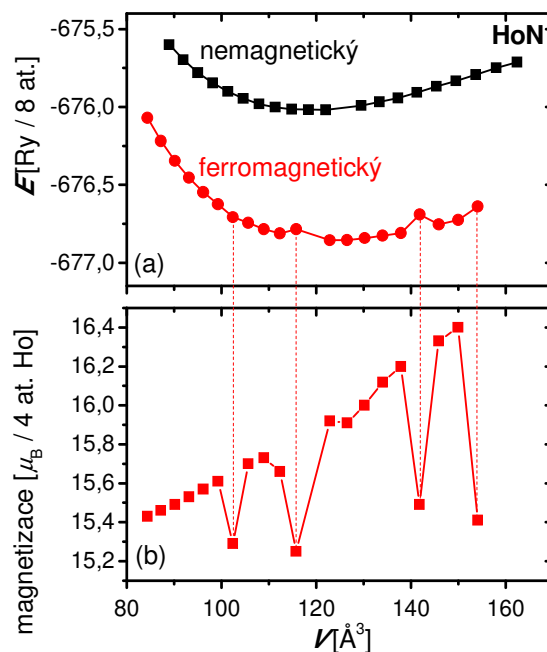
Obr. 27: Energie základního stavu holmia (E_0) a jeho mřížková konstanta (a_0) v závislosti na energetickém cutoffu vlnové funkce použitým při výpočtu (E_{cut}) při dvouatomové simulační buňce s romboickou (kosočtvercovou) podstavou, Monkhorstově–Packově mřížce s 12 k-pointy v každém směru a energetickém cutoffu hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronu $\rho_{\text{cut}} = 560$ Ry. Zkonvergovaná hodnota a_0 (odpovídající objemu dvouatomové buňky $61,7 \text{ \AA}^3$) je v souladu s literaturou, udávající atomový objem okolo 30 \AA^3 [59, 60].

Po těchto zjištěních je možné za pomoci popsané metody zpracování závislostí $E(V)$ vybrat pro výpočty s holmiem, popsaným pseudopotenciálem z kategorie norm-conserving, vhodný energetický cutoff vlnové funkce E_{cut} . Obrázek 27 pomocí tradiční konvergence rovnovážné energie E_0 a mřížkové konstanty a_0 ukazuje, že vhodnou volbou jsou hodnoty 60–80 Ry. Hodnoty E_0 a a_0 byly získány fitováním Birchovy rovnice na 10–19 z původních 21 bodů $E(V)$ s ohledem na co nejhladší křivku a její co nejlepší korelaci s Birchovou rovnicí. Pro vyšší cutoffy výpočty obecně lépe konvergují (menším počtem iterací tak částečně kompenzují pomalejší výpočet) a k pádu do nekvalitních lokálních energetických minim dochází méně často, což se projevilo vyšším počtem použitelných bodů $E(V)$ při vyšších cutoffech (od 100 Ry vždy nejméně 17).

Obrázek 28a uvádí další aplikaci popsaného výpočetního postupu, tentokrát na získání energií nitridu holmia HoN, krystalizujícího v krychlové (NaCl) struktuře. Byly použity energetické cutoffy $E_{\text{cut}} = 70$ Ry pro vlnovou funkci a $\rho_{\text{cut}} = 360$ Ry pro elektronovou hustotu. V případě ferromagnetického výpočtu zahrnoval úvodní odhad souhlasnou orientaci více než poloviny spinů každého ze čtyř atomů Ho v osmiatomové buňce. Magnetický moment na atomech dusíku byl v tomto úvodním odhadu nulový, na konci výpočtu na nich určitý magnetický moment (o dva řády slabší než v případě atomů holmia) lokalizován býval. Obrázek prokazuje, že stejně jako pro čisté holmium je také pro jeho nitrid ferromagnetický stav energeticky preferovanější než nemagnetický. Z absence jednoho z 21 bodů je patrné, že pro objem odpovídající 101 % a_1 ani nemagnetický, ani ferromagnetický výpočet během 50 iterací, nastavených jako maximální povolený počet, nezkonvergovaly. Obrázek 28b pak uvádí výslednou magnetizaci osmiatomové simulační buňky po jednotlivých výpočtech s ferromagnetickou konfigurací. Body s magnetizací výrazně nižší oproti svému okolí nemohou být použity pro fitování Birchovy rovnice.

Tab. 8: Vlastnosti nemagnetického a ferromagnetického kubického nitridu holmia, získané jako parametry Birchovy rovnice fitované na různé množiny bodů $E(V)$. Detaily výběru množin jsou uvedeny v textu.

		E_0 [eV/at.]	a_0 [Å]	B [GPa]	B'	r
nemagnetický	20 bodů	-1149,712	4,913	148,3	4,34	0,999 620
	19 bodů	-1149,713	4,915	149,9	4,11	0,999 818
ferromagnetický	20 bodů	-1151,120	4,967	151,2	4,12	0,994 377
	18 bodů	-1151,143	4,974	156,8	3,76	0,999 205
	16 bodů	-1151,135	4,981	142,1	4,22	0,999 978



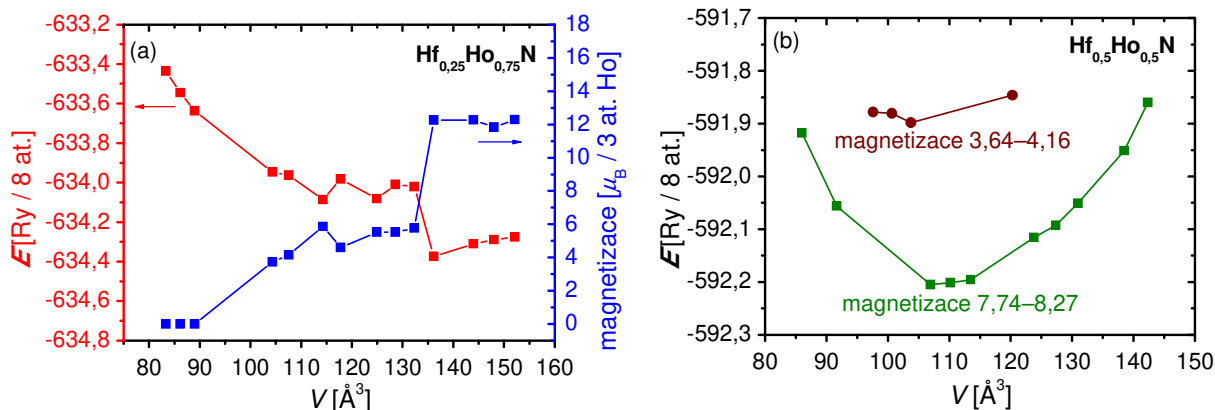
Obr. 28: Vypočítané hodnoty energie základního stavu kubického nitridu holmia HoN (E) v závislosti na objemu osmiatomové simulační buňky (V) pro nemagnetickou (spárované spiny) a ferromagnetickou konfiguraci (a) a celková magnetizace v simulační buňce Ho_4N_4 (b). Svislé čáry zdůrazňují souvislost mezi menší výslednou magnetizací a pozicí dotyčného bodu mimo hladkou křivku $E(V)$. Byla použita Monkhorstova–Packova mřížka s 12 k-pointy v každém směru, energetický cutoff vlnové funkce $E_{\text{cut}} = 70 \text{ Ry}$, energetický cutoff elektronové hustoty $\rho_{\text{cut}} = 360 \text{ Ry}$ a marzariovsko-vanderbiltovské rozmazání stavů okolo Fermiho meze o šířce 0,1 eV.

Tabulka 8 udává parametry Birchovy rovnice nafitované na různé množiny bodů $E(V)$ spolu s korelací mezi původními $E(V)$ a z Birchovy rovnice vycházejícími $E_B(V)$. Jsou uvedeny hodnoty pro nemagnetický HoN s plnou 20bodovou křivkou z obr. 28a a s 19bodovou křivkou (bez posledního bodu), pro ferromagnetický HoN s plnou 20bodovou křivkou z obr. 28a, s 18prvkovou množinou bodů vybranou pouhou vizuální inspekcí 20bodové křivky (vyloučením dvou nejvíce vybočujících bodů) a s 16prvkovou křivkou, vzniklou důsledným vyloučením bodů s vymykající se magnetizací, na obrázku 28 označených svislými čarami. Z tabulky vyplývá, že rozdíl mezi kvalitou 18bodové a 16bodové křivky, projevující se zejména na korelaci, není zanedbatelný a v tomto případě má měřitelný vliv zejména na objemový modul tuhosti B .

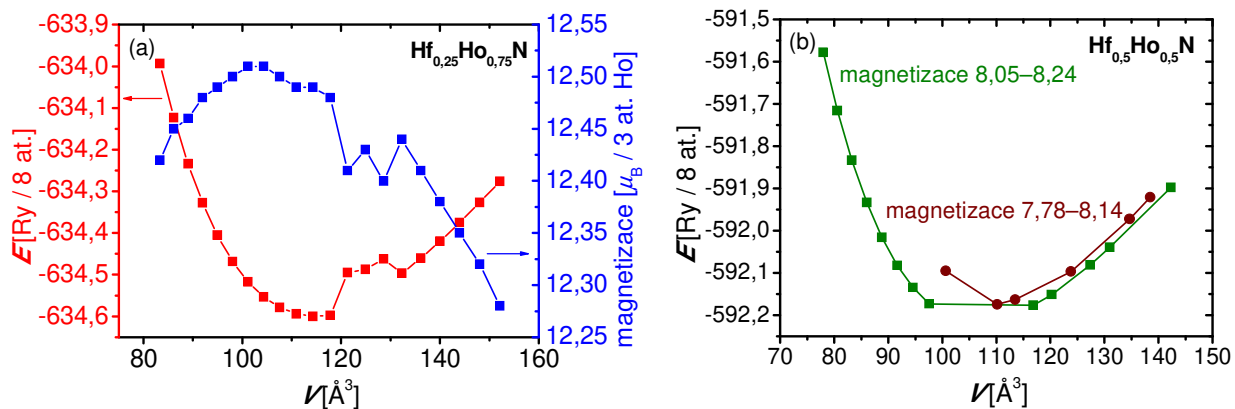
Své magnetické vlastnosti si nitrid holmia vnáší i do tuhých roztoků. Obrázek 29 se zabývá roztokem $\text{Hf}_x\text{Ho}_{1-x}\text{N}$ ve dvou různých složeních s tím, že úvodní odhad, tvořící vstup do self-konzistentního výpočtu, lokalizoval nespárované spiny pokusně na atomy hafnia. Očekávané vynulování magnetizace v průběhu výpočtu však ve všech případech

nenastalo. Na obrázku 29a je závislost $E(V)$ pro materiál $\text{Hf}_{0,25}\text{Ho}_{0,75}\text{N}$ vypočítaná s dostatečně vysokými cutoffy $E_{\text{cut}} = 80 \text{ Ry}$ a $\rho_{\text{cut}} = 560 \text{ Ry}$ zobrazena společně s výslednými magnetizacemi, které byly nulové jen pro tři nejmenší objemy. Dále lze nahlédnout, že ani přes dobře zvolený úvodní odhad mřížkové konstanty a_1 energetické minimum v křivce není obsaženo, její fitování pomocí Birchovy rovnice je zcela vyloučeno. Kromě nulové magnetizace lze pozorovat ještě skupinu středních objemů s magnetizacemi mezi 4 a 6 μ_{B} na buňku a skupinu největších objemů s přibližně 12 μ_{B} na buňku, přičemž skupiny s větší magnetizací mají menší energii. Takto nerealistické křivky $E(V)$ jsou typické pro modely, v nichž jsou nespárované spiny na počátku lokalizovány na jediný atom, zde jde o atom Hf v simulační buňce $\text{Hf}_1\text{Ho}_3\text{N}_4$. (Jsou-li ale lokalizovány na atom Ho v buňce $\text{Hf}_3\text{Ho}_1\text{N}_4$, křivka má přibližně tvar písmene W, neboť pro objemy v blízkosti rovnovážného V_0 výpočet paradoxně konverguje k nekvalitním lokálním minimům, tedy nižším magnetizacím a vyšším energiím. Po vyloučení těchto bodů lze ale na okrajové části Birchovu rovnici úspěšně nafitovat a získat realistické výsledky.) Výsledná magnetizace byla i přes počáteční lokalizaci na atomy Hf lokalizována zejména na atomech Ho. Obrázek 29b na příkladu $\text{Hf}_{0,5}\text{Ho}_{0,5}\text{N}$ potvrzuje, že při větším počtu atomů s nespárovanými spiny v simulační buňce dostáváme křivky podobné těm z obrázků 26 nebo 28, kde byly v buňkách vždy dva nebo čtyři ferromagnetické atomy, s tím, že rozdíly mezi magnetizacemi jsou zde vyšší. Obrázek zdůrazňuje rozdělení bodů $E(V)$ do skupin podle hodnoty výsledné magnetizace, zdánlivě tak každá skupina bodů popisuje jiný materiál, přičemž vše (zejména nejnížší energie) ukazuje na to, že nejrealističtější je materiál s nejvyšší magnetizací. Není bez zajímavosti, že na rozdíl od případů zobrazených v obrázcích 26, 28 nebo 29a zde v rámci každé ze skupin magnetizace s rostoucím objemem neroste, ale klesá. Pro fitování Birchovy rovnice a výpočet vlastností krystalu se tedy užívá výhradně spodní křivka.

Obrázek 30 je analogií obrázku 29 s tím rozdílem, že úvodní odhad, tvořící vstup do self-konzistentního výpočtu, lokalizoval nespárované spiny již realisticky na atomy holmia. Důsledkem jsou očekávané tvary křivek, v nichž nedochází k rozpadu magnetizací na skupiny lišící se o stovky procent. Podobně jako v obrázku 28 (ale na rozdíl od obrázku 29) tak postačuje pouhé vyloučení několika hůře zkonvergovaných bodů, a křivky lze k výpočtu vlastností krystalů použít. V následující kapitole byly použity vlastnosti získané z dat na obrázku 30 (nikoliv 29).



Obr. 29: Vypočítané hodnoty energie základního stavu kubického tuhého roztoku $\text{Hf}_x\text{Ho}_{1-x}\text{N}$ (E) pro dvě různá x v závislosti na objemu osmiatomové simulační buňky (V). Na počátku každého výpočtu měly atomy Ho nulový a atomy Hf nenulový magnetický moment (opačný případ viz obr. 30). Na panelu (a) je závislost $E(V)$ pro $\text{Hf}_{0.25}\text{Ho}_{0.75}\text{N}$ (červeně) zobrazena společně s výslednou magnetizací simulační buňky (modře) pro zdůraznění poklesu energie s rostoucí magnetizací. Na panelu (b) jsou body křivky $E(V)$ pro $\text{Hf}_{0.5}\text{Ho}_{0.5}\text{N}$ rozděleny na dvě skupiny podle dosažené výsledné magnetizace (v Bohrových magnetonech na dva atomy Ho). Byla použita Monkhorstova–Packova mřížka s 12 k-pointy v každém směru, marzariovsko-vanderbiltovské rozmazání stavů okolo Fermiho meze o šířce 0,1 eV. Energetické cutoffy činily (a) $E_{\text{cut}} = 80$ Ry, $\rho_{\text{cut}} = 560$ Ry, (b) $E_{\text{cut}} = 70$ Ry, $\rho_{\text{cut}} = 360$ Ry.



Obr. 30: Vypočítané hodnoty energie základního stavu kubického tuhého roztoku $\text{Hf}_x\text{Ho}_{1-x}\text{N}$ (E) pro dvě různá x v závislosti na objemu osmiatomové simulační buňky (V). Na počátku každého výpočtu měly atomy Ho nenulový a atomy Hf nulový magnetický moment (opačný případ viz obr. 29). Na panelu (a) je závislost $E(V)$ pro $\text{Hf}_{0.25}\text{Ho}_{0.75}\text{N}$ (červeně) zobrazena společně s výslednou magnetizací simulační buňky (modře). Tři body s viditelně menší magnetizací mají také vyšší energii, ale oproti obr. 29 jsou rozdíly minimální. Na panelu (b) jsou body křivky $E(V)$ pro $\text{Hf}_{0.5}\text{Ho}_{0.5}\text{N}$ rozděleny na dvě skupiny podle dosažené výsledné magnetizace (v Bohrových magnetonech na dva atomy Ho). Byla použita Monkhorstova–Packova mřížka s 12 k-pointy v každém směru, marzariovsko-vanderbiltovské rozmazání stavů okolo Fermiho meze o šířce 0,1 eV. Energetické cutoffy činily (a) $E_{\text{cut}} = 80$ Ry, $\rho_{\text{cut}} = 560$ Ry, (b) $E_{\text{cut}} = 70$ Ry, $\rho_{\text{cut}} = 360$ Ry.

5. Výsledky a diskuse

Tato kapitola obsahuje výsledky získané s pomocí optimálních parametrů výpočtů, nalezených v sekcích 4.4 a 4.5 (výsledky získané s různými parametry výpočtu jsou zmíněny jen pro bór, který nebyl ve většině tam uvažovaných materiálů obsažen). Určovány byly zejména preferované krystalické struktury jednotlivých materiálů a jejich mřížkové parametry, objemové moduly pružnosti, další mechanické vlastnosti (z časových důvodů pouze pro kubické materiály), formovací entalpie nitridů a boridů z čistých prvků a směšovací entalpie i volné entalpie tuhých roztoků dvou nitridů. Pro některé tuhé roztoky byl navíc prozkoumán vliv způsobu rozložení atomů jednotlivých prvků na jejich vlastnosti. Některé výsledky jsou v závěrečné sekci 5.5 srovnány s dostupnými experimentálními daty.

5.1. Jednoprvkové materiály

Při zkoumání sloučenin se nelze vyhnout výpočtu některých vlastností prvků, jejichž atomy obsahují. Pro výpočet formovacích energií nitridů a boridů kovů je zapotřebí znát energie základních stavů čistých kovů, ale také molekuly N_2 a čistého bóru. Zatímco dusíková molekula ne zcela patří do fyziky pevných látek, kovy a bór lze vyšetřit pomocí zjištění závislosti energie na objemu $E(V)$, která se dosti přesně řídí Birchovým vztahem. Po jeho proložení vypočítanými daty lze i pro jednoprvkové materiály určit mřížkovou konstantu a_0 (případně poměr c_0/a_0 u šesterečných látek), objemový modul tuhosti B a energii základního stavu E_0 , dále využitelnou ke zmíněnému výpočtu formovacích energií.

Z přechodových kovů byly v práci zkoumány yttrium, hafnium, tantal, molybden a holmium. Z toho Ta a Mo krystalizují v kubické prostorově středované struktuře (bcc, viz obr. 1). Výpočty jejich vlastností byly provedeny s primitivní dvouatomovou simulační buňkou, s energetickým cutoffem vlnové funkce $E_{\text{cut}} = 30$ Ry, s energetickým cutoffem hustoty elektronového náboje $\rho_{\text{cut}} = 240$ Ry, s Monkhorstovou–Packovou mřížkou k-pointů $12 \times 12 \times 12$ a s rozmazáním obsazenosti stavů v okolí Fermiho meze o šířce 0,1 eV. Tyto hodnoty výpočetních parametrů byly jako vhodné určeny v sekci 4.4 a také další výpočty je z většiny budou využívat.

Získanými body $E(V)$ byla proložena Birchova rovnice a její parametr $V_0 = a_0^3$, z něž byla určena mřížková konstanta a_0 , byl využit při výpočtu mechanických vlastností postupem ze sekce 4.2, přičemž tam popsany první deformační mód byl nahrazen již známou hodnotou objemového modulu B . Výsledky shrnuje následující tabulka 9. Jejich shoda s dostupnými experimentálními daty pro C_{ij} [61–63] je obvykle (kromě C_{44} pro tantal, jehož udávaná hodnota je 87 GPa) lepší než 10 %.

Tab. 9: Vypočítané vlastnosti kubických přechodových kovů (Ta, Mo). Mřížková konstanta a_0 je udána v Å, složky tenzoru pružnosti C_{ij} a objemový, stříhový a Youngův modul pružnosti B , G a E jsou udány v GPa, Poissonovo číslo ν je bezrozměrné.

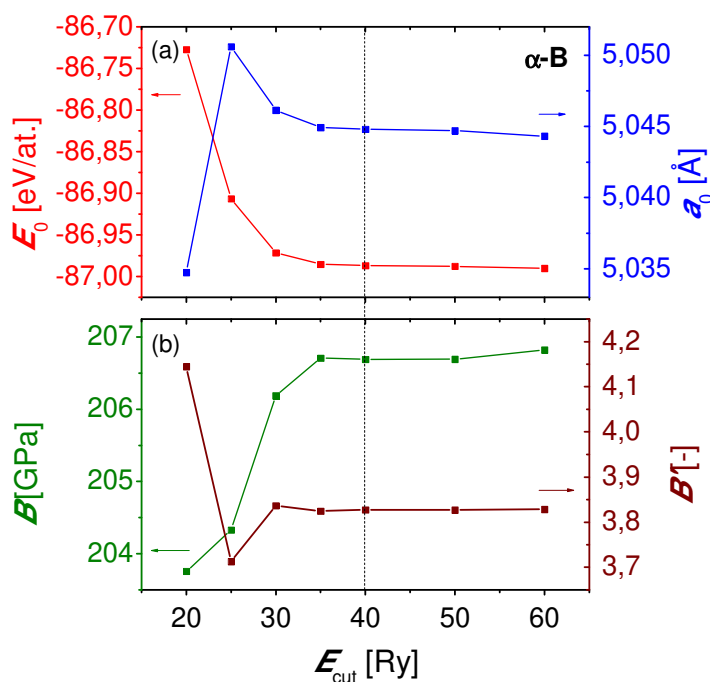
	Ta	Mo
a_0	3,32	3,16
B	194	257
C_{11}	248	438
C_{12}	167	166
C_{44}	68	104
G_{Voigt}	57	117
G_{Reuss}	54	115
G	55	116
E	152	302
ν	0,37	0,30

Y, Hf a Ho krystalizují v šesterečné těsně uspořádané struktuře (hcp, viz obr. 2). Byly modelovány pomocí čtyřatomové simulační buňky známé z tabulky 1, popřípadě pomocí jejího dvojnásobku, vzniklého zopakováním buňky ve směru x . Jejich nalezené vlastnosti jsou shrnuty v tabulce 10. Pro holmium, jež bylo pro lepší konvergenci modelováno primitivní dvouatomovou simulační buňkou, byl využit norm-conserving pseudopotenciál a pro ověření správnosti výsledků bylo provedeno několik výpočtů s energetickými cutoffy zvýšenými na $E_{\text{cut}} = 60\text{--}80$ Ry a $\rho_{\text{cut}} = 360\text{--}560$ Ry; uvedeny jsou průměrné výsledné hodnoty (při správné technologii výběru vhodných bodů pro fitování Birchovy rovnice činily rozdíly mezi výsledky méně než 5 %). Tabulka ukazuje, že objemový modul tuhosti ferromagnetického holmia přesahuje objemový modul tuhosti nemagnetického holmia o 50 %. Výsledná magnetizace činila 7,8–8,0 μ_B na dvouatomovou simulační buňku, v rámci uvedeného intervalu rostla s jejím objemem.

Tab. 10: Vypočítané vlastnosti šesterečných přechodových kovů (Y, Hf, Ho). Mřížková konstanta a_0 je udána v Å, poměr mřížkových konstant c_0/a_0 je bezrozměrný a objemový modul pružnosti B je udán v GPa.

	Y	Hf	Ho nemagnetické	Ho ferromagnetické
a_0	3,65	3,20	3,55	3,57
c_0/a_0	1,55	1,58	1,57	1,57
B	40	106	24	36

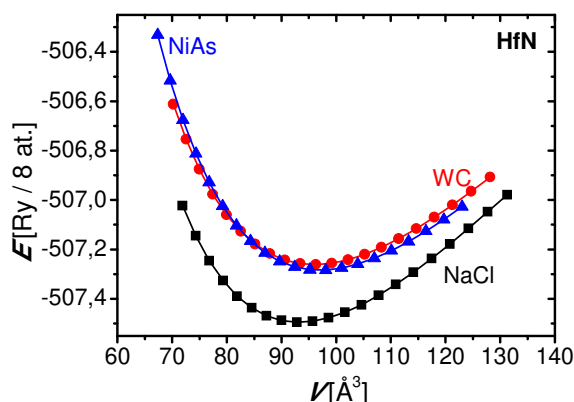
Posledním zkoumaným pevným prvkem byl bór. Byl modelován ve své stabilní α -romboedrální struktuře dvanáctiatomovou buňkou podle tabulky 2. Konvergenčním testem jeho vlastností, podobným testům z obrázků 14–16 a zobrazeným na obrázku 31, bylo zjištěno, že pro modelování bóru a diboridů je vhodné použít energetický cutoff vlnové funkce o hodnotě $E_{\text{cut}} = 40$ Ry. S touto hodnotou bylo získáno $B = 207$ GPa, $E_0 = -86,987$ eV/atom a $a_0 = 5,04$ Å. Parametrem a ve struktuře bóru rozumíme délku prvního z hraničních vektorů jeho romboedrální simulační buňky, tj. v notaci tabulky 2 vektoru o ideálních souřadnicích (2,445 Å; -1,412 Å; 4,169 Å).



Obr. 31: Konvergence vlastností bóru s energetickým cutoffem vlnové funkce (E_{cut}). (a) rovnovážná energie základního stavu (E_0) a mřížkový parametr (a_0), (b) objemový modul tuhosti (B) a jeho tlaková derivace (B'), vyjadřující míru, s jakou data $E(V)$ odpovídají Birchově rovnici. Svislá čára označuje zvolený E_{cut} , nad nímž jsou hodnoty již zkonvergovány.

5.2. Nitridy přechodových kovů

Nitridy různých kovů krystalizují v různých strukturách. Výpočty pro některé z nich byly také pro několik uvažovaných struktur provedeny a za preferovanou byla prohlášena ta struktura, která vede na nejnižší rovnovážnou energii základního stavu E_0 . Výsledky takové skupiny výpočtů ilustruje obrázek 32. Zobrazuje závislosti $E(V)$ osmiatomových buněk HfN ve strukturách NaCl, WC a NiAs po nalezení optimálního poměru mřížkových konstant c_0/a_0 pro [WC]-HfN a [NiAs]-HfN metodou z obrázku 10. Obrázek potvrzuje, že preferovanou strukturou nitridu hafnia, vedoucí na nejnižší energii (jejímž důsledkem je také nejnižší formovací energie z hafnia a dusíku, uvedená v tabulce 11), je kubická NaCl. V té krystalizují také YN a HoN. Obdobné výpočty pro TaN a MoN prokázaly, že jejich preferovanými strukturami jsou [WC]-TaN a [NiAs]-MoN.



Obr. 32: Vypočítané hodnoty energie základního stavu nitridu hafnia HfN (E) v závislosti na objemu osmiatomové simulační buňky (V) pro kubickou (NaCl) a dvě hexagonální (WC a NiAs) struktury. Byla použita Monkhorstova–Packova mřížka s 12 k-body v každém směru, energetický cutoff vlnové funkce $E_{\text{cut}} = 30$ Ry, energetický cutoff elektronové hustoty $\rho_{\text{cut}} = 240$ Ry a marzariovsko-vanderbiltovské rozmazání stavů okolo Fermiho meze o šířce 0,1 eV.

Tabulky 11 a 12 shrnují vypočítané vlastnosti kubických krystalů nitridů zkoumaných přechodových kovů, přičemž metody výpočtů se kromě rozdílů popsaných pro HoN nikterak nelišily od výpočtů provedených pro kubické kovy v sekci 5.1. Uváděné hodnoty E_{form} se vztahují k formování nitridu dané struktury a prvkového složení z molekul dusíku a z kovu v jeho preferované struktuře (hcp-Y, hcp-Hf, bcc-Ta, bcc-Mo, hcp-Ho). Z tabulky 11 jsou patrné monotónní závislosti modulu tuhosti,

a zejména mřížkové konstanty na sloupci periodické tabulky, do nějž kovový prvek patří. S rostoucím počtem valenčních elektronů roste totiž v jádře počet protonů, jejichž náboj není nevalenčními elektrony odstíněn. Tím jsou valenční elektrony silněji přitahovány do jádra a klesá poloměr atomu, což vede na menší mřížkové konstanty nitridů. Největší rozdíl mezi mřížkovými konstantami nitridů kovů ze sousedících sloupců tabulky je mezi YN a HfN, směrem ke středu periodické tabulky se rozdíly zmenšují.

Pro [NaCl]-MoN bylo zjištěno porušení Bornova kritéria stability (12c), tento materiál by tak v principu neměl existovat ani jako metastabilní. Pro jeho potenciální vysokoteplotní (30 K) supravodivost jsou ale vyvíjeny snahy o jeho přípravu a je teoreticky studován [13–15]. Důsledkem záporného C_{44} jsou však sice zde formálně vypočítané, ale reálný význam spíše postrádající mechanické vlastnosti G , E a ν . Záporné formovací energie všech uvedených nitridů jinak poukazují na fakt, že kubické struktury sice pro některé z nich nejsou nejpreferovanějšími, ale stále jsou termodynamicky výhodnější než směs krystalků kovu a plynného dusíku. Voigtův a Reussův limit pro sřihový modul G u YN téměř splývají, případný polykrystal tvořený kubickým YN by tak měl vlastnosti izotropní, zatímco u ostatních nitridů lze pozorovat někdy i významné rozdíly.

Tabulka 12 pak uvádí výsledky týkající se kubického nitridu holmia, získané jako zkonvergované hodnoty při dostatečných energetických cutoffech. Jedná se o průměry z výsledků získaných pro $E_{\text{cut}} = 60\text{--}80$ Ry a $\rho_{\text{cut}} = 360\text{--}560$ Ry. Rozdíly mezi jednotlivými výsledky však při důsledné aplikaci výpočetního postupu popsaného v sekci 4.5 nečinily nikdy více než několik jednotek procent. Při výběru bodů $E(V)$ pro fitování Birchovy rovnice pouhou vizuální inspekci hrubých dat bez ohledu na magnetizaci vypočítanou pro jednotlivé objemy však jako parametr Birchovy rovnice vycházel objemový modul tuhosti obvykle okolo 180 GPa namísto uvedených 144 GPa. Kromě HoN s ferromagnetickými atomy Ho, kde se výsledná magnetizace pohybuje mezi 15,5 a 16,0 μ_B na osmiatomovou simulační buňku (4 atomy Ho), jsou v tabulce uvedeny také vlastnosti virtuálního nemagnetického HoN. Jeho formovací energie je nižší než u ferromagnetického HoN i přes vyšší absolutní energii, protože je počítána z energie nemagnetického Ho, zatímco formovací energie ferromagnetického HoN vychází z ferromagnetického Ho.

Tab. 11: Vypočítané vlastnosti kubických nitridů přechodových kovů (YN, HfN, TaN, MoN). Mřížková konstanta a_0 je udána v Å, formovací energie z kovu a N_2 E_{form} je udána v eV/atom, složky tenzoru pružnosti C_{ij} a objemový, stříhový a Youngův modul pružnosti B , G a E jsou udány v GPa, Poissonovo číslo ν je bezrozměrné.

	YN	HfN	TaN	MoN
a_0	4,91	4,53	4,42	4,34
B	158	267	327	323
E_{form}	-1,734	-1,766	-0,853	-0,036
C_{11}	330	608	682	586
C_{12}	71	96	150	191
C_{44}	126	128	57	-61
G_{Voigt}	127	179	141	42
G_{Reuss}	127	160	83	-128
G	127	170	112	-43
E	301	420	300	-160
ν	0,18	0,24	0,35	0,58

Tab. 12: Vypočítané vlastnosti kubického nitridu holmia (HoN) s nemagnetickými a ferromagnetickými atomy Ho. Mřížková konstanta a_0 je udána v Å, objemový modul pružnosti B je udán v GPa, formovací energie E_{form} krystalu je udána v eV/atom.

	HoN nemagnetický	HoN ferromagnetický
a_0	4,91	4,97
B	151	144
E_{form}	-1,22	-1,16

Tabulka 13 shrnuje vypočítané vlastnosti hexagonálních krystalů vybraných nitridů zkoumaných přechodových kovů, přičemž metody výpočtů se nikterak nelišily od výpočtů provedených pro hexagonální kovy v sekci 5.1. Srovnáním hodnot E_{form} mezi různými hexagonálními strukturami a s kubickou strukturou z tabulky 11 lze určit, která struktura je pro daný nitrid preferovaná. Pro HfN (viz též obr. 32) stejně jako pro YN a HoN, jejichž hexagonální modifikace zkoumána nebyla a preferovaná struktura byla zvolena na základě literatury [2, 4, 5], je to kubická (NaCl), pro TaN je preferovaná hexagonální struktura WC a pro MoN hexagonální struktura NiAs. Tabulka 13 dále ukazuje, že mřížková konstanta a_0 (i atomární objem úměrný součinu $a_0^2 c_0$) klesá s růstem čísla sloupce periodické tabulky obdobně jako a_0 kubických nitridů v tabulce 11.

Tab. 13: Vypočítané vlastnosti šesterečných (WC a NiAs) nitridů přechodových kovů (HfN, TaN, MoN). Mřížková konstanta a_0 je udána v Å, poměr mřížkových konstant c_0/a_0 je bezrozměrný, objemový modul pružnosti B je udán v GPa, formovací energie E_{form} krystalu je udána v eV/atom.

	[WC]-HfN	[NiAs]-HfN	[WC]-TaN	[NiAs]-TaN	[WC]-MoN	[NiAs]-MoN
a_0	3,09	3,15	2,95	2,92	2,88	2,86
c_0/a_0	0,94	1,80	0,98	2,02	0,99	1,99
B	237	244	335	325	344	348
E_{form}	-1,369	-1,408	-1,160	-0,945	-0,335	-0,420

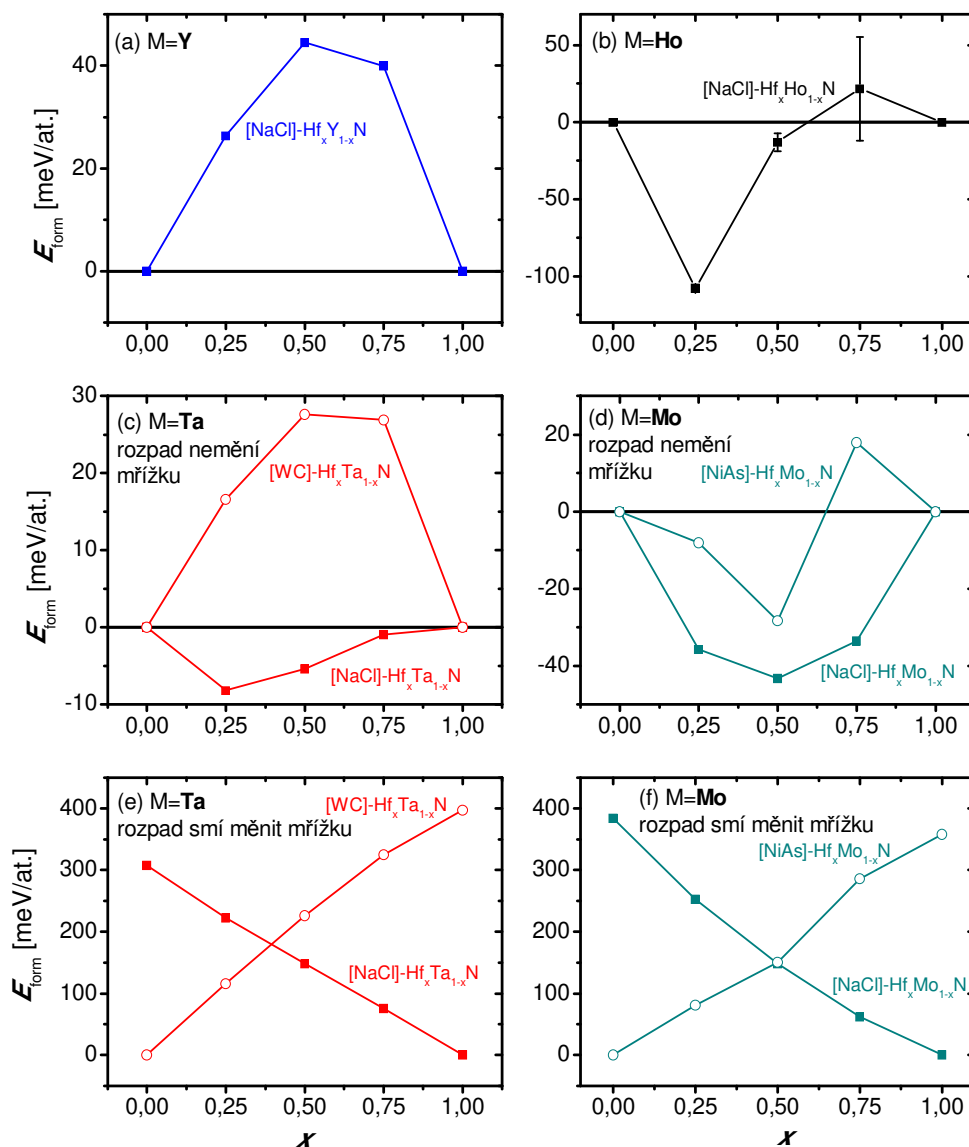
Tabulka 14 shrnuje obsah tabulek 11–13 tak, že pro každý nitrid vybírá jen jeho preferovanou strukturu. Z největší záporné formovací energie (entalpie) jejich nitridů je patrné, že ze zkoumaných kovů se s dusíkem nejintenzivněji slučují yttrium a hafnium, následované holmiem a tantalem. Energetická motivace tvorby nitridu molybdeny je ze zkoumaných kovů nejslabší.

Tab. 14: Vypočítané vlastnosti nitridů přechodových kovů (YN, HfN, HoN, TaN, MoN) v jejich preferovaných strukturách. Mřížková konstanta a_0 je udána v Å, poměr mřížkových konstant c_0/a_0 je bezrozměrný, objemový modul pružnosti B je udán v GPa, formovací energie E_{form} krystalu je udána v eV/atom.

	[NaCl]-YN	[NaCl]-HfN	[NaCl]-HoN	[WC]-TaN	[NiAs]-MoN
a_0	4,91	4,53	4,97	2,95	2,86
c_0/a_0				0,98	1,99
B	158	267	144	335	348
E_{form}	-1,734	-1,766	-1,16	-1,160	-0,420

5.3. Tuhé roztoky založené na nitridech přechodových kovů

Termodynamická stabilita tuhých roztoků nitridu Hf a nitridu jiného kovu M ($\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$) je zkoumána pomocí směšovací energie E_{form} , která je předmětem obrázku 33.



Obr. 33: Formovací energie (E_{form}) tuhých roztoků $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$ v závislosti na jejich složení (x) pro $M=\text{Y}$ (panel a), $M=\text{Ho}$ (panel b), $M=\text{Ta}$ (panely c, e) a $M=\text{Mo}$ (panely d, f). Kubické (NaCl) tuhé roztoky jsou značeny plnými čtverečky, hexagonální (WC pro $M=\text{Ta}$ nebo NiAs pro $M=\text{Mo}$) prázdnými kroužky. Pro $M=\text{Ho}$ jsou znázorněny střední hodnoty a směrodatné odchylky z šesti výpočtů. Panely (a)–(d) popisují formovací energii z nitridů o téže krystalické struktuře, jakou má roztok; panely (e)–(f) popisují formovací energii z preferovaných krystalických struktur jednotlivých nitridů, hodnoty pro $x=0$ nebo $x=1$ jsou tak zde rozdílem mezi energií příslušné struktury daného čistého nitridu a energií jeho preferované struktury.

Data byla získána z modelů tuhých roztoků tvořených osmiatomovými simulačními buňkami pomocí parametrů výpočtů nalezených v minulé kapitole ($E_{\text{cut}} = 30$ Ry, $\rho_{\text{cut}} = 240$ Ry, 12 k-pointů v každém směru, rozmazání Fermiho meze 0,1 eV, zastavovací podmínka 10^{-8} Ry). Obrázek 33 na panelech (a)–(d) znázorňuje formovací energie ternárních tuhých roztoků nitridů o různých krystalických strukturách z čistých binárních nitridů se stejnou strukturou, jakou má také popisovaný roztok. Kladná E_{form} tak znamená náchylnost tuhého roztoku k izostrukturálnímu rozkladu. V panelu (a) tak lze nahlédnout, že kubický roztok $\text{Hf}_x\text{Y}_{1-x}\text{N}$ je při zde použitém pravidelném rozložení atomů kovů pro jakékoli složení x nestabilní – je termodynamicky motivován k rozpadu na kubické HfN a YN . Je třeba dodat, že pro jiná rozložení atomů kovů tomu tak přinejmenším v případě $\text{Hf}_x\text{Y}_{1-x}\text{N}$ (charakterizovaném velkým rozdílem velikostí atomů Hf a Y, viz např. trend a_0 v tab. 11) být nemusí, viz obr. 40. Panel (b) pro $\text{Hf}_x\text{Ho}_{1-x}\text{N}$ zobrazuje složitější závislost $E_{\text{form}}(x)$. Zatímco $\text{Hf}_{0,25}\text{Ho}_{0,75}\text{N}$ byl identifikován jako výrazně stabilní, roztok o opačném složení $\text{Hf}_{0,75}\text{Ho}_{0,25}\text{N}$ se jeví nestabilním. Data pro $\text{Hf}_x\text{Ho}_{1-x}\text{N}$ byla získána jako průměr z šesti výpočtů, lišících se energetickými cutoffy ($E_{\text{cut}} = 60, 70, 80$ Ry, $\rho_{\text{cut}} = 360, 560$ Ry), a obrázek zachycuje jejich aritmetický průměr a pomocí chybové úsečky také směrodatnou odchylku. Ta je největší pro $\text{Hf}_{0,75}\text{Ho}_{0,25}\text{N}$, neboť výpočty s jediným zmagnetizovaným atomem hůře konvergují (viz zejména obr. 29a). Výsledná magnetizace simulačních buněk se pohybovala mírně nad $4 \mu_B$ na atom Ho.

U tuhých roztoků, jejichž komponenty preferují různé struktury, má smysl zkoumat obě tyto struktury. V panelech (c) a (d) obrázku 33 je to provedeno pro $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{N}$ a $\text{Hf}_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}$. Formovací energie je tam počítána vždy z té struktury čistých nitridů, jakou má jejich popisovaný roztok. Její kladná hodnota tedy vyjadřuje tendenci k rozkladu na izostrukturální komponenty. Pokud neuvažujeme tvorbu rozhraní mezi fázemi, je izostrukturální rozklad méně preferovaný než rozklad na preferované struktury jednotlivých nitridů (panely (e), (f) s vesměs kladnými E_{form}), protože jeden z nitridů je nucen zaujmout svou méně preferovanou strukturu; tvorba onoho rozhraní však může být snazší. Energie rozpadu na preferované struktury, zobrazená na zmíněných panelech (e) a (f), je užitečným vodítkem k určení preferované krystalografické struktury samotného tuhého roztoku. Pro roztok $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{N}$ tak lze nahlédnout, že pro x zhruba do 0,375 je preferovanou strukturou hexagonální WC (převládá vliv TaN, preferujícího tuto

strukturu), zatímco pro vyšší x (podíly HfN) je již stabilnější kubická struktura NaCl. Pro roztok $\text{Hf}_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}$ je rozhraní mezi hexagonální strukturou NiAs a kubickou NaCl lokalizováno přesně v intuitivně očekávatelném bodě $x = 0,5$.

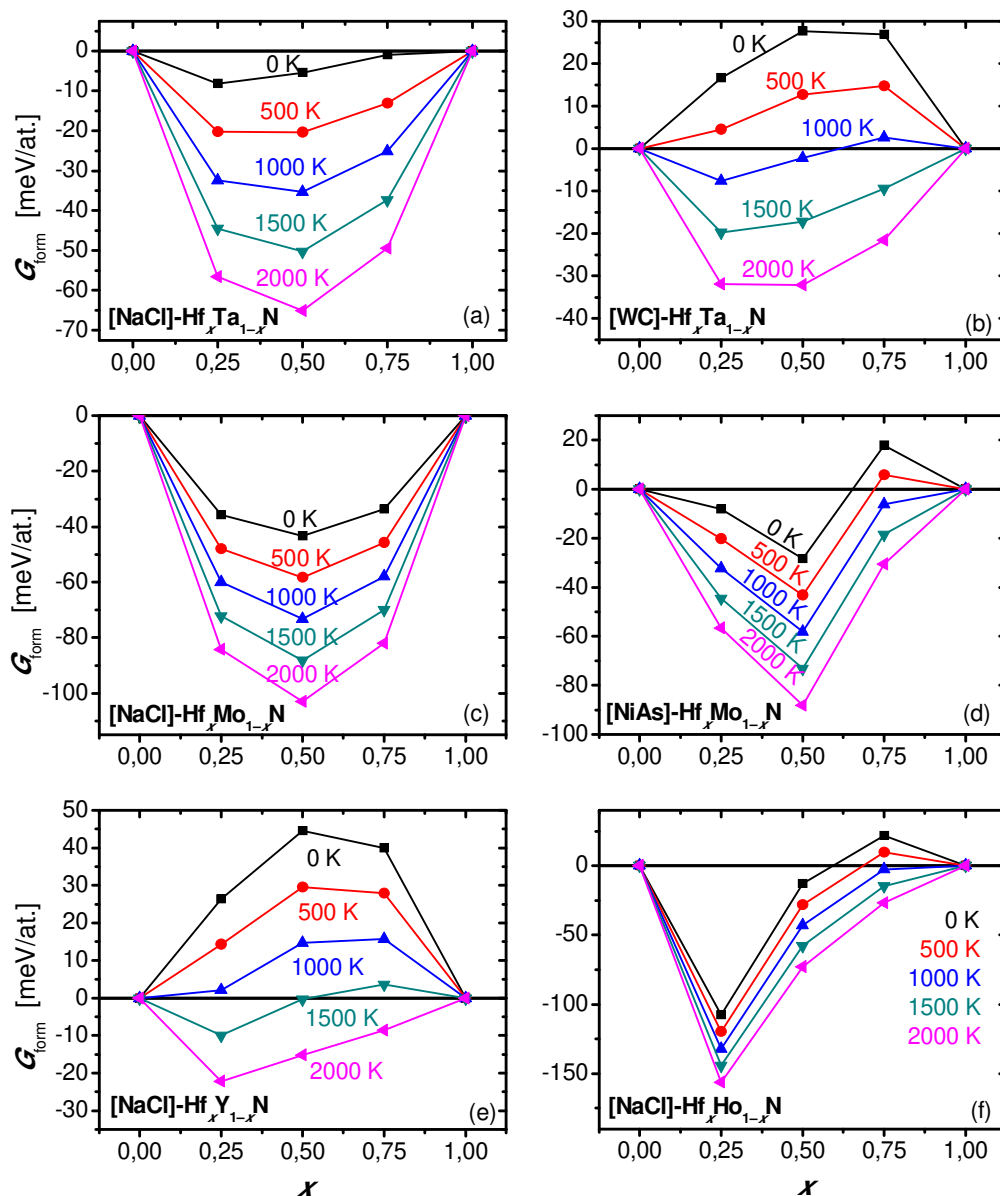
V osmiatomové hexagonální NiAs buňce $\text{Hf}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{N}$ (na rozdíl od osmiatomových NaCl a čtyřatomové WC) připadají v úvahu dvě různá rozložení atomů, a to s atomy stejného kovu vedle sebe, nebo nad sebou. Obrázky 33d,f odpovídají nižší z obou energií, tedy energii struktury s atomy stejného kovu nad sebou ($E_{\text{form}} = -28$ meV/at. při izostrukturním rozkladu, resp. 151 meV/at. při rozpadu na preferované struktury, zatímco struktury s atomy vedle sebe odpovídají $E_{\text{form}} = 56$ meV/at. při izostrukturním rozpadu a 235 meV/at. při rozpadu na preferované struktury; tato struktura tak termodynamicky stabilní není při jakémkoli umožněném druhu rozpadu).

Obrázek 33 dále ukazuje, že např. E_{form} pro $x = 0,5$ monotónně klesá s rostoucím číslem sloupce přidávaného kovu (po řadě $E_{\text{form}} = 45, 13, -5$ a -43 meV/at. pro $M = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Ta}$ a Mo).

Obrázek 34 vyšetřuje vliv teploty na termodynamickou stabilitu tuhých roztoků, zatímco obr. 33 popisoval výsledky výpočtů formálně provedených za nulové teploty. Pro na obrázku zobrazenou formovací volnou entalpii G_{form} platí vztah

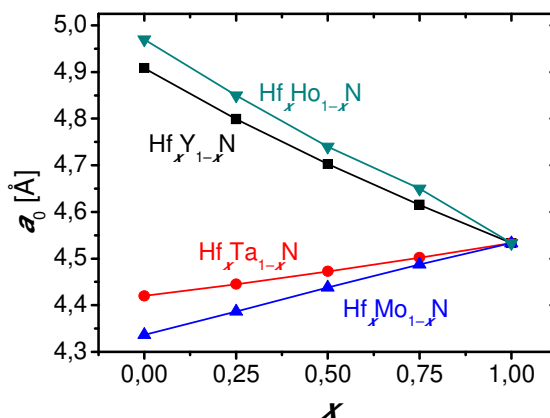
$$G_{\text{form}} = H_{\text{form}} - TS_{\text{konf}} = H_{\text{form}} + \frac{1}{2}kT[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)] \quad , \quad (18)$$

v němž formovací entalpii H_{form} můžeme pro pevné látky aproximovat formovací energií E_{form} a druhý člen, kde $k = 8,617 \cdot 10^{-5}$ eV·K⁻¹ je Boltzmannova konstanta, závisí pouze na teplotě a frakčním složení roztoku, nikoli na jeho prvkovém složení. Z obrázku, který se zabývá izostrukturním rozpadem roztoků a jehož křivky pro $T = 0$ K jsou totožné s křivkami z panelů (a)–(d) obrázku 33, je patrné, jak může zvýšená teplota stabilizovat jinak metastabilní tuhý roztok.



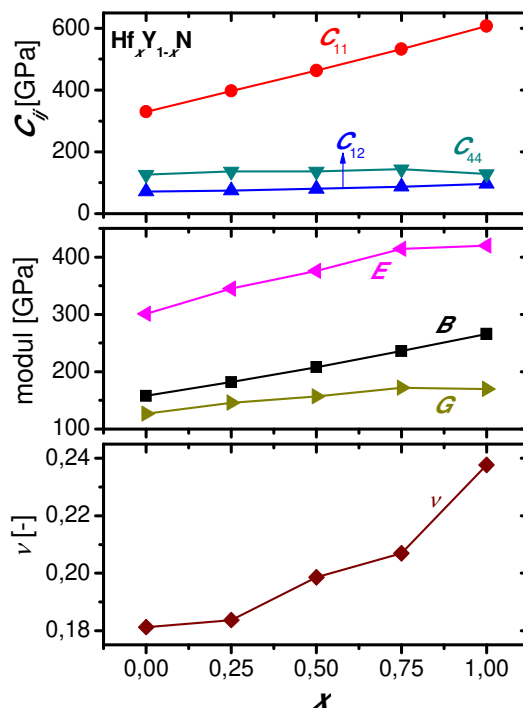
Obr. 34: Formovací volná entalpie (G_{form}) tuhých roztoků $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$ z binárních fází majících stejnou strukturu v závislosti na jejich složení (x) a na teplotě (data pro 0 K odpovídají obr. 33a–d) pro $M=\text{Ta}$ (panely a, b), $M=\text{Mo}$ (panely c, d), $M=\text{Y}$ (panel e) a $M=\text{Ho}$ (panel f, zobrazeny střední hodnoty z šesti výpočtů).

Obrázek 35 ilustruje Vegardovo pravidlo, udávající, že mřížkové parametry tuhých roztoků jsou lineárními kombinacemi mřížkových parametrů jednotlivých komponent.

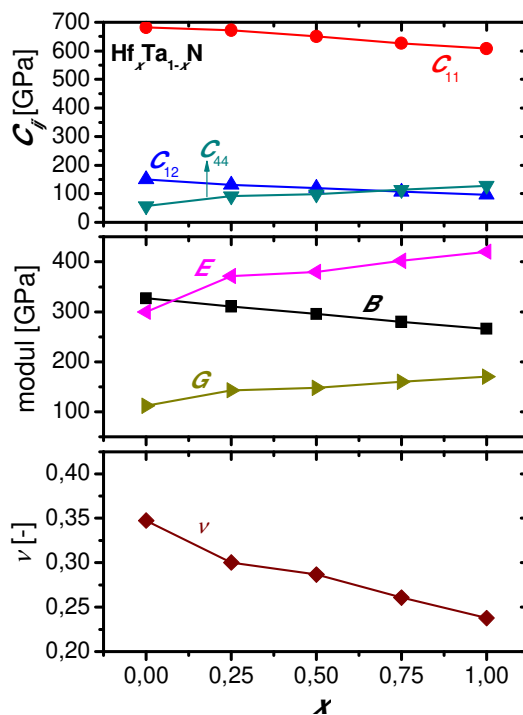


Obr. 35: Mřížkový parametr kubických (NaCl) tuhých roztoků (a_0) v závislosti na jejich složení (x).

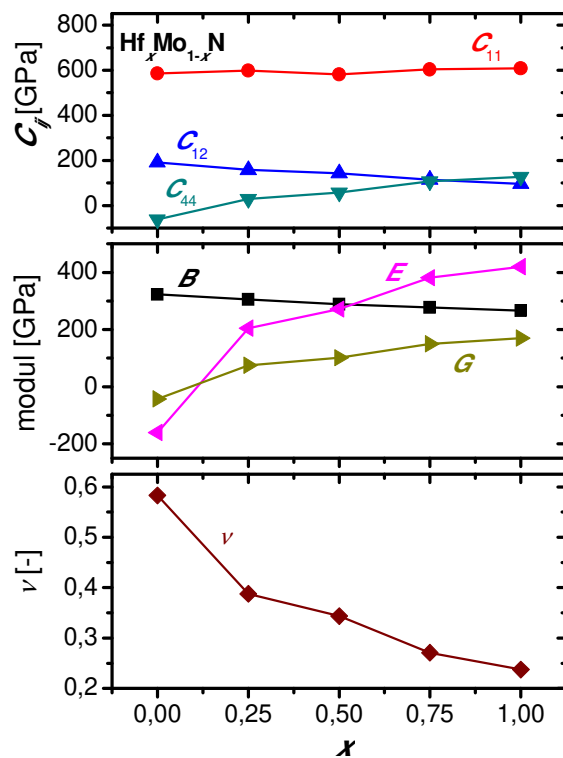
Obrázky 36–38 se zabývají mechanickými vlastnostmi kubických tuhých roztoků $\text{Hf}_x\text{Y}_{1-x}\text{N}$, $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{N}$ a $\text{Hf}_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}$. Zatímco objemový modul tuhosti B se se složením x mění téměř lineárně, ostatní moduly a složky elastického tenzoru C_{ij} vykazují mírnou nelinearitu na tom okraji, kde se nachází nitrid kovu obsahujícího více valenčních elektronů, tedy pro $\text{Hf}_x\text{Y}_{1-x}\text{N}$ na hafniové straně ($x = 1$) a pro $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{N}$ a $\text{Hf}_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}$ na tantalové, resp. molybdenové straně ($x = 0$). Vzhledem k nestabilitě kubického MoN ($C_{44} < 0$) může i studium kubického $\text{Hf}_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}$ v principu přinášet nerealistické výsledky (podobné těm ze sloupce MoN tabulky 11), ale zde tomu tak ani pro nejnižší nenulové $x = 0,25$ již nebylo.



Obr. 36: Mechanické vlastnosti kubického (NaCl) tuhého roztoku $\text{Hf}_x\text{Y}_{1-x}\text{N}$ v závislosti na jeho složení (x).



Obr. 37: Mechanické vlastnosti kubického (NaCl) tuhého roztoku $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{N}$ v závislosti na jeho složení (x).



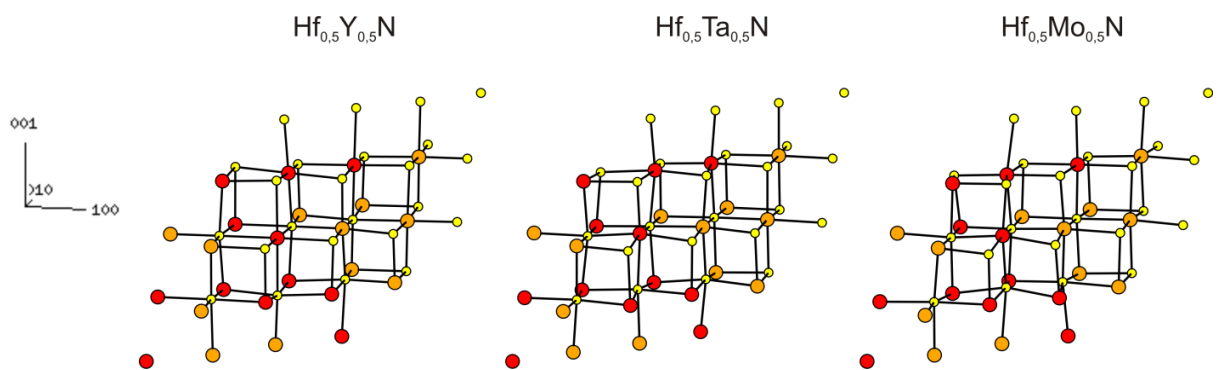
Obr. 38: Mechanické vlastnosti kubického (NaCl) tuhého roztoku $Hf_xMo_{1-x}N$ v závislosti na jeho složení (x).

Pro kubické tuhé roztoky byl též prozkoumán vliv náhodnosti rozložení atomů jednotlivých kovů. Pro ten účel byly provedeny výpočty s 48atomovou kvazínáhodně rozloženou buňkou označovanou SQS [6], pro složení $Hf_{0,5}Mo_{0,5}N$ zobrazenou na obr. 5. Díky větší velikosti buňky mohl být počet k-pointů snižen na 8 v každém směru, ostatní parametry zůstaly beze změny. Atomy v buňkách SQS po výpočtu, jehož součástí byla strukturní relaxace, jsou zobrazeny obrázkem 39. Lze nahlédnout, že např. v případě $Hf_{0,5}Y_{0,5}N$ se geometrie během své optimalizace změnila méně výrazně než v případě $Hf_{0,5}Mo_{0,5}N$.

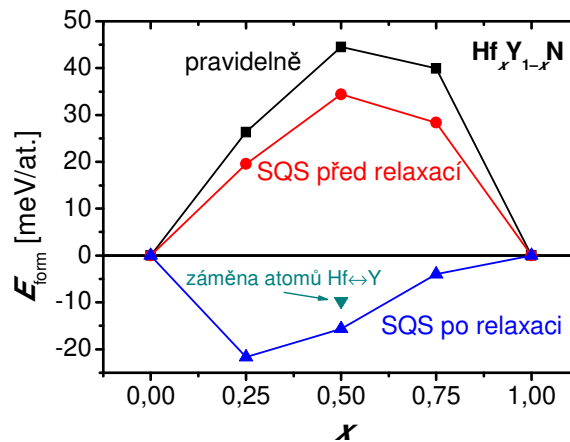
Formovací energie SQS roztoku, z časových důvodů zatím pouze pro $Hf_xY_{1-x}N$, srovnává s pravidelně rozloženým roztokem obrázek 40. V něm uvedené E_{form} byly vypočítány z rovnovážných energií E_0 , získaných kvůli náročnosti výpočtů s velkou simulační buňkou fitováním Birchovy rovnice jen na 11bodové křivky $E(V)$ (od 90 % do 100 % odhadu objemu V_1 s krokem 2 %, viz též odst. 4.4.6). Udává, že formovací energie kvazínáhodně rozloženého roztoku v jeho ideální struktuře před geometrickou optimalizací byla jen mírně nižší než formovací energie pravidelně rozloženého roztoku, známá již z obrázku 33a. Po geometrické optimalizaci struktury se však energie SQS

roztoku snížila natolik, že jeho formovací energie z HfN a YN klesla pro všechna složení x do záporných hodnot. Kvazináhodně rozložený $\text{Hf}_x\text{Y}_{1-x}\text{N}$ s optimální strukturou je tedy na rozdíl od pravidelně rozloženého $\text{Hf}_x\text{Y}_{1-x}\text{N}$ termodynamicky stabilní, což dále posiluje přesvědčení o významnosti uspořádání atomů v tuhém roztoku, již výše nastíněné pro $\text{Hf}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{N}$. Pro SQS $\text{Hf}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{N}$ byly vyzkoušeny dva modely, odlišující se vzájemnou záměnou pozic atomů hafnia a yttria. Jejich energie před strukturální relaxací se téměř nelišily, ale po optimalizaci geometrie bylo možno rozdíl pozorovat.

Rozdíl formovacích energií pravidelného a kvazináhodného tuhého roztoku však nevedl na obdobně významné rozdíly v jejich dalších charakteristikách. Mřížková konstanta a modul tuhosti byly 4,702 Å a 208 GPa pro pravidelné $\text{Hf}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{N}$ (obr. 35 a 36) a 4,704 a 200 GPa pro kvazináhodné $\text{Hf}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{N}$.



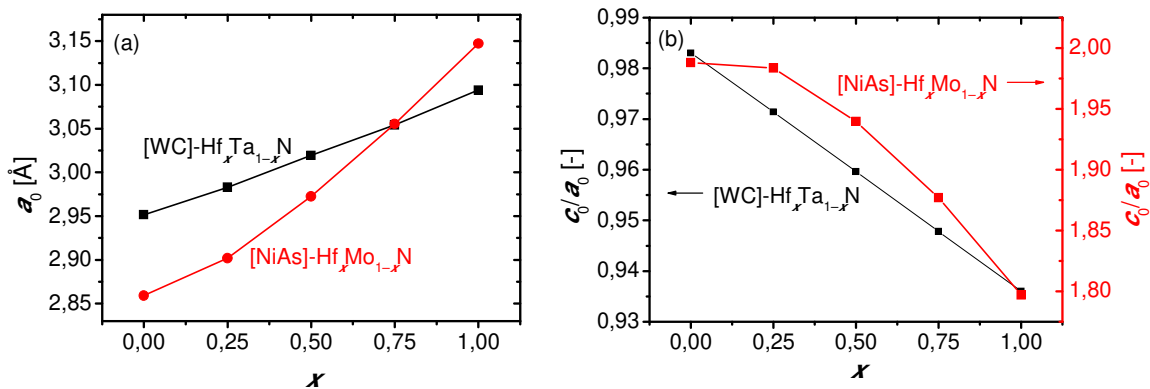
Obr. 39: Kvazináhodně rozložená (SQS) krychlová krystalická mřížka, jejímž prototypem je NaCl, tuhého roztoku nitridů dvou kovů o složení $\text{Hf}_{0,5}\text{M}_{0,5}\text{N}$ ($M = \text{Y}, \text{Ta}, \text{Mo}$) po strukturální relaxaci. Drobnější žluté kuličky znázorňují atomy N, větší oranžové kuličky atomy Hf a červené kuličky atomy M.



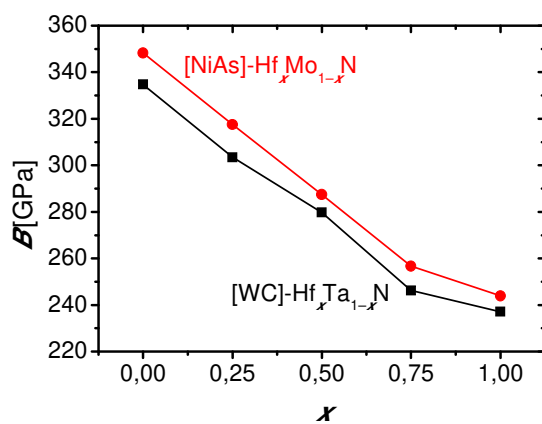
Obr. 40: Formovací energie tuhého roztoku $\text{Hf}_x\text{Y}_{1-x}\text{N}$ (E_{form}) v závislosti na jeho složení (x) pro pravidelně (černě) a kvazináhodné (SQS, před strukturální relaxací červeně, po strukturální relaxaci modře) rozložení atomů kovů. Izolovaný bod popisuje opačné rozložení kovových atomů při kvazináhodném (SQS) rozložení.

Závěrem této sekce se ještě vrátíme k pravidelně rozloženým šesterečným roztokům. Na rozdíl od pravidelně rozložených kubických roztoků u nich i v osmiatomových buňkách vždy probíhala strukturální relaxace (všechny atomy nejsou v inverzních bodech), ale její vliv na formovací energie nebyl tak významný jako v případě kvazináhodně rozložených kubických tuhých roztoků.

Obrázek 41a ilustruje neúplnou platnost Vegardova pravidla pro mřížkové konstanty a_0 hexagonálních roztoků. Zatímco $[\text{WC}]\text{-Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{N}$ vykazuje očekávanou lineární závislost mřížkového parametru na složení, pro $[\text{NiAs}]\text{-Hf}_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}$ je závislost viditelně konvexní. Na obrázku 41b lze spatřit, že tato konvexnost je kompenzována konkávností závislosti druhého mřížkového parametru, c_0/a_0 , na složení. Objemový modul pružnosti B hexagonálních tuhých roztoků je pak předmětem obrázku 42. Lze pozorovat opačnou odchylku od linearitě než na obrázcích 36–38: tentokrát především na tom konci, kde je prvek s méně valenčními elektrony.



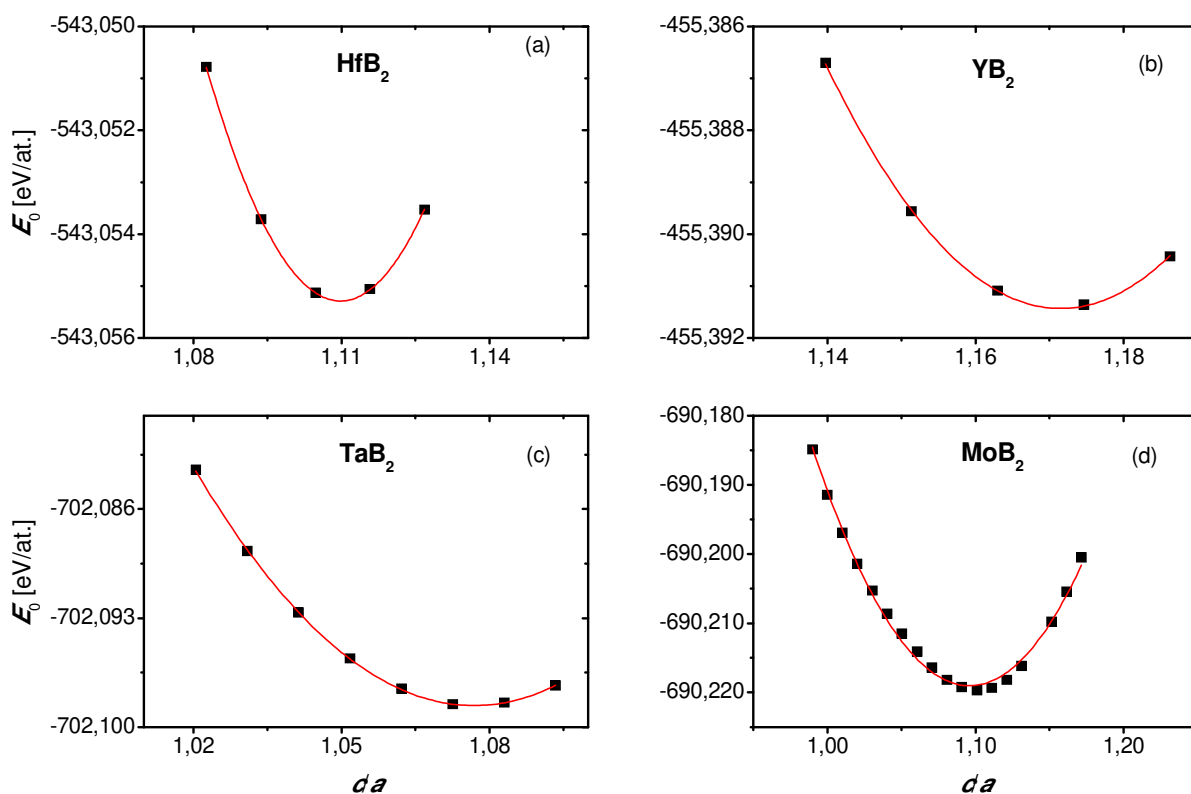
Obr. 41: Mřížkové parametry a_0 (a) a c_0/a_0 (b) hexagonálních (WC a NiAs) tuhých roztoků v závislosti na jejich složení (x).



Obr. 42: Objemový modul pružnosti (B) hexagonálních (WC a NiAs) tuhých roztoků v závislosti na jejich složení (x).

5.4. Diboridy přechodových kovů

Kromě nitridů kovů byly zkoumány také jejich diboridy (konkrétně YB_2 , HfB_2 , TaB_2 a MoB_2), krystalizující výhradně v šesterečné struktuře, jejímž prototypem je AlB_2 a která se modeluje buď pomocí pravoúhlé simulační buňky z tabulky 5, nebo pomocí primitivní tříatomové buňky, což zde bylo zvoleno. Stejně jako u ostatních hexagonálních materiálů bylo i zde nutno určit poměr mřížkových konstant c_0/a_0 . Závislost rovnovážné energie E_0 na tomto poměru pro všechny čtyři studované diboridy je zobrazena na obrázku 43. Parametry Birchovy rovnice naitované na ty křivky $E(V)$, jejichž rovnovážná energie E_0 je nejbližší dna ilustrativně naitované paraboly, byly zvoleny pro určení krystalových vlastností diboridů, jakými jsou mřížková konstanta a_0 , objemový modul B a zmíněná rovnovážná energie E_0 , následně využitá pro výpočet formovací energie. Na základě zjištění z obrázku 31 byl používán energetický cutoff vlnové funkce $E_{\text{cut}} = 40 \text{ Ry}$, ostatní výpočetní parametry jsou totožné s předchozími sekcemi.



Obr. 43: Vypočítané rovnovážné energie (E_0) diboridů hafnia (a), yttria (b), tantalu (c) a molybdenu (d) v závislosti na poměru mřížkových konstant c/a , a aproximace této závislosti polynorem druhého stupně.

Tabulka 15 vypočítané vlastnosti diboridů přehledně shrnuje. Formovací energie z čistého kovu a čistého bóru byly vypočítány pomocí vztahu (1). V mřížkové konstantě lze pozorovat stejnou monotonii vzhledem ke sloupci periodické tabulky, v němž se kovový prvek nachází, jako v případě nitridů těchto kovů. Monotónní je také modul tuhosti. Formovací energie vykazuje odlišný trend než v případě nitridace, její závislost na čísle sloupce periodické tabulky je tentokrát výrazně nemonotónní. Zde lze prohlásit, že největší termodynamickou motivaci k boridaci má hafnium, následováno je tantalem, yttriem a molybdenem, který se s bórem bude slučovat nejméně intenzivně. Přesto i jeho diborid je jednoznačně termodynamicky stabilní.

Tab. 15: Vypočítané vlastnosti některých diboridů přechodových kovů. Mřížková konstanta a_0 je udána v Å, poměr mřížkových konstant c_0/a_0 je bezrozměrný, objemový modul pružnosti B je udán v GPa, formovací energie E_{form} krystalu je udána v eV/atom.

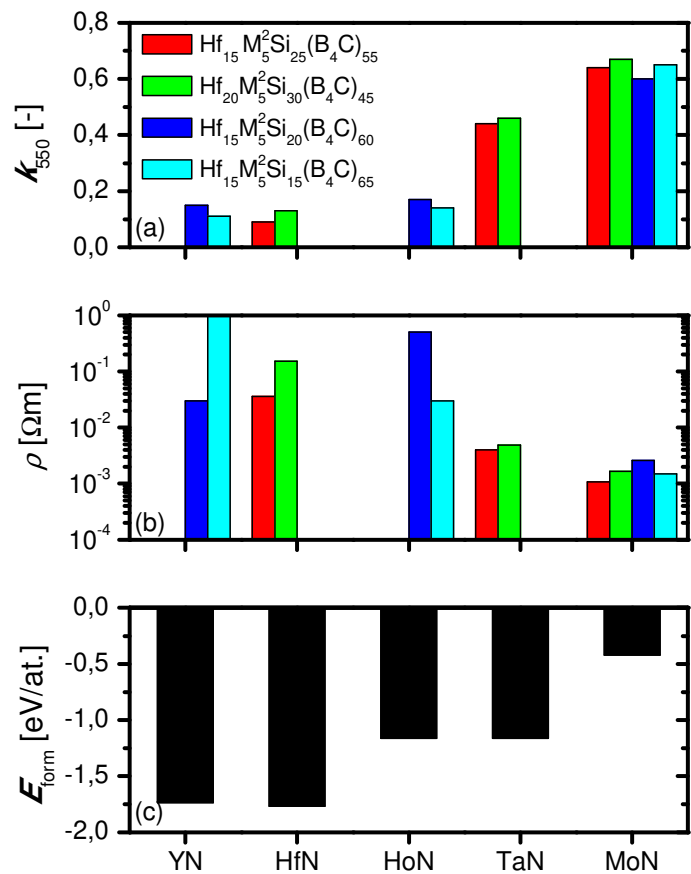
	YB ₂	HfB ₂	TaB ₂	MoB ₂
a_0	3,29	3,15	3,10	3,02
c_0/a_0	1,17	1,10	1,07	1,10
B	161	252	303	303
E_{form}	-0,577	-1,060	-0,682	-0,304

5.5. Porovnání s experimentem

Závěrem provedeme porovnání některých vypočítaných dat s výsledky experimentů provedených v nedávné době na stejném pracovišti. Vrstvy senárních materiálů ze systému HfM^2SiBCN byly připravovány pomocí fyzikální depozice z terčů tvořených základovou deskou materiálu B_4C , zčásti překrytých destičkami křemíku, hafnia a druhého kovu. V depoziční komoře byla reaktivní atmosféra tvořená směsí argonu (85 %) a dusíku (15 %). Naprášené vrstvy byly po depozici v mnoha směrech analyzovány, mj. byly změřeny jejich optické a elektrické vlastnosti. Vyšší hodnota extinkčního koeficientu k_{550} (k pro vlnovou délku 550 nm; míra neprůhlednosti materiálu pro viditelné světlo) i nižší hodnota elektrické rezistivity ρ jsou dokladem kovovějšího charakteru materiálů.

Obrázek 44 zobrazuje v panelech (a) a (b) naměřené extinkční koeficienty a rezistivity několika různých tenkých vrstev, navzájem se odlišujících jednak kovem M^2 , jednak složením terče při depozici, tj. zastoupením křemíku a hafnia. Podíl kovu M^2 na terči činil vždy 5 % a podíl dusíku v reaktivní plyné směsi byl vždy roven 15 %. Červené sloupce reprezentují hodnoty naměřené pro vrstvy připravené s 15 % hafnia a 25 % křemíku v erozní zóně terče a navzájem se liší zvoleným kovem M^2 , zelené sloupce se týkají vrstev s 20 % hafnia a 20 % křemíku na terči, tmavě modré vrstev s 15 % hafnia a 20 % křemíku na terči a azurové sloupce popisují vlastnosti vrstev deponovaných při 15 % hafnia a 15 % křemíku v erozní zóně terče. Absence některých sloupců značí, že při daných depozičních podmínkách nebyly vrstvy s daným kovem deponovány.

V panelu (c) zobrazuje obrázek 44 vypočítanou formovací energii nitridů kovu M^2 (tabulka 14). Je patrné, že s rostoucí formovací energií nitridu napříč sloupci periodické tabulky roste extinkční koeficient a klesá rezistivita vrstev (jedinou výjimkou je ρ – ne však k_{550} – pro třetí ze čtyř výše uvedených sérií). Menší termodynamická motivace k tvorbě nitridu totiž znamená menší podíl dusíku (a větší podíl ostatních prvků) ve vrstvách, kterým je tak dodáván kovový charakter, pro nějž jsou nízká průhlednost a vysoká vodivost typické. Zavírání zakázaného pásu s klesajícím obsahem dusíku v důsledku proměnného složení výbojové směsi (nikoliv v důsledku proměnného složení rozprašovaného terče jako zde) bylo pozorováno například pro materiály SiBCN v práci [21].



Obr. 44: Extinkční koeficient (k_{550}) a elektrická rezistivita (ρ) tenkých vrstev ze systému HfM^2SiBCN pro různá složení terče při depozici a pro různé volby druhého kovu ($M^2 = \text{Y}, \text{Hf}, \text{Ho}, \text{Ta}, \text{Mo}$) (panely a, b) a formovací energie příslušných nitridů (panel c), převzatá z tabulky 14. Sloupec vyplňující celou výšku panelu (b) značí neměřitelně vysokou rezistivitu.

6. Závěr

V úvodu práce byla prostudována relevantní literatura jednak se týkající nitridů kovů z experimentálního hlediska, kde byla zvláštní pozornost věnována vrstvám ze systému HfSiBCN, jednak se týkající počítačových *ab-initio* výpočtů a možností jejich výsledků.

V další části byly pomocí programu PWscf a metodou fitování Birchova vztahu na vypočítanou závislost energie simulační buňky na jejím objemu provedeny výpočty vlastností krystalů přechodových kovů (Y, Hf, Ho, Ta, Mo) a jejich nitridů a diboridů. S pomocí těchto výpočtů byly nalezeny optimální parametry výpočtů, vedoucí na výsledky srovnatelné s experimentálními daty dostupnými v literatuře. Zvláštní pozornost byla jakožto jedinému zástupci magnetických prvků věnována holmiu a jeho nitridu. Bylo zjištěno, že body $E(V)$ pro fitování Birchovy rovnice je nutno vybírat s ohledem na výslednou magnetizaci simulační buňky, neboť i body s magnetizací jen mírně odlišnou (obvykle menší) signifikantně zhoršují kvalitu fitu, čímž se výsledné vypočítané vlastnosti krystalu vzdalují od správných hodnot.

Ve výsledkové části byly určeny preferované struktury, jejich mřížkové parametry a objemové moduly tuhosti pro zkoumané přechodové kovy, jejich boridy, nitridy a tuhé roztoky těchto nitridů. Formovací energie nitridů monotónně roste s rostoucím číslem sloupce periodické tabulky, tedy yttrium či hafnium se nitridují znatelně snáze než molybden. Mřížková konstanta nitridů, ať kubických, nebo hexagonálních, s číslem sloupce periodické tabulky monotónně klesá vlivem klesajícího poloměru atomu kovu. Byly vypočítány formovací energie tuhých roztoků HfN s ostatními nitridy, včetně kvantifikace rozdílu mezi termodynamickou motivací pro rozpad zachovávající původní strukturu roztoku a rozpad na preferované struktury jednotlivých komponent. Některé roztoky, např. $\text{Hf}_x\text{Y}_{1-x}\text{N}$, nejsou při nulové teplotě a pravidelném rozložení atomů kovů ve své mřížce stabilní při žádném složení x . S rostoucí teplotou se ale vlivem entropického členu ve formovací volné entalpii mohou stabilními stát. Na stabilitu tuhého roztoku má ale také klíčový vliv způsob rozložení atomů jednotlivých komponent v jeho krystalické mřížce.

Výsledky výpočtů jsou v souladu s výsledky provedených experimentů. S rostoucí formovací energií nitridů M^2N (tj. s klesající absolutní hodnotou této energie) roste extinkční koeficient a klesá měrný elektrický odpor vrstev HfM^2SiBCN , což indikuje nižší obsah dusíku v těchto vrstvách a z toho plynoucí užší zakázaný pás.

7. Použitá literatura

- [1] M. Leitner, *The α Boron (R12) Structure* [online] [cit. 2018-04]
<https://homepage.univie.ac.at/michael.leitner/lattice/struk.xmol/alphaB.pos>
- [2] L. Mancera, J. A. Rodríguez, N. Takeuchi, *First principles calculations of the ground state properties and structural phase transformation in YN*, *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) 2625–2633
- [3] O. U. Ojeda Mota, R. A. Araujo, H. Wang, T. Çağın, *Mechanical Properties of Metal Nitrides for Radiation Resistant Coating Applications: A DFT Study*, *Phys. Procedia* **66** (2015) 576–585
- [4] W. Klemm, G. Winkelmann, *Zur Kenntnis der Nitride der Seltenen Erdmetalle*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **288** (1956) 87–90
- [5] M. Ameri, F. Belkharroubi, I. Ameri, Y. Al-Douri, B. Bouhafis, F. Z. Boufadi, A. Touia, K. Boudia, F. Mired, *Ab initio calculations of structural, elastic, and thermodynamic properties of HoX (X = N, O, S and Se)*, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **26** (2014) 205–217
- [6] B. Alling, A. V. Ruban, A. Karimi, O. E. Peil, S. I. Simak, L. Hultman, I. A. Abrikosov, *Mixing and decomposition thermodynamics of $c\text{-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ from first-principles calculations*, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 045123
- [7] A. Zunger, S. H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, *Special Quasirandom Structures*, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 353–356
- [8] J. Li, X. Wang, K. Liu, D. Li, L. Chen, *Crystal Structures, Mechanical and Electronic Properties of Tantalum Monocarbide and Mononitride*, *J. Superhard Mater.* **33** (2011) 173–178
- [9] E. Zhao, J. Wang, J. Meng, Z. Wu, *Structural, mechanical and electronic properties of 4d transition metal mononitrides by first-principles*, *Comput. Mater. Sci.* **47** (2010) 1064–1071
- [10] Y. Linghu, X. Wu, R. Wang, W. Li, Q. Liu, *The Phase Stability, Ductility and Hardness of MoN and NbN: First-Principles Study*, *J. Electron. Mater.* **46** (2017) 1914–1925

- [11] A. T. Asvini meenaatci, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti, *Pressure induced phase transition of molybdenum nitride: A first principles study*, *Thin Solid Films* **525** (2012) 200–207
- [12] G. Linker, R. Smithey, O. Meyer, *Superconductivity in MoN films with NaCl structure*, *J. Phys. F: Met. Phys.* **14** (1984) L115–L119
- [13] Z. You-xiang, H. Shou-an, *B₁-type MoN, a possible high T_c superconductor*, *Solid State Commun.* **45** (1983) 281–283
- [14] H. Ihara, Y. Kimura, K. Senzaki, H. Kezuka, M. Hirabayashi, *Electronic structures of B1 MoN, fcc Mo₂N, and hexagonal MoN*, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 3177–3178
- [15] D. A. Papaconstantopoulos, W. E. Pickett, B. M. Klein, L. L. Boyer, *Electronic properties of transition-metal nitrides: The group-V and group-VI nitrides VN, NbN, TaN, CrN, MoN, and WN*, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 752–761
- [16] N. Koutná, D. Holec, O. Svoboda, F. F. Klimashin, P. H. Mayrhofer, *Point defects stabilise cubic Mo-N and Ta-N*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** (2016) 375303
- [17] P. Vajeeston, P. Ravindran, C. Ravi, R. Asokamani, *Electronic structure, bonding, and ground-state properties of AlB₂-type transition-metal diborides*, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 045115
- [18] B. Alling, H. Högberg, R. Armiento, J. Rosen, L. Hultman, *A theoretical investigation of mixing thermodynamics, age-hardening potential, and electronic structure of ternary M¹_{1-x}M²_xB₂ alloys with AlB₂ type structure*, *Sci. Rep.* **5** (2015) 09888
- [19] J. Vlček, S. Potocký, J. Čížek, J. Houška, M. Kormunda, P. Zeman, V. Peřina, J. Zemek, Y. Setsuhara, S. Konuma, *Reactive magnetron sputtering of hard Si-B-C-N films with a high-temperature oxidation resistance*, *J. Vac. Sci. Technol.* **A23** (2005) 1513–1522
- [20] J. He, M. Zhang, J. Jiang, J. Vlček, P. Zeman, P. Steidl, E. I. Meletis, *Microstructure characterization of high-temperature, oxidation-resistant Si-B-C-N films*, *Thin Solid Films* **542** (2013) 167–173

- [21] V. Petrman, J. Houška, Š. Kos, P. Calta, J. Vlček, *Effect of nitrogen content on electronic structure and properties of SiBCN materials*, Acta Mater. **59** (2011) 2341–2349
- [22] J. Houška, J. Vlček, S. Potocký, V. Peřina, *Influence of substrate bias voltage on structure and properties of hard Si–B–C–N films prepared by reactive magnetron sputtering*, Diam. Relat. Mater. **16** (2007) 29–36
- [23] J. Čížek, J. Vlček, S. Potocký, J. Houška, Z. Soukup, J. Kalaš, P. Jedrzejowski, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinů, *Mechanical and optical properties of quaternary Si–B–C–N films prepared by reactive magnetron sputtering*, Thin Solid Films **516** (2008) 7286–7293
- [24] J. Čapek, S. Hřeben, P. Zeman, J. Vlček, R. Čerstvý, J. Houška, *Effect of the gas mixture composition on high-temperature behavior of magnetron sputtered Si–B–C–N coatings*, Surf. Coat. Technol. **203** (2008) 466–469
- [25] J. Kohout, J. Vlček, J. Houška, P. Mareš, R. Čerstvý, P. Zeman, M. Zhang, J. Jiang, E. I. Meletis, Š. Zuzjaková, *Hard multifunctional Hf–B–Si–C films prepared by pulsed magnetron sputtering*, Surf. Coat. Technol. **257** (2014) 301–307
- [26] M. M. Opeka, I. G. Talmy, J. A. Zaykoski, *Oxidation-based materials selection for 2000°C+ hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience*, J. Mater. Sci. **39** (2004) 5887–5904
- [27] J. W. Lawson, M. S. Daw, C. W. Bauschlicher, *Lattice thermal conductivity of ultra high temperature ceramics ZrB₂ and HfB₂ from atomistic simulations*, J. Appl. Phys. **110** (2011) 083507
- [28] M. Zhang, J. Jiang, P. Mareš, J. Houška, J. Vlček, E. I. Meletis, *Effect of the Si content on the microstructure of hard, multifunctional Hf–B–Si–C films prepared by pulsed magnetron sputtering*, Appl. Surf. Sci. **357** (2015) 1343–1354
- [29] J. Houška, J. Kohout, P. Mareš, R. Čerstvý, J. Vlček, *Dependence of structure and properties of hard nanocrystalline conductive films MBCN (M = Ti, Zr, Hf) on the choice of metal element*, Thin Solid Films **586** (2015) 22–27
- [30] J. Houška, P. Mareš, V. Šímová, Š. Zuzjaková, R. Čerstvý, J. Vlček, *Dependence of characteristics of MSiBCN (M = Ti, Zr, Hf) on the choice of metal element: Experimental and ab-initio study*, Thin Solid Films **616** (2016) 359–365

- [31] D. Holec, L. Zhou, H. Riedl, C. M. Koller, P. H. Mayrhofer, M. Friák, M. Šob, F. Körmann, J. Neugebauer, D. Music, M. A. Hartmann, F. D. Fischer, *Atomistic Modeling-Based Design of Novel Materials*, Adv. Eng. Mater. **19** (2017) 1600688
- [32] D. Holec, M. Friák, J. Neugebauer, P. H. Mayrhofer, *Trends in the elastic response of binary early transition metal nitrides*, Phys. Rev. B. **85** (2012) 064101
- [33] H. Ott, *Das Gitter des Aluminiumnitrids (AlN)*, Z. Phys. **22** (1924) 201–214
- [34] P. H. Mayrhofer, D. Music, J. M. Schneider, *Influence of the Al distribution on the structure, elastic properties, and phase stability of supersaturated $Ti_{1-x}Al_xN$* , J. Appl. Phys. **100** (2006) 094906
- [35] B. Alling, A. Karimi, I. A. Abrikosov, *Electronic origin of the isostructural decomposition in cubic $M_{1-x}Al_xN$ ($M = Ti, Cr, Sc, Hf$): A first-principles study*, Surf. Coat. Technol. **203** (2008) 883–886
- [36] A. Hoerling, J. Sjöln, H. Willmann, T. Larsson, M. Odén, L. Hultman, *Thermal stability, microstructure and mechanical properties of $Ti_{1-x}Zr_xN$ thin films*, Thin Solid Films **516** (2008) 6421–6431
- [37] F. Rovere, D. Music, J. M. Schneider, P. H. Mayrhofer, *Experimental and computational study on the effect of yttrium on the phase stability of sputtered Cr–Al–Y–N hard coatings*, Acta Mater. **58** (2010) 2708–2715
- [38] V. Petrman, J. Houška, *Trends in formation energies and elastic moduli of ternary and quaternary transition metal nitrides*, J. Mater. Sci. **48** (2013) 7642–7651
- [39] J. Chang, G.-P. Zhao, X.-L. Zhou, K. Liu, L.-Y. Lu, *Structure and mechanical properties of tantalum mononitride under high pressure: A first-principles study*, J. Appl. Phys. **112** (2012) 083519
- [40] J. Chen, L. L. Boyer, H. Krakauer, M. J. Mehl, *Elastic constants of NbC and MoN: Instability of B_1 -MoN*, Phys. Rev. B **37** (1988) 3295–3298
- [41] W. Chen, J. Z. Jiang, *Elastic properties and electronic structures of 4d- and 5d-transition metal mononitrides*, J. Alloys Compd. **499** (2010) 243–254
- [42] P. Janthon, S. (A.) Luo, S. M. Kozlov, F. Viñes, J. Limtrakul, D. G. Truhlar, F. Illas, *Bulk Properties of Transition Metals: A Challenge for the Design of Universal Density Functionals*, J. Chem. Theory Comput. **10** (2014) 3832–3839

- [43] S.L. Shang, Y. Wang, W. Y. Wang, H. Fang, Z.-K. Liu, *Low energy structures of lithium-ion battery materials $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x})\text{O}_2$ revealed by first-principles calculations*, Appl. Phys. Lett. **103** (2013) 053903
- [44] F. D. Murnaghan, *Finite Deformations of an Elastic Solid*, Am. J. Math. **59** (1937) 235–260
- [45] F. D. Murnaghan, *The Compressibility of Media under Extreme Pressures*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **30** (1944) 244–247
- [46] F. Birch, *Finite Elastic Strain of Cubic Crystals*, Phys. Rev. **71** (1947) 809–824
- [47] W. Voigt, *Lehrbuch der Krystallophysik*, Teubner (1910)
- [48] A. Reuss, *Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle*, Z. angew. Math. Mech. **9** (1929) 49–58
- [49] R. Hill, *The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate*, Proc. Phys. Soc. A **65** (1952) 349–354
- [50] M. Born, *On the stability of crystal lattices. I*, Proc. Cambridge Phil. Soc. **36** (1940) 160–172
- [51] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. **136** (1964) B864–B871
- [52] W. Kohn, L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. **140** (1965) A1133–A1138
- [53] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto C. Sbraccia S. Scandolo G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M Wentzcovitch, *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*, J. Phys.: Condens. Matter **21** (2009) 395502 (www.quantum-espresso.org)
- [54] R. Fix, R. G. Gordon, D. M. Hoffman, *Chemical Vapor Deposition of Titanium, Zirconium, and Hafnium Nitride Thin Films*, Chem. Mater. **3** (1991) 1138–1148

- [55] C. P. Kempter, N. H. Krikorian, J. C. McGuire, *The Crystal Structure of Yttrium Nitride*, J. Phys. Chem. **61** (1957) 1237–1238
- [56] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*, Phys. Rev. B **13** (1976) 5188–5192
- [57] N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, M. C. Payne, *Thermal Contraction and Disorder of the Al(110) Surface*, Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 3296–3299
- [58] J. D. Brown, J. E. Downes, C. J. McMahon, B. C. C. Cowie, A. Tadich, L. Thomsen, J. H. Guo, and P. A. Glans, *p-f hybridization in the ferromagnetic semiconductor HoN*, Appl. Phys. Lett. **100** (2012) 072108
- [59] P. Söderlind, P. E. A. Turchi, A. Landa, V. Lordi, *Ground-state properties of rare-earth metals: an evaluation of density-functional theory*, J. Phys.: Condens. Matter **26** (2014) 416001
- [60] K. A. Gschneidner, *Physical properties of the rare earth metals*, Bull. Alloy Phase Diagr. **11** (1990) 216–224
- [61] F. H. Featherston, J. R. Neighbours, *Elastic Constants of Tantalum, Tungsten, and Molybdenum*, Phys. Rev. **130** (1963) 1324–1333
- [62] C. E. Anderson, F. R. Brotzen, *Elastic constants of tantalum-tungsten alloys*, J. Appl. Phys. **53** (1982) 292–297
- [63] D. I. Bolef, J. De Klerk, *Elastic Constants of Single-Crystal Mo and W between 77° and 500°K*, J. Appl. Phys. **33** (1962) 2311–2314