

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky



# **Design tenkovrstvých materiálů a vysvětlení jejich vlastností pomocí simulací na atomární úrovni**

Ing. Martin Matas

Disertační práce k získání akademického titulu doktor  
v oboru Fyzika plazmatu a tenkých vrstev

Vedoucí práce: doc. Ing. Jiří Houška, Ph.D.

Plzeň 2023

University of West Bohemia

Faculty of Applied Sciences

Department of Physics



**Design of thin-film materials and explanation  
of their properties by atomic-level simulations**

Ing. Martin Matas

A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy  
in the field of Plasma Physics and Physics of Thin Films

Supervisor: doc. Ing. Jiří Houška, Ph.D.

Plzeň 2023

## **Prohlášení**

Předkládám k posouzení a obhajobě disertační práci zpracovanou na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že uvedené výsledky jsou původní a byly získány v průběhu mého doktorského studia na katedře fyziky. Práci jsem zpracoval samostatně pod vedením školitele a s využitím citované literatury.

V Plzni dne 14. dubna 2023

.....

## **Poděkování**

Toto místo bych rád využil k poděkování vedoucímu práce, doc. Ing. Jiřímu Houškovi, Ph.D. Byly to jeho odbornost, ochota, trpělivost a pečlivost, co vedlo ke vzniku všech uvedených výsledků mé práce. Velký význam mělo také přívětivé a tvůrčí prostředí, utvářené všemi zaměstnanci a doktorandy katedry fyziky. Všemi dostupnými způsoby mne v doktorském studiu podporovala také rodina spolu s přáteli.

Práce byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR skrze projekty studentské grantové soutěže (postupně SGS-2016-056, SGS-2019-031 a SGS-2022-014) a skrze národní gridovou infrastrukturu MetaCentrum, která poskytla výpočetní kapacity v rámci projektů CESNET (LM2015042) a e-INFRA CZ (LM2018140 a ID:90140). Značná část práce byla podpořena projektem Grantové agentury ČR 19-14011S *Design nových funkčních materiálů a cest pro jejich reaktivní magnetronové naprašování pomocí pokročilých počítačových simulací.*

# Obsah

<b>I</b>	<b>Úvod a metodologie</b> .....	<b>1</b>
I A	Obsah a struktura práce .....	2
I B	Zkoumané materiály .....	3
	<i>Krystalické nitridy přechodových kovů</i> .....	3
	<i>Amorfní nitridy založené na Si–B–C–N</i> .....	4
	<i>Nitridy kovů vzácných zemin</i> .....	5
	<i>Oxynitridy tantalu</i> .....	7
	<i>Multikomponentní diboridy přechodových kovů</i> .....	8
	<i>Depozice tenkých vrstev</i> .....	9
I C	Teoretické metody (přehled literatury) .....	15
	<i>Teorie funkcionálu hustoty</i> .....	16
	<i>Metody vhodné pro systémy se silnou korelací</i> .....	19
	<i>Modelování náhodného rozložení atomů v tuhých roztocích</i> .....	21
	<i>Molekulární dynamika ab initio</i> .....	22
	<i>Užití získaných energií pro výpočet mechanických vlastností krystalů</i> .....	24
I D	Teoretické metody (vlastní příspěvek) .....	26
	<i>Výpočty vlastností izolovaných molekul</i> .....	26
	<i>Vliv parametru <math>U</math> na charakteristiky feromagnetických krystalů <math>Ho</math> a <math>HoN</math></i> .....	28
	Reference .....	35
<b>II</b>	<b>Cíle práce</b> .....	<b>44</b>
<b>III</b>	<b>Výsledky a diskuse</b> .....	<b>45</b>
III A	Vrstvy $Ta_2N_2O$ s bixbyitovou strukturou, připravené pomocí HiPIMS a následného žíhání: struktura a vlastnosti .....	46
III B	Závislost charakteristik tenkých vrstev $Hf(M)SiBCN$ ( $M = Y, Ho, Ta, Mo$ ) na výběru $M$ : <i>ab initio</i> a experimentální studie .....	57
III C	Vakance a substituční poruchy v multikomponentním diboridu $Ti_{0,25}Zr_{0,25}Hf_{0,25}Ta_{0,25}B_2$ : studie z prvních principů .....	68
III D	Vliv obsahu dusíku na vysokoteplotní stabilitu tvrdých a opticky průhledných amorfních povlaků $Hf-Y-Si-B-C-N$ .....	80
III E	Základní magnetický stav nitridu holmia .....	89
<b>IV</b>	<b>Závěr</b> .....	<b>109</b>
<b>V</b>	<b>Seznam prací disertanta</b> .....	<b>113</b>
	<b>Résumé</b> .....	<b>115</b>
	<b>Abstract</b> .....	<b>117</b>



# I Úvod a metodologie

Vývoj lidské společnosti je do vysoké míry určen vývojem materiálů, které lidstvo ke svým činnostem využívá, o čemž svědčí i názvy, jež jsme dali pravěkým obdobím. Rozvoj experimentálního poznání je přitom přirozeně provázen rozvojem poznání teoretického. V druhé polovině 20. století dosáhly dostupné objemové i tenkovrstvé materiály úrovně, která technicky umožnila vznik výkonných počítačů, jejichž schopnost numericky řešit známé, ale analyticky neřešitelné soustavy rovnic fyziky pevných látek dala pokroku další impuls. Pomocí počítačového modelování je možno ve virtuálním prostředí (*in silico*) předpovědět nejrůznější vlastnosti mnoha nových materiálů. Stejně tak lze počítačovým výpočtem nalézt vysvětlení pro vlastnosti experimentálně pozorované nebo určit optimální způsob přípravy materiálů o žádaných vlastnostech. Ve všech těchto případech může výpočet ušetřit významné náklady spojené s případnými četnými experimenty nebo poskytnout poznatky experimentálně zcela nedostupné. Z existujících modelů pevných látek na atomární úrovni tato disertační práce využívá teorii funkcionálu hustoty (density-functional theory, DFT).

Mnohé vlastnosti každého tělesa jsou do značné míry určeny vlastnostmi jeho povrchu, neboť právě ten je spojuje s okolním světem. Jako jedna z hlavních složek nanotechnologie se tak rozvinula fyzika tenkých vrstev, umožňující depozici povlaků o tloušťkách jednotek nanometrů až desítek mikrometrů. Jednou z nejúspěšnějších metod fyzikální depozice z plynné fáze je magnetronové naprašování, kdy je materiál katody rozprašován energetickými kationty elektrického výboje a ulpívá na poprašovaném substrátu. Vznikají tak stále pokročilejší vrstvy, které kombinují četné funkční vlastnosti jako tvrdost, mechanickou odolnost proti opotřebení, chemickou odolnost proti korozi, nízké tření, tepelnou stabilitu, oxidační odolnost, propustnost pro celé elektromagnetické spektrum či jeho vybranou část, elektrickou vodivost, antibakteriálnost, samočisticí jev, hydrofobii či hydrofilii, mohou pasivovat či naopak metalizovat polovodiče nebo sloužit jako difuzní bariéry, jsou schopné katalyzovat užitečné chemické reakce a v neposlední řadě také dodávat dekorativní vzhled.

## **I A Obsah a struktura práce**

Disertační práce se zabývá vybranými prvky metodiky teorie funkcionálu hustoty (density-functional theory, DFT) a tuto metodu dále využívá k předpovězení struktur a vlastností vybraných materiálů, převážně těch, jež jsou na pracovišti, kde práce vznikla, připravovány experimentálně. Výsledky jsou předloženy v podobě časopiseckých článků, popisujících, případně rozvíjejících metodiku DFT a aplikujících ji na konkrétní případy.

**Kapitola I** je věnována obecnému úvodu. V části I B jsou stručně představeny vlastnosti a možné aplikace zkoumaných materiálů, tedy krystalických binárních a ternárních mononitridů přechodových kovů včetně magnetických nitridů vzácných zemin, amorfních multikomponentních nitridů, krystalických oxynitridů tantalu a krystalických multikomponentních diboridů přechodových kovů. V části I C je popsána teorie funkcionálu hustoty jakožto výpočetní metoda použitá k získání všech výsledků disertační práce a jsou zmíněna její možná rozšíření. V části I D jsou pak představeny ty vlastní příspěvky práce k metodickým hlediskům, které nejsou podrobně rozebrány později.

**Kapitola II** stanovuje cíle této práce.

**Kapitola III** je nejrozsáhlejší a uvádí výsledky výzkumu provedeného během doktorského studia. Sestává ze čtyř článků publikovaných v impaktovaných časopisech (části III A – III D) a jednoho rukopisu článku, předloženého k publikaci v impaktovaném časopise (část III E). V každém textu je popsána, popřípadě prozkoumána či zoptimalizována potřebná metodika a poté jsou vypočítány požadované vlastnosti konkrétních materiálů. Články vznikly spoluprací týmů autorů a kromě teoretických mohou obsahovat také experimentální části. Podíl kandidáta na autorství jednotlivých článků je proto popsán v úvodu kapitoly.

**Kapitola IV** shrnuje představené výsledky a předkládá závěry práce ve struktuře odpovídající stanoveným cílům.

**Kapitola V** je seznamem kandidátových publikací.

## I B Zkoumané materiály

### *Krystalické nitridy přechodových kovů*

Nitridy raných přechodových kovů, tedy kovů z III.B až VI.B skupiny periodické tabulky prvků, stojí díky kombinovanému kovalentně-kovovému charakteru vazeb na rozhraní kovovosti a nevodivosti, a mohou proto vynikat širokou škálou užitečných fyzikálních i chemických vlastností [1]. Ty mohou zahrnovat vysokou tvrdost a houževnatost [2] a odolnost proti opotřebení i proti oxidaci, což vede k aplikacím v roli ochranných povlaků na obráběcích nástrojích, vysokou teplotu tání, dekorativní vzhled nebo zajímavé optické [3] či elektronické [4] vlastnosti předurčující je do role difuzních bariér [5], elektrod kondenzátorů [6], nebo dokonce supravodičů [7].

V tenkovrstvé podobě mohou být nitridy připravovány chemickou [8] i fyzikální depozicí z plynné fáze, a to jak obloukovým napařováním [9,10], tak magnetronovým napařováním [11,12]. Další funkční vlastnosti mohou být dosaženy vytvořením nitridových multivrstev [13,14]. Mononitridy kovů z III.B a IV.B skupiny termodynamicky upřednostňují kubickou plošně centrovanou krystalickou strukturu (prostorová grupa  $Fm\bar{3}m$ , prototyp NaCl), která je pro mononitridy kovů z V.B a VI.B skupiny metastabilní, v některých případech dokonce mechanicky nestabilní (nesplňuje Bornova kritéria [15]); tyto nitridy upřednostňují jiné struktury, TaN a MoN například různé hexagonální. Popsaný odklon od kubické struktury souvisí s rostoucí koncentrací valenčních elektronů [16] a může být potlačen přítomností vakancí [17]. Kromě binárních mononitridů je pozornost věnována také jejich tuhým roztokům [18,19], v poslední době včetně mnohaprvkových multinárních nitridů [20,21], které kromě užitečných vlastností nitridů těží i z žádoucích jevů souvisejících s vysokou entropií.

V této práci se ve větší míře budeme věnovat tuhým roztokům kubického mononitridu hafnia, HfN. Ten v objemové podobě vykazuje tvrdost vyšší než 16 GPa a chemickou netečnost a tepelnou stabilitu, jeho měrný elektrický odpor je pouhých  $3,3 \cdot 10^{-7} \Omega\text{m}$  a ze všech nitridů raných přechodových kovů má nejvyšší teplotu tání (přes 3300 °C) [22]. Jeho formovací energie vzhledem ke kovovému Hf a plynnému N<sub>2</sub> je mezi mononitridy IV.B skupiny nejnižší ( $-369 \text{ kJ na mol strukturních jednotek} = -1,91 \text{ eV/at.}$  [5]), a je tedy termodynamicky nejstabilnější. Jeho stabilita a elektrická vodivost jej předurčují k použití v roli elektrody kondenzátoru [23] a jeho vysoká odrazivost pro infračervené a viditelné záření umožňují jeho využití v optoelektronických zařízeních [24]. Mechanické a tribologické vlastnosti tenkých vrstev HfN mohou být dále zlepšeny vytvořením tuhého roztoku s TaN [25]

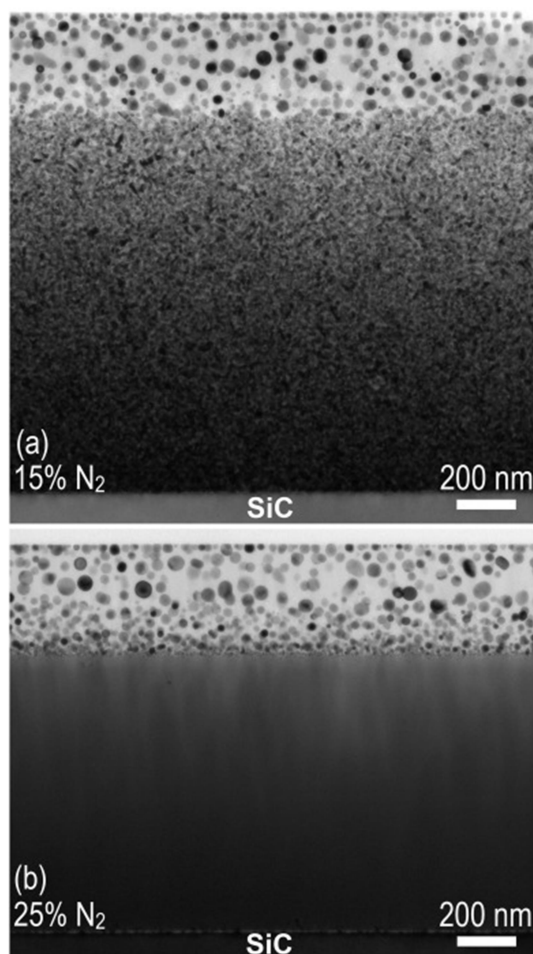
či MoN [26], popřípadě AlN, v jehož případě zvýšení tvrdosti vrstvy souvisí se spinodálním rozpadem roztoku a následným vytvořením nanokompozitní struktury [11]. Příměs hořčíku či skandia vede na optické vlastnosti zajímavé pro aplikace v oblasti fotodetektorů a fotokatalyzátorů [27].

#### *Amorfní nitridy založené na Si–B–C–N*

Multikomponentní keramiky založené na nitridech, boridech a karbidech spojují vlastnosti těchto jednodušších materiálů, a vykazují tak velmi vysokou tvrdost a extrémní tepelnou stabilitu a oxidační odolnost. Laděním jejich prvkového složení a jeho případným rozšířením o kovy lze navíc dosáhnout výjimečných kombinací mechanických, elektrických a optických vlastností. Tyto látky tak mohou nalézt uplatnění například jako ochranné povlaky v agresivním prostředí o vysoké teplotě, kde si zachovávají své funkční vlastnosti.

Tenké vrstvy kvaternárního Si–B–C–N [28] dosahují tvrdosti až 47 GPa, elastického zotavení 88 % a stability amorfní struktury a mechanických či optických vlastností [29] nejméně do 1350 °C. Teprve žíhání do 1700 °C v oxidační atmosféře [30] vede na tvorbu povrchové ochranné amorfní vrstvičky Si–O, která se směrem od povrchu mění na nanokompozitní, neboť obsahuje zprvu velká, postupně menší a četnější zrna krystalického BN, až než přejde do neměnné amorfní hlavní vrstvy Si–B–C–N.

Elektrickou vodivost lze dále zvýšit přidáním kovu. Mezi diboridy, které jsou jednou z látek, na nichž jsou popisované keramiky založeny, mají nejvyšší oxidační odolnost diboridy kovů IV.B skupiny, z nichž vyniká HfB<sub>2</sub> [31]. Výtečné jsou i vlastnosti jeho kompozitů s SiC [32,33]. Formovací energie některých krystalických fází v systému Hf–B–C–N jsou nižší než v případě volby jiného kovu IV.B skupiny, což podporuje tvorbu tvrdé nanokrystalické struktury kvaternární tenké vrstvy Hf–B–C–N a k příznivé kombinaci mechanických vlastností [34]. V případě kvinárních vrstev Hf–Si–B–C–N je elektrická rezistivita a optická průhlednost snáze říditelná obsahem N a oxidační odolnost materiálů s vysokým obsahem N je vyšší než v případě Ti či Zr [35]. Keramiky (Si–)B–C–N obohacené o Hf [36–39] jsou proto rozšířenější než ty s obsahem Ti [40], Zr [41], Ta [42], Cr [43] či Mo [44]. Vysokoteplotní oxidace vrstvy Hf–Si–B–C–N [45] vede opět na tvorbu několikavrstvé struktury s povrchovou ochrannou vrstvou tvořenou tentokrát zrnky krystalického HfO<sub>2</sub> v amorfní matici Si–O, na jejímž vzniku během zahřívání se podílí borosilikátové sklo, utvořené z B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a SiO<sub>2</sub>. V závislosti na konkrétním prvkovém složení zůstane hlavní vrstva amorfní, nebo v ní segregují nanokrystaly HfN, HfB<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a BN (obr. 1).



Obr. 1: Příčný řez vrstvami (a)  $\text{Hf}_7\text{Si}_{22}\text{B}_{23}\text{C}_6\text{N}_{40}$  s rozvinutou nanokrystalickou strukturou a (b)  $\text{Hf}_6\text{Si}_{19}\text{B}_{21}\text{C}_4\text{N}_{47}$  se zachovanou amorfni strukturou, žíhanými na vzduchu do 1500 °C, zobrazený transmisním elektronovým mikroskopem s vysokým rozlišením. Převzato z [38].

Rozšíření kvinárního nitridu o druhý kov na senární  $\text{Hf-M-Si-B-C-N}$  může dále podpořit zvýšení jeho optické průhlednosti ( $M = \text{Y}, \text{Ho}$  [46]) nebo elektrické vodivosti ( $M = \text{Zr}, \text{Ta}, \text{Mo}$  [47]). Obsah vzácné zeminy může navíc obohatit ochrannou vrstvu borosilikátového skla o silikáty vzácných zemin, které jsou známé svou schopností tvořit ochranné povlaky pro horké a agresivní prostředí [48–50].

#### *Nitridy kovů vzácných zemin*

Kovy vzácných zemin, tedy vnitřně přechodové kovy či lanthanoidy, se vzájemně liší pouze obsazeností poměrně lokalizovaného orbitalu  $4f$ , a tedy také magnetickými a některými elektronickými vlastnostmi, ale díky podobnosti vnějších elektronových pásů se vyznačují velmi podobnými chemickými vlastnostmi: většina z nich je trojvazných a všechny jejich mononitridy [51], tedy sloučeniny s prvky V.A skupiny, krystalizují v kubické plošně centrované struktuře, stejně jako výše zmíněné nitridy kovů skupin IV.B i III.B, která se

k vzácným zeminám někdy přiřazuje. Meziatomové vazby v těchto pniktidech nejsou čistě iontové ani kovalentní a jejich kovová složka nabírá na významu směrem k těžším pniktogenům [52]. Také koncentrace nosičů náboje v pniktidech vzácných zemin ( $10^{19}$ – $10^{21}$  cm<sup>-3</sup>) stojí na rozhraní polovodičů a kovů – odpovídá látkám typu „semimetal“ či vysoce dopovaným polovodičům typu *n*. Výsledná kombinace vlastností tyto látky předurčuje k aplikacím v rolích magnetických polovodičů, magnetokalorických chladičů nebo spinových filtrů. Snaha o jejich přípravu a charakterizaci ale svou náročností posouvá hranice poznání: z experimentálního hlediska je náročné připravit monokrystal pniktidu jednoho kovu bez příměsí jiných, z teoretického hlediska je náročný popis zmíněných lokalizovaných a silně korelovaných elektronů.

V nitridech [53] jsou vzdálenosti mezi atomy kovů vzácných zemin dokonce kratší než v čistých kovech, neboť ze všech pniktogenů má dusík nejmenší kovalentní poloměr. To je jednou z příčin výše popsaného přechodného charakteru jejich vlastností, kdy z hlediska elektrické vodivosti mohou být napříč literaturou označovány za „semimetals“ [54] i za polovodiče [55]. S tím souvisí možnost různé obsazenosti Fermiho meze pro různé spiny, kdy materiál může být vodivý pro spiny jednoho směru a nevodivý pro spiny druhého směru. Takový „half-metal“ [56] pak nalézá uplatnění ve zmíněné roli spinového filtru v odvětví spintroniky, spojujícím magnetismus s elektronikou, například tedy při kryogenních teplotách v magnetických počítačových pamětech v supravodivé elektronice či v kvantových počítačích [57].

Nitrid holmia sám také může vykazovat kovovou vodivost a lesk [58], výpočet jeho elektronové struktury však může prokázat vlastnosti typu „half-metal“ [56] nebo polovodiče s úzkými nepřímými zakázanými pásy pro oba spiny [59,60]; zakázané pásy byly opakovaně zjištěny i experimentálně [61,62]. Z hlediska magnetického uspořádání je objemový HoN feromagnet s Curieovou teplotou 18 K [63,64], jakkoli všechny spiny nemusejí být zcela rovnoběžné [63], zatímco například jeho nanočástice mohou vykazovat Curieovu teplotu 14 K [65]. Díky svému nezanedbatelnému magnetickému momentu (souvisejícímu s magnetickým momentem holmia, který je největší ze všech kovů vzácných zemin [51,66,67]) vykazuje HoN při přechodu přes Curieovu teplotu, která je blízká teplotě varu vodíku, silný magnetokalorický jev [64,65,68], a lze o něm proto uvažovat jako o chladiči v systémech na zkapalňování vodíku. Vysokoteplotní paramagnetický moment HoN, jehož teoretická hodnota je při předpokladu 10 *f*-elektronů rovna  $g_J\sqrt{J(J+1)} = 10,6 \mu_B$  na atom Ho, dosahuje experimentálně hodnot mezi  $10,3 \mu_B$  [54] a  $10,8 \mu_B$  [63] na atom Ho. U nízkoteplotního feromagnetického momentu však dochází k nesouladu předpovědi ( $g_J J = 10 \mu_B$  na atom Ho) s experimentem, když bylo naměřeno pro objemový materiál například  $6,0 \mu_B$  [63] či  $6,5 \mu_B$  [69] na atom Ho,

popřípadě  $8,9 \mu_B$  za předpokladu nerovnoběžných spinů [63], a pro tenkou vrstvu dokonce  $3,2 \mu_B$  na atom Ho [70]. Protože další vlastnosti HoN mohou záviset na magnetickém momentu, stala se jedním z cílů této práce reprodukce experimentálního nízkoteplotního momentu objemového HoN pomocí kvantověmechanických modelů.

### *Oxynitridy tantalu*

Oxynitridy přechodových kovů jsou dosud nedokonale prozkoumanou třídou materiálů, často vykazujících slibné fyzikální, chemické i funkční vlastnosti, a majících tedy potenciál pro využití v různých odvětvích průmyslu. Tenké vrstvy oxynitridů tantalu (Ta–O–N) [71] se mohou vyznačovat dekorativním vzhledem či vysokou dielektrickou konstantou, navíc dokáží po ozáření viditelným světlem zastavit rozmnožování bakterií, popřípadě katalyzovat rozpad organických nečistot či rozklad vody na vodík a kyslík [72]. K tomu však musejí splňovat základní požadavky, zejména (i) správnou šířku optického zakázaného pásu, umožňující záchyt viditelných fotonů, (ii) vhodné umístění zakázaného pásu vzhledem k redoxním potenciálům pro rozklad vody, (iii) dostatečnou dobu života excitovaných párů elektron-díra, tedy jejich potlačenou rekombinaci, což umožní jejich přenos k povrchu, kde je vrstva v kontaktu s rozkládanou vodou, a (iv) odolnost světelnému záření [73].

Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování s řízeným tokem reaktivních plynů  $N_2$  a  $O_2$  je jednou z metod, jimiž lze připravit vrstvy Ta–O–N v širokém rozmezí stechiometrie. Jejich následným žíháním [73] lze vytvořit některé krystalické fáze z bohatého fázového prostoru Ta–O–N, z nichž nejprostudovanější je monoklinický  $\beta$ -TaON, krajními případy jsou například ortorombické  $Ta_2O_5$  a  $Ta_3N_5$  či výše zmiňovaný kubický TaN. Byl však popsán [74–78] také  $Ta_2N_3$  v kubické struktuře bixbyitu (prostorová grupa  $Ia\bar{3}$ , prototyp  $(Mn,Fe)_2O_3$ ), což je typická krystalická struktura například pro oxidy kovů vzácných zemin, odvozená ze struktury fluoritu  $CaF_2$  odstraněním čtvrtiny aniontů [79]. V literatuře byl zmíněn možný význam příměsi kyslíku pro stabilizaci této fáze [80] a byla nanášena tenká vrstva o stechiometrii  $Ta_2N_2O$  [81], ale bixbyitový oxynitrid  $Ta_2N_2O$  dosud podle všeho nebyl na rozdíl od  $Zr_2N_2O$  [82,83] či podobných fází v systémech Ta–Sc–O–N [84] a Ta–Zr–O–N [85] výslovně publikován.

### *Multikomponentní diboridy přechodových kovů*

Kovové diboridy, krystalizující v hexagonální struktuře (prostorová grupa  $P6/mmm$ , prototyp  $AlB_2$ ) patří do skupiny keramik pro velmi vysoké teploty, neboť se vyznačují teplotou tání až kolem  $4000\text{ °C}$  či vysokou tvrdostí ( $>20\text{ GPa}$ ), kombinovanou s výtečnými elastickými moduly, odolností proti opotřebení, či vysokou tepelnou ( $60\text{--}120\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ), ale také elektrickou ( $>10^5\text{ S/m}$ ) vodivostí [33]. Tyto vlastnosti si díky dokonalé chemické stabilitě uchovávají i v horkém a oxidačním prostředí nejméně do  $1200\text{ °C}$ . Nadějnými kandidáty pro použití v rolích obráběcích nástrojů, nádob na roztavené kovy anebo v mikroelektronice jsou diboridy kovů IV.B a V.B skupiny [33,86]. Kromě objemové podoby však diboridy nalézají uplatnění také ve formě tenkých vrstev [87]. Při přípravě materiálů v tenkovrstvé podobě mohou vzhledem k nerovnovážnosti depozičního procesu vznikat termodynamicky metastabilní struktury, z nichž jsou pro diboridy typické bodové poruchy krystalické mřížky jako vakance a substituce.

V posledním dvacetiletí se díky rozvoji poznání v oblasti vysokoentropických slitin [88–90], obsahujících mnoho různých kovů v podobném množství, věnuje pozornost také multikomponentním keramikám [91,92], tedy například boridům [93–97], karbidům včetně kompozitů MAX-fází [98], nitridům [20,21] či oxidům [99]. Přítomnost mnoha chemických prvků pouze v kationtové podmřížce vede k nejasnostem v oprávněnosti použití označení „vysokoentropický“ pro tyto sloučeniny [100] a k následné rozkolísanosti názvosloví. I pro keramiky však platí důsledky, které vysoký počet prvků přináší [90]: (i) vysoká konfigurační entropie, jež za konečných teplot snižuje Gibbsův potenciál, a měla by tak přispívat k termodynamické stabilizaci jednofázového tuhého roztoku, (ii) pokřivení krystalické mřížky v důsledku nestejných atomových poloměrů jednotlivých kovů, jehož důsledkem může být zvýšení tvrdosti nebo snížení tepelné i elektrické vodivosti a jejich závislosti na teplotě, (iii) zpomalená difuze a (iv) koktejlový jev, obecně spočívající v možnosti výskytu vlastností, které nejsou vlastní žádné ze složek.

Navzdory četným pracím, v nichž byly multikomponentní diboridy experimentálně připraveny, není literatura dosud příliš bohatá na výsledky jejich počítačového modelování. Kromě četných výpočtů vlastností binárních diboridů byly provedeny systematické studie prostoru ternárních diboridů [101,102], ale modely víceprvkových diboridů začaly být publikovány až ve velmi nedávné době [103–105], ve větší míře dokonce až v posledním roce [106–110], kdy vyšla i část III C této práce.



### *Depozice tenkých vrstev*

Studium všech popsaných materiálů bylo motivováno jejich relevancí pro tenké vrstvy – na našem pracovišti byly níže popsanou metodou magnetronového naprašování připraveny povlaky tvořené buď přímo výše popsanými materiály, nebo materiály na nich založenými. Existují dva hlavní směry tvorby tenkých vrstev. Jedním z nich je chemická depozice z plynné fáze, při níž vrstva roste procesem chemických reakcí reaktivních plynů, jež proudí komorou podél povrstvovaného povrchu (substrátu). Takto vzniklé vrstvy mohou kromě vysoké kvality dosahovat také velmi nízké tloušťky – mohou být deponovány dokonce atomové monovrstvy. Proces jejich vzniku s sebou však často nese nutnost použití jedovatých plynů za vysokých teplot, a tak může být rozsáhlejší průmyslové využití chemické depozice omezeno například ochranou zdraví, životního prostředí či povrstvovaných substrátů.

Druhým směrem je fyzikální depozice z plynné fáze. Zde vrstva roste z jednotlivých atomů nebo kladných iontů, které dospívají k substrátu ze svého zdroje, zvaného terč. Atomy se z něj uvolňují, následně cestují prostorem depoziční komory a mohou ulpívat na substrátu. Podle způsobu tohoto uvolňování rozlišujeme dvě základní skupiny metod fyzikální depozice, napařování a naprašování. Nejprímějším způsobem uvolnění atomů z terče je jeho tepelné vypařování: jednotlivé atomy opouštějí povrch zahřátého terče, pomalu se pohybují objemem komory a nakonec ulpívají na ostatních površích včetně substrátu. Takto odpařené atomy jsou elektricky neutrální a na substrátu se usazují s nízkou kinetickou energií, proto jsou povlaky vzniklé tímto způsobem často porézní.

Napařování i naprašování však mohou využívat také elektrické výboje, které jsou případem plazmatického skupenství látky. Plazmové technologie se v posledních desetiletích staly velmi rozšířenými a úspěšnými způsoby depozice tenkých vrstev. Plazma je ionizovaný plyn, kde se elektrony díky dostatečné energii (dosažené vysokou teplotou, elektrickým polem či srážkou částic) uvolnily z obalů atomů nebo molekul a pohybují se volně mezi vzniklými kationty. Většina hmotnosti vesmíru je tvořena vysokoteplotním plazmatem, kde probíhá termonukleární fúze atomových jader. Od něj se odlišuje nízkoteplotní plazma, tvořící výboje v plynech, které lze rozlišit na dva základní druhy: obloukový, charakteristický nízkým elektrickým napětím a vysokým proudem, a doutnavý s vysokým napětím a nízkým proudem.

Oba druhy výbojů lze využít při výrobě tenkých vrstev. Jednak zajistí uvolňování atomů z terče, a jednak mohou pomáhat při transportu těchto atomů k substrátu. Terč je připojen ke zdroji záporného napětí, a slouží tedy jako katoda obloukového nebo doutnavého výboje.

Anoda je obvykle uzemněná, a přestože může být tvořena zvláštním tělesem vloženým do plazmatu, často jsou anodou stěny depoziční komory.

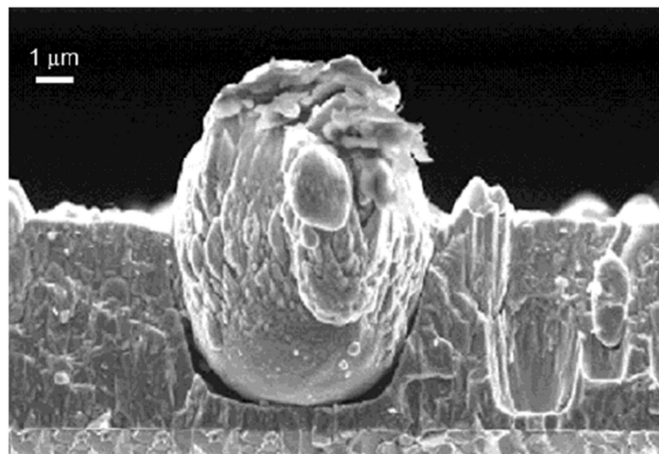
V případě plazmových depozic, na rozdíl od tepelného napařování, jsou atomy pocházející z terče často ionizovány, a jejich pohyb tak může být řízen elektrickým nebo magnetickým polem. Přestože substrát není elektrodou výboje, může být připojen k přidávanému zdroji napětí, obvykle záporného, za účelem zvýšení kinetické energie iontů přilétajících z terče. Bombardování rostoucí vrstvy energetickými ionty totiž může vést k významné změně její struktury [111], například k lepší denzifikaci (nižší poréznosti) vrstev nebo k zatlačení atomů do pozic s vyšším počtem nejbližších sousedů, tedy ke krystalické struktuře s těsnějším uspořádáním, která sice může být termodynamicky preferována, ale bez dodání energie iontovým bombardováním by nebyly překonány energetické bariéry na cestě k ní. Důsledkem dodání této energie do rostoucí vrstvy tak může být například významné zlepšení jejích mechanických vlastností [112] či tepelné stability [113]. Přílišná energie dopadajících atomů však může vést naopak k amorfizaci rostoucího krystalu [114]. Dopadající ionty navíc kromě kinetické energie dodávají do vrstvy také ionizační potenciální energii [114,115].

S patentem Thomase Alvy Edisona z roku 1892 představují **obloukové výboje** nejstarší a principiálně jednoduchou techniku fyzikální depozice z plynné fáze [116]. Záporné napětí okolo  $-20$  V se připojí k terči, jenž v tomto případě musí být vodivý. Vznikne tak katoda, jejíž povrch začnou opouštět elektrony, které se tak dostanou do prostoru komory, v němž je vývěvou snížen tlak. Katodové oblouky jsou tvořeny jednotlivými explozivními emisemi shluků elektronů, které se odehrávají na malých oblastech ( $10^{-12}$  m<sup>2</sup>) povrchu katody, zvaných katodové skvrny. Každá kolektivní emise elektronů trvá jen desítky nanosekund a vytvoří okolo  $10^{11}$  elektronů, což vede k obrovským proudovým hustotám ( $10^{12}$  A/m<sup>2</sup>). Skvrna poté vyhasne a další vznikne na jiném místě. Popsaná diskrétní a kolektivní povaha elektronové emise je charakteristickým rysem katodových oblouků a také důvodem, proč nemůže být proud v obloukovém výboji snížen na libovolně nízkou hodnotu.

Z povrchu katody nejsou emitovány pouze elektrony. Exploze jsou tak ničivé, že z katodových skvrn vylétávají také atomy, které se vzhledem k popsané ztrátě elektronů mění v kladné ionty. Přítomností kationtů a volných elektronů se tak plyn v depoziční komoře mění na plazma. Se zrychlením, kterého dosáhly při výbuchu skvrny, se atomy rychle dostanou z terče do objemu komory. Zatímco při tepelném vypařování terče je kinetická energie atomů nejvýše 1 eV, při popisovaném obloukovém vypařování dosahuje kinetická energie iontů 20–120 eV. Ionty pak s touto energií bombardují substrát a tvoří kvalitní, denzifikovanou vrstvu; jak již bylo zmíněno, kinetickou energii iontů přilétajících na substrát lze navíc dále

řídit elektrickým předpětím samotného substrátu. Depoziční rychlost je u obloukové depozice vysoká, růst vrstvy dosahuje rychlosti 20 nm/s. To je spolu s možností relativně snadné přípravy jak čistě kovových, tak přesně stechiometrických sloučeninových vrstev jednou z hlavních výhod obloukové depozice.

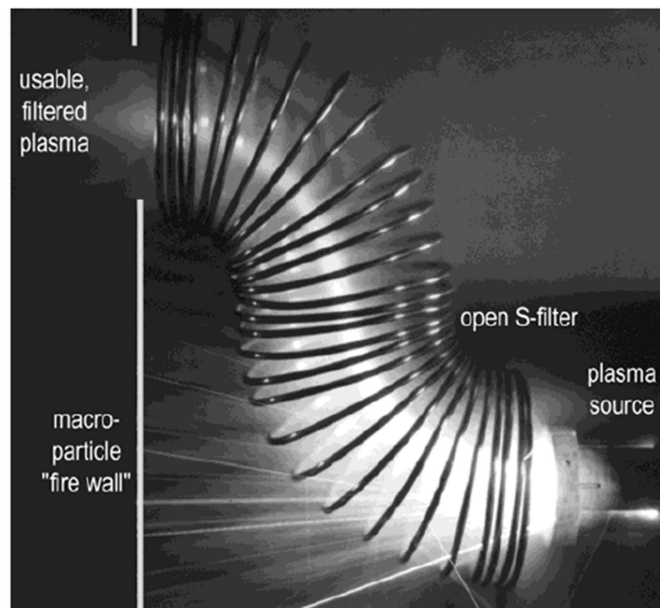
Hlavní nevýhodou depozice tenkých vrstev katodovým obloukem je přítomnost makročásteček, zvaných též mikročástice nebo kapičky, droplety (obr. 2). Jde o kapalně nebo pevně shluky atomů s velikostmi od 10–100 nm do 10  $\mu\text{m}$ , tvořené v poslední fázi existence jednotlivých katodových skvrn. Stejně jako samostatné ionty, které utvářejí žádanou plazmu, opouštějí i makročástečky povrch katody a dostávají se do objemu komory. Jejich včlenění do rostoucí vrstvy je ale nežádoucí, neboť snižují kvalitu povlaku, zejména jeho hladkost. Pro některé účely, jako například odolné povlaky TiN na obráběcích nástrojích, jejich přítomnost nebrání úspěšnému využití vrstev, ale v oborech optiky či mikroelektromechaniky nelze tenké vrstvy s droplety zužitkovat.



Obr. 2: Původně kulová titanová makročástečka, pokrytá vrstvou TiN. Převzato z [116].

K vyřešení problému dropletů se při obloukové depozici používají makročástečkové filtry [117]. Nejrozšířenější typ je tvořen cívkou zahnutou do pravého úhlu (čtvrtinový torus), popřípadě zahnutou do tvaru písmene S (obr. 3). Filtrovací, v němž po připojení stejnosměrného napětí vzniká magnetické pole, se vkládá mezi terč a substrát, mezi kterými tedy v tomto případě neexistuje přímočará trajektorie. Tvar plazmatu je změněn díky tomu, že elektrony letící z terče jsou dostatečně lehké, aby bylo možno jejich pohyb určit magnetickým polem, a že ionty kvůli své vyšší hmotnosti sice mají příliš velký gyrační poloměr, ale svým pohybem následují elektrony, jejichž náboj je přitahuje – je udržována nábojová kvazineutralita plazmatu. Naproti tomu stojí makročástečky, které jsou elektricky neutrální nebo příliš hmotné, a tak jejich pohyb není dostatečně ovlivněn magnetickým ani elektrickým

polem, pohybují se téměř přímočaře, a nemohou tak dospět k substrátu. Nevýhodou podobných filtrů je snížení množství plazmatu, které dospěje z terče k substrátu, protože každý pravoúhlý ohyb cívkou ve skutečnosti propustí pouze čtvrtinu iontů.



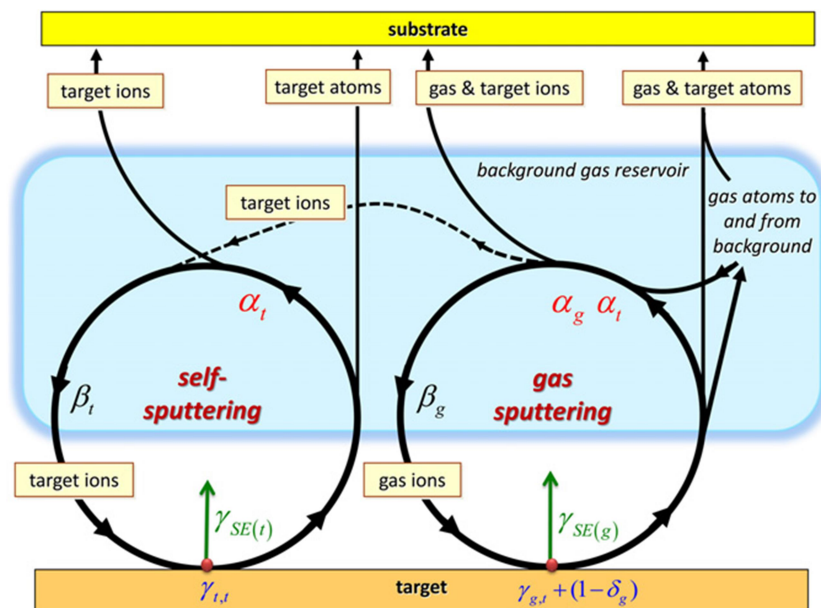
Obr. 3: Makročásticový filtr ve tvaru S. Přepážka odděluje zdroj plazmatu od oblasti substrátu. Převzato z [116].

Depoziční rychlost filtrované obloukové depozice je tedy nižší než u nefiltrované. Nedotčeny ale zůstávají ostatní výhody tohoto typu fyzikální depozice, jimiž jsou možnost připravit tvrdé a vysokohustotní vrstvy s dobrou adhezí k substrátu, značná jednoduchost celého procesu i potřebných zařízení nebo snadnost tvorby sloučenin s dokonalou stechiometrií, protože za přítomnosti reaktivního plynu v depoziční komoře mají atomy z katody dostatek času na tvorbu vazeb s atomy z plynu. Lze tedy shrnout, že použití filtru je převážně přínosné a vede k přípravě kvalitních hladkých obloukově napařovaných tenkých vrstev bez makročástic.

Historie naprašování jako druhé skupiny metod fyzikální depozice z plynné fáze začíná před polovinou 20. století. Princip spočívá v rozprašování povrchu terče nárazy energetických částic, k čemuž lze například využít doutnavý výboj. Jeho husté plazma lze v blízkosti katody udržovat pomocí pole permanentního magnetu, což dalo vzniknout **magnetronovému naprašování**. Komora zde obsahuje netečný pracovní plyn o nízkém tlaku (typicky argon, nejvýše jednotky pascalů), po jehož ionizaci jsou jeho kationty přitahovány ke katodě, s vysokou energií ji bombardují (napětí na terči se zde pohybuje mezi  $-200$  a  $-1000$  V), a rozprašují tak její povrch. Na rozdíl od obloukového vypařování zde terč nemusí být vodivý, neboť není nutné, aby jej částice opouštěly pouze silou elektrického pole.

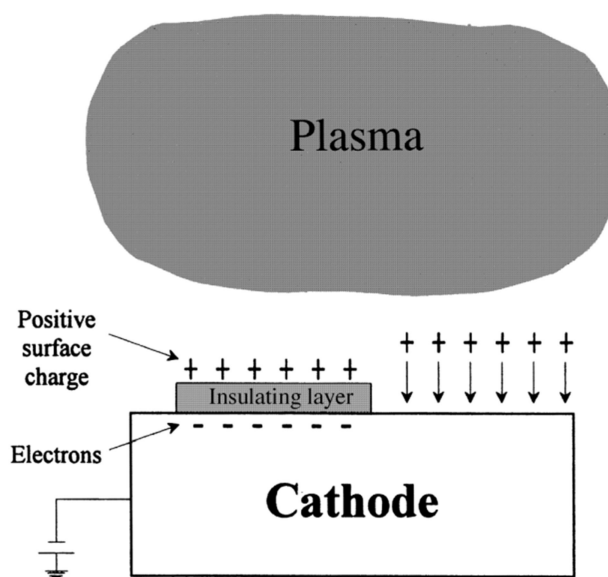
Atomy z terče se pak pohybují komorou, srážejí se s ionty a volnými elektrony pracovního plynu i mezi sebou navzájem a mohou ulpívat na stěnách komory, zpět na terči i na povrstvovaném substrátu. V porovnání s obloukovým výbojem je zde menší stupeň ionizace atomů rozprášených z terče, ale atomy se mohou ionizovat během své cesty komorou díky nepružným srážkám s ionty či elektrony plazmatu. Pak může být energie jejich dopadu na substrát řízena jeho předpětím.

Kromě primárních elektronů, uvolněných z obalů atomů argonu vysokým napětím, jsou ve výboji přítomny také elektrony sekundární, které mají klíčovou roli pro udržení výboje. Sekundární elektrony se uvolňují při iontovém bombardování povrchu katody, stejně jako samotné rozprášené atomy. Díky směru elektrického pole jsou pak od katody odpuzeny, zvyšují hustotu plazmatu v komoře a srážejí se s ostatními částicemi. Díky přítomnosti magnetu za katodou, vytvářejícího magnetické siločáry rovnoběžné s jejím povrchem (popřípadě vedoucí směrem k substrátu [118]), je trajektorie sekundárních elektronů zakřivená, což prodlužuje dobu jejich pobytu v blízkosti katody. Nepružnými srážkami zde pak ještě efektivněji ionizují nejen atomy pracovního plynu, ale i rozprášené terčové atomy, které jsou pak jakožto kladné ionty přitahovány zpět k terči a přidávají se k jeho bombardování. Je-li emitován dostatek sekundárních elektronů a také rozprašovací výtěžek je dostatečně vysoký, tedy dopad každého iontu uvolní z terče dostatečný počet elektronů a atomů, stává se dokonce samotná přítomnost pracovního plynu nadbytečnou, neboť se proces dostává do udržitelného stavu samorozprašování terče jeho vlastními ionty [119] (obr. 4).



Obr. 4: Schéma toků iontů a atomů materiálu terče (vlevo, indexy  $t$ ) a pracovního plynu (vpravo, indexy  $g$ ) při vysokovýkonovém magnetronovém naprašování. Rozprašovací výtěžky jsou označeny  $\gamma$ , koeficienty sekundární emise elektronů  $\gamma_{SE}$ , pravděpodobnost záchytu  $\delta$ , pravděpodobnosti ionizace  $\alpha$  a pravděpodobnosti návratu na terč  $\beta$ . Převzato z [120].

Magnetronové napařování je pokročilejší a složitější technikou než obloukové napařování a nabízí také více laditelných procesních parametrů, což vede k širšímu rozpětí dosažitelných vlastností vytvářených vrstev; trpí naopak menším stupněm ionizace a nižší kinetickou energií částic opouštějících katodu. Další nedokonalostí je, že použití nevodivých terčů nebo terčů s nevodivými částmi je sice možné, ale ty se vlivem přítoku kladných iontů a neschopnosti jejich náboj odvést elektricky nabíjejí (obr. 5). Překročí-li jejich náboj určitou velikost, uvolní se obloukovým výbojem. Tím se terč poškozuje vznikem kráterů, tvoří se makročástečky, jež poškozují rostoucí vrstvu, a celý výbojový proces se destabilizuje. Stejněsměrné záporné napětí na terči je tak potřeba nahradit pulzním, které díky krátkým přestřelům do kladných hodnot neutralizuje kladný náboj terče přitažením elektronů z plazmatu [121].



Obr. 5: Hromadění kladného náboje na povrchu nevodivé části terče. Převzato z [122].

Dalším nedostatkem je netriviálnost reaktivního napařování [122]. Zatímco při obloukové depozici rostou nevodivé sloučeninové vrstvy velice snadno, při reaktivním napařování, kdy komora kromě inertního pracovního plynu obsahuje i reaktivní plyn, je nalezení parametrů vedoucích na kvalitní stechiometrickou vrstvu ztíženo faktem, že kýžená nevodivá vrstva roste nejen na substrátu, ale také na stěnách komory, což vede k problému mizející anody, i na samotném terči, kde hovoříme o jeho otravě. Výboj v otráveném režimu se značně odlišuje od běžného, terč je náchylnější k obloukovým výbojům a přepínání mezi oběma režimy je dalším zdrojem nestability. V posledních desetiletích však byly vyvinuty metody na potlačení jak obloukových výbojů na terči, tak otravy terče, a zdokonalené formy napařování [123] se staly hlavní metodou laboratorní i průmyslové výroby tenkých vrstev. Z těchto forem jmenujme zejména vysokovýkonové pulzní magnetronové napařování [124], které průměrný

výkon ve stovkách wattů, nijak odlišný od stejnosměrného výboje, koncentruje do krátkých (desítky mikrosekund) a nepříliš četných (střída v jednotkách procent nebo méně) pulzů, v nichž může výbojový výkon na terči přesahovat  $1000 \text{ W/cm}^2$ , což vede k tvorbě vysoce ionizovaného plazmatu, a následně kvalitních, denzifikovaných vrstev.

## I C Teoretické metody (přehled literatury)

Teoretické modely se kvalitativně liší podle velikosti popisovaného systému. Na dvě skupiny však lze rozlišit i modely na samotné atomární úrovni, které popisovaný materiál nahrazují malou skupinou atomů v simulační buňce, obvykle s periodickými okrajovými podmínkami. Jednu skupinu tvoří modely využívající zákony klasické fyziky, kde jsou atomy reprezentovány nedělitelnými (ač někdy polarizovatelnými) hmotnými body, jejich silové interakce jsou popsány empirickými potenciály, a meziatomové síly tak závisejí na druzích atomů, jejich nábojích, vzájemných vzdálenostech, vazebných úhlech a případně dalších charakteristikách atomární struktury. Tato klasická molekulární dynamika může být díky poměrné jednoduchosti pohybových rovnic použita pro systémy tisíců, s dnešními superpočítači i milionů atomů. Druhou skupinou jsou modely využívající zákony kvantové mechaniky – výpočty *ab initio*, tedy od počátku, z prvních principů, tzn. v základní podobě bez nutnosti empirického fitování jakýchkoli parametrů. Zde jsou kvantově popsáné elektronové oblaky odlišovány od jader atomů a případných hlubších elektronových slupek. Výrazně složitější rovnice, na nichž tyto metody stojí a které jsou cenou za jejich vysokou přesnost, umožňují jejich využití jen pro desítky nebo nízké stovky atomů. Z těchto modelů tato disertační práce využívá a v následující sekci popisuje teorii funkcionálu hustoty (density-functional theory, DFT), známou od 60. let 20. století díky Pierru Hohenbergovi, Walteru Kohnovi a Lu Jeu Shamovi, která dosud nepřekonaným způsobem spojuje přesnost výsledků s relativní výpočetní nenáročností, a je proto nejrozšířenější metodou počítačového modelování pevných látek na úrovni kvantové mechaniky. Z několika programových balíčků, do nichž byla DFT implementována, je zde využito QUANTUM ESPRESSO [125, 126], které je týmem Paola Giannozziho postupně rozvíjeno od samého počátku 21. století. Standardní DFT umožňuje optimalizaci vlnové funkce elektronů za předpokladu nehybných jader, tedy za nulové teploty. Roberto Car a Michele Parrinello ji však v 80. letech důmyslně propojili s klasickou molekulární dynamikou, čímž umožnili efektivní kvantověmechanické výpočty za konečných teplot, které jsou níže popsány a využity k předpovědi atomárních struktur amorfních materiálů.

## Teorie funkcionálu hustoty

Cílem všech modelů pevných látek na úrovni kvantové mechaniky je určení základního stavu elektronové struktury materiálu. Vycházejí z Bornovy–Oppenheimerovy aproximace, oddělující kvantověmechanicky popsané elektrony od atomových jader a případných nevalenčních elektronů, a z bezčasové nerelativistické Schrödingerovy rovnice  $\hat{\mathcal{H}}\Psi = E \cdot \Psi$  pro mnohoelektronovou vlnovou funkci  $\Psi$  celého popisovaného krystalu. Ta je vlastní funkcí příslušného hamiltoniánu  $\hat{\mathcal{H}}$ , jehož vlastní hodnotou je energie krystalu  $E$  a jenž by jakožto operátor celkové energie měl zahrnovat kinetickou energii elektronů, elektrostatické coulombické interakce elektronů s jádry i ostatními elektrony a výměnnou a korelační energii elektronů, tedy veličinu vyjadřující odpuzování elektronů se stejným spinem a snižující pravděpodobnost výskytu dvou elektronů na jednom místě. Jednotlivé metody řešení se odlišují způsobem odvození a konkrétním obsahem soustavy jednoelektronových rovnic a po jejich vyřešení také způsobem konstrukce mnohoelektronové vlnové funkce z jednoelektronových vlnových funkcí.

Nejpůvodnější Hartreeova metoda v rovnicích neuvažuje výměnnou ani korelační energii elektronů a mnohoelektronovou vlnovou funkci konstruuje prostým vynásobením jednoelektronových funkcí, čímž ale nezajistí fyzikálně nutnou antisymetrii výsledné vlnové funkce vzhledem k záměně dvou elektronů. Byla proto rozšířena na metodu Hartreeovu–Fockovu, jež vede na přesné započítání výměnné energie (korelační energii stále neuvažuje) a jednoelektronové funkce spojuje pomocí tzv. Slaterova determinantu, jenž již antisymetrii mnohoelektronové vlnové funkce zajišťuje. Hartreeova–Fockova metoda byla několika způsoby rozšířena za účelem započítání korelační energie, ale složitost vzniklých rovnic už znatelně zvyšuje náročnost výpočtů, a tak prakticky znemožňuje jejich použití pro reálné mnohoatomové systémy.

Dvě Hohenbergovy–Kohnovy věty [127] však umožnily využít zcela nový přístup. Elektronová hustota podle těchto vět sama určuje všechny ostatní charakteristiky mnohoelektronového systému, a pokud vede na minimální energii, pak jde o základní stav systému (variační princip). Celková energie systému tedy nemusí být funkcionálem vlnové funkce, ale přímo funkcionálem hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronu  $\rho = |\Psi|^2$ . To sníží rozměr úlohy s  $N$  elektrony ze  $3N$  (hledání  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ ) na 3 (hledání  $\rho(\mathbf{r})$ ). Ze Schrödingerovy rovnice je tak ve výsledku odvozena soustava  $N$  Kohnových–Shamových rovnic [128], které mají za předpokladu jednotkových velikostí elementárního elektrického náboje, klidové hmotnosti elektronu, redukované Planckovy konstanty a konstanty z Coulombova zákona tvar

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



kde jednotlivé členy hamiltoniánu zleva postupně odpovídají kinetické energii  $n$ -tého elektronu ( $\nabla^2$  je Laplaceův operátor), jeho elektrostatické energii v poli jader a nevalenčních elektronů, jeho elektrostatické energii v poli ostatních elektronů a výměnné a korelační energii. Rovnice jsou implicitní (self-konzistentní), neboť hledaná elektronová hustota, která je skrze vlnovou funkci jejich neznámou, je zároveň součástí hamiltoniánu, jenž rovnice definuje. Lze je proto řešit pouze iterativně, za úvodní odhad vlnové funkce se obvykle bere superpozice atomových orbitalů s mírnou perturbací. Z jednoelektronových vlnových funkcí  $\psi_n$  je mnohoelektronová funkce zkonstruována opět pomocí antisymetrického Slaterova determinantu. Výměnný a korelační funkcionál  $\mu_{xc}$  může být určen několika způsoby a může záviset pouze na hustotě  $\rho$  (local-density approximation, LDA), dále na  $\rho$  a její první prostorové derivaci (generalised-gradient approximation, GGA), popřípadě navíc i na druhé derivaci (meta-GGA). Společnou nevýhodou těchto aproximací  $\mu_{xc}$  je částečné zachování interakcí jednotlivých elektronů se sebou samými, které vede k nefyzikálnímu zvýšení energie obsazených elektronových stavů, a tedy k zúžení vypočítaného zakázaného pásu. Mezi několika konkrétními implementacemi  $\mu_{xc}$  vyniká PBE (reference [129] je nejcitovanějším článkem z časopisů rodiny Physical Review), která je jednou z variant GGA a proslula uspokojivou přesností výsledků nejrůznějších výpočtů.

Pro vyřešení Kohnových–Shamových rovnic, nejčastěji aplikovaných na krystaly v simulačních buňkách s periodickými okrajovými podmínkami, je třeba nalézt způsob analytického vyjádření hledaných vlnových funkcí  $\psi_{n,k}$  pro  $n$ -tý elektron a vlnový vektor  $\mathbf{k}$ . Osvědčila se lineární kombinace atomárních orbitalů nebo superpozice gaussovských oblaků, ale největšího rozšíření dosáhla lineární kombinace rovinných vln

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

kde  $\mathbf{G}$  je vektor krystalické mřížky převedené do reciprokého prostoru a  $\mathbf{k}$  je vektor uvnitř reciproké simulační buňky (první Brillouinovy zóny), jemuž odpovídá vlnové číslo  $k = 2\pi/\lambda$ , kde  $\lambda$  je vlnová délka uvažované rovinné vlny v přímém prostoru. Hledání vlnové funkce se redukuje na hledání koeficientů  $c_{n,k}$  pro jednotlivé elektrony a vlnové vektory. Volba počtu rovinných vln určuje přesnost a výpočetní náročnost výpočtu. Jestliže budou brány v úvahu i delší vektory  $\mathbf{G}$  v reciprokém prostoru, potom budou v přímém prostoru brány v úvahu i rovinné vlny s kratší  $\lambda$ . To lze kvantifikovat pomocí nejvyšší povolené kinetické energie elektronu (energetický cut-off vlnové funkce), která je úměrná druhé prostorové derivaci vlnové funkce, jak ukazuje tvar  $\hat{\mathcal{H}}$  v uvedené Kohnově–Shamově rovnici. Naopak čím kratší

vektory  $\mathbf{k}$  budou brány v úvahu, tím větší bude počet  $\mathbf{k}$ -pointů v první Brillouinově zóně a tím delší  $\lambda$  budou uvažovány v přímém prostoru, což má smysl při výpočtech vlastností struktur s delokalizovanou vlnovou funkcí, tedy krystalů, jež se uspořádáním na dlouhou vzdálenost vyznačují. Kromě energetického cut-offu vlnové funkce, rozložení  $\mathbf{k}$ -pointů [130] a jejich hustoty podél jednotlivých vektorů simulační buňky je před výpočtem dále potřeba zoptimalizovat a v publikované metodice uvést také energetický cut-off elektronové hustoty  $\rho = |\Psi|^2$ , do níž se vlnová funkce nakonec transformuje a ukládá. Význam může mít též způsob nakládání s neobsazenými elektronovými stavy a se stavy blízko Fermiho meze, tedy rozhodnutí, zda bude uvažována pouze celočíselná obsazenost stavů, nebo bude obsazenost kolem Fermiho meze mírně rozmazána [131], což může být díky usnadnění konvergence výpočtu přínosné i pro studium materiálů se zakázaným pásem, a to navzdory formálnímu vzdálení od fyzikálních podmínek nulové teploty.

Přístupů ke konstrukci potenciálu  $V(\mathbf{r})$  atomových jader je několik. Jeden z nich, v minulosti široce využívaná „muffin-tin approximation“, určuje sféricky symetrický potenciál uvnitř nepřekrývajících se koulí okolo jader a konstantu ve zbytku prostoru. Protože rozvinutí jednoelektronových vlnových funkcí v bázi rovinných vln by uvnitř koulí nevedlo na dobré výsledky, užívá se zde popis elektronů založený na sférických harmonických funkcích (jako při popisu izolovaných atomů, kde vede na přesné výsledky); tato kombinace rovinných vln s jinou bází na základě pozice v prostoru se označuje jako „augmented plane wave“. Jiný přístup užívá rovinné vlny v celém prostoru, ale aby se zjednodušil tvar nalezené vlnové funkce v koulích v blízkosti jader, nahrazuje se skutečný potenciál  $V(\mathbf{r})$  atomových jader a případných nevalenčních elektronů pseudopotenciálem, který hledanou vlnovou funkci nenutí k vysokofrekvenčním oscilacím zachovávajícím ortogonalitu ke stavům jádra, a tedy nevyžaduje započítání rovinných vln s příliš krátkými  $\lambda$ . Správně vytvořené pseudopotenciály vedou na stejné energie kvantově popsanych elektronů a mimo koule okolo jader i na jejich stejné vlnové funkce. Reprezentují každý atom v simulační buňce a pro daný chemický prvek mohou být totožné v různých materiálech, což zjednodušuje jejich uživatelské použití oproti empirickým potenciálům pro klasickou molekulární dynamiku, jež přenositelné nejsou. I tvorba pseudopotenciálů je oproti empirickým potenciálům přímočařejší. Podle výše energetického cut-offu vlnové funkce, kterou vyžadují pro konvergenci ke správným výsledkům, se rozlišují na tvrdé a měkké. Ultraměkké pseudopotenciály [132] vyžadují nejmenší cut-off za cenu nezachování celkového elektrického náboje uvnitř koule, kterou popisují (na rozdíl od jiných [133] nejsou „norm-conserving“). Pro pseudopotenciály je typické, že zahrnují i nevalenční slupky elektronů, kvantově popsané jsou tak jen slupky vnější, čímž se pseudopoten-

ální metody odlišují od metod všeelektronových. Vznikla však v současnosti velmi moderní metoda „projector augmented wave“ [134], která je technicky i uživatelsky pseudopotenciální, ale zachovává možnost ze získaných výsledků zrekonstruovat skutečnou vlnovou funkci i v blízkosti jader, a získat tak všeelektronové vlastnosti, jako jsou gradienty elektrického pole [135], popřípadě parametry hyperjemné struktury, které jsou experimentálně dostupné z elektronové paramagnetické rezonance, popisují interakce jader s elektromagnetickými poli tvořenými v materiálu a charakterizují například vlastní i příměsové poruchy v polovodičích [136].

Na závěr doplníme, že soustavy rovnic lze řešit i jinak než na základě variační minimalizace energie. Příkladem jiného způsobu výpočtu pásové struktury materiálů je metoda Korringa–Kohn–Rostoker [137], která využívá teorie násobného rozptylu, kdy má za cíl určit postupné odrazy, průchody či změny fáze jedné z popsaných reprezentací vlnové funkce elektronu  $\psi_n(\mathbf{r})$  na jednotlivých jádrech tvořících potenciál  $V(\mathbf{r})$ , opět popsaný jednou z uvedených metod. Je proto mimořádně vhodná pro modelování rentgenových fotoelektronových spekter, neboť fotonem vyražený elektron musí tuto cestu krystalem před svým zaznamenáním absolvovat. Volba jednoho z obou zmíněných způsobů řešení rovnic tedy principiálně nesouvisí s volbami reprezentací  $\psi_n(\mathbf{r})$  a  $V(\mathbf{r})$  (jakkoli jsou určité kombinace vhodnější, prozkoumanější či úspěšnější) ani s konkrétním obsahem řešených rovnic, tedy zda půjde například o rovnice Hartreeovy–Fockovy, založené na vlnových funkcích, nebo Kohnovy–Shamovy, založené na elektronové hustotě.

#### *Metody vhodné pro systémy se silnou korelací*

Materiály obsahující přechodové nebo vnitřně přechodové kovy obsahují  $d$ - nebo  $f$ -elektrony, které jsou zdrojem silných elektron-elektronových korelací, jejichž význam stoupá u oxidů či nitridů těchto kovů a které jsou i v jednoprvkových kovech podstatou feromagnetismu. Jak bylo zmíněno, součástí teorie funkcionálu hustoty jsou výměnné a korelační funkcionály, které zcela neodstraňují elektrostatickou (coulombickou) a výměnnou interakci elektronů se sebou samými, neboť při prostorové diskretizaci molekulárního orbitalu se ztratí informace o tom, ze kterého elektronu která část tohoto elektronového oblaku pochází. U systémů se silnou korelací je pak tento jev významný a kromě zmíněného zúžení zakázaného pásu může vést i k dalším nežádoucím výsledkům výpočtů. Byla proto vyvinuta řada modelů vhodných pro systémy se silnou korelací [138].

Jednou skupinou možností je užití zcela odlišné metody určení elektronové struktury, nezávislé na DFT. Může jít o dynamickou teorii středního pole [139], která mnohočasticový

elektronový problém zobrazuje na „model jedné nečistoty“, nebo o aproximaci  $GW$  [140], založenou na jednočásticových Greenových funkcích a odstíněné coulombické interakci, která je ale poměrně náročná na počítačový čas a paměť, a také při své praktické realizaci při výpočtu odstíněné interakce využívá energetické pásy a vlnové funkce získané z LDA.

Možné je však také pouze rozšířit DFT za účelem správnějšího popisu elektronové korelace nebo alespoň zisku přesnějších výsledků. Byly tedy vyvinuty metody „self-interaction correction“ [141] nebo  $DFT-\frac{1}{2}$  [142], širšího využívání se pak dočkaly hybridní funkcionály [143], lineárně kombinující výměnný a korelační funkcionál Kohnových–Shamových rovnic s přesnou výměnnou energií rovnic Hartreeových–Fockových v poměru, který bývá empiricky fitovaným parametrem.

Jedním z nejpoužívanějších rozvinutí teorie funkcionálu hustoty pro silně korelované systémy je DFT s hubbardovskou korekcí, známá jako  $DFT+U$  [144], jejíž počítačová náročnost není vyšší než u standardní DFT. Spočívá v rozšíření energie o člen, který je úměrný parametru stíněné coulombické interakce  $U$  a znevýhodňuje částečnou obsazenost orbitalů, čímž snižuje energii obsazených stavů a zvyšuje energii neobsazených stavů přibližně o  $U/2$ .  $DFT+U$  tedy neodstraňuje samotnou interakci elektronů se sebou samými, pouze napravuje následnou nefyzikální delokalizaci stavů, jež by mohla vést například k nesprávné magnetické struktuře. Důsledkem však bývá rozšíření zakázaného pásu na správnou hodnotu. Varianta s jediným parametrem  $U$  pro každý druh orbitalu zanedbává sférickou nesouměrnost elektronové interakce [145], kromě ní existuje původní, rotačně invariantní verze se dvěma parametry, obsahující také nezávislý výměnný parametr Hundových pravidel  $J$  [146]. Také  $DFT+U$  se dočkala rozšíření, metoda  $DFT+U+V$  [147] se používá pro systémy trpící nejen silnou korelací mezi elektrony pocházejícími z jednoho atomu, ale také meziatomárními elektronovými korelacemi.

Číselná hodnota parametru  $U$  se typicky pohybuje v jednotkách elektronvoltů a záleží nejen na modelovaném materiálu a orbitalu, jehož se týká, ale například také na konkrétním použitém výměnném a korelačním funkcionálu, který opravuje. Může být brána jako nastavitelný parametr, který se nafiťuje na empirické vlastnosti materiálu, kterými nemusí být pouhá šířka zakázaného pásu, ale například obecně jednotlivé pozice elektronových pásů, získané z rentgenové fotoelektronové spektroskopie (obsazené stavy) a spektroskopie brzdného záření (neobsazené stavy). Lze ji však pro daný systém také vypočítat z prvních principů s využitím lineární odpovědi na perturbaci obsazenosti, a to za pomoci větších simulačních buněk s omezenou obsazeností lokalizovaných orbitalů jednoho z atomů [148] nebo na základě perturbační teorie funkcionálu hustoty [145,149].

### *Modelování náhodného rozložení atomů v tuhých roztocích*

Tuhé roztoky jsou pevnolátkové sloučeniny, v nichž navzdory známému prvkovému i fázovému složení existují atomární pozice bez jasného určení druhu atomu, který je obsadí. Příkladem může být tuhý roztok dvou nitridů kovů  $AN$  a  $BN$  v poměru 1:1, tedy ternární nitrid  $(A,B)N$  nebo konkrétněji  $A_{0,5}B_{0,5}N$ . Zatímco aniontové pozice jsou jednoznačně obsazeny atomy dusíku, každá kationtová pozice může být obsazena atomem kteréhokoli z obou kovů. Rozložení jednotlivých prvků v krystalické mřížce však může mít vliv na vlastnosti materiálu, a je mu proto věnována experimentální [150,151] i teoretická [152–156] pozornost.

Jednou z možností je pravidelné, tedy uspořádané rozložení. Takový materiál pak má vlastní definovanou krystalickou strukturu a o tuhém roztoku lze hovořit díky tomu, že toto uspořádání lze často nalézt jen v malé ohraničené prostorové oblasti, a jde tedy o chemické krátkodosahové uspořádání. Pro kvantifikaci míry uspořádání lze využít Warrenův–Cowleyův parametr uspořádání [157]

$$\alpha_{A-B} = 1 - \frac{p_{A-B}}{c_B} \quad ,$$

kde  $p_{A-B}$  je podíl atomů  $B$  v dané sféře okolo atomu  $A$  (slupka prvních, druhých atd. nejbližších sousedů) a  $c_B$  je celková nominální koncentrace atomů  $B$ . Záporné hodnoty  $\alpha_{A-B}$  znamenají preferenci párování  $A-B$  na danou vzdálenost, kladné preferenci párování  $A-A$ .

Druhou možností je náhodné rozložení atomů. Protože jeho experimentální existence byla opakovaně prokázána [89,151], jsou vyvíjeny snahy i o jeho teoretické modelování. To vzhledem k omezené velikosti simulačních buněk například v kvantověmechanických modelech není na rozdíl od modelování pravidelných krystalů přímočaré, avšak bylo vyvinuto množství přístupů, jak neuspořádanost do výpočtů *ab initio* zavést.

Jedním z nich je „virtual crystal approximation“ (VCA) [158], která je technicky nejjednodušší a výpočetní náročnost modelů náhodně rozložených roztoků je s jejím použitím stejná jako u pravidelně rozložených roztoků. Spočívá v obsazení každého místa příslušné podmřížky virtuálním atomem, který interpoluje chování jednotlivých skutečných složek, což lze provést vytvořením pseudopotenciálu, který průměruje vlastnosti příslušných pseudopotenciálů. Jsou tedy zanedbány takové jevy, jako je například lokální pokrivení krystalické mřížky kvůli přítomnosti atomů nestejných poloměrů, a proto nelze očekávat, že by tato aproximace reprodukovala jemnější detaily vlastností neuspořádaných atomárních struktur. Volbu libovolné koncentrace jednotlivých atomů umožňuje také „coherent potential approximation“ (CPA) [159], kde je náhodně rozložený roztok aproximován efektivním médiem. CPA je úzce propojena s všeelektronovými metodami založenými na teorii násobného rozptylu, jako je

Korringa–Kohn–Rostoker, a neuzívá se ve spojení s pseudopotenciály, ale spíše se zmíněnou „muffin-tin approximation“. CPA je velmi vhodná pro modelování hustoty elektronových stavů, ale nehodí se pro geometrickou relaxaci krystalu a výpočty celkové energie.

Další přístup spočívá v použití jistého počtu různě uspořádaných simulačních buněk a následném zprůměrování jejich vlastností [156]. Takový postup je samozřejmě značně výpočetně náročný a jeho použití je poněkud omezené, když vzhledem ke konečnému počtu atomů například nelze modelovat libovolné koncentrace jednotlivých složek, například nelze postihnout důsledky zavedení příměsi o malé koncentraci. Kromě různých chemických prvků se může neuspořádanost týkat také jednoho prvku asociovaného s různými orientacemi spinů valenčních elektronů, což bylo úspěšně využito pro modelování paramagnetu CrN jako neuspořádaného antiferomagnetu  $\text{Cr}^{\uparrow}_{0,5}\text{Cr}^{\downarrow}_{0,5}\text{N}$  [160].

Průměrování dostatečně vysokého počtu různých uspořádaných struktur vede na stejné výsledky, jakých lze dosáhnout [160] užitím jediné speciální kvazínáhodné struktury (special quasirandom structure, SQS [161]). Z matematického pohledu tato struktura vede na podobné korelační funkce jako skutečně náhodná struktura, z fyzikálního pohledu pak reprezentuje kineticky nejpravděpodobnější experimentální rozložení. Buňky SQS nemusejí obsahovat enormně vysoký počet atomů a jejich tvorbu lze realizovat několika způsoby včetně stochastického přístupu Monte Carlo [162].

### *Molekulární dynamika ab initio*

Teorie funkcionálu hustoty i další metody výpočtu elektronové struktury materiálů jsou určeny k výpočtům s nehybnými atomovými jádry (obohacenými o případné elektrony nepopsané kvantově); absence tepelného kmitání krystalické mřížky znamená podmínky nulové teploty. Je ale možné pomocí DFT provádět relaxaci atomární struktury, tedy optimalizaci její geometrie posouváním atomových jader na základě Hellmannových–Feynmanových sil [163], jimiž elektronový oblak na jádra působí: po optimalizaci vlnové funkce se vypočtou příslušné síly, jádra se v jejich směrech posunou a vlnová funkce se optimalizuje znovu; postup se opakuje až do zmenšení sil pod určenou mez. Podobným způsobem je možno relaxací tlaku na stěny optimalizovat rozměry simulační buňky, tedy nalézt mřížkové konstanty materiálu. Časový rozměr však ve standardní DFT neexistuje.

To je rozdíl oproti klasické molekulární dynamice [164], kde se při znalosti hmotností atomů a sil, jež mezi nimi působí, integrují pohybové rovnice a výsledkem je časová závislost pozic jednotlivých atomů, jež může simulovat tepelné kmity krystalické mříže nebo další děje jako nanoindentaci povrchu materiálu při měření tvrdosti či růst tenké vrstvy z dopadajících

atomů. Byly však nalezeny postupy propojující molekulární dynamiku s kvantovou mechanikou, jsou-li známy parametry jako hmotnost jader či například charakteristiky termostatů.

Bornova–Oppenheimerova molekulární dynamika pohlíží na jádra jako na klasické objekty, pohybující se v potenciálu daném optimalizovanou vlnovou funkcí. Není tedy potřeba přejít k časové Schrödingerově rovnici, ale podobně jako při optimalizaci geometrie je nutno po každém (zde již časovém) kroku znovu nalézt vlnovou funkci elektronového oblaku. Jiným přístupem je Ehrenfestova molekulární dynamika, která sice také pohlíží na jádra jako na klasické částice, ale tentokrát se pohybují v potenciálu časově proměnné vlnové funkce, vzešlé z časové Schrödingerovy rovnice, jejíž hamiltonián zpětně závisí na poloze jader. Není zde tedy nutno provádět celou proceduru self-konzistentní optimalizace vlnové funkce v každém kroku, ale kvůli explicitnímu řešení dynamiky lehkých elektronů je vyžadován velmi krátký časový krok.

Výhody obou přístupů spojuje Carova–Parrinellova molekulární dynamika [165]. Obětuje explicitní popis dynamiky elektronů, jejichž hmotnost a teplotu nahrazuje fiktivními hodnotami (elektrony jsou udržovány chladné, aby se nevzdalovaly od základního stavu), ale tím umožní současné použití dlouhého časového kroku i hladký vývoj vlnové funkce bez opakovaných kompletních optimalizací. Jejím principem je totiž optimalizace vlnové funkce jen v úvodním kroku, zatímco následně se v každém časovém kroku spolu s polohami jader pouze aktualizují koeficienty rovinných vln  $c_{n,k}$ , definující mnohoelektronovou vlnovou funkci. Carovu–Parrinellovu molekulární dynamiku lze díky její nižší výpočetní náročnosti dobře využít pro studium systémů s mnoha desítkami atomů. Byla proto implementována v několika počítačových programech včetně specializovaného stejnojmenného CPMD [166].

Jednou z jejích aplikací je algoritmus „liquid quench“, simulující prudké ochlazení materiálu po dopadu energetického atomu při růstu tenké vrstvy [167]. Tímto natavením povrchu a následným rychlým utužením vznikají amorfni pevné látky, k předpovědi jejichž atomárních struktur se algoritmus „liquid quench“ používá. Ten sestává ze čtyř fází: (i) úvodního promísení atomů za teploty několika tisíc kelvinů, kdy vysoko nad teplotou tání materiálu dojde ke spolehlivé ztrátě informace o původních pozicích jednotlivých atomů, (ii) exponenciálního zchlazení, kdy teplota postupně, ale prudce klesne na teplotu, již má během depozice substrát, (iii) nastolení rovnováhy při této výsledné teplotě a (iv) období, v němž se již materiálové charakteristiky zásadně nemění a jež je využito ke sběru výsledků, například pro potlačení případného šumu statistickým zprůměrováním vlastností z více okamžiků. Každá z fází trvá nejvýše několik pikosekund. Jednou skupinou hledaných vlastností amorfni látek jsou vazebné statistiky (jež by u látek krystalických byly pevně

dány pouhou informací o jejich krystalické mřížce), jejichž vyšetření na základě poloh atomových jader a center maximálně lokalizovaných Wannierových funkcí (míst s nejvyšší elektronovou hustotou, reprezentujících elektronové páry) je nepřímocharé zejména u materiálů s podílem kovových vazeb [168]. Po předpovědi atomární sítě daného amorfního materiálu je dále možno vypočítat jeho elektronovou strukturu pomocí standardní DFT.

#### *Užití získaných energií pro výpočet mechanických vlastností krystalů*

Po použití teorie funkcionálu hustoty nebo alternativní metody výpočtu energií krystalického materiálu s různými objemy (izotropní deformace při pevných vazebných úhlech) lze tyto energie využít k zisku rovnovážného objemu  $V_0$ , energie krystalu v tomto objemu  $E_0$ , objemového modulu tuhosti  $B_0 = V_0 \cdot d^2E(V_0)/dV^2$  a jeho tlakové derivace  $B'$ . Přestože existují alternativy [169], standardním postupem je použití metody nejmenších čtverců k proložení závislosti energie na objemu  $E(V)$  Birchovou–Murnaghanovou stavovou rovnicí [170,171]:

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

Její čtyři parametry jsou přímo zmíněnými hledanými krystalovými charakteristikami. Na rozdíl od případné (tříparametrové) paraboly postihuje Birchova–Murnaghanova rovnice dobře nenulovost hodnoty  $B'$ , která je u běžných materiálů kladná (při rozpínání materiálu roste energie pomaleji než při stlačování,  $B'$  obvykle nabývá hodnoty kolem 4). Zatímco rovnovážný objem a modul tuhosti mají přímý fyzikální význam, energie  $E_0$  jej postrádá (záleží například na volbě počtu kvantově popsanych elektronů, konkrétního pseudopotenciálu apod.), ale může posloužit k výpočtu formovací energie či níže popsanych mechanických vlastností nebo k tvorbě dalších závěrů, založených na energetických rozdílech.

Veškeré elastické vlastnosti krystalu jsou popsány jeho elastickým tenzorem  $\mathbf{C}$  (též tenzor tuhosti či pružnosti). V plném značení jde o tenzor čtvrtého řádu s mnoha symetriemi, ale Voigtova notace, prodlužující vektory ze tří složek na šest, umožňuje zúžení indexů ze čtyř na dva (pro jejich dvojice platí 11→1, 22→2, 33→3, 23→4, 13→5, 12→6). Einsteinoва sumační konvence zase povoluje vynechání sumačního znaménka, vyskytuje-li se v součinu stejný index dvakrát. Elastický tenzor je tedy definován jako  $C_{ij} = (\partial^2 E / \partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j) / V_0$ , kde  $\varepsilon$  je tenzor přetvoření. Deformační energie je  $\Delta E / V_0 = C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j / 2$  za předpokladu lineární deformace, tj. platnosti Hookova zákona pro napětí  $\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j$ . Bornova kritéria stability udávají, že každý existující materiál musí mít kladnou deformační energii (pozitivně definitní elastický tenzor), což umožňuje ověřit mechanickou stabilitu materiálů, existujících jako počítačový model.



Jakožto matice je elastický tenzor symetrický, z 36 má pouze 21 nezávislých prvků a tento počet může dále klesat díky symetriím krystalu. Nejobecnější triklinická soustava má plných 21 nezávislých složek  $C_{ij}$ . Hexagonální soustava má 5 nezávislých složek a platí

$$\mathbf{C}_{\text{hex}} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}, \text{ kde } C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2.$$

Kubická soustava má 3 nezávislé složky a platí

$$\mathbf{C}_{\text{kub}} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix}.$$

Izotropní materiály (polykrystaly s náhodnou orientací zrn nebo amorfni látky) mají jen 2 nezávislé elastické konstanty.

Složky elastického tenzoru  $C_{ij}$  lze pomocí DFT získat provedením simulací deformací krystalu s předem optimalizovanými mřížkovými parametry. Deformace jsou prováděny v tolika módech, kolik je nezávislých složek  $C_{ij}$  pro danou krystalickou strukturu. Každý mód je definován tenzorem přetvoření  $\epsilon$  [172,173], jehož jedinou proměnnou v rámci módu je míra dané deformace. Díky znalosti tvaru tenzoru přetvoření je známa i teoretická závislost deformační energie  $\Delta E/V_0$  na kvadrátu míry deformace – jde o přímku, jejíž směrnici je známa lineární kombinace některých složek  $C_{ij}$  a kterou lze proložit vypočítanou závislostí energie na kvadrátu míry deformace. Po zisku směrnice pro všechny potřebné deformační módy se vyřešením soustavy lineárních rovnic získají jednotlivé složky elastického tenzoru  $C_{ij}$ .

Ze složek elastického tenzoru monokrystalu pak lze na základě Voigtovy–Reusovy–Hillovy aproximace [174–176] odhadnout elastické moduly příslušného polykrystalu, kromě již známého objemového modulu  $B$  například také stříhový modul  $G$ , Youngův modul  $E$  nebo Poissonovo číslo  $\nu$ . Z nich pak lze dokonce odhadnout indentační tvrdost materiálu na základě jedné ze tří používaných aproximací [177–179].

## I D Teoretické metody (vlastní příspěvek)

Tato část nezahrnuje metodické poznatky uvedené v publikacích přiložených v kapitole III (například prohloubení znalostí o vlivu rozložení atomů v tuhém roztoku), ale pouze dva další poznatky, které v těchto publikacích rozvedeny nejsou.

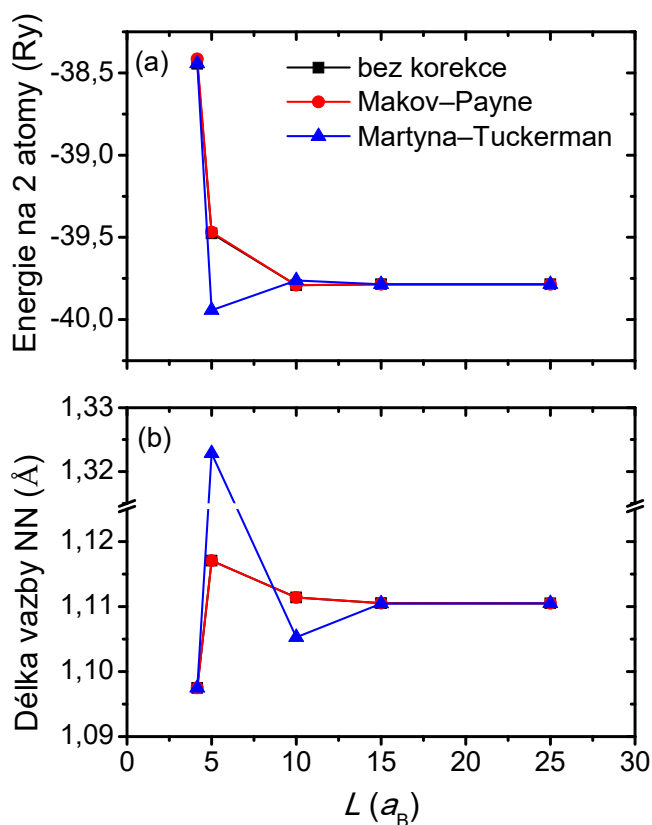
### *Výpočty vlastností izolovaných molekul*

Kromě pevných látek lze teorii funkcionálu hustoty využít také pro výpočty týkající se malých molekul. Nevyhnutelné je to například pro získání formovací energie nitridů kovů, neboť nejstabilnějšími fázemi chemických prvků, které je tvoří, jsou objemový kov a plynný molekulární  $N_2$ . Energie základního stavu této molekuly se může počítat například v krychlové simulační buňce s meziatomovou vazbou rovnoběžnou s jednou z jejích hran; konkrétní umístění molekuly ke stěně nebo do středu buňky nemá na výsledky vliv. Při výpočtu platí periodické okrajové podmínky, a je proto nutné zajistit, aby nebyl ovlivněn nežádoucí interakcí molekuly s jejími periodickými obrazy. Toho se docílí použitím dostatečně velké simulační buňky, což ale zvyšuje nároky na počítačovou paměť rychlostí  $V \ln V$ , kde  $V$  je objem simulační buňky [180].

Pro rychlejší konvergenci výsledků (u molekuly může jít kromě energie například o délku vazby) vzhledem k velikosti simulační buňky  $L$  bylo v minulosti vytvořeno několik druhů korekcí základního výpočetního postupu. Jednou z variant je metoda efektivního stínícího média [181], která je speciálně určena pro polarizované nebo nabitě vrstvy (periodické ve dvou ze tří kartézských směrů a modelující povrchy nebo rozhraní) a spočívá v obalení vrstvy vakuem nebo kovovými elektrodami, které navíc umožňují aplikaci elektrického pole. Jinou metodou je všeobecně využitelná Makovova–Paynova korekce (MP [180]), která k celkové energii přičítá člen, jenž má význam zejména pro nabitě nebo polární molekuly, u nichž zrychluje konvergenci z  $L^{-3}$  na  $L^{-5}$ , případně pro nabitě neperiodické poruchy v pevných látkách, pro něž může být rychlost konvergence výpočtů bez korekce jen  $L^{-1}$ . Korekce MP je obzvláště účinná při použití krychlové simulační buňky díky zvláštní symetrii použitých Legendrových funkcí. Další metodou je Martynova–Tuckermanova korekce (MT [182]), která se uplatňuje už v průběhu výpočtu a spočívá ve změně způsobu výpočtu dalekodosahové coulombické interakce v recipročním prostoru.

Při průzkumu důsledků použití korekcí MP a MT jsme provedli výpočty energie a délky vazby molekuly dusíku, jehož atomy jsou reprezentovány ultraměkkým pseudopotenciálem. Kvantově je popsáno pět elektronů každého atomu (orbitály  $2s$  a  $2p$ ). Jsou použity

energetické cut-offy o velikostech 30 Ry pro vlnovou funkci a 240 Ry pro elektronovou hustotu ( $1 \text{ Ry} = 13,605 \text{ eV}$ ). Vzhledem k absenci uspořádání na dlouhou vzdálenost postačuje využití jediného  $k$ -pointu. Nejmenší zkoumaná velikost hrany simulační buňky  $4,15 a_B = 2,20 \text{ \AA}$  (pro Bohrov poloměr přibližně platí  $1 a_B = 0,529 \text{ \AA}$ ) je rovna dvojnásobku experimentální délky vazby (jde o trojnou kovalentní vazbu s délkou uváděnou obvykle jako  $1,098 \text{ \AA}$ ), atomy jsou od sebe v tomto případě vzdáleny přesně polovinu hrany buňky. Důsledkem toho jsou symetrické síly působící na každý atom, což znemožňuje optimalizaci geometrie. Při použití větších buněk je vzdálenost atomů na začátku výpočtu zachována, zaujímá však již méně než polovinu délky hrany simulační buňky, výslednice sil je nenulová a délka vazby je získána relaxací sil pomocí optimalizace pozic jader atomů.



Obr. 6: Celková energie (a) a délka vazby (b) molekuly dusíku v závislosti na velikosti simulační buňky  $L$  a způsobu korekce periodických okrajových podmínek.

Na obrázku 6(a) je vykreslena výsledná energie dvouatomové simulační buňky (molekula plynu  $N_2$ ) v závislosti na velikosti této buňky. Zaprvé lze z překryvu závislostí vypořadovat, že výpočet s periodickými okrajovými podmínkami bez jakékoli korekce a výpočet s korekcí celkové energie podle Makova a Payna vedou na téměř stejné výsledky, jak bylo možno pro neutrální nepolární molekulu  $N_2$  očekávat. MP korekce činí  $0,029 \text{ Ry}$  pro  $L = 4,15 a_B$ ,  $0,007 \text{ Ry}$  pro  $L = 5 a_B$ , je blízká nule pro  $L = 10 a_B$  a nulová pro větší buňky. Zadruhé je

patrné, že výpočet využívající opravu podle Martyny a Tuckermana vede na odlišné výsledky. Na rozdíl od předchozích dvou metod zde nedochází ke konvergenci energie z jednoho směru, ale k oscilaci kolem zkonvergované hodnoty. Rozdíly mezi energií MT a předchozími dvěma metodami jsou pro některé datové body více než o řád větší než vzájemné rozdíly mezi MP a neizolovanou buňkou. Zatřetí lze nahlédnout, že konvergence je dosaženo pro všechny druhy výpočtu při podobné velikosti buňky, která obnáší asi  $15 a_B$  ( $7,9 \text{ \AA}$ ).

Na obrázku 6(b) je vykreslena délka vazby v molekule  $N_2$ , získaná strukturní relaxací (geometrickou optimalizací), opět v závislosti na velikosti simulační buňky. Všechny vypočítané délky jsou větší než experimentální délka vazby, zkonvergovaná hodnota asi o 1 %, což může být způsobeno využitím výměnného a korelačního funkcionálu typu GGA, který na menší vazebné energie, a tedy delší vazby často vede. Z obrázku lze vyčíst, že pro nejmenší simulační buňku (s velikostí rovnou dvojnásobku délky meziatomové vazby) vedou všechny výpočty na stejnou délku vazby. To je způsobeno symetrií úlohy, která vede ke zmíněným souměrným silám, optimalizace geometrie neprobíhá a zachovává se délka vazby z počátku výpočtu. Z překryvu závislostí pro případ bez korekce a s korekcí MP je dále patrné, že tento druh korekce výsledné pozice atomů neovlivnil. Lze též nahlédnout, že konvergence pro délku vazby je dosaženo při stejné velikosti buňky jako v případě celkové energie, tedy  $15 a_B$ , a to nezávisle na druhu korekce. Odchylka od experimentální hodnoty však pod 1 % klesla už při použití buňky o velikosti  $10 a_B$ . Obrázek také ukazuje, že už při velikosti buňky  $5 a_B$ , tedy přibližně 2,4násobku délky vazby (dvojnásobek je nezbytným minimem), jsou výsledky získané bez korekce či s korekcí MP poměrně blízké zkonvergované hodnotě. Izolace typu MT naopak při této velikosti vede na naprosto nerealistickou délku vazby, když během výpočtu v tomto případě vzdálenost atomů vzrostla až na hodnotu činící přesně polovinu rozměru buňky. S ohledem na tyto skutečnosti tedy korekce podle Martyny a Tuckermana není dále v práci využita a pro výpočty energií izolovaných molekul je volena krychlová simulační buňka s hranou délky  $15 a_B$  a korekcí celkové energie podle Makova a Payna.

#### *Vliv parametru $U$ na charakteristiky feromagnetických krystalů $Ho$ a $HoN$*

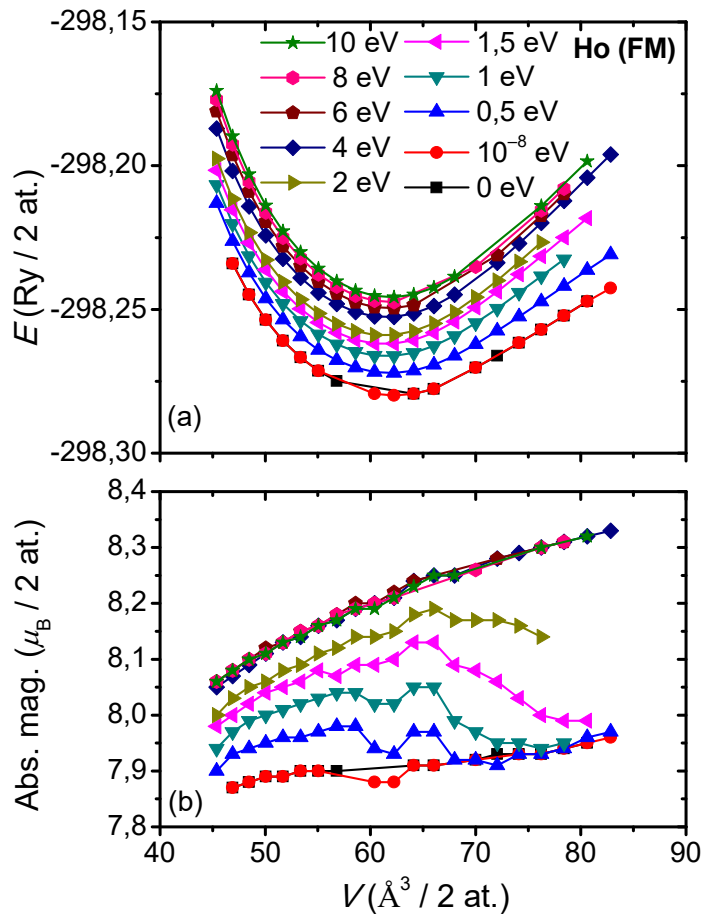
V této sekci je prozkoumán vliv velikosti energetického parametru  $U$  v metodě DFT+ $U$  na energii základního stavu, objemový modul tuhosti, mřížkovou konstantu a hustotu elektronových stavů jednak feromagnetického kovového holmia, a jednak nitridu holmia s feromagnetickým uspořádáním kovových atomů. Výpočty jsou provedeny s nespárovanými elektronovými spiny a výměnným a korelačním funkcionálem GGA. Atomová jádra a vnitřní

elektronové slupky jsou popsány „norm-conserving“ pseudopotenciálem v případě holmia a ultraměkkým pseudopotenciálem v případě dusíku. Kohnovy–Shamovy rovnice jsou rozvíjeny v bázi rovinných vln s několika různými cut-offy vlnové funkce ( $E_{\text{cut}} = 60, 70$  a  $80$  Ry) i elektronové hustoty ( $\rho_{\text{cut}} = 360$  a  $560$  Ry). Hubbardovské  $U$  je použito na orbitály  $4f$  atomů Ho (použitý program QUANTUM ESPRESSO 5.4.0 umožňuje volbu orbitalu pro každý prvek změnit editací zdrojového kódu a překompilováním, od verze 7.1 je tato volba možná přímo ve vstupním souboru výpočtu). Hodnota  $U$  se mění od 0 do 10 eV pro Ho a od 0 do 22 eV pro HoN (zde je interval rozšířen za účelem potvrzení pozorovaných trendů). Obsazenost stavů blízkých Fermiho mezi je rozmazána podle Marzariho a Vanderbiltova s šířkovým parametrem 0,1 eV. Celkový počet elektronových stavů je roven výchozí hodnotě 1,20násobku počtu obsazených stavů. Pro kovové holmium je simulační buňka tvořena dvouatomovou primitivní buňkou hexagonální těsně uspořádané struktury s pevným poměrem mřížkových parametrů  $c/a = 1,570$  [67]. Pro nitrid holmia je simulační buňka tvořena osmiatomovou konvenční buňkou kubické plošně centrované struktury. Obě buňky jsou vzorkovány mřížkou  $12 \times 12 \times 12$   $k$ -pointů podle Monkhorsta a Packa. Mřížkový parametr  $a$  se mění od 90 do 110 % přibližné rovnovážné hodnoty, čímž vzniká až 21bodová křivka zachytávající závislost energie na objemu, následně využitá k fitování Birchovy–Murnaghanovy stavové rovnice a zisku rovnovážného objemu  $V_0$  (a mřížkového parametru  $a_0$ ), objemového modulu tuhosti  $B_0$  a energie základního stavu  $E_0$ .

Magnetizace je charakterizována průměrem absolutních magnetizací simulační buňky přes všechny použité objemy. Absolutní magnetizací zde rozumíme prostorový integrál z absolutních hodnot lokálních magnetizací. Sama absolutní magnetizace se obvykle monotónně mění s objemem, ale průměr leží blízko absolutní magnetizace buňky s rovnovážným objemem, proto je průměr užit jako odhad rovnovážné hodnoty magnetizace. Průměrování také účinně odstraní případný statistický šum.

Obrázek 7 zobrazuje závislosti energie a neprůměrované magnetizace na objemu pro feromagnetické holmium tak, jak byly získány výpočty s  $E_{\text{cut}} = 70$  Ry,  $\rho_{\text{cut}} = 560$  Ry a hubbardovským  $U$  měněným od 0 do 10 eV. Hodnota  $U = 10^{-8}$  eV je použita pro případné podchycení technických rozdílů mezi výpočty bez korekce a s ní, ale toto podezření je vyvráceno překryvem křivek pro 0 a  $10^{-8}$  eV. V grafech nejsou zobrazeny body odpovídající nezkonvergovaným self-konzistentním optimalizacím vlnové funkce, stejně jako body, jejichž výpočty zkonvergovaly k nekvalitním lokálním energetickým minimům, a tedy nezapadají do hladkých závislostí, tj. například do závislosti birchovsko-murnaghanovské v případě energie. Je možno si všimnout, že počet těchto vyřazených bodů je zde vyšší pro výpočty

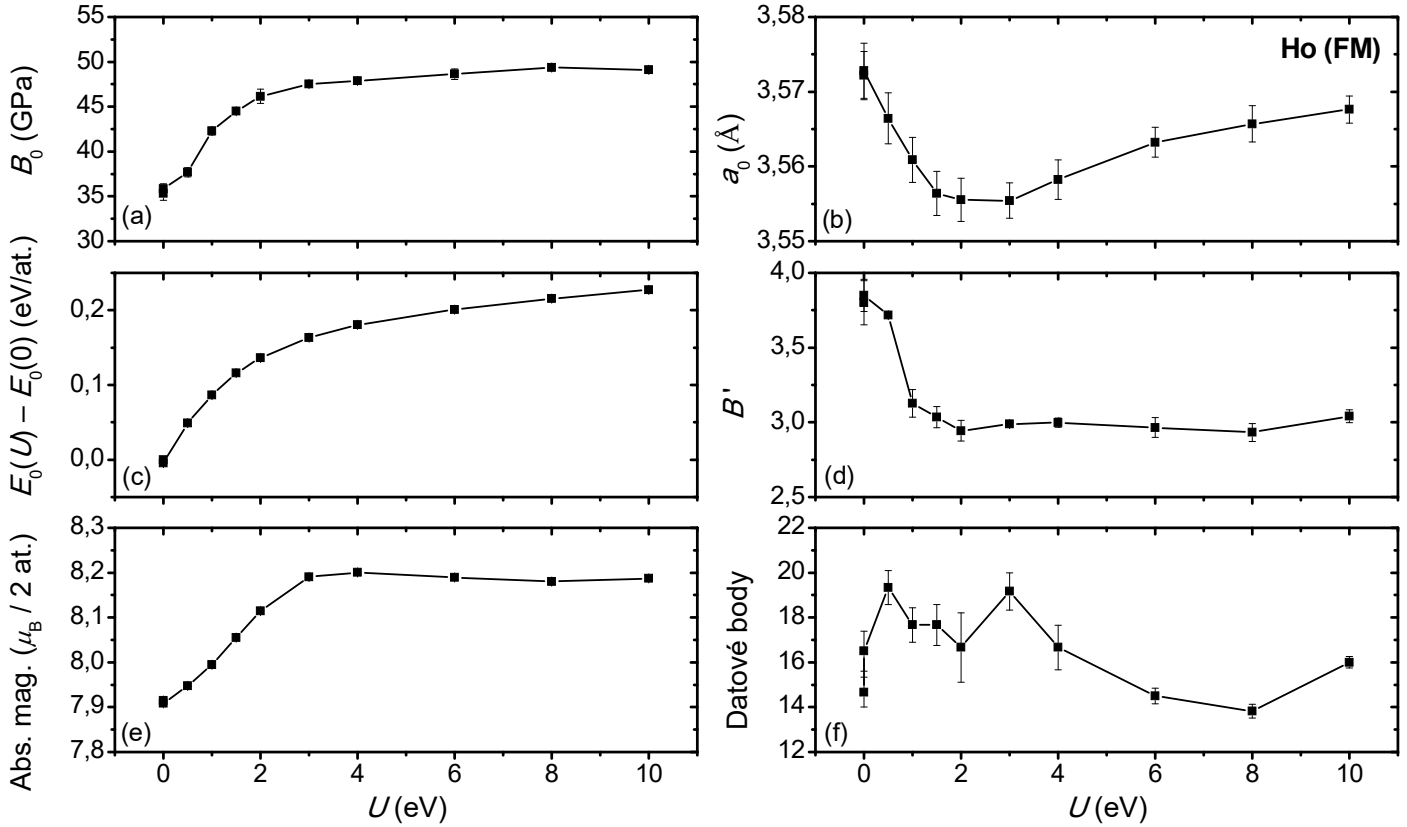
s  $U > 4$  eV. Energie základního stavu  $E_0$  zdatelně roste s rostoucím  $U$ . Monotónní trend růstu magnetizace s objemem nastává pouze v případech  $U = 0$  a  $U > 2$  eV, pro střední hodnoty  $U$  je objemová závislost magnetizace konkávní; pokles magnetizace při vyšších objemech může mít vliv na energetické křivky v tom smyslu, že jejich velkoobjemové části jsou spíše lineární než birchovsko-murnaghanovské, což ale kvalitu fitu zdatelně nezhoršuje, naopak křivky získané s  $U \approx 2$  eV jsou fitovatelné nejnázne.



Obr. 7: Závislosti (a) energie a (b) magnetizace na objemu pro feromagnetické holmium, získané s  $E_{\text{cut}} = 70 \text{ Ry}$ ,  $\rho_{\text{cut}} = 560 \text{ Ry}$  a různými hodnotami  $U$  (viz legendu).

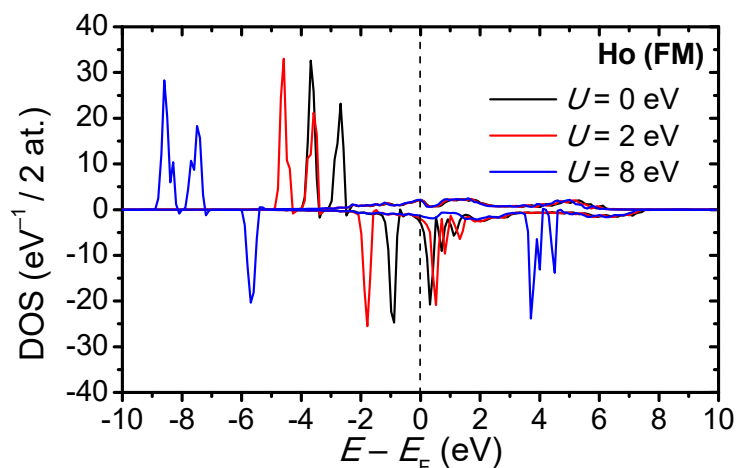
Obrázek 8 ukazuje krystalové charakteristiky feromagnetického holmia zprůměrované přes šestici výpočtů s různými  $E_{\text{cut}}$  a  $\rho_{\text{cut}}$  jako funkce použitého parametru  $U$ . Všechny hodnoty energetických cut-offů jsou dostatečně vysoké a mohou vést na smysluplné a vzájemně podobné výsledky, jejichž průměrování tedy pouze potlačí statistický šum; hustotní cut-off  $\rho_{\text{cut}} > 4E_{\text{cut}}$  je pro výpočet využívající pouze „norm-conserving“ pseudopotenciál dokonce nadbytečně vysoký. Navzdory těmto skutečnostem vede použití  $\rho_{\text{cut}} = 560 \text{ Ry}$  systematicky na závislosti energie na objemu, jež se snázne fitují (mají vyšší počet použitelných datových bodů), jakož i na mírně vyšší  $B_0$  (asi o 2 GPa) a nižší  $a_0$  (asi o 0,01  $\text{\AA}$ ) než použití

$\rho_{\text{cut}} = 360$  Ry (jehož výsledky nejsou v obrázcích 7 a 8 přímo uvedeny). Obrázky 8(a) a 8(b) odhalují rostoucí trend  $B_0$  s růstem  $U$  a konvexní závislost  $a_0$  (jehož hodnota je trvale blízko experimentálnímu  $3,578 \text{ \AA}$  [67]). Obrázky 8(c) a 8(f) potvrzují trendy energie a počtu použitelných datových bodů zmíněné v minulém odstavci. Obrázek 8(e) v souladu s obrázkem 7(b) ukazuje rostoucí trend magnetizace vzhledem k  $U$  a její nasycení pro  $U > 2$  eV.



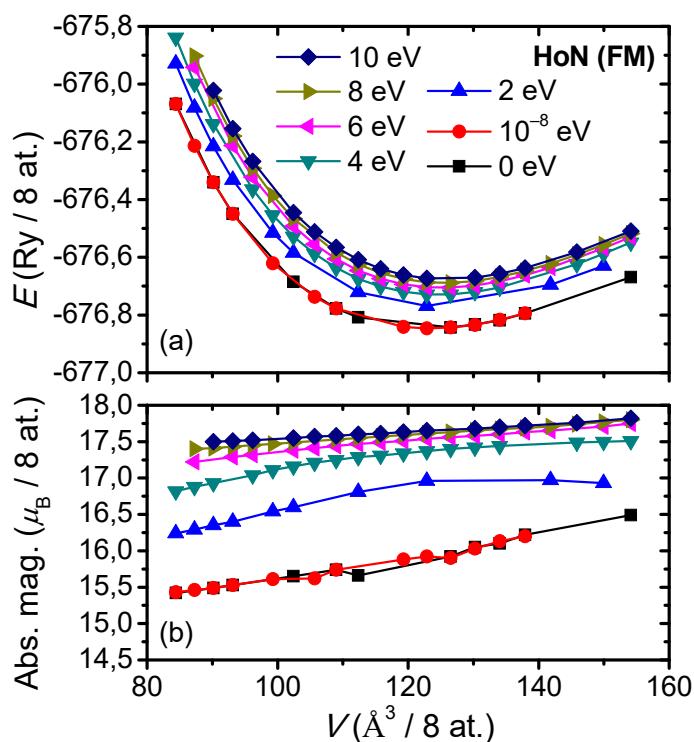
Obr. 8: Krystalové charakteristiky feromagnetického holmia: (a) objemový modul tuhosti, (b) mřížková konstanta, (c) energie základního stavu při rovnovážném objemu porovnaná s případem  $U = 0$ , (d) tlaková derivace objemového modulu tuhosti, (e) absolutní magnetizace zprůměrovaná přes použité objemy a (f) počet datových bodů závislosti energie na objemu použitých pro fitování Birchovy–Murnaghanovy rovnice. Jsou zobrazeny průměrné hodnoty z výpočtů s proměnnými  $E_{\text{cut}}$  a  $\rho_{\text{cut}}$  a chybové úsečky znázorňují standardní směrodatnou chybu tohoto průměru.

Obrázek 9 zobrazuje hustotu elektronových stavů (density of states, DOS) feromagnetického holmia, získanou se třemi vybranými velikostmi  $U$ . Všechny tři vedou na magnetizaci blízkou  $4 \mu_B$  na atom Ho, což odpovídá elektronové konfiguraci Ho v objemovém materiálu  $4f_{7/2}^7 4f_{5/2}^3$ . Zatímco obsazenost Fermiho meze ( $E_F$ ) je pro všechny velikosti  $U$  nenulová pro oba spiny (charakteristika kovu), vrcholy v hustotách stavů odpovídající obsazeným ( $E < E_F$ ) a neobsazeným ( $E > E_F$ ) pásům se podle očekávání s rostoucí hodnotou parametru  $U$  vzájemně vzdalují.



Obr. 9: Hustota elektronových stavů (DOS) feromagnetického holmia, vypočítaná se třemi hodnotami parametru  $U$ . Kladné hustoty popisují majoritní spin, záporné minoritní spin. Čárkovaná úsečka označuje Fermiho mez.

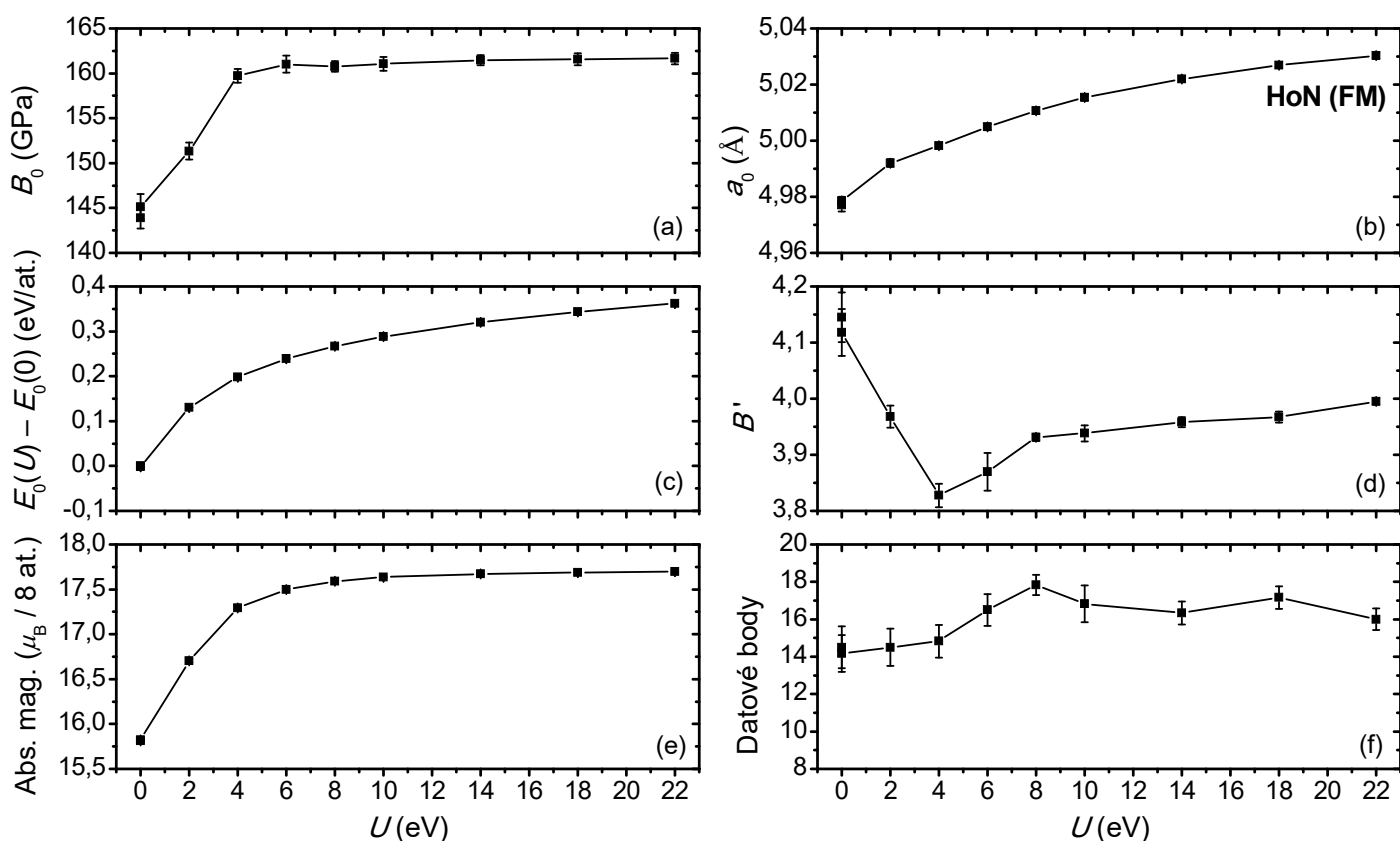
Obrázek 10 ukazuje závislosti energie a neprůměrované magnetizace na objemu pro nitrid holmia s feromagneticky uspořádanými atomy Ho tak, jak byly získány výpočty s  $E_{\text{cut}} = 70$  Ry,  $\rho_{\text{cut}} = 560$  Ry a hubbardovským  $U$  měněným od 0 do 22 eV. Neúspěšně zkonvergované datové body nejsou zobrazeny. Počet těchto vyřazených bodů dále klesá při růstu  $U$  nad 10 eV (nezobrazeno graficky).



Obr. 10: Závislosti (a) energie a (b) magnetizace na objemu pro feromagnetický nitrid holmia, získané s  $E_{\text{cut}} = 70$  Ry,  $\rho_{\text{cut}} = 560$  Ry a různými hodnotami  $U$  (viz legendu).

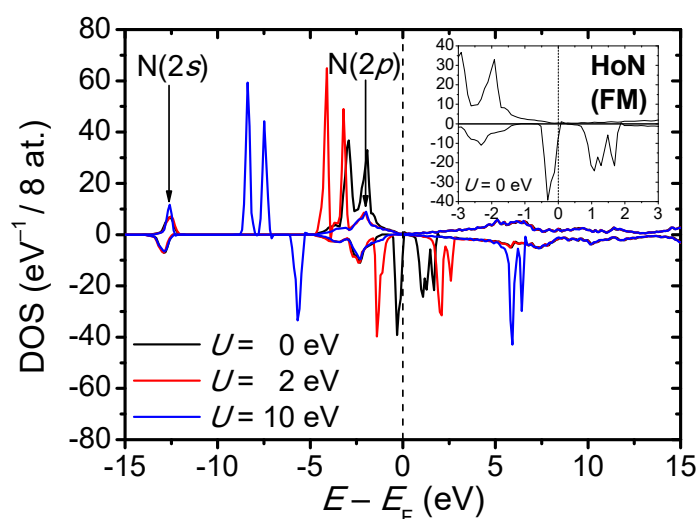


Na obrázku 11 je vidět, že charakteristiky  $B_0$ ,  $a_0$ ,  $E_0$  i magnetizace HoN rostou monotonně s rostoucím  $U$ . Tyto veličiny také mírně závisejí na volbě  $\rho_{\text{cut}}$ , podobně jako v případě kovového holmia: zvýšení  $\rho_{\text{cut}}$  z 360 na 560 Ry snižuje  $a_0$  o 0,005 Å a zvyšuje  $B_0$  asi o 3 GPa. Zvolený pseudopotenciál, popřípadě zejména výměnný a korelační funkcional, mírně přeceňují mřížkovou konstantu, když nejnižší hodnota (získaná s  $U = 0$ ) je 4,98 Å (v souladu s výpočtem [60], ač již bylo dosaženo i nižších teoretických hodnot [56]), zatímco experimentální mřížková konstanta je 4,87 Å [62,63,70]. Objemový modul tuhosti HoN je v literatuře značně rozkolísaný, a tak nelze  $B_0$  využít jako indikátor spolehlivosti výpočetní metodiky.



Obr. 11: Krystalové charakteristiky feromagnetického nitridu holmia: (a) objemový modul tuhosti, (b) mřížková konstanta, (c) energie základního stavu při rovnovážném objemu porovnaná s případem  $U = 0$ , (d) tlaková derivace objemového modulu tuhosti, (e) absolutní magnetizace zprůměrovaná přes použité objemy a (f) počet datových bodů závislosti energie na objemu použitých pro fitování Birchovy–Murnaghanovy rovnice. Jsou zobrazeny průměrné hodnoty z výpočtů s proměnnými  $E_{\text{cut}}$  a  $\rho_{\text{cut}}$  a chybové úsečky znázorňují standardní směrodatnou chybu tohoto průměru.

Obrázek 12 zobrazuje hustotu elektronových stavů nitridu holmia s feromagneticky uspořádanými atomy Ho pro tři vybrané hodnoty parametru  $U$ . Tak jako v případě kovového holmia je i zde magnetizace blízka  $4 \mu_B$  na atom Ho. Zatímco při  $U = 0$  je Fermiho mez částečně obsazena elektrony s minoritními spiny, pročež lze HoN označit za „half-metal“ (což už bylo v minulosti zjištěno [56]), rostoucí  $U$  vede na vzájemné vzdálení obsazených a neobsazených elektronových pásů a otevření zakázaného pásu pro oba spiny. Vrcholy hustoty stavů pocházející z dusíkových orbitalů  $2s$  a  $2p$  svou pozici při změně parametru  $U$  nemění; obrázek potvrzuje, že korekce se týká pouze holmiových orbitalů  $4f$ .



Obr. 12: Hustota elektronových stavů (DOS) feromagnetického nitridu holmia, vypočítaná se třemi hodnotami parametru  $U$ . Kladné hustoty popisují majoritní spin, záporné minoritní spin. Čárkovaná úsečka označuje Fermiho mez. Vnořený panel zobrazuje detail okolí Fermiho meze pro  $U = 0$ .

V této sekci byl vyšetřen vliv velikosti parametru  $U$  na vybrané vlastnosti feromagnetických Ho a HoN. Možnost využití získaných poznatků pro určení realistického  $U$  je ale omezená vzhledem k systematické chybě ve výpočtu mřížkové konstanty a nedostupnosti spolehlivé hodnoty objemového modulu tuhosti. Formovací energie HoN vzhledem ke kovovému Ho a plynnému  $N_2$ , určená zde jako  $-1,16$  eV/at. pro  $U = 0$ , rovněž nemůže být využita k určení správné hodnoty  $U$ , protože energie základních stavů Ho i HoN rostou s  $U$  navzájem podobně (obr. 8(c) a 11(c)), čili formovací energie HoN roste poloviční rychlostí, neboť při výpočtu formovací energie se od  $E_0(\text{HoN})$  odečítá  $\frac{1}{2}E_0(\text{Ho})$ . Je naopak nutno najít správné hodnoty  $U$  pro každý materiál nezávisle na sobě a výsledné energie pak pro výpočet využít. K nalezení parametru  $U$  tedy může posloužit například výše zmíněný výpočet pomocí perturbační teorie funkcionalu hustoty.

## Reference

- [1] P. Patsalas, N. Kalfagiannis, S. Kassavetis, G. Abadias, D. V. Bellas, Ch. Lekka, E. Lidorikis, *Conductive nitrides: growth principles, optical and electronic properties, and their perspectives in photonics and plasmonics*, *Mat. Sci. Eng. R* **123** (2018) 1–55
- [2] H. Kindlund, D. G. Sangiovanni, I. Petrov, J. E. Greene, L. Hultman, *A review of the intrinsic ductility and toughness of hard transition-metal nitride alloy thin films*, *Thin Solid Films* **688** (2019) 137479
- [3] Ch. Hu, K. Guo, Y. Li, Z. Gu, J. Quan, S. Zhang, W. Zheng, *Optical coatings of durability based on transition metal nitrides*, *Thin Solid Films* **688** (2019) 137339
- [4] R. S. Ningthoujam, N. S. Gajbhiye, *Synthesis, electron transport properties of transition metal nitrides and applications*, *Prog. Mater. Sci.* **70** (2015) 50–154
- [5] M. Wittmer, *Properties and microelectronic applications of thin films of refractory metal nitrides*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** (1985) 1797–1803
- [6] Y. Zhou, W. Guo, T. Li, *A review on transition metal nitrides as electrode materials for supercapacitors*, *Ceram. Int.* **45** (2019) 21062–21076
- [7] S. Wang, D. Antonio, X. Yu, J. Zhang, A. L. Cornelius, D. He, Y. Zhao, *The Hardest Superconducting Metal Nitride*, *Sci. Rep.* **5** (2015) 13733
- [8] A. Kafizas, C. J. Carmalt, I. P. Parkin, *CVD and precursor chemistry of transition metal nitrides*, *Coordin. Chem. Rev.* **257** (2013) 2073–2119
- [9] J. Musil, I. Štěpánek, J. Musil Jr., M. Kolega, O. Bláhová, J. Vyskočil, J. Kasl, *Properties of TiN, ZrN and ZrTiN coatings prepared by cathodic arc evaporation*, *Mat. Sci. Eng. A* **163** (1993) 211–214
- [10] N. Jäger, M. Meindlhumer, S. Spor, H. Hruby, J. Julin, A. Stark, F. Nahif, J. Keckes, C. Mitterer, R. Daniel, *Microstructural evolution and thermal stability of AlCr(Si)N hard coatings revealed by in-situ high-temperature high-energy grazing incidence transmission X-ray diffraction*, *Acta Mater.* **186** (2020) 545–554
- [11] B. Howe, J. Bareño, M. Sardela, J. G. Wen, J. E. Greene, L. Hultman, A. A. Voevodin, I. Petrov, *Growth and physical properties of epitaxial metastable  $Hf_{1-x}Al_xN$  alloys deposited on MgO(001) by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering*, *Surf. Coat. Technol.* **202** (2007) 809–814
- [12] J. Musil, Š. Kos, M. Jaroš, R. Čerstvý, S. Haviar, S. Zenkin, Z. Číperová, *Coating of overstoichiometric transition metal nitrides ( $TMN_x$  ( $x > 1$ )) by magnetron sputtering*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58** (2019) SAAD10
- [13] A. Pogrebňjak, K. Smirnova, O. Bondar, *Nanocomposite Multilayer Binary Nitride Coatings Based on Transition and Refractory Metals: Structure and Properties*, *Coatings* **9** (2019) 155
- [14] Z. Gao, J. Buchinger, N. Koutná, T. Wojcik, R. Hahn, P. H. Mayrhofer, *Ab initio supported development of TiN/MoN superlattice thin films with improved hardness and toughness*, *Acta Mater.* **231** (2022) 117871
- [15] 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
- [16] K. Balasubramanian, S. V. Khare, D. Gall, *Valence electron concentration as an indicator for mechanical properties in rocksalt structure nitrides, carbides and carbonitrides*, *Acta Mater.* **152** (2018) 175–185
- [17] 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
- [18] L. Zhou, D. Holec, P. H. Mayrhofer, *Ab initio study of the alloying effect of transition metals on structure, stability and ductility of CrN*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** (2013) 365301
- [19] A. Farhadizadeh, S. Ghasemi, P. Nurpour, M. Hamdi, H. Ghomi, *The effect of magnetron sputtering parameters on the properties of TaZrN coatings: simulation and experiment*, *Surf. Interfaces* **30** (2022) 101926
- [20] E. Lewin, *Multi-component and high-entropy nitride coatings—A promising field in need of a novel approach*, *J. Appl. Phys.* **127** (2020) 160901
- [21] A. Kretschmer, D. Holec, K. Yalamanchili, H. Rudigier, M. Hans, J. M. Schneider, P. H. Mayrhofer, *Strain-stabilized Al-containing high-entropy sublattice nitrides*, *Acta Mater.* **224** (2022) 117483
- [22] L. E. Toth, *Transition metal carbides and nitrides* (Academic Press, New York 1971)

- [23] Z. Gao, Z. Wu, S. Zhao, T. Zhang, Q. Wang, *Enhanced capacitive property of HfN film electrode by plasma etching for supercapacitors*, Mater. Lett. **235** (2019) 148–152
- [24] I. L. Farrell, R. J. Reeves, A. R. H. Preston, B. M. Ludbrook, J. E. Downes, B. J. Ruck, S. M. Durbin, *Tunable electrical and optical properties of hafnium nitride thin films*, Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 071914
- [25] X. Zhao, H. Li, J. Li, J. Hu, J. Huang, J. Kong, Q. Wu, Y. Shi, D. Xiong, *Mechanical and tribological behaviors of hard and tough  $Ta_xHf_{1-x}N$  films with various Ta contents*, Surf. Coat. Technol. **403** (2020) 126412
- [26] H. Li, J. Li, Z. Liu, J. Huang, J. Kong, D. Xiong, *Mechanical and tribological properties of  $Hf_{1-x}Mo_xN$  thin films as a function of Mo contents*, Surf. Coat. Technol. **375** (2019) 589–599
- [27] F. Shirvani, A. Shokri, *Photocatalytic applicability of HfN and tuning it with Mg and Sc alloys: A DFT and molecular dynamic survey*, Physica B **649** (2023) 414459
- [28] J. Vlček, Š. 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. A **23** (2005) 1513–1522
- [29] J. Kalaš, R. Vernhes, S. Hřeben, J. Vlček, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, *High-temperature stability of the mechanical and optical properties of Si–B–C–N films prepared by magnetron sputtering*, Thin Solid Films **518** (2009) 174–179
- [30] 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
- [31] 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
- [32] F. Monteverde, A. Bellosi, *The resistance to oxidation of an HfB<sub>2</sub>–SiC composite*, J. Eur. Ceram. Soc. **25** (2005) 1025–1031
- [33] B. R. Golla, A. Mukhopadhyay, B. Basu, S. K. Thimmappa, *Review on ultra-high temperature boride ceramics*, Prog. Mater. Sci. **111** (2020) 100651
- [34] J. Houska, J. Kohout, P. Mares, R. Cerstvy, J. Vlcek, *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
- [35] J. Houska, P. Mares, V. Simova, S. Zuzjakova, R. Cerstvy, J. Vlcek, *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
- [36] J. Yuan, M. Galetz, X. G. Luan, C. Fasel, R. Riedel, E. Ionescu, *High-temperature oxidation behavior of polymer-derived SiHfBCN ceramic nanocomposites*, J. Eur. Ceram. Soc. **36** (2016) 3021–3028
- [37] S. Wang, Y. Zhang, Y. Sun, Y. Xu, M. Yang, *Synthesis and characteristic of SiBCN/HfN ceramics with high temperature oxidation resistance*, J. Alloy. Compd. **685** (2016) 828–835
- [38] V. Šimová, J. Vlček, Š. Zuzjaková, J. Houška, Y. Shen, J. Jiang, E. I. Meletis, V. Peřina, *Magnetron sputtered Hf–B–Si–C–N films with controlled electrical conductivity and optical transparency, and with ultrahigh oxidation resistance*, Thin Solid Films **653** (2018) 333–340
- [39] X. Luan, S. Gu, Q. Zhang, S. Zhang, L. Cheng, *The regulation of resistivity for SiHfBCN thin films prepared by magnetron sputtering method*, Sensor. Actuat. A-Phys. **346** (2022) 113865
- [40] P. Mahato, R. J. Singh, L. C. Pathak, S. K. Mishra, *Effect of nitrogen on mechanical, oxidation and structural behaviour of Ti–Si–B–C–N nanocomposite hard coatings deposited by DC sputtering*, Surf. Interface Anal. **48** (2016) 1080–1089
- [41] Y. Miao, Z. Yang, B. Liang, D. Li, Q. Li, D. Jia, Y. Cheng, Y. Zhou, *Oxidation behavior of SiBCN–Zr composites at 1500 °C prepared by reactive spark plasma sintering*, Corros. Sci. **132** (2018) 293–299
- [42] J. Guan, D. Li, Z. Yang, B. Wang, D. Jia, Y. Zhou, *Ta(B, C, N) and (Ta, Mi)(B, C, N) (Mi = Nb, W) ceramics by high-energy ball milling: processing and solution mechanisms*, J. Am. Ceram. Soc. **106** (2023) 699–708
- [43] Q. Wang, F. Zhou, L. Zhu, M. Zhang, J. Kong, *Mechanical and tribological evaluation of CrSiCN, CrBCN and CrSiBCN coatings*, Tribol. Int. **130** (2019) 146–154

- [44] M. Zhang, J. Hou, D. Li, B. Liang, Z. Niu, Q. Zhang, Z. Yang, D. Jia, D. Cai, X. Duan, P. He, Y. Zhou, *Mo–SiBCN metal-ceramic composites with enhanced and tunable thermophysical properties and thermal shock resistance*, *Ceram. Int.* **48** (2022) 5744–5751
- [45] Y. Shen, J. C. Jiang, P. Zeman, V. Šimová, J. Vlček, E. I. Meletis, *Microstructure evolution in amorphous Hf–B–Si–C–N high temperature resistant coatings after annealing to 1500 °C in air*, *Sci. Rep.* **9** (2019) 3603
- [46] M. Kotrlová, P. Zeman, J. Houška, V. Šimová, M. Procházka, R. Čerstvý, S. Haviar, J. Vlček, *Enhancement of high-temperature oxidation resistance and thermal stability of hard and optically transparent Hf–B–Si–C–N films by Y or Ho addition*, *J. Non-Cryst. Solids* **553** (2021) 120470
- [47] V. Šimová, *Multikomponentní vrstvy s vysokou teplotní stabilitou připravené pulzním reaktivním magnetronovým naprašováním*, Dizertační práce (ZČU, Plzeň 2018)
- [48] Y. Xu, X. Hu, F. Xu, K. Li, *Rare earth silicate environmental barrier coatings: present status and prospective*, *Ceram. Int.* **43** (2017) 5847–5855
- [49] J. L. Stokes, B. J. Harder, V. L. Wiesner, D. E. Wolfe, *High-Temperature thermochemical interactions of molten silicates with  $Yb_2Si_2O_7$  and  $Y_2Si_2O_7$  environmental barrier coating materials*, *J. Eur. Ceram. Soc.* **39** (2019) 5059–5067
- [50] M. Ridley, K. Kane, M. Lance, C. Parker, Y.-F. Su, S. Sampath, E. Garcia, M. Sweet, M. O’Connor, B. Pint, *Steam oxidation and microstructural evolution of rare earth silicate environmental barrier coatings*, *J. Am. Ceram. Soc.* **106** (2023) 613–620
- [51] P. Junod, A. Menth, O. Vogt, *Revue des propriétés magnétiques et électroniques des composés des terres rares avec les anions du 5<sup>ième</sup> groupe du système périodique*, *Phys. kondens. Mater.* **8** (1969) 323–370
- [52] C.-G. Duan, R. F. Sabirianov, W. N. Mei, P. A. Dowben, S. S. Jaswal, E. Y. Tsymlal, *Electronic, magnetic and transport properties of rare-earth mononitrides*, *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) 315220
- [53] F. Natali, B. J. Ruck, N. O. V. Plank, H. J. Trodahl, S. Granville, C. Meyer, W. R. L. Lambrecht, *Rare-earth mononitrides*, *Prog. Mater. Sci.* **58** (2013) 1316–1360
- [54] R. Didchenko, F. P. Gortsema, *Some electric and magnetic properties of rare earth monosulfides and nitrides*, *J. Phys. Chem. Solids* **24** (1963) 863–870
- [55] M. J. Winiarski, D. Kowalska, *Electronic structure of REN (RE = Sc, Y, La, and Lu) semiconductors by MBJLDA calculations*, *Mater. Res. Express* **6** (2019) 095910
- [56] R. Rajeswarapalanichamy, A. T. Asvini Meenaatci, K. Iyakutti, *Halfmetallic ferromagnetism in rare earth nitrides RENs (RE = Gd, Dy, and Ho): A first principles study*, *Ceram. Int.* **40** (2014) 1993–2004
- [57] J. D. Miller, F. H. Ullstad, H. J. Trodahl, B. J. Ruck, F. Natali, *Vertical transport and tunnelling in rare-earth nitride heterostructures*, *Nanotechnology* **31** (2020) 235202
- [58] R. Kieffer, P. Etmayer, S. Pajakoff, *Über Mononitride und stickstoffreichere Nitride der Seltenerdmetalle (Mitt. I)*, *Monatsh. Chem.* **103** (1972) 1285–1298
- [59] C. M. Aerts, P. Strange, M. Horne, W. M. Temmerman, Z. Szotek, A. Svane, *Half-metallic to insulating behavior of rare-earth nitrides*, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 045115
- [60] P. Larson, W. R. L. Lambrecht, A. Chantis, M. van Schilfhaarde, *Electronic structure of rare-earth nitrides using the LSDA+U approach: Importance of allowing 4f orbitals to break the cubic crystal symmetry*, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 045114
- [61] N. Sclar, *Properties of Rare-Earth Nitrides*, *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 1534–1538
- [62] J. D. Brown, J. E. Downes, C. J. McMahon, B. C. C. Cowie, A. Tadich, L. Thomsen, J. H. Guo, P. A. Glans, *p-f hybridization in the ferromagnetic semiconductor HoN*, *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 072108
- [63] H. R. Child, M. K. Wilkinson, J. W. Cable, W. C. Koehler, E. O. Wollan, *Neutron Diffraction Investigation of the Magnetic Properties of Compounds of Rare-Earth Metals with Group V Anions*, *Phys. Rev.* **131** (1963) 922–931
- [64] T. A. Yamamoto, T. Nakagawa, K. Sako, T. Arakawa, H. Nitani, *Magnetocaloric effect of rare earth mononitrides, TbN and HoN*, *J. Alloy. Compd.* **376** (2004) 17–22
- [65] K. P. Shinde, S. H. Jang, M. Ranot, B. B. Sinha, J. W. Kim, K. C. Chung, *Large magnetic entropy change at cryogenic temperature in rare earth HoN nanoparticles*, *RSC Adv.* **6** (2016) 75562–75569

- [66] 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) 41601
- [67] K. A. Gschneidner, *Physical properties of the rare earth metals*, Bull. Alloy Phase Diagr. **11** (1990) 216–224
- [68] M. Abbasi, R. El Fdil, E. Salmani, H. Ez-Zahraouy, *Evaluating the properties of the intermetallic compound HoN for magnetic refrigerator application: Combined DFT and Monte Carlo simulation*, Solid State Commun. **350** (2022) 114737
- [69] G. Busch, P. Junod, F. Levy, A. Menth. O. Vogt, *Influence of crystal fields on the magnetic properties of the rare-earth nitrides*, Phys. Lett. **14** (1965) 264–266
- [70] D. L. Cortie, J. D. Brown, S. Brück, T. Saerbeck, J. P. Evans, H. Fritzsche, X. L. Wang, J. E. Downes, F. Klose, *Intrinsic reduction of the ordered 4f magnetic moments in semiconducting rare-earth nitride thin films: DyN, ErN, and HoN*, Phys. Rev. B **89** (2014) 064424
- [71] J. Rezek, J. Vlček, J. Houška, R. Čerstvý, *High-rate reactive high-power impulse magnetron sputtering of Ta–O–N films with tunable composition and properties*, Thin Solid Films **566** (2014) 70–77
- [72] M. Hara, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, H. Kobayashi, K. Domen, *TaON and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> as new visible light driven photocatalysts*, Catal. Today **78** (2003) 555–560
- [73] J. Čapek, Š. Batková, S. Haviar, J. Houška, R. Čerstvý, P. Zeman, *Effect of annealing on structure and properties of Ta–O–N films prepared by high power impulse magnetron sputtering*, Ceram. Int. **45** (2019) 9454–9461
- [74] H. J. Coyne, R. N. Tauber, *Preparation, Structure, and Properties of Sputtered, Highly Nitrided Tantalum Films*, J. Appl. Phys. **39** (1968) 5585–5593
- [75] A. Yu. Ganin, L. Kienle, Grigori V. Vajenine, *Plasma-Enhanced CVD Synthesis and Structural Characterization of Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>*, Eur. J. Inorg. Chem. **2004** (2004) 3233–3239
- [76] K. Salamon, M. Očko, N. Radić, I. Bogdanović Radović, V. Despoja, S. Bernstorff, *Bixbyite-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> thin films: Characterization and electrical properties*, J. Alloy. Compd. **682** (2016) 98–106
- [77] K. Salamon, M. Buljan, I. Šarić, M. Petravić, S. Bernstorff, *Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> nanocrystals grown in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin layers*, Beilstein J. Nanotech. **8** (2017) 2162–2170
- [78] H. F. W. Dekkers, L.-Å. Ragnarsson, T. Schram, N. Horiguchi, *Properties of ALD Ta<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films as a barrier to aluminum in work function metal stacks*, J. Appl. Phys. **124** (2018) 165307
- [79] L. Pauling, M. D. Shappell, *The Crystal Structure of Bixbyite and the C-Modification of the Sesquioxides*, Z. Kristallogr. **75** (1930) 128–142
- [80] Ch.-M. Jiang, L. I. Wagner, M. K. Horton, J. Eichhorn, T. Rieth, V. F. Kunzelmann, M. Kraut, Y. Li, K. A. Persson, I. D. Sharp, *Metastable Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> with highly tunable electrical conductivity via oxygen incorporation*, Mater. Horiz. **8** (2021) 1744–1755
- [81] S. Strehle, D. Schmidt, M. Albert, J. W. Bartha, *Growth of the Initial Atomic Layers of Ta-N Films During Atomic Layer Deposition on Silicon-Based Substrates*, Chem. Vapor Depos. **17** (2011) 37–44
- [82] E. Füglein, R. Hock, M. Lerch, *Über Kristallstruktur und Hochtemperaturverhalten von Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>*, Z. anorg. allg. Chem. **623** (1997) 304–308
- [83] S. J. Clarke, C. W. Michie, M. J. Rosseinsky, *Structure of Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> by Neutron Powder Diffraction: The Absence of Nitride–Oxide Ordering*, J. Solid State Chem. **146** (1999) 399–405
- [84] A. Stork, H. Schilling, C. Wessel, H. Wolff, A. Börger, C. Baecht, K.-D. Becker, R. Dronskowski, M. Lerch, *Bixbyite- and anatase-type phases in the system Sc–Ta–O–N*, J. Solid State Chem. **183** (2010) 2051–2058
- [85] T. Lüdtkke, S. Orthmann, M. Lerch, *Bixbyite-type phases in the system Ta–Zr–O–N*, Z. Naturforsch. B **72** (2017) 305–311
- [86] W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy, J. A. Zaykoski, *Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium*, J. Am. Ceram. Soc. **90** (2007) 1347–1364
- [87] M. Magnuson, L. Hultman, H. Högberg, *Review of transition-metal diboride thin films*, Vacuum **196** (2022) 110567

- [88] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent, *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*, *Mat. Sci. Eng. A* **375–377** (2004) 213–218
- [89] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, J.-Y. Gan, S.-J. Lin, T.-S. Chin, T.-T. Shun, Ch.-H. Tsau, S.-Y. Chang, *Formation of Simple Crystal Structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V Alloys with Multiprincipal Metallic Elements*, *Metall. Mater. Trans. A* **35A** (2004) 2533–2536
- [90] D. B. Miracle, O. N. Senkov, *A critical review of high entropy alloys and related concepts*, *Acta Mater.* **122** (2017) 448–511
- [91] R.-Z. Zhang, M. J. Reece, *Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties*, *J. Mater. Chem. A* **7** (2019) 22148–22162
- [92] S. Akrami, P. Edalati, M. Fuji, K. Edalati, *High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications*, *Mat. Sci. Eng. R* **146** (2021) 100644
- [93] J. Gild, Y. Zhang, T. Harrington, S. Jiang, T. Hu, M. C. Quinn, W. M. Mellor, N. Zhou, K. Vecchio, J. Luo, *High-Entropy Metal Diborides: A New Class of High-Entropy Materials and a New Type of Ultrahigh Temperature Ceramics*, *Sci. Rep.* **6** (2016) 37946
- [94] P. H. Mayrhofer, A. Kirnbauer, Ph. Ertelthaler, C. M. Koller, *High-entropy ceramic thin films; A case study on transition metal diborides*, *Scripta Mater.* **149** (2018) 93–97
- [95] M. Gaboardi, F. Monteverde, F. Saraga, G. Aquilanti, L. Feng, W. Fahrenholtz, G. Hilmas, *Local structure in high-entropy transition metal diborides*, *Acta Mater.* **239** (2022) 118294
- [96] A. Farhadizadeh, J. Vlček, J. Houška, S. Haviar, R. Čerstvý, M. Červená, *Hard and electrically conductive multicomponent diboride-based films with high thermal stability*, *Ceram. Int.* **48** (2022) 540–547
- [97] W. Yang, Q. Zhu, G. Xiao, Z. Ren, *Metal deficient  $AlB_2$ -type  $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})_{1-\delta}B_2$  high-entropy diborides with high hardness*, *Ceram. Int.* **49** (2023) 5522–5526
- [98] W. Bao, X.-G. Wang, H. Ding, P. Lu, Ch. Zhu, G.-J. Zhang, F. Xu, *High-entropy  $M_2AlC$ -MC ( $M = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta$ ) composite: Synthesis and microstructures*, *Scripta Mater.* **183** (2020) 33–38
- [99] Zs. Rák, D. W. Brenner, *Exchange interactions and long-range magnetic order in the  $(Mg, Co, Cu, Ni, Zn)O$  entropy-stabilized oxide: A theoretical investigation*, *J. Appl. Phys.* **127** (2020) 185108
- [100] J. M. Schneider, *How high is the entropy in high entropy ceramics?*, *J. Appl. Phys.* **130** (2021) 150903
- [101] B. Alling, H. Högberg, R. Armiento, J. Rosen, L. Hultman, *A theoretical investigation of mixing thermodynamics, age-hardening potential, and electronic structure of ternary  $M^1_{1-x}M^2_xB_2$  alloys with  $AlB_2$  type structure*, *Sci. Rep.* **5** (2015) 09888
- [102] V. Moraes, H. Riedl, Ch. Fuger, P. Polcik, H. Bolvardi, D. Holec, P. H. Mayrhofer, *Ab initio inspired design of ternary boride thin films*, *Sci. Rep.* **8** (2018) 9288
- [103] Y.-P. Wang, G.-Y. Gan, W. Wang, Y. Yang, B.-Y. Tang, *Ab Initio Prediction of Mechanical and Electronic Properties of Ultrahigh Temperature High-Entropy Ceramics  $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}M_{0.2}Ti_{0.2})B_2$  ( $M = Nb, Mo, Cr$ )*, *Phys. Status Solidi* **255** (2018) 1800011
- [104] A. Kirnbauer, A. Wagner, V. Moraes, D. Primetzhofer, M. Hans, J. M. Schneider, P. Polcik, P. H. Mayrhofer, *Thermal stability and mechanical properties of sputtered  $(Hf, Ta, V, W, Zr)$ -diborides*, *Acta Mater.* **200** (2020) 559–569
- [105] A. C. Feltrin, D. Hedman, F. Akhtar, *Transformation of metastable dual-phase  $(Ti_{0.25}V_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25})B_2$  to stable high-entropy single-phase boride by thermal annealing*, *Appl. Phys. Lett.* **119** (2021) 161905
- [106] Y. Gao, L. Huang, Z. Tong, J. Liu, Q. Zhang, H. Zhang, Q. Jia, S. Zhang, *Low-temperature synthesis of high-entropy  $(Hf_{0.2}Ti_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2})B_2$  powders combined with theoretical forecast of its elastic and thermal properties*, *J. Am. Ceram. Soc.* **105** (2022) 6370–6383
- [107] V. I. Ivashchenko, V. I. Shevchenko, L. A. Ivashchenko, L. Gorb, J. Leszczynski, *Comparative first-principles study of the  $(TiZrHfNbTa)B_2$  high entropy solid solution and its constituent binary diborides*, *Comput. Condens. Matter* **33** (2022) e00762
- [108] B. Storr, L. Moore, K. Chakrabarty, Z. Mohammed, V. Rangari, Ch.-Ch. Chen, S. A. Catledge, *Properties of high entropy borides synthesized via microwave-induced plasma*, *APL Mater.* **10** (2022) 061109

- [109] X. Zhang, W. Li, S. Wan, J. Feng, M. Song, J. Liu, G. Wang, Z. Chen, B. Chen, H. Zhang, *Pressure dependence of the electrical conductivities of high-entropy diborides*, *J. Eur. Ceram. Soc.* **42** (2022) 6951–6957
- [110] Z. Zhang, S. Zhua, Y. Liu, L. Liu, Z. Ma, *Phase stability, mechanical, and thermal properties of high-entropy transition and rare-earth metal diborides from first-principles calculations*, *J. Am. Ceram. Soc.* **106** (2023) 582–595
- [111] A. Anders, *A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching*, *Thin Solid Films* **518** (2010) 4087–4090
- [112] J. Musil, S. Zenkin, Š. Kos, R. Čerstvý, S. Haviar, *Flexible hydrophobic ZrN nitride films*, *Vacuum* **131** (2016) 34–38
- [113] D. M. Holzapfel, D. Music, S. Mráz, S. K. Aghda, M. Etter, P. Ondračka, M. Hans, D. Bogdanovski, S. Evertz, L. Patterer, P. Schmidt, A. Schökel, A. O. Eriksson, M. Arndt, D. Primetzhofer, J. M. Schneider, *Influence of ion irradiation-induced defects on phase formation and thermal stability of  $Ti_{0.27}Al_{0.21}N_{0.52}$  coatings*, *Acta Mater.* **237** (2022) 118160
- [114] J. Houska, *Quantitative investigation of the role of high-energy particles in  $Al_2O_3$  thin film growth: A molecular-dynamics study*, *Surf. Coat. Technol.* **254** (2014) 131–137
- [115] T. Schenkel, A. V. Barnes, T. R. Niedermayr, M. Hattass, M. W. Newman, G. A. Machicoane, J. W. McDonald, A. V. Hamza, D. H. Schneider, *Deposition of Potential Energy in Solids by Slow, Highly Charged Ions*, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 4273–4276
- [116] A. Anders, *Unfiltered and filtered cathodic arc deposition*, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 3<sup>rd</sup> ed., ed. P. M. Martin and W. Andrew (Elsevier, Amsterdam 2010)
- [117] P. J. Martin, A. Bendavid, *Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition*, *Thin Solid Films* **394** (2001) 1–15
- [118] P. J. Kelly, R. D. Arnell, *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*, *Vacuum* **56** (2000) 156–172
- [119] A. Anders, J. Andersson, A. Ehiasarian, *High power impulse magnetron sputtering: Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering*, *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 113303
- [120] A. Anders, J. Čapek, M. Hála, L. Martinu, *The ‘recycling trap’: a generalized explanation of discharge runaway in high-power impulse magnetron sputtering*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** (2012) 012003
- [121] P. Mareš, J. Vlček, J. Houška, J. Kohout, J. Čapek, *Effect of energetic particles on pulsed magnetron sputtering of hard nanocrystalline MBCN ( $M = Ti, Zr, Hf$ ) films with high electrical conductivity*, *Thin Solid Films* **688** (2019) 137334
- [122] I. Safi, *Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review*, *Surf. Coat. Technol.* **127** (2000) 203–219
- [123] W. D. Sproul, D. J. Christie, D. C. Carter, *Control of reactive sputtering processes*, *Thin Solid Films* **491** (2005) 1–17
- [124] V. Kouznetsov, K. Macák, J. M. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, *A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities*, *Surf. Coat. Technol.* **122** (1999) 290–293
- [125] 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](http://www.quantum-espresso.org)
- [126] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio Jr., A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari,



- N. Vast, X. Wu, S. Baroni, *Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO*, J. Phys.: Condens. Matter **29** (2017) 465901; www.quantum-espresso.org
- [127] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. **136** (1964) B864–B871
- [128] W. Kohn, L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. **140** (1965) A1133–A1138
- [129] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865–3868
- [130] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*, Phys. Rev. B **13** (1976) 5188–5192
- [131] N. Marzari, D. Vanderbilt, M. C. Payne, *Ensemble Density-Functional Theory for Ab Initio Molecular Dynamics of Metals and Finite-Temperature Insulators*, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 1337–1340
- [132] D. Vanderbilt, *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*, Phys. Rev. B **41** (1990) 7892–7895
- [133] N. Troullier, J. L. Martins, *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*, Phys. Rev. B **43** (1991) 1993–2006
- [134] P. E. Blöchl, *Projector augmented-wave method*, Phys. Rev. B **50** (1994) 17953–17979
- [135] H. M. Petrilli, P. E. Blöchl, P. Blaha, K. Schwarz, *Electric-field-gradient calculations using the projector augmented wave method*, Phys. Rev. B **57** (1998) 14690–14697
- [136] Ch. G. van de Walle, P. E. Blöchl, *First-principles calculation of hyperfine parameters*, Phys. Rev. B **47** (1993) 4244–4255
- [137] W. Kohn, N. Rostoker, *Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium*, Phys. Rev. **94** (1954) 1111–1120
- [138] B. G. Janesko, *Replacing hybrid density functional theory: motivation and recent advances*, Chem. Soc. Rev. **50** (2021) 8470–8495
- [139] D. Vollhardt, V. I. Anisimov, S. L. Skornyakov, I. Leonov, *Dynamical Mean-Field Theory for Correlated Electron Materials*, Mater. Today: Proc. **14** (2019) 176–180
- [140] L. Hedin, *New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem*, Phys. Rev. **139** (1965) A796–A823
- [141] J. P. Perdew, A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*, Phys. Rev. B **23** (1981) 5048–5079
- [142] L. G. Ferreira, M. Marques, L. K. Teles, *Slater half-occupation technique revisited: the LDA-1/2 and GGA-1/2 approaches for atomic ionization energies and band gaps in semiconductors*, AIP Adv. **1** (2011) 032119
- [143] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential*, J. Chem. Phys. **118** (2003) 8207–8215
- [144] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein, *First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method*, J. Phys.: Condens. Matter **9** (1997) 767–808
- [145] M. Cococcioni, S. de Gironcoli, *Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method*, Phys. Rev. B **71** (2005) 035105
- [146] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, J. Zaanen, *Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators*, Phys. Rev. B **52** (1995) R5467–R5470
- [147] V. L. Campo Jr., M. Cococcioni, *Extended DFT+U+V method with on-site and inter-site electronic interactions*, J. Phys.: Condens. Matter **22** (2010) 055602
- [148] R. Qiu, B. Ao, L. Huang, *Effective Coulomb interaction in actinides from linear response approach*, Comp.Mater. Sci. **171** (2020) 109270
- [149] I. Timrov, N. Marzari, M. Cococcioni, *Hubbard parameters from density-functional perturbation theory*, Phys. Rev. B **98** (2018) 085127
- [150] R. Zhang, S. Zhao, C. Ophus, Y. Deng, S. J. Vachhani, B. Ozdol, R. Traylor, K. C. Bustillo, J. W. Morris Jr., D. C. Chrzan, M. Asta, A. M. Minor, *Direct imaging of short-range order and its impact on deformation in Ti-6Al*, Sci. Adv. **5** (2019) eaax2799

- [151] S. Zhuk, A. A. Kistanov, S. C. Boehme, N. Ott, F. La Mattina, M. Stiefel, M. V. Kovalenko, S. Siol, *Synthesis and Characterization of the Ternary Nitride Semiconductor  $Zn_2VN_3$ : Theoretical Prediction, Combinatorial Screening, and Epitaxial Stabilization*, Chem. Mater. **33** (2021) 9306–9316
- [152] 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
- [153] F. Tasnádi, M. Odén, I. A. Abrikosov, *Ab initio elastic tensor of cubic  $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$  alloys: dependence of elastic constants on size and shape of the supercell model and their convergence*, Phys. Rev. B **85** (2012) 144112
- [154] J. Houska, P. Machanova, M. Zitek, P. Zeman, *Molecular dynamics and experimental study of the growth, structure and properties of Zr–Cu films*, J. Alloy. Compd. **828** (2020) 154433
- [155] J. J. Cordell, J. Pan, A. C. Tamboli, G. J. Tucker, S. Lany, *Probing configurational disorder in  $ZnGeN_2$  using cluster-based Monte Carlo*, Phys. Rev. Materials **5** (2021) 024604
- [156] D. F. Urban, O. Ambacher, Ch. Elsässer, *First-principles calculation of electroacoustic properties of wurtzite  $(Al,Sc)N$* , Phys. Rev. B **103** (2021) 115204
- [157] J. M. Cowley, *An Approximate Theory of Order in Alloys*, Phys. Rev. **77** (1950) 669–675
- [158] L. Bellaiche, D. Vanderbilt, *Virtual crystal approximation revisited: Application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites*, Phys. Rev. B **61** (2000) 7877–7782
- [159] P. Soven, *Coherent-Potential Model of Substitutional Disordered Alloys*, Phys. Rev. **156** (1967) 809–813
- [160] B. Alling, T. Marten, I. A. Abrikosov, *Effect of magnetic disorder and strong electron correlations on the thermodynamics of  $CrN$* , Phys. Rev. B **82** (2010) 184430
- [161] A. Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, *Special Quasirandom Structures*, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 353–356
- [162] A. van de Walle, P. Tiwary, M. de Jong, D. L. Olmsted, M. Asta, A. Dick, D. Shin, Y. Wang, L.-Q. Chen, Z.-K. Liu, *Efficient stochastic generation of special quasirandom structures*, Calphad **42** (2013) 13–18
- [163] P. Politzer, J. S. Murray, *The Hellmann-Feynman theorem: a perspective*, J. Mol. Model. **24** (2018) 266
- [164] B. J. Alder, T. E. Wainwright, *Studies in Molecular Dynamics. I. General Method*, J. Chem. Phys. **31** (1959) 459–466
- [165] R. Car, M. Parrinello, *Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory*, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 2471–2474
- [166] *CPMD code*, Copyright 1990–2023 by IBM Corporation and 1994–2001 by Max Planck Institute, Stuttgart; [www.github.com/CPMD-code](http://www.github.com/CPMD-code)
- [167] N. A. Marks, *Evidence for subpicosecond thermal spikes in the formation of tetrahedral amorphous carbon*, Phys. Rev. B **56** (1997) 2441–2446
- [168] J. Houska, J. Kohout, J. Vlcek, *Effect of N and Zr content on structure, electronic structure and properties of ZrBCN materials: An ab-initio study*, Thin Solid Films **542** (2013) 225–231
- [169] P. Wang, Y. Qin, M. Cheng, G. Wang, D. Xiu, Z. Sun, *A new method for an old topic: Efficient and reliable estimation of material bulk modulus*, Comp. Mat. Sci. **165** (2019) 7–12
- [170] F. D. Murnaghan, *The Compressibility of Media under Extreme Pressures*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **30** (1944) 244–247
- [171] F. Birch, *Finite Elastic Strain of Cubic Crystals*, Phys. Rev. **71** (1947) 809–824
- [172] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, B. M. Klein, *Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations*, Phys. Rev. B **41** (1990) 10311–10323
- [173] V. Petrman, J. Houska, *Trends in formation energies and elastic moduli of ternary and quaternary transition metal nitrides*, J. Mater. Sci. **48** (2013) 7642–7651
- [174] W. Voigt, *Lehrbuch der Krystallophysik* (Teubner, Lipsko a Berlin 1910)
- [175] A. Reuss, *Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle*, Z. angew. Math. Mech. **9** (1929) 49–58

- [176] R. Hill, *The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate*, Proc. Phys. Soc. A **65** (1952) 349–354
- [177] D. M. Teter, *Computational Alchemy: The Search for New Superhard Materials*, MRS Bull. **23** (1998) 22–27
- [178] X.-Q. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li, *Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses*, Intermetallics **19** (2011) 1275–1281
- [179] Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao, *Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals*, Int. J. Refract. Hard Met. **33** (2012) 93–106
- [180] G. Makov, M. C. Payne, *Periodic boundary conditions in ab initio calculations*, Phys. Rev. B **51** (1995) 4014–4022
- [181] M. Otani, O. Sugino, *First-principles calculations of charged surfaces and interfaces: A plane-wave nonrepeated slab approach*, Phys. Rev. B **73** (2006) 115407
- [182] G. J. Martyna, M. E. Tuckerman, *A reciprocal space based method for treating long range interactions in ab initio and force-field-based calculations in clusters*, J. Chem. Phys. **110** (1999) 2810–2821

## II Cíle práce

Předkládaná práce pomocí počítačových simulací na úrovni kvantové mechaniky modeluje pevné látky a simuluje některé procesy při jejich vzniku. Kromě optimalizace metodiky těchto výpočtů je jedním z jejích úkolů podpora experimentální přípravy tenkovrstvých materiálů, která paralelně probíhala na pracovišti, kde práce vznikla. Tím je do značné míry dána množina materiálů, jejichž vlastnosti jsou v práci předpovídány či vysvětlovány.

Byly stanoveny následující konkrétní cíle disertační práce:

1. Prozkoumat fázovou stabilitu a mechanické vlastnosti krystalických binárních a ternárních nitridů prvků z různých skupin raných přechodových kovů ( $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$ , kde  $M = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Ta}, \text{Mo}$ ;  $x = 0,00, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00$ ). Vyšetřit případnou závislost formovací energie ternárních nitridů na geometrické optimalizaci atomové struktury a na rozložení atomů jednotlivých kovových prvků.
2. Pomocí modelů krystalických nitridů  $M\text{N}$  a amorfních nitridů  $\text{Hf-M-Si-B-C-N}$  vyšetřit vliv volby přechodového kovu  $M$  z různých skupin periodické tabulky na mechanické vlastnosti, vazebné statistiky a elektronové struktury  $\text{Hf-M-Si-B-C-N}$  o složeních založených na existujících experimentálně připravených tenkých vrstvách. Pro případ  $M = \text{Y}$  prozkoumat vliv množství dusíku na vlastnosti  $\text{Hf-M-Si-B-C-N}$ .
3. Nalézt vhodnou metodu určení vybraných charakteristik pro magnetické materiály jako  $\text{HoN}$  a určit upřednostňovanou spinovou strukturu  $\text{HoN}$ , reprodukcující experimentálně změřenou velikost jeho magnetického momentu. Vyšetřit vliv magnetického momentu na studované charakteristiky.
4. Vypočítat elektronovou strukturu nitridu  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  a oxynitridu  $\text{Ta}_2\text{N}_2\text{O}$  s bixbytovou kubickou krystalickou strukturou. Vysvětlit naměřené elektrické a optické vlastnosti  $\text{Ta}_2\text{N}_2\text{O}$  jako teplotní závislost elektrické vodivosti či spektrální závislost optického extinkčního koeficientu, zejména pak existenci, popřípadě šířku zakázaných pásů.
5. Pomocí modelu krystalického multikomponentního diboridu  $\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{Ta}_{0,25}\text{B}_2$  s vhodným prostorovým rozložením atomů jednotlivých kovů prozkoumat vliv koncentrace (0–50 %) a rozložení vakancí a uhlíkových substitucí na bórových pozicích na materiálové vlastnosti, jako jsou termodynamická stabilita, objem na atom, elektronová struktura a mechanické vlastnosti.

### III Výsledky a diskuse

Výsledky jsou předloženy ve formě čtyř článků publikovaných v impaktovaných mezinárodních časopisech (části III A – III D) a jednoho rukopisu článku, předloženého k posouzení k publikaci v impaktovaném mezinárodním časopise (část III E). Tyto chronologicky uvedené texty shrnují nejzásadnější výsledky získané od září 2018 během mého doktorského studia na katedře fyziky Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni a pokrývají všechny zmíněné cíle práce (v částech III A, B, C, D, E jsou postupně řešeny cíle 4, 1+2+3, 5, 2, 3).

Provedl jsem naprostou většinu publikovaných výpočtů *ab initio*. V části III A jsem vypočítal hustotu elektronových stavů  $Ta_2N_3$  a  $Ta_2N_2O$  pomocí programu PWscf. V části III B jsem připravil, provedl a zpracoval veškeré počítačové výpočty týkající se krystalických  $MN$  a  $Hf_xM_{1-x}N$  i amorfních  $Hf(-M)-Si-B-C-N$ , změřil rezistivitu několika tenkovrstvých vzorků a analyzoval teoretické i dostupné experimentální výsledky. V části III C jsem se podílel na návrhu tématu, přípravě všech simulačních buněk  $Ti_{0,25}Zr_{0,25}Hf_{0,25}Ta_{0,25}B_{2-x}(C_x)$  a výpočtu formovacích energií a vypočítal jsem mechanické a elektronické vlastnosti. V části III D jsem vypočítal vazebné statistiky a hustotu elektronových stavů pro oba teoreticky zkoumané materiály  $Hf-Y-Si-B-C-N$ . V části III E jsem navrhl téma magnetických vlastností  $HoN$  a provedl veškeré výpočty.

V částech III B, III E a zčásti III C jsem napsal první verze textů a nakreslil obrázky, v částech III A a zčásti III D jsem napsal sekce příslušné teoretickým výpočtům. Ve všech textech jsem se podílel na následných korekcích a tvorbě konečných verzí.

**III A Vrstvy Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O s bixbyitovou strukturou, připravené pomocí HiPIMS a následného žhání: struktura a vlastnosti**

J. Čapek, Š. Batková, M. Matas, Š. Kos, T. Kozák, S. Haviar, J. Houška,  
J. Schusser, J. Minár, F. Dvořák, P. Zeman

Journal of Vacuum Science & Technology A **38** (2020) 033409

# Bixbyite-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film prepared by HiPIMS and postdeposition annealing: Structure and properties

Cite as: J. Vac. Sci. Technol. A 38, 033409 (2020); doi: 10.1116/6.0000066

Submitted: 1 February 2020 · Accepted: 3 April 2020 ·

Published Online: 20 April 2020



View Online



Export Citation



CrossMark

J. Čapek,<sup>1,a)</sup> Š. Batková,<sup>1</sup> M. Matas,<sup>1</sup> Š. Kos,<sup>1</sup> T. Kozák,<sup>1</sup> S. Haviar,<sup>1</sup> J. Houška,<sup>1</sup> J. Schusser,<sup>2,3</sup> J. Minár,<sup>2</sup> F. Dvořák,<sup>4</sup> and P. Zeman<sup>1</sup>

## AFFILIATIONS

<sup>1</sup>Department of Physics and NTIS–European Centre of Excellence, University of West Bohemia, Univerzitní 8, 301 00 Plzeň, Czech Republic

<sup>2</sup>New Technologies–Research Centre, University of West Bohemia, Univerzitní 8, 301 00 Plzeň, Czech Republic

<sup>3</sup>Département de Physique, Université de Cergy-Pontoise, 5 mail Gay-Lussac, 95031 Cergy-Pontoise, France

<sup>4</sup>Center of Materials and Nanotechnologies, University of Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Czech Republic

**Note:** This paper is part of the 2020 Special Topic Collection Festschrift Honoring Dr. Steve Rosnagel.

<sup>a)</sup>**Electronic mail:** jcapek@kfy.zcu.cz

## ABSTRACT

High-power impulse magnetron sputtering of a Ta target in precisely controlled Ar+O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> gas mixtures was used to prepare amorphous N-rich tantalum oxynitride (Ta–O–N) films with a finely varied elemental composition. Postdeposition annealing of the films at 900 °C for 5 min in vacuum led to their crystallization without any significant change in the elemental composition. The authors show that this approach allows preparation of a Ta–O–N film with a dominant Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O phase of the bixbyite structure. As far as the authors know, this phase has been neither experimentally nor theoretically reported yet. The film exhibits semiconducting properties characterized by two electrical (indirect or selection-rule forbidden) bandgaps of about 0.2 and 1.0 eV and one optical (direct and selection-rule allowed) bandgap of 2.0 eV (suitable for visible-light absorption up to 620 nm). This observation is in good agreement with the carried out *ab initio* calculations and the experimental data obtained by soft and hard X-ray photoelectron spectroscopy. Furthermore, the optical bandgap is appropriately positioned with respect to the redox potentials for water splitting, which makes this material an interesting candidate for this application.

Published under license by AVS. <https://doi.org/10.1116/6.0000066>

## I. INTRODUCTION

Binary films from the Ta–N system have interesting properties including high hardness,<sup>1,2</sup> wear<sup>3</sup> and corrosion<sup>4</sup> resistance, or photocatalytic activity.<sup>5,6</sup> The Ta–N system is quite complex mainly due to the occurrence of various metastable phases.<sup>7–9</sup> Among them, there is also a rare one that was first prepared using a CVD technique by Ganin *et al.*<sup>10</sup> The authors characterized this phase as a Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> compound with a bixbyite structure of the *Ia* $\bar{3}$  space group (let us denote this phase as b-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> from now on). This phase was also later prepared by Salamon *et al.*<sup>11</sup> using magnetron sputtering followed by postdeposition annealing at 450 °C in vacuum. The authors found that the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> films were electrically conductive. This observation was also supported by their *ab initio* calculations showing that the Fermi level is positioned in the

conduction band. The calculations further predicted an optical bandgap of about 2 eV. Upon annealing above 850 °C in vacuum, the films transformed into the NaCl-type  $\delta$ -TaN phase.

Adding oxygen into the Ta–N system provides a possibility to prepare Ta–O–N films that have been intensively studied in the last few years due to their promising mechanical,<sup>12,13</sup> electrical,<sup>14–16</sup> optical,<sup>17–19</sup> antibacterial,<sup>20</sup> and especially photocatalytic properties.<sup>21–23</sup> By far, the most studied phase in the Ta–O–N system is the monoclinic  $\beta$ -TaON.<sup>24</sup> Some of the less known phases include the monoclinic  $\gamma$ -TaON,<sup>25</sup> the tetragonal  $\delta$ -TaON,<sup>26</sup> and the hexagonal  $\alpha$ -TaON.<sup>27</sup> The hexagonal one has, however, been refuted on the basis of quantum-chemical calculations.<sup>28</sup>

High-power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) is a modern physical vapor deposition technique utilizing a very high

discharge power density that is delivered to the target in short pulses (50–200  $\mu\text{s}$ ) at a relatively low pulse repetition frequency (50–1000 Hz) in order to avoid target overheating.<sup>29,30</sup> The main benefit of this technique is an enhanced dissociation and/or ionization of gas and target species. Recently, it has been demonstrated in our laboratories that controlled HiPIMS is a suitable technique for preparation of various oxynitride films with a continuously varying concentration ratio of N and O atoms and thus their properties.<sup>31–33</sup>

The present work follows up on our previous study<sup>33</sup> focusing on Ta–O–N films (prepared by HiPIMS) with continuously varying composition from tantalum oxide ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) to tantalum nitride (TaN) and particularly on the annealed film with the monoclinic  $\beta$ -TaON phase. In the present work, our main focus is on preparation of N-rich Ta–O–N films, i.e., with a prevalent nitrogen content, by the same deposition technique. After postdeposition annealing, we identify a crystalline  $\text{Ta}_2\text{N}_2\text{O}$  phase with the bixbyite structure in a particular film (let us denote this phase as b- $\text{Ta}_2\text{N}_2\text{O}$  from now on). As far as we know, this phase has been neither experimentally nor theoretically reported yet. Therefore, we pay great attention to optical and electrical properties of the film with the dominant b- $\text{Ta}_2\text{N}_2\text{O}$  phase and its electronic structure in view of potential applications for water splitting.

## II. EXPERIMENTAL AND METHODOLOGY

### A. Film preparation

The Ta–O–N films were deposited using the same deposition system as described in Ref. 33. The base pressure before each deposition was lower than  $5 \times 10^{-5}$  Pa. Ar was introduced into the chamber at a flow rate of 50 sccm. The pumping speed of the turbomolecular pump was adjusted using a throttle valve to attain an Ar partial pressure of 1.000 Pa. Subsequently, a mixture of  $\text{N}_2$  and  $\text{O}_2$  was admitted [via individual mass-flow controllers (MFCs)] at corresponding flow rates,  $\phi_{\text{N}_2}$  and  $\phi_{\text{O}_2}$ , into the chamber. Values of  $\phi_{\text{N}_2}$  and  $\phi_{\text{O}_2}$  were regulated using MFCs controlled by a PID unit (647C, MKS Instruments) in order to keep the total pressure during the reactive deposition constant at 1.095 Pa for all depositions, while the preset nitrogen fraction in the total reactive gas flow,  $f_{\text{N}_2} = \phi_{\text{N}_2}/(\phi_{\text{O}_2} + \phi_{\text{N}_2})$ , was set to a constant value from a narrow range 95%–100% for a given deposition.

The magnetron (HVM Plasma Ltd.) was driven by a high-power pulsed direct-current power supply (HMP 2/1, Hüttinger Elektronik). The negative-voltage pulse duration,  $t_{\text{ON}}$ , and the pulse repetition frequency,  $f_r$ , were kept constant at 50  $\mu\text{s}$  and 170 Hz, respectively. The corresponding duty cycle,  $t_{\text{ON}}/T$ , was 0.85%, where the pulse period  $T = 1/f_r$ .

The waveforms of the target voltage,  $U_T(t)$ , and discharge target current,  $I_d(t)$ , were recorded by a digital oscilloscope (PicoScope 6403C, Pico Technology) using voltage (TT-HV 150, Testec) and current (CT-E0.5-B, Bergoz) probes. The average discharge target power density in a pulse was evaluated as

$$P_{\text{da}} = \frac{1}{t_{\text{ON}}A_T} \int_0^{t_{\text{ON}}} U_T(t) I_d(t) dt, \quad (1)$$

where  $A_T$  stands for the total target area ( $\approx 20 \text{ cm}^2$  in our case).

The average discharge target power density in a period,  $\overline{P_d}$ , was evaluated accordingly as

$$\overline{P_d} = \frac{1}{TA_T} \int_0^T U_T(t) I_d(t) dt. \quad (2)$$

In this work,  $P_{\text{da}}$  and  $\overline{P_d}$  values were kept constant at 1000 W/cm<sup>2</sup> and 10 W/cm<sup>2</sup>, respectively.

The films were deposited onto polished and ultrasonically pre-cleaned Si(100) or fused-silica (for measurements of electrical properties) substrates. The deposition time was 50 min. The film thickness was measured by profilometry (DEKTAK 8 Stylus Profiler, Veeco) at the film edge created by using a removable thin silicon mask on the substrate during the deposition. The deposition rate was 7.5 nm/min at  $f_{\text{N}_2} = 95\%$  and gradually decreased down to 4.6 nm/min at  $f_{\text{N}_2} = 100\%$ .

### B. Film annealing

The as-deposited films were annealed at temperatures of 800, 900, 1000, or 1100 °C for 5 or 10 min in a stainless-steel vacuum furnace of a rapid thermal processor (AS-One 100 RTP, Annealsys); heating and cooling were carried out at the same rate of 30 °C/min. The base pressure in the furnace prior to each annealing process was  $1 \times 10^{-3}$  Pa.

### C. Film characterization and *ab initio* calculations

#### 1. Elemental composition, microstructure, and crystal structure

The elemental composition was determined by wavelength dispersive spectroscopy (MagnaRay, Thermo Scientific) performed in a scanning electron microscope (SU-70, Hitachi) using a primary electron energy of 10 kV. The same instrument was used to obtain cross-sectional and top-view images of the films.

X-ray diffraction (XRD) measurements were carried out at room temperature using a diffractometer (Xpert PRO, PANalytical) in the Bragg–Brentano configuration with  $\text{CuK}\alpha$  (40 kV, 40 mA) radiation. To avoid a strong reflection from the Si(100) substrate, a slightly asymmetrical diffraction geometry with an  $\omega$ -offset of 1.5° was used.

#### 2. Optical properties

The refractive index,  $n$ , and extinction coefficient,  $k$ , were determined by a variable angle spectroscopic ellipsometry instrument (J.A. Woollam Co., Inc.). The measurements were performed using angles of incidence of 65°, 70°, and 75° in reflection. The optical data were fitted for wavelength,  $\lambda$ , in the range of 300–2000 nm using the WVASE software. The optical model consisted of a Si substrate, a Ta–O–N layer, and a surface roughness layer. The Ta–O–N layer was represented by a sum of the Cody–Lorentz oscillator (described, e.g., in our previous work<sup>33</sup>) and the Drude oscillator.

#### 3. Electrical properties

The electrical resistivity and the Hall coefficient of the films prepared on  $8 \times 8 \text{ mm}^2$  fused-silica substrates were measured in



the Van der Pauw configuration using a Hall measurement system (MMR Technologies). The measurements were carried out at a controlled temperature of the sample in the range of 90–725 K under vacuum (to prevent oxidation of the films). Gold contacts were sputter-deposited onto the corners of the square sample prior to the measurement to avoid nonohmic contacts between the film and the spring-loaded probe tips.

#### 4. Electronic structure

The electronic structure of the investigated materials was calculated using a density-functional theory as implemented in the plane-wave self-consistent field (PWscf) code<sup>34,35</sup> of the Quantum ESPRESSO software package and also using the density-functional theory taking into account fully relativistic Green functions as implemented in the spin polarized relativistic Korringa–Kohn–Rostoker (SPR-KKR) code<sup>36,37</sup> of the Munich SPR-KKR band structure software package.

In the case of the PWscf calculations, atom cores and inner electron shells were represented by Vanderbilt-type pseudopotentials,<sup>38</sup> and the Kohn–Sham equations for the valence electrons were expanded in a basis of plane waves with wavefunctions and density energy cutoffs of 30 Ry and 240 Ry, respectively. The exchange and correlation term was treated using the Perdew–Burke–Ernzerhof functional.<sup>39</sup> The cubic periodic simulation cell of the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> had a lattice constant,  $a = 9.8205 \text{ \AA}$  (selected based on Ref. 10) and consisted of 32 Ta and 48 N atoms in the bixbyite structure.<sup>40</sup> The cubic periodic simulation cell of the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O had an experimentally (by XRD) determined  $a = 9.7744 \text{ \AA}$  and consisted of 32 Ta, 32 N, and 16 O atoms with O atoms regularly occupying one third of the anion positions, chosen as the lowest-energy set of three tested ones. For both materials, also, slightly higher and lower lattice constants were tested to confirm that the chosen ones correspond to energetic minima. The Brillouin zone was sampled with a  $4 \times 4 \times 4$  Monkhorst–Pack k-point grid. After a full geometrical relaxation, the electronic density of states (EDOS), both total and projected onto individual orbitals, was calculated.

In the case of the SPR-KKR calculations, the oxygen atoms were considered as randomly distributed at the nitrogen positions in the lattice of the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O by utilizing coherent potential, atomic sphere, and local density approximations. The cubic simulated cell of the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O had the same value of  $a$  as in the case of PWscf calculations and consisted of 16 Ta atoms, 24 atomic positions of which 67% are occupied by nitrogen atoms and 33% by oxygen atoms, and 24 vacuum atoms.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was carried out at the I09 Diamond light source beamline equipped with a high-energy electron analyzer. The measurements were done using soft and hard X rays with a photon energy of 800 eV (an experimental resolution of 200 meV) and 3000 eV (an experimental resolution of 300 meV), respectively. The obtained spectra were normalized on the same number of counts, and the Fermi level was aligned to 0 of the energy scale at the Fermi edge at room temperature.

#### 5. Bandgap position

The bandgap position of the selected film was determined by ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS) performed in a UHV

apparatus (ESCA 2SR, Scienta-Omicron) following the methodology described in detail in Ref. 41. UPS spectra were taken with He I (21.2 eV) UV light and recorded with a constant pass energy of 2.0 eV. The film was biased to  $-10 \text{ V}$  during each measurement in order to measure the secondary electron cutoff. The film was cleaned for 15 min prior to the measurement using an ion beam of Ar clusters consisting of 1000 atoms. The energy of clusters and the sputtering current were set to 10 keV and 9 nA, respectively.

The obtained UPS spectrum of the film was first referenced to the Fermi edge,  $E_F$ , of a circular gold area with a diameter of 2 mm, which was *ex situ* sputter-deposited onto the film. Upon the determination of the cutoff of the UPS spectrum of the film, the corresponding energy position of the vacuum level,  $E_{vac}$ , was obtained by taking into account the energy of the used UV photons (21.2 eV).

### III. RESULTS AND DISCUSSION

In this section, we first present the elemental composition of the prepared Ta–O–N films (Fig. 1) and the structure of the films after their annealing at 900 °C in vacuum (Fig. 2). Based on these results, we further focus our investigation on the properties of the film with the dominant b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O phase. We study the morphology of the film (Fig. 3), the temperature stability of the crystal structure (Fig. 4), optical (Fig. 5) and electrical (Fig. 6) properties of the film, and the electronic structure of the film determined by *ab initio* calculations (Fig. 7) and XPS (Fig. 8). Finally, we elaborate on a possible application of the film for photocatalytic water splitting, which also includes discussion of the bandgap position of the film with respect to the corresponding redox potentials (Fig. 9).

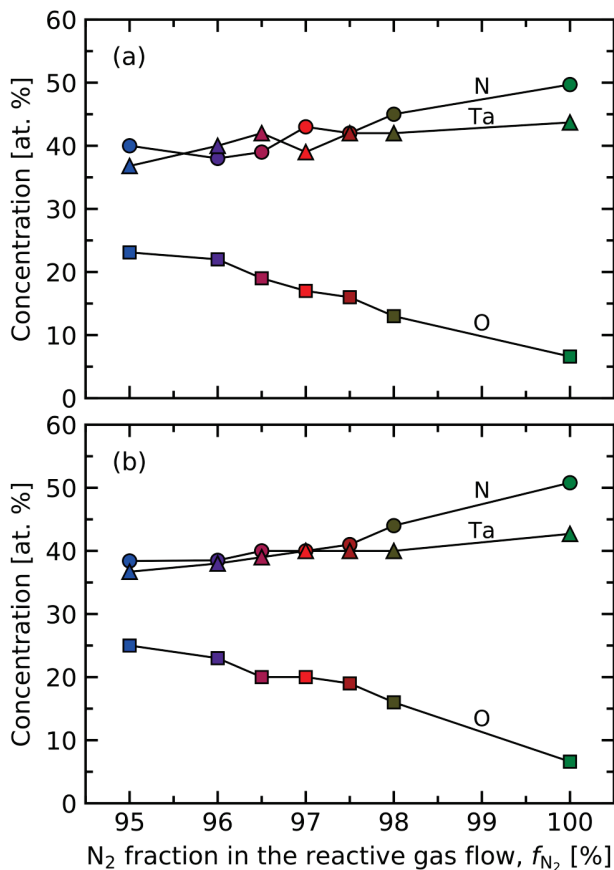
#### A. Elemental composition of Ta–O–N films

The used deposition technique allowed us to very finely control the elemental composition of the as-deposited Ta–O–N films [see Fig. 1(a)]. The nitrogen fraction in the total reactive gas flow,  $f_{N_2}$ , was precisely varied (with a minimum step of only 0.5 %) in the range of 95.0%–100.0%. Its increasing value leads to a gradual (nearly linear) substitution of O atoms by N atoms at a concurrent slight increase in the content of Ta atoms in the films. This corresponds to a gradual change in the elemental composition of the films from Ta<sub>37</sub>O<sub>23</sub>N<sub>40</sub> to Ta<sub>44</sub>O<sub>7</sub>N<sub>50</sub> with a typical variation step for the individual elements in the range of 1–3 at. %. Let us mention that the content of oxygen of 7 at. % at  $f_{N_2} = 100\%$  is a consequence of a release of oxygen from the chamber walls during the deposition due to preceding depositions in an oxygen containing atmosphere.

The annealing of the prepared films at 900 °C for 5 min in a vacuum furnace (a base pressure of  $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ) practically did not affect their elemental composition as can be seen by comparing Figs. 1(a) and 1(b). The small variation in the values is within the error of the analysis used.

#### B. Crystal structure of Ta–O–N films

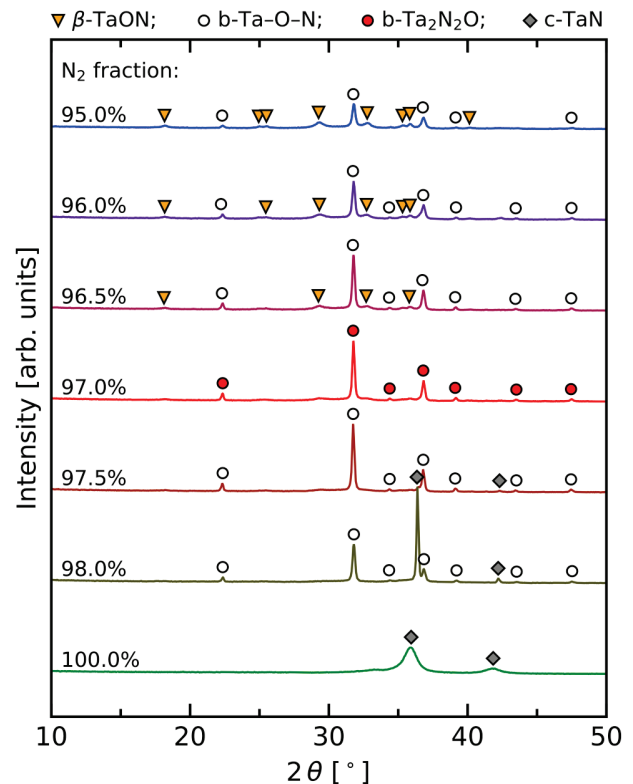
All the as-deposited Ta–O–N films were X-ray amorphous except for the film prepared at  $f_{N_2} = 100.0\%$ , which possessed a single nanocrystalline cubic TaN structure. The amorphous structure of the films was retained up to a temperature of 800 °C upon



**FIG. 1.** Elemental composition of the Ta–O–N films after deposition (a) and after their annealing at 900 °C for 5 min in a vacuum furnace (b). The as-deposited films were prepared at various nitrogen fractions in the total reactive gas flow,  $f_{N_2}$ .

their annealing in vacuum. Note that the corresponding XRD data showing the temperature evolution of the structures are not presented here except for the film prepared at  $f_{N_2} = 97.0\%$  (Fig. 4). This film will be discussed in more detail below.

XRD patterns presented in Fig. 2 show that all the Ta–O–N films are crystalline after their annealing at 900 °C in vacuum. The films prepared at  $f_{N_2}$  in the range of 95.0%–96.5% exhibit a mixture of two phases, monoclinic  $\beta$ -TaON (PDF Card No. 01-083-4964) and bixbyite-Ta–O–N (b-Ta–O–N). The b-Ta–O–N phase was identified based on the work of Ganin *et al.*<sup>10</sup> Here, we intentionally do not specify the elemental composition in the notation of the b-Ta–O–N phase since the elemental composition discussed in Sec. III A corresponds to a mixture of two phases. This is, however, not the case for the film prepared at  $f_{N_2} = 97.0\%$  because the annealing of this film leads to crystallization of a dominant bixbyite phase (with a lattice constant,  $a = 9.7744 \text{ \AA}$ ). Therefore, in this case, we denote the phase as b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O based on the elemental composition of the film (i.e., 40% Ta, 40% N, and 20% O, as seen in



**FIG. 2.** XRD patterns taken from the Ta–O–N films deposited at various nitrogen fractions in the total reactive gas flow,  $f_{N_2}$ , and subsequently annealed at 900 °C in a vacuum furnace. The patterns were recorded at room temperature. The identified phases of monoclinic  $\beta$ -TaON, cubic bixbyite-Ta–O–N (b-Ta–O–N), cubic bixbyite-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O), and cubic TaN (c-TaN) are indicated by triangles, empty circles, full circles, and diamonds, respectively.

Fig. 1). Annealing of the film prepared at  $f_{N_2} = 98.0\%$  leads to crystallization of the cubic TaN phase (c-TaN, PDF Card No. 04-007-1969) along with the b-Ta–O–N phase. For  $f_{N_2} = 100\%$ , the film retains its single nanocrystalline cubic TaN structure without any pronounced changes after the annealing.

### C. Bixbyite-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film

#### 1. Microstructure

Despite the very high annealing temperature, the images presented in Fig. 3 indicate a crack-free surface with barely observable grains and a densified volume of the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film.

#### 2. Temperature stability of the crystal structure

Figure 4(a) shows XRD patterns of four samples (from one batch) of the film prepared at  $f_{N_2} = 97.0\%$  and each annealed at a different temperature in the range of 800–1100 °C for 5 min in vacuum. It is obvious that the film is amorphous up to 800 °C and crystallizes into the dominant b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O phase between 800 and

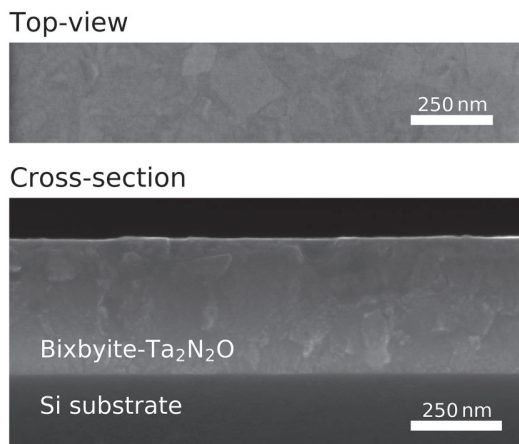


FIG. 3. Top-view and cross-sectional images of the bixbyite-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O) film.

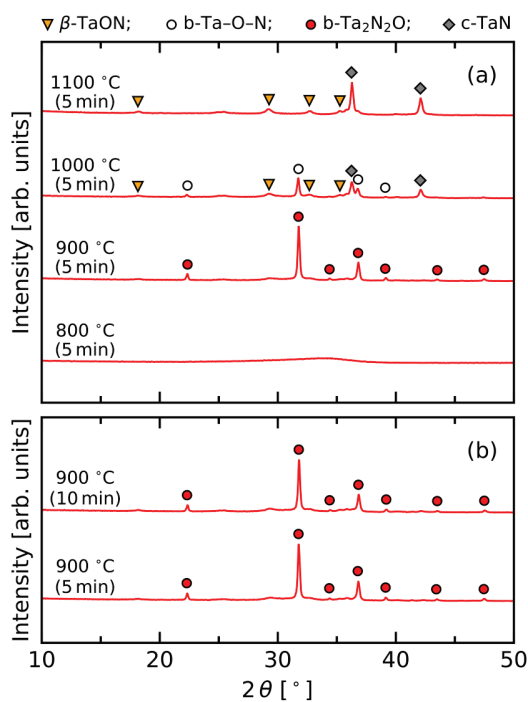


FIG. 4. XRD patterns taken from the Ta–O–N films prepared at a nitrogen fraction in the total reactive gas flow,  $f_{N_2} = 97\%$ , and subsequently annealed in a vacuum furnace: four samples from one batch annealed at various temperatures (800, 900, 1000, and 1100 °C) for 5 min in vacuum (a) and one sample annealed during two successive annealing cycles at 900 °C for 5 and 10 min in vacuum (b). The patterns were recorded at room temperature. The identified phases of monoclinic  $\beta$ -TaON, cubic bixbyite-Ta–O–N (b-Ta–O–N), cubic bixbyite-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O), and cubic TaN (c-TaN) are indicated by triangles, empty circles, full circles, and diamonds, respectively.

900 °C. A further rise in the temperature up to 1000 °C destabilizes the bixbyite structure and leads to its gradual decomposition into c-TaN and  $\beta$ -TaON phases with increasing temperature. The dominant phase in the film after annealing to 1100 °C is c-TaN.

Figure 4(b) shows XRD patterns of one sample of the film prepared at  $f_{N_2} = 97.0\%$  annealed during two successive annealing cycles at 900 °C for 5 and 10 min in vacuum. Since both patterns are practically identical, we suppose that the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film is fully crystalline (i.e., without any residual amorphous phase in the film) already upon 5 min of the annealing.

### 3. Optical properties

The b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film was semitransparent with an optical bandgap width,  $E_g$ , of 2.0 eV, as measured by spectroscopic ellipsometry. The corresponding dispersion curves of  $n$  and  $k$  (Fig. 5) are consistent with the aforementioned optical gap: there is a strong interband absorption (as seen from the dispersion of  $k$ ) and nonmonotonically changing  $n$  at  $\lambda < 620$  nm and monotonically decreasing  $n$  at  $\lambda > 620$  nm. Furthermore, increasing  $k$  in the long-wavelength range is a fingerprint of an absorption by free charge carriers as further discussed below.

### 4. Electrical properties

From the Arrhenius plot of the electrical conductivity,  $\sigma$ , measured using the Hall measurement system, for the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film (Fig. 6), one can see that the film exhibits semiconducting behavior because  $\sigma$  increases with increasing temperature (controlled in the range of 90–725 K).

In general,  $\sigma = ne\mu$ , where  $n$  is the density of charge carriers,  $e$  is the elementary charge, and  $\mu$  is the mobility of charge carriers. The temperature dependence of  $n$  for an intrinsic semiconductor with a bandgap of  $E_g$  is given by

$$n \propto T^{3/2} e^{-E_g/2kT}, \quad (3)$$

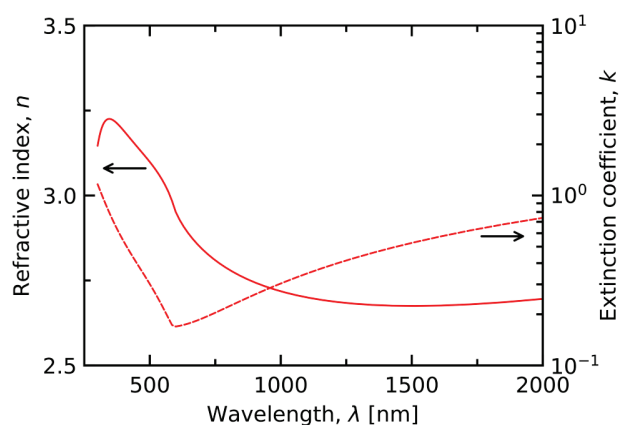


FIG. 5. Dispersion curves of refractive index,  $n$ , and extinction coefficient,  $k$ , for the bixbyite-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O) film.

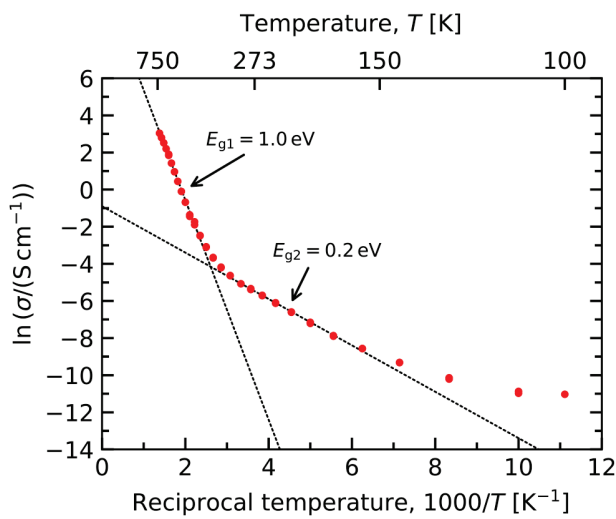


FIG. 6. Arrhenius plot for the measured conductivity of the bixbyite-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O) film.

where  $k$  is the Boltzmann constant. At high temperatures,  $\mu \propto T^{-3/2}$  due to dominant carrier scattering by acoustic phonons. One can then write

$$\sigma(T) \propto T^{3/2} e^{-E_g/2kT} T^{-3/2} = e^{-E_g/2kT}, \quad (4)$$

which implies that the  $E_g$  value can be determined directly from the linear region of the Arrhenius plot. At lower temperatures, the determination of  $E_g$  may be more difficult since the charge scattering by ionized impurities [described by a different  $\mu(T)$  function] may become an important or an even dominant scattering mechanism. In such a case,  $n(T)$  and  $\mu(T)$  need to be measured together with  $\sigma(T)$  as discussed in more detail in Ref. 42.

Unfortunately, the measured Hall coefficient for the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film exhibited large fluctuations over consecutive measurements. Hence,  $n(T)$  and  $\mu(T)$  could not be reliably evaluated separately. In this work, we thus assume that the relation  $\mu \propto T^{-3/2}$  is valid for  $T$  in the range of 180–725 K, where the Arrhenius plot is characterized by two linear regions allowing us to determine  $E_g$  values from linear fits of the plot. Based on this, we can say that the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film is characterized by at least two electrical bandgaps of about 0.2 and 1.0 eV. Note that the temperature during the Hall probe measurements was not sufficiently high to observe the aforementioned optical bandgap of 2.0 eV.

The large difference of the electrical and optical bandgaps indicates that the former may be indirect ones or may have optical transitions forbidden by selection rules as discussed in Sec. III C 5, while the latter may be a direct one and allowed by the selection rules. The indirect or optically forbidden gap is narrow enough for thermal excitations across it, giving rise to a considerable concentration of free carriers (see the dispersion of  $k$ ).

### 5. Bixbyite-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O vs bixbyite-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> films

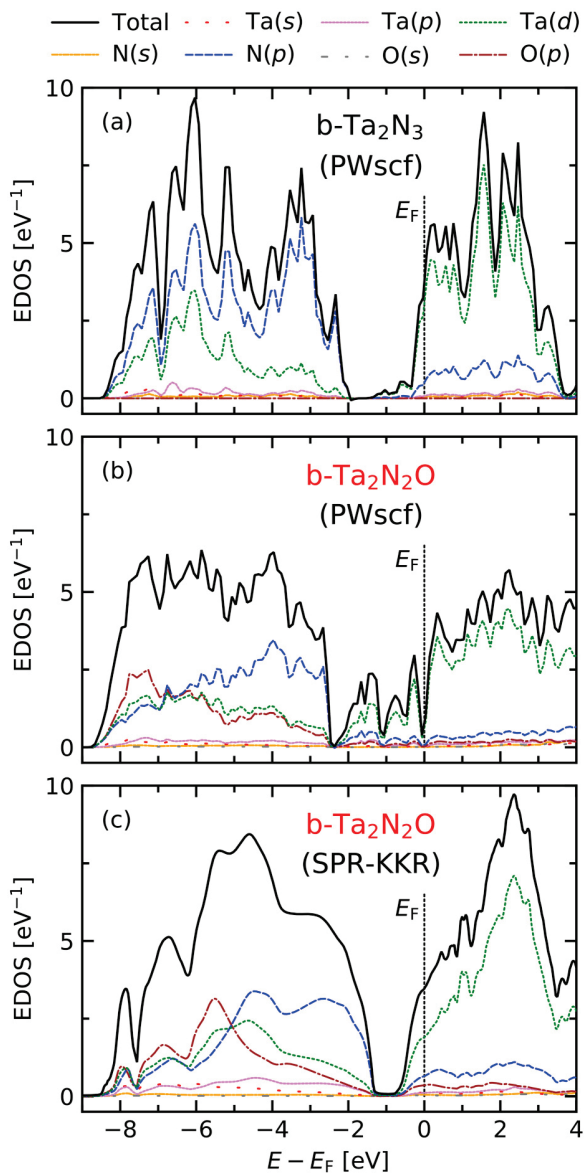
Magnetron sputtered nitride films typically exhibit some low level of contamination by O atoms (a few at. %) owing to the fact that O<sub>2</sub> molecules are contained in the residual gas in the chamber and also desorb from the chamber walls during the deposition. As discussed in Sec. III A, the latter effect led to a certain oxygen concentration also in our films prepared in a pure nitrogen atmosphere. A similar effect was also responsible for a low contamination level ( $\approx 2$  at. %) of oxygen in the amorphous as-deposited tantalum nitride films prepared by Salomon *et al.*<sup>11</sup> Annealing of these films in vacuum resulted not only in crystallization of the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> phase (at 425 °C) but also in an increase of oxygen concentration in the films up to 6 at. % (at 750 °C).

Comparing the above-presented properties of the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film with those presented in Ref. 11 for the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> film, we can identify two important roles of the enhanced concentration of oxygen (20 at. %) in our film. First, the crystallization temperature is increased from 425 °C for the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> film to a much higher value of above 800 °C for the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film. This effect indicates a slower diffusion of atoms in the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film at a given temperature, which can be most probably attributed to an increased atomic density. This explanation is supported by a lower value of  $a = 9.7744$  Å of the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film (see Sec. III B) as compared to  $a = 9.8205$  Å of the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> film.<sup>10</sup> Second, the electrical properties change from conducting for the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> film to semiconducting for the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film. To further understand this effect, the electronic structure of both materials was calculated (Fig. 7), and the electronic structure of the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film was also experimentally measured (Fig. 8).

The electronic structure of the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> and b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O materials was first calculated using a PWscf code. In agreement with Ref. 11, the calculated EDOS for the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> material [Fig. 7(a)] indicates that the material exhibits a metallic character due to a nonzero population at the Fermi level,  $E_F$ . For energies below  $E_F$ , there is a region from about  $-2.1$  to  $-0.3$  eV where only a small number of electronic states or even no states at all (from  $-1.9$  to  $-1.4$  eV) are present. Due to the high nitrogen electronegativity, the occupied states below this range have most of their weight on N( $p$ ) orbitals [hybridized with Ta( $d$ ) orbitals], while the lowest unoccupied states above  $E_F$  have their weight mostly on Ta( $d$ ) orbitals. Let us highlight that optical transitions between the Ta( $d$ ) states below and above  $E_F$  (having the same parity) are forbidden by electric-dipole selection rules. Therefore, the most probable optical excitations are expected between the N( $p$ ) states at around  $-2.2$  eV and the Ta( $d$ ) states just above  $E_F$ . Despite the metallic character of the material, a certain optical bandgap of about 2.2 eV can thus also be identified from the electronic structure.

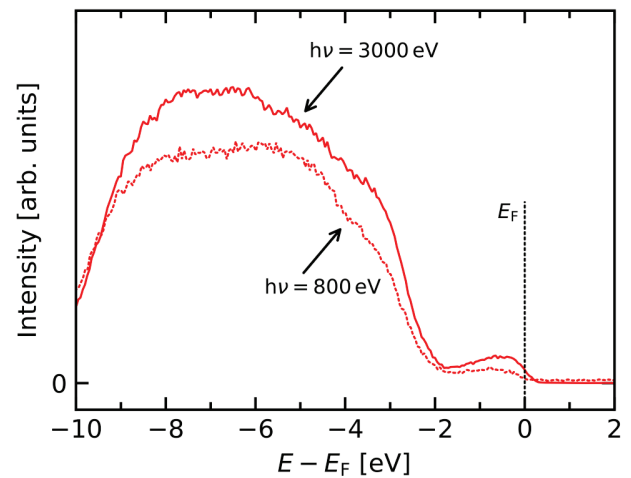
In the case of the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O material, the electronic structure for three different atomic configurations (with periodically substituted O for N atoms in the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> lattice with  $a = 9.7744$  Å) was investigated. The one leading to the lowest energy is considered in this work [Fig. 7(b)]. Total EDOS for the valence band exhibits a pronounced local minimum at  $E_F$ , indicating a semiconducting character of the material. The density of unoccupied Ta( $d$ ) states above  $E_F$  is significantly lower compared to the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> material, which is compensated by new occupied states whose weight is





**FIG. 7.** EDOS for the bixbyite-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (b-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>) (a) and the bixbyite-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O) (b) materials both calculated using the PWscf code and for the bixbyite-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O) material calculated using the SPR-KKR code (c). The total EDOS (solid black line) is projected onto individual valence orbitals (dashed and dotted lines). The Fermi level is at zero energy.

mostly on Ta(*d*) orbitals inside the former bandgap. These states are probably responsible for the two bandgaps of about 0.2 and 1.0 eV determined from the Arrhenius plot in Sec. III C 4. In this case, the temperature-driven transitions between these emerged Ta(*d*) states and unoccupied Ta(*d*) states are allowed. However,



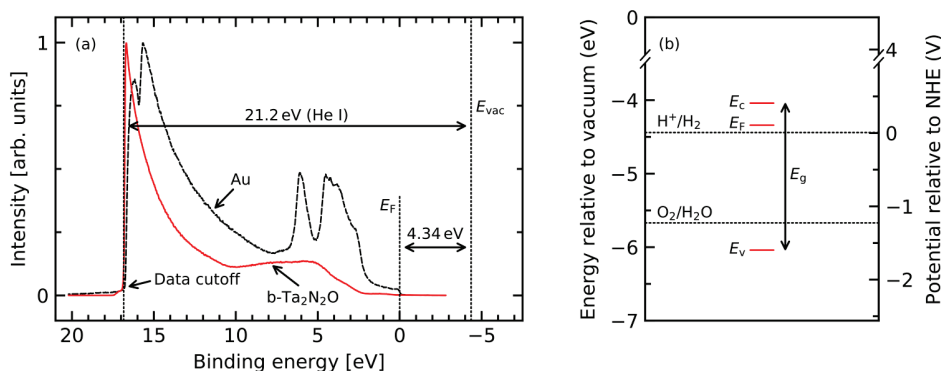
**FIG. 8.** XPS spectra for the bixbyite-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O) film. Soft and hard X rays with photon energies of 800 and 3000 eV, respectively, were used.

optical transitions between these states are also forbidden similarly as in the case of b-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. In the case of b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, one can thus expect an optical bandgap of about 2.5 eV. This prediction is consistent with an optical bandgap width of 2.0 eV measured by spectroscopic ellipsometry (discussed in Sec. III C 3).

In order to also consider a random substitution of O for N atoms in the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> lattice (which is not possible with the PWscf code), calculations of the electronic structure taking into account fully relativistic Green functions as implemented in the SPR-KKR code were also carried out. The calculated EDOS [Fig. 7(c)] shows that the SPR-KKR calculation leads to a similar electronic structure as in the case of the PWscf, but with only a shoulder instead of a minimum at  $E_F$ . Let us mention that a similar electronic structure would also be obtained with the PWscf code in a case where the electronic structures obtained for the three investigated atomic configurations were averaged instead of choosing the one with the minimum energy.

The measured semiconducting electrical properties of the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film (discussed in Sec. III C 4) indicate that there should be a pronounced local minimum in the total EDOS at an  $E_F$  level typical for semiconductors. In addition, the annealing, as a slow equilibrium process, probably helps O atoms to be periodically distributed in the material at energetically favorable positions rather than to be at random positions. For these two reasons, we believe that the electronic structure calculated using the PWscf code better describes the real electronic properties of the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O material.

In Fig. 8, we present patterns showing an experimentally measured electronic structure of the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film below  $E_F$  obtained using soft and hard XPS with photon energies of 800 and 3000 eV, respectively. The higher photon energy substantially increases (about five times) the bulk sensitivity of the measurement due to a higher inelastic mean free path of the photoemitted electrons in the material. Both patterns are very similar and are characterized by a distinct peak corresponding to the valence band for energies from



**FIG. 9.** Normalized UPS spectra for the bixbyite-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O) film and for the gold area sputter-deposited onto the film (a) and the bandgap position for the bixbyite-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O) film determined based on a combination of the UPS and spectroscopic ellipsometry results (b).

−2 to −10 eV. In addition, the energy levels below  $E_F$  (i.e., from 0 to −2 eV) predicted by the *ab initio* calculations are here observed as well.

### 6. Potential applications for water splitting

Materials for a successful one-step overall photocatalytic decomposition of H<sub>2</sub>O into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> under visible light must satisfy several principal requirements.<sup>23</sup> Among these are (i) a suitable bandgap width for visible-light absorption, (ii) an appropriate bandgap position with respect to redox potentials for water splitting, (iii) a sufficient lifetime of the photogenerated electron–hole pairs (governed by their recombination) in the material allowing charge transfer to the surface of the material where the water-splitting reactions occur, and (iv) a suppressed photocorrosion of the material.

As discussed in Sec. III C 3, the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film is characterized by an optical bandgap width of 2.0 eV. This facilitates visible-light absorption for wavelengths up to 620 nm and thus efficient utilization of a large fraction of the overall sunlight intensity for production of electron–hole pairs in the material.

In order to determine the position of the optical bandgap, the distance between  $E_F$  of the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film and the vacuum level was first determined using UPS as −4.34 eV; see Fig. 9(a). An experimental determination of the position of the bottom level of the conduction band,  $E_c$ , is difficult. In this work, we, therefore, assume (based on the works of Matsumoto<sup>43</sup> and Chun *et al.*<sup>41</sup>) that  $E_c$  of the film is not more positive than 0.3 eV with respect to  $E_F$ , which is also in a good agreement with our *ab initio* calculations discussed in Sec. III C 5. In Fig. 9(b), we, therefore, take into account the maximum possible difference,  $E_c - E_F = 0.3$  eV. Furthermore, due to a large error in the determination of the top level of the valence band,  $E_v$ , from the UPS spectra, we present  $E_v$  calculated as  $E_v = E_c - E_g$ , where  $E_g$  was determined by the spectroscopic ellipsometry measurements (discussed in Sec. III C 3).

As one can see from Fig. 9(b), the bottom level of the conduction band and the top level of the valence band (both corresponding to the optical bandgap) are above and below the redox potentials for H<sup>+</sup> and O<sub>2</sub> production, respectively. This indicates that the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film exhibits a very promising position of the optical bandgap with respect to the water-splitting application.

Let us here highlight that such a combination of the narrow bandgap and its position is quite unique among the candidates for the water-splitting application.<sup>44,45</sup>

The number,  $\Delta n$ , and the lifetime,  $\tau_r$ , of the photoexcited charge carriers are important characteristics for all photocatalytic materials. In the case of the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film,  $\tau_r$  requires special attention because it may be influenced by thermally excited charge carriers. As discussed in more detail in the Appendix, low- and high-injection regimes can be distinguished when considering the effect of thermally excited pairs. The regimes are separated by the condition

$$\sqrt{\frac{E}{B_r}} \approx \frac{n_0}{2}, \quad (5)$$

where  $E$  is the photoexcitation rate,  $B_r$  is the recombination rate constant, and  $n_0$  is the equilibrium density of the thermally excited electrons. In the low-injection regime, i.e., for  $\sqrt{E/B_r} \ll n_0/2$ ,  $\Delta n$  increases linearly with  $E$  and hence with the power of the exciting light, whereas  $\tau_r$  is independent of this power. Both  $\Delta n$  and  $\tau_r$  are inversely proportional to  $n_0$ . In the high-injection regime, i.e., for  $\sqrt{E/B_r} \gg n_0/2$ , the growth of  $\Delta n$  slows down from linear to the square root of the exciting-light power, and  $\tau_r$  starts decaying as the inverse square root of this power. The values of  $\Delta n$  and  $\tau_r$  are, however, independent of  $n_0$ , which makes this regime more favorable with respect to the water-splitting application.

An investigation of the photocorrosion of the b-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film is beyond the scope of this paper, but it is definitely an important topic for a further work since generally oxynitride materials may be thermodynamically unstable in an aqueous solution and thus oxidized by the holes under illumination.<sup>46</sup>

### IV. CONCLUSIONS

In this work, we investigated properties of crystalline N-rich Ta–O–N films with a finely varied elemental composition. The films were prepared by utilizing high-power impulse magnetron sputtering of a Ta target in precisely controlled Ar+O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> gas mixtures followed by postdeposition annealing at 900 °C for 5 min in vacuum.

We showed that the deposition at an optimum gas mixture composition led to preparation of the Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film exhibiting the dominant bixbyite structure. As far as we know, this phase has been neither experimentally nor theoretically reported yet. The film was semitransparent with an optical bandgap width of 2.0 eV as measured by spectroscopic ellipsometry. Measurements of the electrical conductivity as a function of temperature further showed a semiconducting dependence characterized by two electrical bandgaps of about 0.2 and 1.0 eV. The carried out *ab initio* calculations indicated that these two bandgaps are associated with a negligible probability of excitations due to a photon absorption.

We also discussed the potential of this material for water splitting. Its optical bandgap of 2.0 eV is suitable for utilization of a large fraction of the visible light (up to 620 nm) for generation of electron-hole pairs required for the process. Furthermore, the bandgap position is quite unique with respect to the redox potentials for H<sup>+</sup> and O<sub>2</sub> production. In addition, the possible effect of thermally excited charge carriers (due to the narrow electrical bandgaps) on the recombination of the photogenerated charge carriers was thoroughly discussed. However, further experiments such as photocatalytic activities and photocorrosion tests need to be carried out to make the discussion conclusive.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The main part of this work was supported by the Czech Science Foundation under Project No. 19-13174S. The calculations of the electron density of states using the SPR-KKR package and hard X-ray photoelectron spectroscopy analyses (carried out by J. Schusser and J. Minár) were supported within the CEDAMNF project financed by the Ministry of Education, Youth, and Sports of Czech Republic (Project No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/15.003/0000358). Computational resources were provided by the National Grid Infrastructure MetaCentrum (Czech Republic) through Project CESNET (No. LM2015042). The ultraviolet photoelectron spectroscopy analyses (carried out by F. Dvořák) were supported from the European Regional Development Fund-Project “Modernization and upgrade of the CEMNAT” (No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_013/0001829). The authors further wish to thank M. Kotrlová for the annealing of the films and R. Čerstvý for carrying out the XRD analysis of the films.

#### APPENDIX: EFFECT OF THERMALLY EXCITED ELECTRON-HOLE PAIRS ON THE LIFETIME OF THE PHOTOGENERATED ONES

Denoting the equilibrium density of the thermally excited electrons and holes as  $n_0$  and  $p_0$ , respectively, and the excess density of electrons and holes due to photoexcitations as  $\Delta n$  and  $\Delta p$ , respectively, the net recombination rate is

$$B_r \Delta p (n_0 + \Delta n), \quad (\text{A1})$$

where  $B_r$  is the recombination rate constant with the dimension of inverse time times inverse density, and we have neglected the recombination of electrons with the thermally excited holes because the thermally excited holes have predominantly the same  $d$ -symmetry as the thermally excited electrons, and thus, their radiative recombination is dipole-forbidden. Using the neutrality condition  $\Delta n = \Delta p$ , the

equation for the time evolution of  $\Delta n$  is

$$\frac{d\Delta n}{dt} = -B_r \Delta n (n_0 + \Delta n) + E, \quad (\text{A2})$$

where  $E$  is the photoexcitation rate with the dimension of inverse time times density. In the steady state,

$$\frac{d\Delta n}{dt} = 0; \quad (\text{A3})$$

therefore, the equation for the time evolution becomes a quadratic equation for the steady-state value of  $\Delta n$  whose positive root is

$$\Delta n = \sqrt{\frac{E}{B_r} + \left(\frac{n_0}{2}\right)^2} - \frac{n_0}{2}. \quad (\text{A4})$$

This formula shows that  $\Delta n$  has two regimes<sup>47</sup> separated by

$$\sqrt{\frac{E}{B_r}} \approx \frac{n_0}{2} \quad (\text{A5})$$

consistently with the dimensional analysis, showing that  $E/B_r$  has the dimension of density squared. In the low-injection regime,

$$\sqrt{\frac{E}{B_r}} \ll \frac{n_0}{2}, \quad (\text{A6})$$

we expand the square root to the first order in  $E/(n_0^2 B_r)$ ,

$$\Delta n = \frac{n_0}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4E}{n_0^2 B_r}} - 1 \right) \approx \frac{E}{n_0 B_r}, \quad (\text{A7})$$

whereas in the high-injection regime,

$$\sqrt{\frac{E}{B_r}} \gg \frac{n_0}{2}, \quad (\text{A8})$$

we neglect  $n_0^2$  compared to  $E/B_r$  and get

$$\Delta n \approx \sqrt{\frac{E}{B_r}}. \quad (\text{A9})$$

The radiative lifetime  $\tau_r$  is given by<sup>47</sup>

$$\tau_r = \frac{\Delta n}{-\frac{d\Delta n}{dt}|_{E=0}} = \frac{1}{B_r (n_0 + \Delta n)} \quad (\text{A10})$$

and is

$$\tau_r \approx \frac{1}{B_r n_0} \quad (\text{A11})$$

in the low-injection regime and

$$\tau_r \approx \frac{1}{B_r \sqrt{\frac{E}{B_r}}} = \frac{1}{\sqrt{EB_r}} \quad (\text{A12})$$

in the high-injection regime consistently with the dimensional analysis, showing that  $EB_r$  has a dimension of inverse time squared.

## REFERENCES

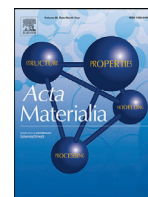
- <sup>1</sup>A. Zaman and E. Meletis, *Coatings* **7**, 209 (2017).
- <sup>2</sup>C. Koller, H. Marihart, H. Bolvardi, S. Kolozsvári, and P. Mayrhofer, *Surf. Coat. Technol.* **347**, 304 (2018).
- <sup>3</sup>S. Kim and B. Cha, *Thin Solid Films* **475**, 202 (2005).
- <sup>4</sup>M. Alishahi, F. Mahboubi, S. M. Mousavi Khoie, M. Aparicio, E. Lopez-Elvira, J. Méndez, and R. Gago, *RSC Adv.* **6**, 89061 (2016).
- <sup>5</sup>Y. He, R. Chen, W. Fa, B. Zhang, and D. Wang, *J. Chem. Phys.* **151**, 130902 (2019).
- <sup>6</sup>S. Khan, M. J. M. Zapata, M. B. Pereira, R. V. Gonçalves, L. Strizik, J. Dupont, M. J. L. Santos, and S. R. Teixeira, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 23952 (2015).
- <sup>7</sup>N. Terao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **10**, 248 (1971).
- <sup>8</sup>C.-S. Shin, Y.-W. Kim, D. Gall, J. Greene, and I. Petrov, *Thin Solid Films* **402**, 172 (2002).
- <sup>9</sup>C. Stampfl and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **71**, 024111 (2005).
- <sup>10</sup>A. Y. Ganin, L. Kienle, and G. V. Vajenine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3233 (2004).
- <sup>11</sup>K. Salamon, M. Očko, N. Radić, I. Bogdanović Radović, V. Despoja, and S. Bernstorff, *J. Alloys Compd.* **682**, 98 (2016).
- <sup>12</sup>H. Le Dréo, O. Banakh, H. Keppner, P.-A. Steinmann, D. Briand, and N. de Rooij, *Thin Solid Films* **515**, 952 (2006).
- <sup>13</sup>D. Cristea, A. Crisan, D. Munteanu, M. Apreutesei, M. Costa, and L. Cunha, *Surf. Coat. Technol.* **258**, 587 (2014).
- <sup>14</sup>C. Chung, T. Chen, and N. Chang, *Thin Solid Films* **519**, 5099 (2011).
- <sup>15</sup>M.-C. Chen *et al.*, *Thin Solid Films* **528**, 224 (2013).
- <sup>16</sup>D. Cristea *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **354**, 298 (2015).
- <sup>17</sup>F. Zoubian, E. Tomasella, A. Bousquet, T. Sauvage, and C. Eypert, *Adv. Mater. Res.* **324**, 73 (2011).
- <sup>18</sup>A. Bousquet, F. Zoubian, J. Cellier, C. Taviot-Gueho, T. Sauvage, and E. Tomasella, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 475201 (2014).
- <sup>19</sup>K. Salamon, M. Mičetić, J. Sancho-Parramon, I. Bogdanović Radović, Z. Siketić, I. Šarić, M. Petravić, and S. Bernstorff, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52**, 305304 (2019).
- <sup>20</sup>D. Cristea, L. Cunha, C. Gabor, I. Ghiuta, C. Croitoru, A. Marin, L. Velicu, A. Besleaga, and B. Vasile, *Nanomaterials* **9**, 476 (2019).
- <sup>21</sup>P. Zhang, J. Zhang, and J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 4395 (2014).
- <sup>22</sup>T. Takata, C. Pan, and K. Domen, *ChemElectroChem* **3**, 31 (2016).
- <sup>23</sup>Z. Wang, C. Li, and K. Domen, *Chem. Soc. Rev.* **48**, 2109 (2019).
- <sup>24</sup>G. Brauer and J. R. Weidlein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4**, 875 (1965).
- <sup>25</sup>H. Schilling, A. Stork, E. Irran, H. Wolff, T. Bredow, R. Dronskowski, and M. Lerch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 2931 (2007).
- <sup>26</sup>T. Lüdtkke, A. Schmidt, C. Göbel, A. Fischer, N. Becker, C. Reimann, T. Bredow, R. Dronskowski, and M. Lerch, *Inorg. Chem.* **53**, 11691 (2014).
- <sup>27</sup>Y. A. Buslaev, M. A. Glushova, M. M. Ershova, and E. M. Shustorovich, *Neorg. Mater.* **2**, 2120 (1966).
- <sup>28</sup>M.-W. Lumey and R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 2173 (2003).
- <sup>29</sup>C.-L. Chang and Y.-W. Chen, *Surf. Coat. Technol.* **205**, S1 (2010).
- <sup>30</sup>D. Lundin and K. Sarakinos, *J. Mater. Res.* **27**, 780 (2012).
- <sup>31</sup>J. Rezek, J. Vlček, J. Houška, and R. Čerstvý, *Thin Solid Films* **566**, 70 (2014).
- <sup>32</sup>A. Belosludtsev, J. Houška, J. Vlček, S. Haviar, R. Čerstvý, J. Rezek, and M. Kettner, *Ceram. Int.* **43**, 5661 (2017).
- <sup>33</sup>J. Čapek, Š. Batková, S. Haviar, J. Houška, R. Čerstvý, and P. Zeman, *Ceram. Int.* **45**, 9454 (2019).
- <sup>34</sup>P. Giannozzi *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- <sup>35</sup>P. Giannozzi *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
- <sup>36</sup>H. Ebert, D. Ködderitzsch, and J. Minár, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 096501 (2011).
- <sup>37</sup>J. Braun, J. Minár, and H. Ebert, *Phys. Rep.* **740**, 1 (2018).
- <sup>38</sup>K. Laasonen, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **43**, 6796 (1991).
- <sup>39</sup>J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- <sup>40</sup>L. Pauling and M. D. Shappell, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **75**, 128 (1930).
- <sup>41</sup>W.-J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto, and K. Domen, *J. Phys. Chem. B* **107**, 1798 (2003).
- <sup>42</sup>S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 1981).
- <sup>43</sup>Y. Matsumoto, *J. Solid State Chem.* **126**, 227 (1996).
- <sup>44</sup>A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 253 (2009).
- <sup>45</sup>N. Fajrina and M. Tahir, *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 540 (2019).
- <sup>46</sup>S. Chen and L.-W. Wang, *Chem. Mater.* **24**, 3659 (2012).
- <sup>47</sup>S. S. Li, *Semiconductor Physical Electronics* (Springer, New York, 2007), p. 140.



**III B Závislost charakteristik tenkých vrstev Hf(*M*)SiBCN  
(*M* = Y, Ho, Ta, Mo) na výběru *M*: *ab initio* a experimentální studie**

M. Matas, M. Procházka, J. Vlček, J. Houška

Acta Materialia **206** (2021) 116628



# Dependence of characteristics of Hf(M)SiBCN (M = Y, Ho, Ta, Mo) thin films on the M choice: *Ab-initio* and experimental study

Martin Matas\*, Michal Prochazka, Jaroslav Vlcek, Jiri Houska

Department of Physics and NTIS – European Centre of Excellence, University of West Bohemia, Univerzitni 8, 306 14 Plzen, Czech Republic

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 26 November 2020

Accepted 4 January 2021

Available online 10 January 2021

### Keywords:

Metal nitrides

*Ab-initio* calculations

Magnetron sputtering

Formation energy

Optical properties

Electrical properties

## ABSTRACT

Amorphous HfMSiBCN materials (M = Y, Ho, Ta, Mo or an enhanced Hf content instead of any other M) are investigated by *ab-initio* calculations and magnetron sputtering. We focus on combining the high-temperature stability and oxidation resistance of these materials with optimised mechanical, optical and electrical properties. First, we predict the corresponding trends by calculating the effect of the M choice and fraction on formation energy ( $E_{\text{form}}$ ) and mechanical properties of MN and  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$  crystals. We discuss the dependence of  $E_{\text{form}}(\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N})$  on the crystal structure and the distribution of Hf and M in the metal sublattice. The mechanical properties calculated for MN correlate with those measured for HfMSiBCN. The driving force towards N incorporation, decreasing with the periodic-table group number of M according to the calculated  $E_{\text{form}}(\text{MN})$ , correlates with the measured increasing electrical conductivity and extinction coefficient of HfMSiBCN. Second, we model the amorphous HfMSiBCN materials themselves by *ab-initio* molecular dynamics. The calculated band gap, localisation of electronic states and bonding preferences of M also correspond to the increasing metallicity with respect to the periodic-table group number of M and confirm the possibility of predicting the trends in characteristics of HfMSiBCN using those of MN. Third, we study the measured HfMSiBCN properties as functions of each other and identify sputter target compositions leading to hard films with high electrical conductivity at a relatively low extinction coefficient. The results are important for the design of hard, conductive and/or transparent high-temperature coatings.

© 2021 Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Transition-metal nitrides attract a great attention due to their useful physical and chemical properties. The combination of metallic and non-metallic character leads to *e.g.* high hardness, high melting point, electrical (super)conductivity or high wear and oxidation resistance [1]. Thus, these compounds find applications *e.g.* as diffusion barriers in electronics, decorative coatings or protective coatings on cutting tools. The methods of their preparation in the form of thin films include chemical vapour deposition [2] and various techniques of physical vapour deposition [3] like cathodic arc deposition [4,5] or reactive magnetron sputtering [6–15]. Nitrides of the earliest transition metals (periodic-table group numbers IIIB–IVB) prefer the rock-salt cubic crystal structure, which, however, becomes thermodynamically metastable and even mechanically unstable [16,17] for nitrides of some of the metals with higher periodic-table group numbers. The cubic structure is, how-

ever, stabilised by vacancies [15,18,19] which are usually present in the sputtered films. As one of the transition-metal nitrides, HfN exhibits hardness higher than 16 GPa, bulk electrical resistivity as low as  $33 \mu\Omega\text{cm}$ , high thermal stability, chemical inertness, the highest melting point (exceeding  $3300^\circ\text{C}$ ) [20] and the highest thermodynamic stability in terms of experimental formation enthalpy ( $-369 \text{ kJ/mol}$  [21]) among the transition-metal nitrides. In addition, it provides stable sites for adsorption and easy surface diffusion of O atoms [22]. Thanks to its high electrical conductivity, and chemical and thermal stability, HfN is a candidate for supercapacitor electrodes [12] and with its high IR and VIS reflectivity [23] it is suitable for optoelectronic devices and high-temperature plasmonic applications [1]. Single-phase solid solutions of HfN and another nitride can exhibit enhanced tribological properties compared to pure HfN [13]. On the other hand, spinodal decomposition of such solution forms a nanocomposite structure and leads to film hardening [6].

Amorphous or (nano)composite multicomponent ceramic materials based on nitrides, borides and carbides like quaternary SiBCN [24–26], quaternary  $\mathcal{M}\text{BCN}$  ( $\mathcal{M}$  = early transition metal) [27–29] or quinary  $\mathcal{M}\text{SiBCN}$  [30–38] can combine even a much wider

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [matasma@kfy.zcu.cz](mailto:matasma@kfy.zcu.cz) (M. Matas), [miprocha@kfy.zcu.cz](mailto:miprocha@kfy.zcu.cz) (M. Prochazka), [vlcek@kfy.zcu.cz](mailto:vlcek@kfy.zcu.cz) (J. Vlcek), [jhouska@kfy.zcu.cz](mailto:jhouska@kfy.zcu.cz) (J. Houska).

range of useful mechanical, electrical or optical properties with an extremely high thermal stability and oxidation resistance. Consequently, they are candidates not only for high-temperature hard protective coatings but for applications in a high-temperature environment in general. For example, the best combination of melting temperature, thermal expansion coefficient, thermal conductivity and Young's modulus is achieved with  $\mathcal{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$  [39] from which Hf was chosen owing to the highest oxidation resistance of its diboride as well as of the  $\mathcal{M}\text{B}_2\text{-SiC}$  composite [40,41]. Furthermore, compared to  $\mathcal{M} = \text{Ti}$  and Zr, choosing  $\mathcal{M} = \text{Hf}$  promotes the formation of crystalline  $\mathcal{M}\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y}$  solid solutions in  $\mathcal{M}\text{BCN}$  films [29], leading to hard nanocomposite structures. In N-rich  $\mathcal{M}\text{SiBCN}$  films,  $\mathcal{M}$  transition from Ti through Zr to Hf increases the oxidation resistance and decreases the metallicity, *i.e.* decreases the extinction coefficient and electrical conductivity, increases the localisation of electronic states near the Fermi level and opens a band gap [30].

In order to enhance the optical transparency or electrical conductivity while preserving the oxidation resistance, magnetron sputtering experiments with a second metal element (M) were carried out recently to produce thin films of senary  $\text{HfMSiBCN}$  ( $\text{M} = \text{Y, Ho, Ta, Mo}$ ) [42,43]. The addition of rare-earth elements ( $\text{M} = \text{Y}$  and Ho) was further motivated by the possibility of enriching the borosilicate glass protective layer, formed on the film surface upon oxidation, with rare-earth silicates which are as well renowned for their refractory properties [44–46]. The M incorporation makes the relationships between the growth conditions and the film composition and properties even more complex than before. First, the composition of the cathode (target) during the deposition is not exactly reflected in the resulting film composition because different metals differ in sputtering yields and in affinities to N. Second, the individual metals have different roles in the film structure even at a given film composition. Especially at a subsaturation N content in the films, one can expect that while the metal with a higher affinity to N prefers binding to N in the amorphous network, the metal with a lower affinity to N prefers binding with other elements including other metal atoms.

*Ab-initio* calculations using the apparatus of the density-functional theory [47,48] are well-established means of calculating numerous material properties. There are various studies on binary [16–19,49], ternary [8,14,50–52] and even more complex [9,10,53–55] crystalline transition-metal nitrides as well as investigations of amorphous ( $\mathcal{M}$ )SiBCN materials [30,56]. However, little attention has been devoted to ternary nitrides with hafnium ( $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$ , solid solutions of HfN and MN).

In the present work, we combine theoretical and experimental techniques in order to study N-rich  $\text{Hf}(\text{M})\text{SiBCN}$  thin film materials at almost the same total metal content ( $[\text{Hf}] + [\text{M}]$ ). The elemental choice ( $\mathcal{M} = \text{Hf}$  and  $\text{M} = \text{Y, Ho, Ta, Mo}$ ) utilises the aforementioned advantages of simpler Hf-based systems and covers all groups of early transition metals (IIIB–VIB and lanthanoids). In the theoretical part, we (i) predict the affinities of the metals of interest to nitrogen, then (ii) calculate the mechanical properties and phase stability of ternary nitrides, which can be used for predicting the properties of  $\text{HfMSiBCN}$ , and finally (iii) calculate the bonding statistics and electronic structures of the amorphous  $\text{HfMSiBCN}$  materials themselves. From the methodology point of view, we pay attention to the influence of the distribution of the metal atoms in  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$  (considering not only the most uniform one and the quasirandom one) on the results (especially the predicted stability) obtained. In the experimental part, we use reactive magnetron sputtering at 20 different sputter target compositions in order to (i) report characteristics of the films obtained, including a comparison with the theoretical predictions, and (ii) identify material compositions which exhibit exceptional combinations of optical transparency and electrical conductivity.

## 2. Methods

### 2.1. Modelling of crystalline nitrides

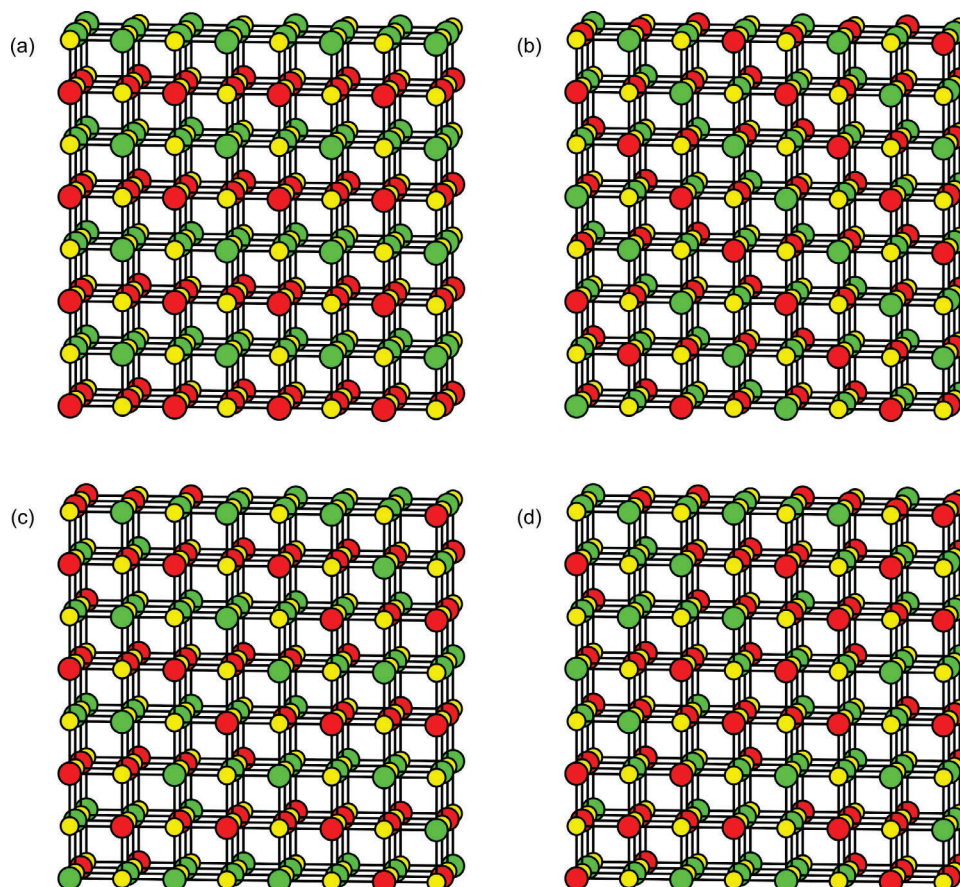
Density-functional theory [47,48] with generalised-gradient-approximated exchange and correlation functional [57] and pseudopotential + plane-wave approximation, as implemented in the Quantum Espresso software package [58], was used for calculating the ground-state energies and electronic structures of the investigated materials. Atom cores and inner electron shells were represented by a norm-conserving pseudopotential [59] (Ho, 4f states in valence) and by ultrasoft pseudopotentials [60] (all other elements). Convergence tests led to plane-wave wavefunction and density cut-offs of 60 and 360 Ry, respectively (Ho-containing materials), and 30 and 240 Ry, respectively (Ho-free materials). The Ho-containing materials were modelled as spin-polarised.

The binary nitrides considered were cubic NaCl-like (fcc, space group  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) (YN, HfN, HoN, TaN, MoN) and hexagonal WC-like ( $\text{P}\bar{6}\text{m}2$ ) (HfN and TaN) and NiAs-like ( $\text{P}6_3/\text{mmc}$ ) (HfN and MoN). Pure metals were considered hexagonal (hcp,  $\text{P}6_3/\text{mmc}$ ) (Y, Hf, Ho) or cubic (bcc,  $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ ) (Ta and Mo). The considered crystal structures of ternary nitrides covered preferred structures of both constituent binary nitrides.

Following the reported [50,52] dependence of characteristics of solid solutions on a distribution of atoms of individual elements in the corresponding sublattice, the cubic  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$  ( $x = 0.25, 0.50, 0.75$ ) ternary nitrides (solid solutions of HfN and MN) were described using four different simulation cells representing different distributions of Hf and M atoms: 8-atom cubic (used also for binary HfN and MN), 8-atom rhombohedral (consisting of  $1 \times 2 \times 2$  primitive 2-atom rhombohedral cells), 48-atom ordered rhombohedral and 48-atom quasirandom rhombohedral (special quasirandom structure, SQS [51,61]). In the Cartesian system, atoms of the same metal at  $x = 0.50$  (Fig. 1) occupy (001) planes + two orthogonal sets of (110) and ( $1\bar{1}0$ ) planes in the case of using the 8-atom cubic cell (Fig. 1(a)), ( $1\bar{1}1$ ) planes in the case of using the 8-atom rhombohedral cell (Fig. 1(b)) and [110] directions in the case of using the 48-atom ordered rhombohedral cell (Fig. 1(c)). The 48-atom ordered rhombohedral cell at  $x = 0.50$  includes low-index planes (specifically (001)) occupied by atoms of the same metal only within one rhombohedron, but not globally. In addition to investigating the cubic  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$  nitrides, the hexagonal  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$  nitrides (WC-like TaN, NiAs-like MoN and their solid solutions with HfN) were described using the corresponding 8-atom orthorhombic simulation cell.

The transition from  $x = 0.50$  to  $x = 0.25$  leads to the following. In the case of using the 8-atom cubic cell, the (001) planes occupied by Hf at  $x = 0.50$  split to [100] and [010] directions alternately occupied by Hf and M at  $x = 0.25$ ; in addition, [001] and (111) directions are alternately occupied by Hf and M at  $x = 0.25$ , too. In the case of using the 8-atom rhombohedral cell, the ( $1\bar{1}1$ ) planes occupied by Hf at  $x = 0.50$  split to [110] directions alternately occupied by Hf and M at  $x = 0.25$ . In the case of using the 48-atom ordered rhombohedral cell, the decomposition of the [110] directions occupied by Hf at  $x = 0.50$  does not lead to creation of any low-index planes or directions alternately occupied exclusively by Hf and exclusively by M at  $x = 0.25$ .

The cells were sampled by Monkhorst–Pack  $\mathbf{k}$ -point grids with a density of  $12 \times 12 \times 12$  (8-atom cubic cell),  $16 \times 8 \times 8$  (8-atom rhombohedral cell),  $4 \times 4 \times 4$  (48-atom rhombohedral cells) and  $12 \times 12 \times 12$  (8-atom cells representing WC-like and NiAs-like hexagonal structures). The states around the Fermi level were cold-smearred [62] with the width of 0.1 eV. A geometrical optimisation of atomic positions was performed within each calculation until all force components acting on each atom were reduced below  $\approx 4 \times 10^{-11} \text{ N} \approx 26 \text{ meV}/\text{\AA}$ .



**Fig. 1.** Crystalline structures of cubic  $\text{Hf}_{0.50}\text{M}_{0.50}\text{N}$  based on cubic or rhombohedral periodical simulation cell with the same metal atoms in (001), (110) and  $(\bar{1}\bar{1}0)$  planes (8-atom cube, panel (a)),  $(\bar{1}\bar{1}1)$  planes (8-atom rhombohedron, panel (b)) and [110] directions (48-atom rhombohedron, panel (c)) and on a disordered (SQS) simulation cell (48-atom rhombohedron, panel (d)). The composition of the visualised rectangular elements based on 48-atom rhombohedra is slightly different from  $\text{Hf}_{0.50}\text{M}_{0.50}\text{N}$ . The red, green and yellow balls are Hf, M and N, respectively. Crystallographic directions [100], [010] and [001] are oriented to the right, behind the projection plane and upwards, respectively.

Crystal characteristics (bulk modulus,  $B$ , its pressure derivative, ground-state energy, and equilibrium volume or lattice constant) were calculated by applying several isotropic deformations (volume changes up to  $\pm 10\%$ ) to the simulation cell and fitting the Birch–Murnaghan equation of state [63] to the energy–volume dependence obtained. In hexagonal crystals, both equilibrium lattice constants  $a$  and  $c$  (leading to the lowest ground-state energy) were identified.

For Ho-containing (and therefore magnetic) crystals, the plain density-functional theory can lead to different quality of convergence of self-consistent calculations for different simulation-cell volumes. Therefore, the fitting of the Birch–Murnaghan equation involved only those energy–volume datapoints whose ground-state energy did not obviously deviate from the awaited shape of the dependence and whose magnetisation fitted to the monotonic dependence on volume. This procedure led to similarly high quality of the Birch–Murnaghan fit as in the case of non-magnetic crystals. This approach enables conducting such calculations even on spin-polarised materials with strongly correlated electrons without employing more sophisticated levels of theory like DFT+ $U$  or projector-augmented wave method that are, however, necessary e.g. for accurate determination of the width of the band gap [64,65].

Binary-nitride formation energies,  $E_{\text{form}}$ , were calculated with respect to pure metal and molecular nitrogen. Ternary-nitride formation (mixing) energies were calculated with respect to (i) isostructural binary nitrides or (ii) lowest-energy (preferred) binary

nitrides, both as  $E_{\text{form}}(\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}) = E_0(\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}) - x \cdot E_0(\text{HfN}) - (1-x) \cdot E_0(\text{MN})$ , where  $E_{\text{form}}(\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N})$  and  $E_0(\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N})$  are the mixing and ground-state energy of the ternary nitride, respectively, and  $E_0(\text{HfN})$  and  $E_0(\text{MN})$  are the ground-state energies of the constituent binary nitrides.

Elastic-tensor components (second-order elastic constants,  $C_{ij}$ ) were calculated by applying three deformation modes including the aforementioned isotropic one in the case of cubic crystals represented by the 8-atom cubic cell (similarly to [66]: three independent elastic constants  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  and  $C_{44}$ ), and six deformation modes in the case of hexagonal crystals represented by the 8-atom orthorhombic cell (see e.g. [54]: five independent elastic constants  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  and  $C_{44}$ , and  $C_{66}$  calculated for cross-check purposes). The elastic moduli resulting from  $C_{66}$  calculated (i) independently and (ii) as  $(C_{11} - C_{12})/2$  differ by  $<5\%$ , in most cases by  $<1.5\%$ . Energies resulting from positive and negative deformations were averaged to reduce the errors in the deformation energy and improve the precision of the elastic constants. Estimations of shear modulus,  $G$ , Young's modulus,  $E$ , Poisson's ratio,  $\nu$ , and effective Young's modulus,  $E^* = E/(1-\nu^2)$ , of polycrystalline materials were obtained from elastic constants in Voigt–Reuss–Hill approximation [67].

## 2.2. Modelling of amorphous materials

The effect of the five M choices (including an enhanced Hf content instead of any other M) was studied using five repre-



sentative experiment-based compositions (Section 2.3; with slight adjustments to get an even number of valence electrons in a cell)  $\text{Hf}_8\text{Y}_3\text{Si}_{22}\text{B}_{20}\text{C}_4\text{N}_{43}$ ,  $\text{Hf}_{11}\text{Si}_{21}\text{B}_{21}\text{C}_4\text{N}_{43}$ ,  $\text{Hf}_8\text{Ho}_3\text{Si}_{22}\text{B}_{23}\text{C}_4\text{N}_{40}$ ,  $\text{Hf}_8\text{Ta}_3\text{Si}_{22}\text{B}_{23}\text{C}_4\text{N}_{40}$  and  $\text{Hf}_8\text{Mo}_3\text{Si}_{22}\text{B}_{25}\text{C}_5\text{N}_{37}$ , at experimentally relevant densities (packing factor of 0.47). Note the varying N content, resulting from different affinities to N which are discussed in detail below. The amorphous atomic structures were predicted using *ab-initio* Car–Parrinello molecular dynamics [68] implemented in the CPMD code [69]. The liquid-quench algorithm [70], as detailed and justified for ZrBCN in [71], was applied to 100-atom cubic periodic simulation cells. The analysis of the bonding structure in the amorphous materials was performed similarly as in [71], using representation of pairs of valence electrons by centres of maximally localised Wannier functions [72].

Calculations of the electronic structures of amorphous materials were performed within the same level of theory as the aforementioned calculations for crystals. The 100-atom cells were sampled by a  $2 \times 2 \times 2$  Monkhorst–Pack  $\mathbf{k}$ -point grid (contrary to a single  $\mathbf{k}$ -point which was sufficient for predictions of the amorphous atomic structures). The quantities of interest derived from the electronic density of states were (i) the energy interval containing 5 highest occupied and 5 lowest unoccupied states (10-state interval around the Fermi level, *i.e.* a measure of the band gap which itself is underestimated by density-functional theory but exhibits correct trends) and (ii) the inverse participation ratios (IPR) of the states (for each state calculated as a sum over all atoms of squared weights of the given electronic state on an atom). Localisation of electronic states around the Fermi level was then expressed as median IPR of the 15 valence states nearest to the Fermi level. Note that the strongly localised Ho 4*f* non-valence states lying in the vicinity of the Fermi level, included to the calculations in order to provide a correct description of magnetism, were not considered in these statistics.

### 2.3. Thin film preparation and characterisation

The HfMSiBCN films were synthesised in a Balzers BAS 450PM system with a planar unbalanced magnetron and a stationary substrate holder. The 1.33–1.75  $\mu\text{m}$  thick films were deposited onto insulating glass (electrical conductivity measurements) and Si (all other measurements) substrates using reactive magnetron sputtering from a single Hf–M–Si–B<sub>4</sub>C target (127 mm  $\times$  254 mm), where M = Y, Hf (enhancement of the total Hf fraction), Ho, Ta and Mo. The target was prepared by positioning Hf, M and Si stripes on a B<sub>4</sub>C plate. The four compositions of the target erosion area were  $\text{Hf}_{15}\text{M}_5\text{Si}_{25}(\text{B}_4\text{C})_{55}$ ,  $\text{Hf}_{20}\text{M}_5\text{Si}_{30}(\text{B}_4\text{C})_{45}$ ,  $\text{Hf}_{15}\text{M}_5\text{Si}_{20}(\text{B}_4\text{C})_{60}$  and  $\text{Hf}_{15}\text{M}_5\text{Si}_{15}(\text{B}_4\text{C})_{65}$ . Thus, 20 samples are considered in this work. The sputtering was performed in an 85% Ar + 15% N<sub>2</sub> gas mixture with the total pressure of 0.5 Pa at a constant gas flow of  $\approx 25$  sccm. Note that the chosen 15% N<sub>2</sub> fraction leads to a subsaturation N content in the films [34], *i.e.* it allowed us to investigate the consequences of different affinities of individual metals to N. A pulsed dc power supply (Rübig MP120) drove the magnetron operating at a 10 kHz repetition frequency with a 500 W average target power and a fixed 50  $\mu\text{s}$  negative-voltage pulse length (duty cycle of 50%) with a short-lived positive voltage overshoot [34]. The pulse duration was sufficiently short to prevent micro-arcing at the dielectric layer formed on the target. The target-to-substrate distance was 100 mm and the substrates were maintained at 450°C and a floating potential.

The optical properties of the films (including that which we particularly focus on below: extinction coefficient at a wavelength of 550 nm,  $k_{550}$ ) were determined by variable angle spectroscopic ellipsometry using a J.A. Woollam Co. Inc. instrument; the measurements were performed in the wavelength range from 300 to 2000 nm using angles of incidence of 65°, 70° and 75° in re-

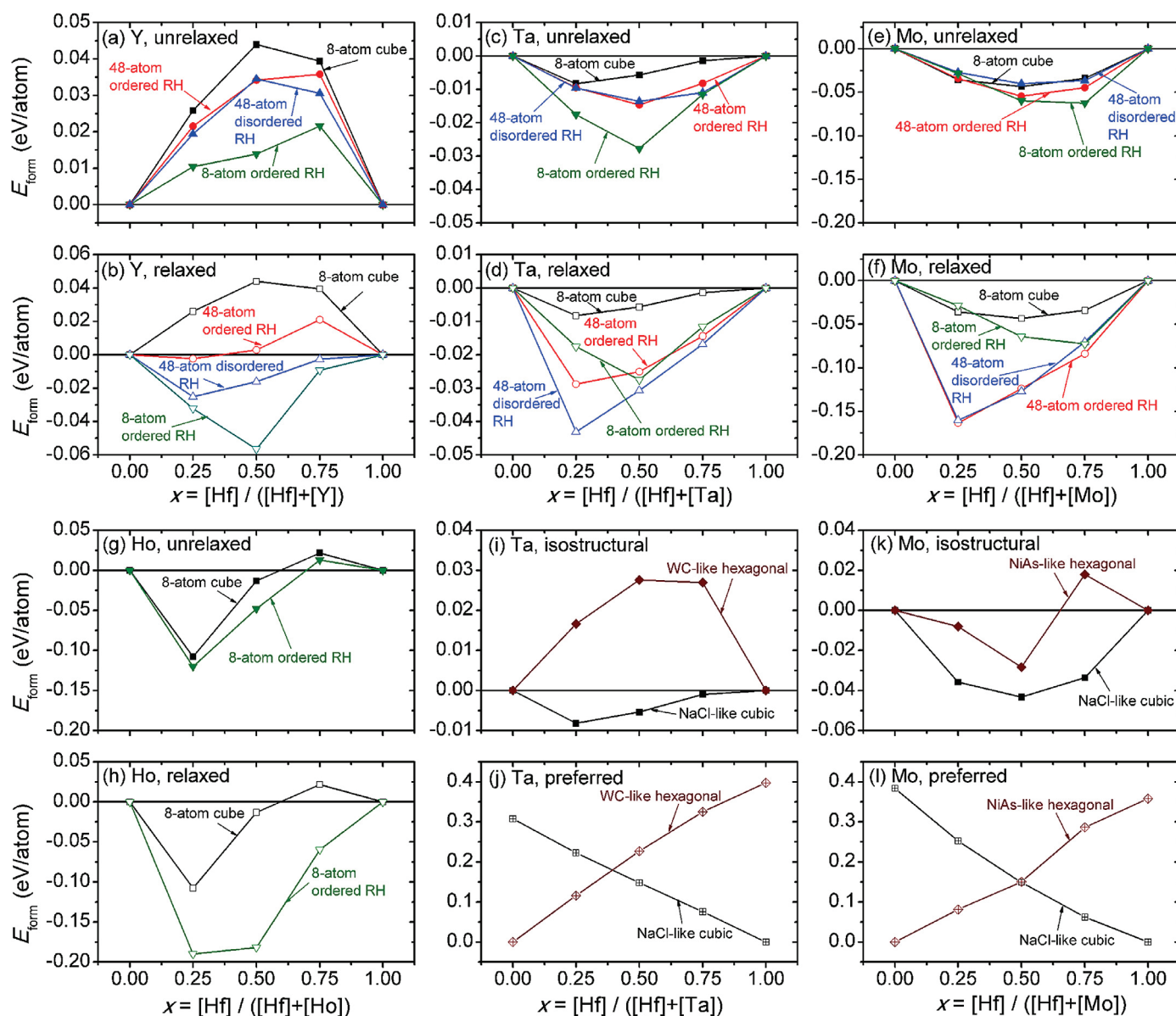
flexion; the optical data were fitted using the WVASE software and an optical model consisting of a glass substrate, film bulk (Cody–Lorentz oscillator) and surface roughness layer. The elemental composition and the density of the films, used for estimating these quantities for the simulated amorphous HfMSiBCN materials, were measured by Rutherford backscattering spectrometry. Electrical conductivity,  $\sigma$ , of the films was measured at room temperature by a standard four-point technique. Film hardness,  $H$ , and effective Young's modulus,  $E^*$ , were determined using an ultramicroindenter (Fischerscope H-100B) according to the ISO 14577-1:2002 E standard with a maximum load of 20 mN. The characterisation was performed at 25 points in the case of mechanical properties (15–23 were chosen to calculate the average and the error bars) and along 4 lines in the case of electrical conductivity (negligible error bars).

### 3. Results and discussion

Fig. 2 shows energies of formation (mixing energies,  $E_{\text{form}}$ ) of both cubic and hexagonal ternary nitrides  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$  as functions of their elemental composition,  $x$ . The cubic ternary nitrides (represented by four types of simulation cells: see Section 2.1 and Fig. 1) are studied in Fig. 2(a)–(h).  $E_{\text{form}}$  is calculated by comparing the  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$  ground-state energy with those of isostructural (cubic) binary HfN and MN. Crystalline structures before geometrical optimisation (closer to results of *ab-initio* molecular dynamics and experiments for the solid solution considered in [73]; upper panels and solid symbols) and after geometrical optimisation (structural relaxation caused mainly by different atomic sizes of Hf and M; lower panels and open symbols) exhibit different  $E_{\text{form}}$ . Note that the distribution corresponding to the 8-atom cubic simulation cell prevents any relaxation since its symmetry results in zero forces acting on all atoms.

Positive  $E_{\text{form}}$  in Fig. 2(a) shows that the  $\text{Hf}_x\text{Y}_{1-x}\text{N}$  solid solution with the ideal NaCl-like geometry is metastable at any  $x$  and for any distribution of the Hf and Y atoms. However, enabling geometrical optimisation (Fig. 2(b)) unveils the fact that  $\text{Hf}_x\text{Y}_{1-x}\text{N}$  becomes thermodynamically stable at any  $x$  if Hf and Y atoms are distributed in energetically preferred ways corresponding to the 48-atom disordered rhombohedral simulation cell (SQS; most preferred from the kinetic point of view) and especially the 8-atom rhombohedral simulation cell (even more preferred from the thermodynamic point of view). Fig. 2(c) and (d) show the same quantities for  $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{N}$ . It can be seen that this solution is already stable before the relaxation and while the distribution corresponding to the 8-atom rhombohedral simulation cell was preferred for most unrelaxed compositions, the relaxation makes the 48-atom disordered rhombohedron more preferred at any  $x$ . A similar situation is exhibited by  $\text{Hf}_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}$  in Fig. 2(e) and (f). Magnetic  $\text{Hf}_x\text{Ho}_{1-x}\text{N}$  (Fig. 2(g) and (h)) was modelled using only the 8-atom cubic simulation cell and the 8-atom rhombohedral simulation cell (being preferred over the cubic one at any  $x$  both before and after relaxation). In the case of the 8-atom rhombohedral simulation cell the relaxation changes  $E_{\text{form}}$  of  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ho}_{0.25}\text{N}$  from positive to negative similarly as that of  $\text{Hf}_x\text{Y}_{1-x}\text{N}$ .

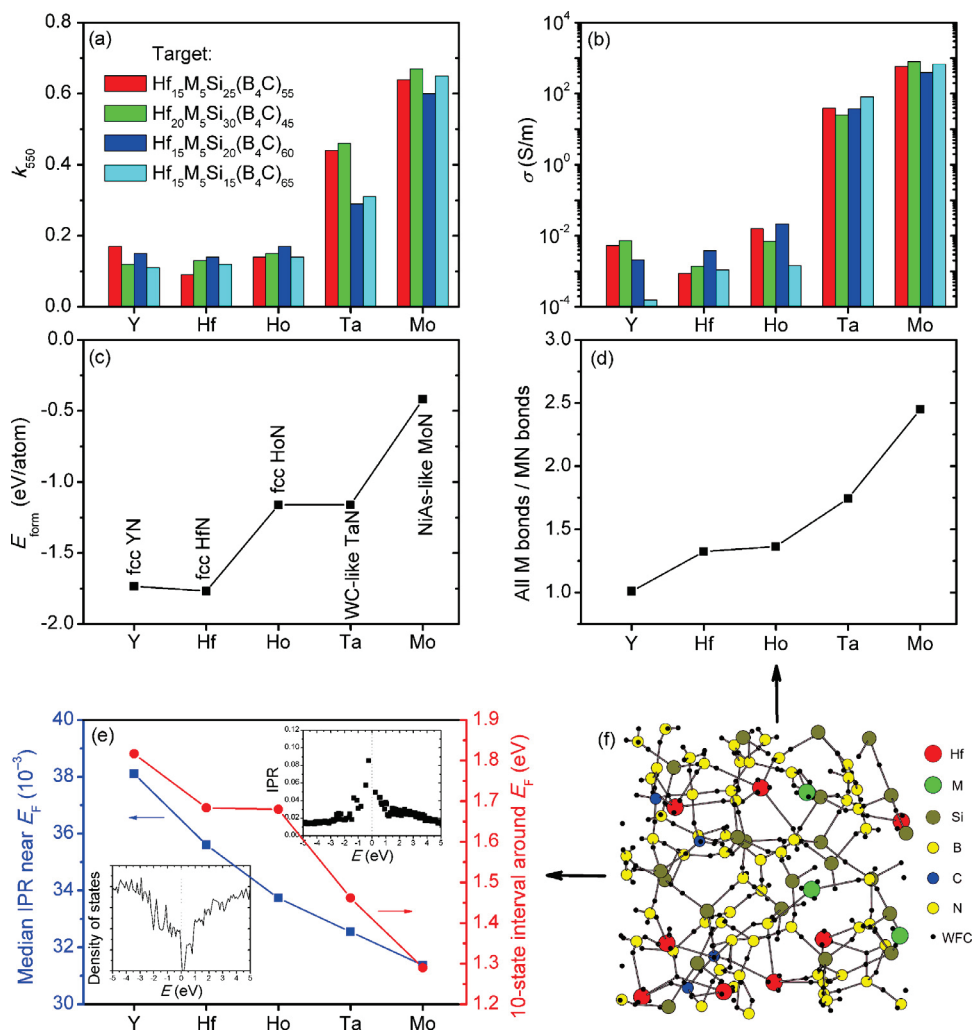
The preferred structures of TaN and MoN are not cubic but hexagonal WC-like and hexagonal NiAs-like, respectively. Thus, Fig. 2(i)–(l) provide  $E_{\text{form}}$  of both cubic  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$  and the corresponding type of hexagonal  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$  with respect to a decomposition into isostructural phases (two cubic or two hexagonal; Fig. 2(i) and (k)) as well as to preferred phases (one cubic and one hexagonal; Fig. 2(j) and (l)). Data for the isostructural decomposition of the cubic  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$  represented by the 8-atom cubic simulation cell are repeated from Fig. 2(c) and (e). Because of the small size of the  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$  simulation cells used, the structural relaxation during the calculations of the data shown in



**Fig. 2.** Mixing energy,  $E_{\text{form}}$ , of  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$ . Panels (a)–(h) show  $E_{\text{form}}$  of cubic  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$  ( $M = \text{Y}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{Ho}$ ) with respect to their isostructural binary nitrides obtained for 8-atom cubic simulation cell (squares), 8-atom rhombohedral cell (triangles down), 48-atom ordered rhombohedral cell (balls) and 48-atom disordered (SQS) rhombohedral cell (triangles up); see Fig. 1 for the structures and the differences between them at  $x = 0.50$ ; results are shown for structures before geometrical relaxation (closer to results of *ab-initio* molecular dynamics and experiments for a solid solution considered in [73]; solid symbols) and after geometrical relaxation (thermodynamically preferred; open symbols). Panels (i)–(l) show  $E_{\text{form}}$  of cubic (squares) and hexagonal (diamonds)  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$  ( $M = \text{Ta}, \text{Mo}$ ) both with respect to their isostructural binary nitrides (solid symbols in panels (i) and (k)) and to preferred structures of their binary nitrides (crossed symbols in panels (j) and (l)).

Fig. 2(i)–(l) did not affect the results. First, it can be seen that cubic  $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{N}$  and  $\text{Hf}_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}$  solid solutions are stable against isostructural decomposition. However, enabling the decomposition into the preferred structures of the constituent binary nitrides makes both these ternary nitrides metastable. Second, hexagonal  $\text{Hf}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{N}$  and  $\text{Hf}_{0.50}\text{Mo}_{0.50}\text{N}$  are also stable against isostructural decomposition, but this is contrary to hexagonal  $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{N}$  which is metastable at any  $x$  even with respect to isostructural  $\text{HfN}$  and  $\text{TaN}$ . Enabling the decomposition into the preferred structures of the constituent binary nitrides makes both these hexagonal ternary nitrides metastable similarly as the cubic ones. As an important consequence of Fig. 2(j) and (l), it can be seen that  $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{N}$  prefers the hexagonal structure at higher  $x$  and that for  $\text{Hf}_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}$  this limit is very close to  $x = 0.5$ .

Fig. 3 deals with the electronic structure and related properties of  $\text{HfMSiBCN}$  with respect to the  $M$  choice. Fig. 3(a) and (b) show measured extinction coefficient and electrical conductivity, respectively, of the 20 thin films (5 choices of  $M$  and 4 compositions of the sputter target erosion area). The general trend from the figure clearly shows that, regardless of the target composition, the transition from the periodic-table groups IIIB–IVB through the group VB to the group VIB leads to films which are less transparent and more conductive, *i.e.* more metallic. In particular,  $k_{550}$  changes from 0.09–0.17 ( $M = \text{Y}, \text{Hf}, \text{Ho}$ ) through 0.31–0.46 ( $M = \text{Ta}$ ) to 0.60–0.67 ( $M = \text{Mo}$ ), and  $\sigma$  changes from  $1.6 \times 10^{-4} - 7 \times 10^{-3}$  S/m ( $M = \text{Y}$  and  $\text{Hf}$ ) through  $1.5 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-2}$  S/m ( $M = \text{Ho}$ ) and  $2 \times 10^1 - 8 \times 10^1$  S/m ( $M = \text{Ta}$ ) to  $4 \times 10^2 - 8 \times 10^2$  S/m ( $M = \text{Mo}$ ). This is due to the decreasing N content in the films prepared at the same  $\text{N}_2$  percentage in the sputtering atmosphere:



**Fig. 3.** Measured extinction coefficient (a) and electrical conductivity (b) of HfMSiBCN films prepared using the four different sputter targets (legend in panel (a)), energy of formation of crystalline MN with respect to a solid metal M and  $N_2$  molecules (c), reciprocal fraction of MN bonds in all M-containing bonds in amorphous HfMSiBCN (d), localisation of electronic states in terms of median inverse participation ratio IPR of 15 most localised states ((e), squares, left axis) and energy range which includes 5 highest occupied and 5 lowest unoccupied states ((e), balls, right axis) in amorphous HfMSiBCN with insets of typical electronic density of states (e), bottom left) and IPR of those states (e), top right), and an example of the HfMSiBCN (specifically  $Hf_8Y_3Si_{22}B_{20}C_4N_{43}$ ) amorphous network (f).

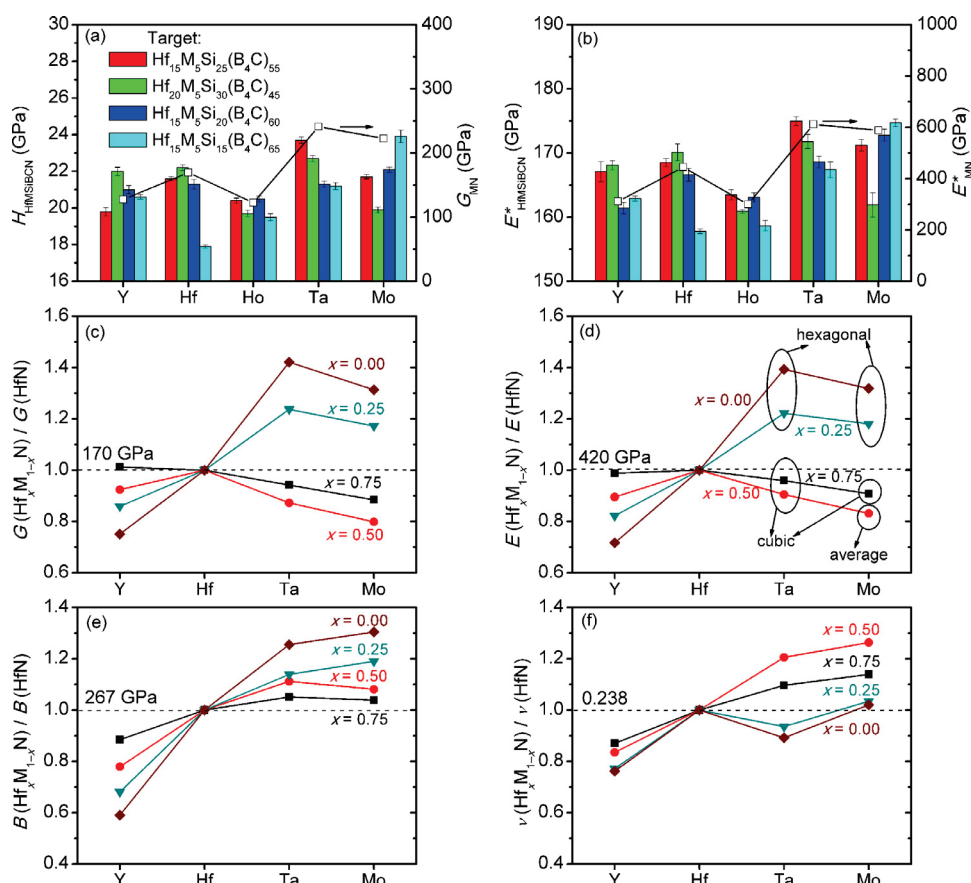
[N] of  $\approx 43\%$  for  $M = Y$  and Hf,  $\approx 40\%$  for  $M = Ho$  and Ta, and  $\approx 37\%$  for  $M = Mo$  (see Section 2.2 for the complete compositions). The decreasing N content is explained by increasing formation energy of the binary nitrides (*i.e.* decreasing driving force towards nitride formation) shown in Fig. 3(c):  $E_{\text{form}} = -1.77$  to  $-1.73$  eV/atom for  $M = Y$  and Hf,  $-1.16$  eV/atom for  $M = Ho$  and Ta and  $-0.42$  eV/atom for  $M = Mo$ . These results also constitute a further validation of the simulation technique, *e.g.* the calculated  $E_{\text{form}}$  of HfN  $-1.77$  eV/atom =  $-342$  kJ/mol is close to the aforementioned measured value  $-369$  kJ/mol (much closer than *e.g.* that resulting from the simulation technique used in [49]). The correlation between the experimentally and computationally determined quantities can be further expressed in terms of high Spearman's rank correlation coefficient (a measure of monotonicity) of 0.901 and 0.914 for  $k_{550}-E_{\text{form}}$  and  $\sigma-E_{\text{form}}$  pairs, respectively.

Fig. 3(d) shows the bonding statistics of the simulated amorphous HfMSiBCN (see Fig. 3(f) for a typical snapshot of the amorphous network obtained by the liquid-quench algorithm) by means of the reciprocal ratio of the MN bonds among all M-containing bonds, *i.e.* a reciprocal measure of the bonding preference of M to N. The trend with respect to the group of M in the periodic table is again monotonic and the same as in the panels mentioned

above. Note that the higher quantity of *e.g.* YN bonds (99% of all Y-containing bonds) as compared *e.g.* to MoN bonds (41% of all Mo-containing bonds) cannot be explained solely by the higher N content in HfMSiBCN in the case of Y (43 at.%) than in the case of Mo (37 at.%). Thus, the bonding statistics constitute an independent confirmation of the aforementioned decreasing affinity to N with increasing periodic-table group number (consistently with the increasing M electronegativity, *i.e.* decreasing difference between N and M electronegativity from the left to the right in the periodic table).

Fig. 3(e) shows the consequences of the presented trend for the electronic structure of HfMSiBCN. The bottom left inset shows a typical electronic density of states exhibiting a narrow band gap at the Fermi level ( $E_F$ ), underestimated by density-functional theory but still observable for any M (except Ho where the electronic structure contains many 4f states near  $E_F$ ; however, these states are strongly localised – sometimes not considered at all [74] or shown not to be necessary [75] in *ab-initio* calculations – and do not contribute to macroscopic electronic properties). The top right inset shows a typical localisation (inverse participation ratio) of the states (again, without the much more localised Ho 4f). The states near  $E_F$  are clearly more localised than the more distant





**Fig. 4.** Mean measured hardness ((a), left axis) and effective Young's modulus ((b), left axis) of HfMSiBCN films prepared using the four different sputter targets (legend in panel (a)); the half-length of the errors bars in panels (a) and (b) is given as the standard error of the mean obtained from 15–23 measurements) together with calculated shear modulus ((a), right axis) and effective Young's modulus ((b), right axis) of crystalline MN and calculated shear modulus (c), Young's modulus (d), bulk modulus (e) and Poisson's ratio (f) of crystalline  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$ , normalised to HfN values. The HfN properties (corresponding to ratios in panels (c)–(f) equal to 1.0) are provided as well. Mechanical properties are shown for preferred crystalline structures of  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$ : cubic  $\text{Hf}_x\text{Y}_{1-x}\text{N}$  at any  $x$ , cubic HfN, WC-like hexagonal  $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{N}$  at  $x = 0.00$  and 0.25, cubic  $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{N}$  at  $x = 0.50$  and 0.75, NiAs-like hexagonal  $\text{Hf}_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}$  at  $x = 0.00$  and 0.25, averaged values of cubic and NiAs-like hexagonal  $\text{Hf}_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}$  at  $x = 0.50$  and cubic  $\text{Hf}_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}$  at  $x = 0.75$ ; see labels in panel (d).

ones, which points to the semiconductive nature of all HfMSiBCN, together with the values of the measured electrical conductivity (Fig. 3(b)) and the non-zero band gap. In terms of localisation of states near  $E_F$  (squares) as well as in terms of number of states near  $E_F$  (measure of the band gap; balls), Fig. 3(e) confirms the increasing metallicity of HfMSiBCN along the transition from  $M = Y$  to  $M = Mo$ . Considering the above paragraphs, it can be concluded that the simply calculable formation energy of crystalline MN defines the trends in characteristics of amorphous HfMSiBCN and is a useful tool for predicting these trends.

Fig. 4 deals with mechanical properties of HfMSiBCN with respect to the M choice. The left axis and columns in Fig. 4(a) show measured hardness,  $H_{\text{HfMSiBCN}}$ , of the deposited films:  $21 \pm 1$ ,  $20 \pm 2$ ,  $20 \pm 0.5$ ,  $22.5 \pm 1.5$  and  $22 \pm 2$  GPa for  $M = Y, \text{Hf}, \text{Ho}, \text{Ta}$  and  $\text{Mo}$ , respectively. The left axis and columns in Fig. 4(b) show measured effective Young's modulus,  $E^*_{\text{HfMSiBCN}}$ , of the same films:  $164 \pm 3$ ,  $164 \pm 6$ ,  $161 \pm 3$ ,  $171 \pm 4$  and  $168 \pm 7$  GPa for  $M = Y, \text{Hf}, \text{Ho}, \text{Ta}$  and  $\text{Mo}$ , respectively. The right axis and squares in Fig. 4(a) show the calculated shear modulus,  $G_{\text{MN}}$  (one of the proposed measures of hardness [76]), of the binary nitrides in their preferred crystal structures: 127, 170, 122, 241 and 223 GPa for  $M = Y, \text{Hf}, \text{Ho}, \text{Ta}$  and  $\text{Mo}$ , respectively, and the right axis and squares in Fig. 4(b) show their calculated effective Young's modulus,  $E^*_{\text{MN}}$ : 311, 445, 300, 612 and 588 GPa for  $M = Y, \text{Hf}, \text{Ho}, \text{Ta}$  and  $\text{Mo}$ , respectively. Although binary MN is only one of the possible constituents of senary HfMSiBCN, a correlation between the exper-

imental and calculated results can be found to some extent also in this case. Measured  $H_{\text{HfMSiBCN}}$  and  $E^*_{\text{HfMSiBCN}}$  exhibit the highest average values for  $M = \text{Ta}$  followed by  $M = \text{Mo}$  and the lowest maximum values for  $M = \text{Ho}$ , and calculated  $G_{\text{MN}}$  and  $E^*_{\text{MN}}$  exhibit the highest values for  $M = \text{Ta}$  followed by  $M = \text{Mo}$  and the lowest values for  $M = \text{Ho}$ . The Spearman's correlation coefficient for all 20  $H_{\text{HfMSiBCN}}-G_{\text{MN}}$  and  $E^*_{\text{HfMSiBCN}}-E^*_{\text{MN}}$  pairs is 0.611 and 0.674, respectively. The measured compressive stress in all 20 films (not shown graphically) is lower than 1.2 GPa, at only a weak correlation with the measured hardness (Spearman's correlation coefficient as low as 0.562, well below those characterising the correlation of measured and calculated mechanical and especially electronic properties).

Fig. 4(c)–(f) show the calculated mechanical properties (shear modulus, effective Young's modulus, bulk modulus and Poisson's ratio, normalised to the HfN values indicated by the dashed lines) of the preferred crystal structures of  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$  ( $M = Y, \text{Hf}, \text{Ta}, \text{Mo}$ ), i.e. cubic  $\text{Hf}_x\text{Y}_{1-x}\text{N}$  at any  $x$ , hexagonal WC-like  $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{N}$  at  $x < 0.50$ , cubic  $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{N}$  at  $x \geq 0.50$ , hexagonal NiAs-like  $\text{Hf}_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}$  at  $x < 0.50$  and cubic  $\text{Hf}_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}$  at  $x > 0.50$  (see Fig. 2(j) and (l), and labelled ovals in Fig. 4(d)). Due to the ambiguity of the preferred crystal structure of  $\text{Hf}_{0.50}\text{Mo}_{0.50}\text{N}$ , the presented elastic moduli are averages of the values calculated for the both possible structures. Fig. 4(c) shows that  $G$  of HfN is enhanced by an incorporation of a large amount ( $x \leq 0.25$ ) of Ta or Mo, Fig. 4(d) shows that  $E$  of HfN is also enhanced by an incorporation of a



large amount ( $x \leq 0.25$ ) of Ta or Mo, Fig. 4(e) shows that  $B$  of HfN is enhanced by an incorporation of any amount of Ta or Mo, and Fig. 4(f) shows that  $\nu$  of HfN is enhanced by an incorporation of a small amount of Ta ( $x \geq 0.50$ ) or any amount of Mo. The bulk modulus changes monotonically with  $x$  and almost monotonically with the periodic-table group number, in agreement with the fact that it is largely given only by the valence electron density. The other quantities frequently change non-monotonically, including disturbing the monotonicity at  $x$  values leading to a change of the preferred structure. Collectively, the experimental and calculated results in Fig. 4 show that at a low metal fraction ( $[\text{Hf}]+[\text{M}] = 11$  at.%) the evolution of mechanical properties of amorphous senary HfMSiBCN is better predicted by (an interpolation between) the properties of binary crystalline HfN and MN than by the properties of ternary crystalline  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$ . This finding is consistent with the bonding statistics obtained by simulations of amorphous HfM-SiBCN: out of all N atoms bonded to at least one metal atom, 83%–90% are bonded only to Hf or only to M (representing, if we let alone the other elements, a mixture of binary metal nitrides) and only 10%–17% are bonded to both Hf and M (representing a ternary metal nitride).

Fig. 5 shows measured functional properties of HfMSiBCN films as functions of each other. Fig. 5(a) captures the strong correlation between electrical conductivity and optical extinction coefficient exhibited by most of the films. The Spearman's correlation coefficient of the  $\sigma$ – $k_{550}$  pair reaches 0.921. Furthermore, the two films prepared with the target compositions  $\text{Hf}_{15}\text{Ta}_5\text{Si}_{20}(\text{B}_4\text{C})_{60}$  and  $\text{Hf}_{15}\text{Ta}_5\text{Si}_{15}(\text{B}_4\text{C})_{65}$  exhibit combinations of electrical conductivity and extinction coefficient significantly above the dependence formed by the remaining 18 films (a noticeably high  $\sigma = 60 \pm 23$  S/m at a relatively low  $k_{550} = 0.30 \pm 0.01$ ). Thus, the aforementioned two sputter target compositions (which may be combined also with other  $\text{N}_2$  partial pressures and the resulting N contents in the materials) have been identified as the most promising in terms of combinations of the electrical conductivity and optical transparency. A case can be made that at the comparable values of  $\sigma$  and  $k_{550}$  the target composition  $\text{Hf}_{15}\text{Ta}_5\text{Si}_{20}(\text{B}_4\text{C})_{60}$  may be preferred over  $\text{Hf}_{15}\text{Ta}_5\text{Si}_{15}(\text{B}_4\text{C})_{65}$  due to the higher Si fraction, resulting in a higher thermal stability and oxidation resistance [24,77]. Let us recall that the Ta incorporation into HfSiBCN leads not only to improved combinations of electrical and optical properties (Fig. 5(a)) but simultaneously also to preserved or improved mechanical properties (Fig. 4(a) and (b)). Fig. 5(b) shows an even stronger correlation between the ratio of hardness and effective Young's modulus and the hardness itself: the Spearman's correlation coefficient is 0.939. This is a consequence of much wider variations of  $H$  among the 20 samples ( $\pm 14\%$ ) as compared to the variations of  $E^*$  ( $\pm 5\%$ ). Furthermore, all prepared films exhibit  $H/E^* > 0.1$  which, together with the elastic recovery of all prepared films  $>70\%$  (not shown), means that the films are resistant to cracking thanks to their high elastic strain to failure [78,79]. Fig. 5(c) shows the combinations of electrical conductivity with hardness. The figure demonstrates that the films with  $M = \text{Ta}$  and  $\text{Mo}$  are significantly more conductive than those with  $M = \text{Y}$ ,  $\text{Hf}$  and  $\text{Ho}$  (consistently with the aforementioned increasing film metallicity with increasing periodic-table group number of  $M$ ), and that this enhancement of metallicity is even achieved at preserved or enhanced hardness.

#### 4. Conclusions

Hard and oxidation resistant amorphous materials  $\text{Hf}(\text{M})\text{SiBCN}$  ( $M = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Ta}, \text{Mo}$ ) were studied by a combination of static *ab-initio* calculations (both crystalline  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$  and *a*-HfMSiBCN), *ab-initio* molecular dynamics (*a*-HfMSiBCN) and pulsed reactive magnetron sputtering. From the methodology point of view, the for-

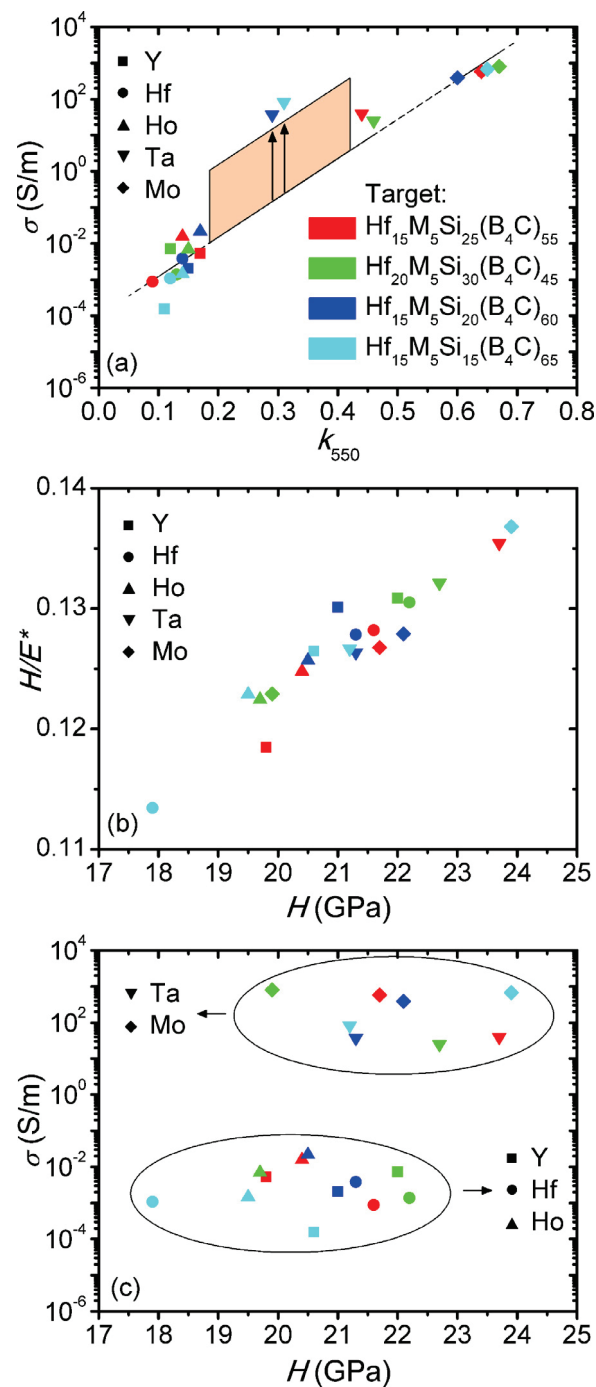


Fig. 5. Measured properties of HfMSiBCN films prepared using the four different sputter targets (legend in panel (a)) as functions of each other. The shaded area in panel (a) represents an enhancement of  $\sigma$  at a given  $k_{550}$  for the targets  $\text{Hf}_{15}\text{Ta}_5\text{Si}_{20}(\text{B}_4\text{C})_{60}$  and  $\text{Hf}_{15}\text{Ta}_5\text{Si}_{15}(\text{B}_4\text{C})_{65}$ . The dashed line in panel (a) is a fit from linear regression of the dependence of  $\log \sigma$  on  $k_{550}$  for the other 18 targets.

mation energy of  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$  was found to strongly depend on the (i) crystalline structure (WC-like hexagonal preferred for  $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{N}$  up to  $x \approx 0.375$ , NiAs-like hexagonal preferred for  $\text{Hf}_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}$  up to  $x \approx 0.5$  and NaCl-like cubic preferred otherwise), (ii) possibility of changing the crystalline structure upon the decomposition (all  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$  are metastable against the decomposition into the preferred phases but some are stable against isostructural decomposition), (iii) geometrical optimisation of atomic coordinates which stabilises many solutions and (iv) preferred distribution of Hf and M atoms in the metal sublattice (different for different metals).

The sputtering of  $\text{Hf}_{15}\text{M}_5\text{Si}_{25}(\text{B}_4\text{C})_{55}$ ,  $\text{Hf}_{20}\text{M}_5\text{Si}_{30}(\text{B}_4\text{C})_{45}$ ,  $\text{Hf}_{15}\text{M}_5\text{Si}_{20}(\text{B}_4\text{C})_{60}$  and  $\text{Hf}_{15}\text{M}_5\text{Si}_{15}(\text{B}_4\text{C})_{65}$  targets in a gas mixture leading to a subsaturation N content produced hard (up to 24 GPa) films with high elastic strain to failure.  $\text{HfTaSiBCN}$  and  $\text{HfMoSiBCN}$  films are significantly more metallic (conductive and opaque) than  $\text{HfYSiBCN}$ ,  $\text{HfSiBCN}$  and  $\text{HfHoSiBCN}$ . However, this increase in metallicity doesn't lead to a decrease in hardness. Furthermore, sputter target compositions ( $\text{Hf}_{15}\text{Ta}_5\text{Si}_{15-20}(\text{B}_4\text{C})_{60-65}$ ) leading to promising combinations of the electrical conductivity and extinction coefficient have been identified.

The driving force towards N incorporation into  $\text{HfMSiBCN}$  monotonically decreases with increasing periodic-table group number of M. This fact is expressed by (i) increasing measured electrical conductivity and extinction coefficient of  $\text{HfMSiBCN}$ , (ii) increasing calculated formation energy of MN, (iii) decreasing measured N content and steeply decreasing calculated fraction of MN bonds in all M-containing bonds in  $\text{HfMSiBCN}$  and (iv) decreasing calculated (measure of the) band gap width and localisation of electronic states near the Fermi level. The measured mechanical properties of  $\text{HfMSiBCN}$  correlate well with the calculated mechanical properties of MN but not with those of  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$ . Collectively, these results demonstrate the possibility of predicting the trends in properties of amorphous multicomponent  $\text{HfMSiBCN}$  films using inexpensively computable properties of crystalline binary MN.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

The work was supported by the [Grant Agency of the Czech Republic](#) through project number 19-14011S. Computational resources were supplied by the national grid infrastructure Metacentrum through project "e-Infrastruktura CZ" (e-INFRA LM2018140) provided within the program Projects of Large Research, Development and Innovations Infrastructures.

#### References

- [1] P. Patsalas, N. Kalfagiannis, S. Kassavetis, G. Abadias, D.V. Bellas, Ch. Lekka, E. Lidorikis, Conductive nitrides: growth principles, optical and electronic properties, and their perspectives in photonics and plasmonics, *Mat. Sci. Eng. R* 123 (2018) 1–55.
- [2] A. Kafzas, C.J. Carmalt, I.P. Parkin, CVD and precursor chemistry of transition metal nitrides, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 2073–2119.
- [3] Y. Deng, W. Chen, B. Li, C. Wang, T. Kuang, Y. Li, Physical vapor deposition technology for coated cutting tools: a review, *Ceram. Int.* 46 (2020) 18373–18390.
- [4] P.C. Johnson, H. Randhawa, Zirconium nitride films prepared by cathodic arc plasma deposition process, *Surf. Coat. Technol.* 33 (1987) 53–62.
- [5] N. Jäger, M. Meindlhumer, S. Spor, H. Hruby, J. Julin, A. Stark, F. Nahif, J. Keckes, C. Mitterer, R. Daniel, Microstructural evolution and thermal stability of  $\text{AlCr}(\text{Si})\text{N}$  hard coatings revealed by in-situ high-temperature high-energy grazing incidence transmission X-ray diffraction, *Acta Mater.* 186 (2020) 545–554.
- [6] B. Howe, J. Bareno, M. Sardela, J.G. Wen, J.E. Greene, L. Hultman, A.A. Voevodin, I. Petrov, Growth and physical properties of epitaxial metastable  $\text{Hf}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  alloys deposited on  $\text{MgO}(001)$  by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2007) 809–814.
- [7] R. Daniel, K.J. Martinschitz, J. Keckes, C. Mitterer, The origin of stresses in magnetron-sputtered thin films with zone T structures, *Acta Mater.* 58 (2010) 2621–2633.
- [8] G. Abadias, V.I. Ivashchenko, L. Belliard, P. Djemia, Structure, phase stability and elastic properties in the  $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{N}$  thin-film system: experimental and computational studies, *Acta Mater.* 60 (2012) 5601–5614.
- [9] K. Yalamanchili, F. Wang, H. Aboufadi, J. Barrirero, L. Rogström, E. Jimenez-Pique, F. Mücklich, F. Tasnadi, M. Oden, N. Ghafoor, Growth and thermal stability of  $\text{TiN}/\text{ZrAlN}$ : Effect of internal interfaces, *Acta Mater.* 121 (2016) 396–406.
- [10] M. Mikula, D. Plasienska, D.G. Sangiovanni, M. Sahul, T. Roch, M. Truchly, M. Gregor, L. Caplovic, A. Pecenik, P. Kus, Toughness enhancement in highly NbN-alloyed Ti–Al–N hard coatings, *Acta Mater.* 121 (2016) 59–67.
- [11] T. Guo, X. Pang, J. He, Z. Zhang, L. Qiao, Substrate slip steps promote cracking and buckling of thin brittle film, *Scripta Mater.* 163 (2019) 82–85.
- [12] Z. Gao, Z. Wu, S. Zhao, T. Zhang, Q. Wang, Enhanced capacitive property of HfN film electrode by plasma etching for supercapacitors, *Mater. Lett.* 235 (2019) 148–152.
- [13] H. Li, J. Li, Z. Liu, J. Huang, J. Kong, D. Xiong, Mechanical and tribological properties of  $\text{Hf}_{1-x}\text{Mo}_x\text{N}_y$  thin films as a function of Mo contents, *Surf. Coat. Technol.* 375 (2019) 589–599.
- [14] S. Liu, K. Chang, D. Music, X. Chen, S. Mraz, D. Bogdanovski, M. Hans, D. Primetzhofner, J.M. Schneider, Stress-dependent prediction of metastable phase formation for magnetron-sputtered  $\text{V}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  and  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  thin films, *Acta Mater.* 196 (2020) 313–324.
- [15] G. Abadias, C.-H. Li, L. Belliard, Q.M. Hu, N. Greneche, P. Djemia, Large influence of vacancies on the elastic constants of cubic epitaxial tantalum nitride layers grown by reactive magnetron sputtering, *Acta Mater.* 184 (2020) 254–266.
- [16] 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.
- [17] K. Balasubramanian, S.V. Khare, D. Gall, Valence electron concentration as an indicator for mechanical properties in rocksalt structure nitrides, carbides and carbonitrides, *Acta Mater.* 152 (2018) 175–185.
- [18] N. Koutna, 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.
- [19] K. Balasubramanian, S.V. Khare, D. Gall, Energetics of point defects in rocksalt structure transition metal nitrides: thermodynamic reasons for deviations from stoichiometry, *Acta Mater.* 159 (2018) 77–88.
- [20] L.E. Toth, *Transition metal carbides and nitrides*, Academic Press, New York, 1971.
- [21] M. Wittmer, Properties and microelectronic applications of thin films of refractory metal nitrides, *J. Vac. Sci. Technol. A* 3 (1985) 1797–1803.
- [22] F. Guo, J. Wang, Y. Du, J. Wang, S.-L. Shang, S. Li, L. Chen, First-principles study of adsorption and diffusion of oxygen on surfaces of TiN, ZrN and HfN, *Appl. Surf. Sci.* 452 (2018) 457–462.
- [23] L.L. Farrell, R.J. Reeves, A.R.H. Preston, B.M. Ludbrook, J.E. Downes, B.J. Ruck, S.M. Durbin, Tunable electrical and optical properties of hafnium nitride thin films, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 071914.
- [24] J. Vlcek, S. Potocky, J. Cizek, J. Houska, M. Kormunda, P. Zeman, V. Perina, 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. A* 23 (2005) 1513–1522.
- [25] A.H. Tavakoli, J.A. Golczewski, J. Bill, A. Navrotsky, Effect of boron on the thermodynamic stability of amorphous polymer-derived Si–B–C–N ceramics, *Acta Mater.* 60 (2012) 4514–4522.
- [26] Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Shevko, M. Lemesheva, S.I. Rupasov, E.A. Levashov, Investigation of Si–B–C–N coatings produced by ion sputtering of SiBC target, *Prot. Met. Phys. Chem. S.* 53 (2017) 873–878.
- [27] J. Lin, J.J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, W.D. Sproul, The structure and mechanical and tribological properties of TiBCN nanocomposite coatings, *Acta Mater.* 58 (2010) 1554–1564.
- [28] M. Zhang, J. Jiang, J. Houska, J. Kohout, J. Vlcek, E.I. Meletis, A study of the microstructure evolution of hard Zr–B–C–N films by high-resolution transmission electron microscopy, *Acta Mater.* 77 (2014) 212–222.
- [29] J. Houska, J. Kohout, P. Mares, R. Cerstvy, J. Vlcek, 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. Houska, P. Mares, V. Simova, S. Zuzjakova, R. Cerstvy, J. Vlcek, 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] S. Wang, Y. Zhang, Y. Sun, Y. Xu, M. Yang, Synthesis and characteristic of SiBCN/HfN ceramics with high temperature oxidation resistance, *J. Alloy. Compd.* 685 (2016) 828–835.
- [32] P. Mahato, R.J. Singh, L.C. Pathak, S.K. Mishra, Effect of nitrogen on mechanical, oxidation and structural behaviour of Ti–Si–B–C–N nanocomposite hard coatings deposited by DC sputtering, *Surf. Interface Anal.* 48 (2016) 1080–1089.
- [33] P. Zeman, S. Zuzjakova, P. Mares, R. Cerstvy, M. Zhang, J. Jiang, E.I. Meletis, J. Vlcek, Superior high-temperature oxidation resistance of magnetron sputtered Hf–B–Si–C–N film, *Ceram. Int.* 42 (2016) 4853–4859.
- [34] V. Simova, J. Vlcek, S. Zuzjakova, J. Houska, Y. Shen, J. Jiang, E.I. Meletis, V. Perina, Magnetron sputtered Hf–B–Si–C–N films with controlled electrical conductivity and optical transparency, and with ultrahigh oxidation resistance, *Thin Solid Films* 653 (2018) 333–340.
- [35] Y. Miao, Z. Yang, B. Liang, D. Li, Q. Li, D. Jia, Y. Cheng, Y. Zhou, Oxidation behavior of SiBCN–Zr composites at 1500 °C prepared by reactive spark plasma sintering, *Corros. Sci.* 132 (2018) 293–299.
- [36] Y. Shen, J.C. Jiang, P. Zeman, V. Simova, J. Vlcek, E.I. Meletis, Microstructure evolution in amorphous Hf–B–Si–C–N high temperature resistant coatings after annealing to 1500 °C in air, *Sci. Rep.* 9 (2019) 3603.
- [37] Q. Wang, F. Zhou, L. Zhu, M. Zhang, J. Kong, Mechanical and tribological evaluation of CrSiCN, CrBCN and CrSiBCN coatings, *Tribol. Int.* 130 (2019) 146–154.
- [38] Y. Wei, Y. Yang, M. Liu, Q. Li, J. Yin, Z. Huang, Effect of HfC addition on ablation behavior of SiBCN ceramics, *Ceram. Int.* 46 (2020) 3927–3934.
- [39] W.G. Fahnenholtz, G.E. Hilmis, I.G. Talmay, J.A. Zaykoski, Refractory diborides of zirconium and hafnium, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1347–1364.
- [40] E. Opila, S. Levine, J. Lorincz, Oxidation of ZrB<sub>2</sub>- and HfB<sub>2</sub>-based ultra-high temperature ceramics: effect of Ta additions, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5969–5977.

- [41] B.R. Golla, A. Mukhopadhyay, B. Basu, S.K. Thimmappa, Review on ultra-high temperature boride ceramics, *Prog. Mater. Sci.* 111 (2020) 100651.
- [42] V. Simova, Multicomponent films with high-temperature stability prepared by pulsed reactive magnetron sputtering, University of West Bohemia, Plzen, 2018 Ph.D. thesis.
- [43] M. Kotrlova, P. Zeman, J. Houska, V. Simova, M. Prochazka, R. Cerstvy, S. Haviar, J. Vlcek, Enhancement of high-temperature oxidation resistance and thermal stability of hard and optically transparent Hf-B-Si-C-N films by Y or Ho addition, *J. Non-Cryst. Solids* 553 (2021) 120470.
- [44] Y. Xu, X. Hu, F. Xu, K. Li, Rare earth silicate environmental barrier coatings: present status and prospective, *Ceram. Int.* 43 (2017) 5847–5855.
- [45] R. Wu, W. Pan, X. Ren, C. Wan, Z. Qu, A. Du, An extremely low thermal conduction ceramic: RE<sub>0.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> silicate oxyapatite, *Acta Mater.* 60 (2012) 5536–5544.
- [46] N. Al Nasiri, N. Patra, D. Horlait, D.D. Jayaseelan, W.E. Lee, Thermal properties of rare-earth monosilicates for EBC on Si-based ceramic composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 589–596.
- [47] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871.
- [48] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–A1138.
- [49] D. Holec, M. Friak, J. Neugebauer, P.H. Mayrhofer, Trends in the elastic response of binary early transition metal nitrides, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 064101.
- [50] P.H. Mayrhofer, D. Music, J.M. Schneider, Influence of the Al distribution on the structure, elastic properties, and phase stability of supersaturated Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 094906.
- [51] B. Alling, A.V. Ruban, A. Karimi, O.E. Peil, S.I. Simak, L. Hultman, I.A. Abrikosov, Mixing and decomposition thermodynamics of c-Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N from first-principles calculations, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 045123.
- [52] F. Tasnadi, M. Oden, I.A. Abrikosov, *Ab initio* elastic tensor of cubic Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N alloys: dependence of elastic constants on size and shape of the supercell model and their convergence, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 144112.
- [53] 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.
- [54] V. Petman, J. Houska, Trends in formation energies and elastic moduli of ternary and quaternary transition metal nitrides, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 7642–7651.
- [55] F. Wang, D. Holec, M. Oden, F. Mücklich, I.A. Abrikosov, F. Tasnadi, Systematic *ab initio* investigation of the elastic modulus in quaternary transition metal nitride alloys and their coherent multilayers, *Acta Mater.* 127 (2017) 124–132.
- [56] A. Dasmahapatra, E. Meletis, P. Kroll, First principles modeling and simulation of Zr-Si-B-C-N ceramics: developing hard and oxidation resistant coatings, *Acta Mater.* 125 (2017) 246–254.
- [57] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [58] 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](http://www.quantum-espresso.org).
- [59] N. Troullier, J.L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1993–2006.
- [60] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892–7895.
- [61] A. Zunger, S.-H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Bernard, Special Quasirandom Structures, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 353–356.
- [62] N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, M.C. Payne, Thermal contraction and disordering of the Al(110) surface, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 3296–3299.
- [63] F. Birch, Finite elastic strain of cubic crystals, *Phys. Rev.* 71 (1947) 809–824.
- [64] P. Larson, W.R.L. Lambrecht, A. Chantis, M. van Schilfgaarde, Electronic structure of rare-earth nitrides using the LSDA+*U* approach: importance of allowing 4*f* orbitals to break the cubic crystal symmetry, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 045114.
- [65] M. Topsakal, R.M. Wentzcovitch, Accurate projected augmented wave (PAW) datasets for rare-earth elements (RE = La–Lu), *Comp. Mater. Sci.* 95 (2014) 263–270.
- [66] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos, B.M. Klein, Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10311–10323.
- [67] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349–354.
- [68] R. Car, M. Parrinello, Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 2471–2474.
- [69] CPMD 3.13.1, Copyright 2000–2019 IBM Corporation and MPI für Festkörperforschung Stuttgart, [www.cpmd.org](http://www.cpmd.org).
- [70] N.A. Marks, Evidence for subpicosecond thermal spikes in the formation of tetrahedral amorphous carbon, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 2441–2446.
- [71] J. Houska, J. Kohout, J. Vlcek, Effect of N and Zr content on structure, electronic structure and properties of ZrBCN materials: an *ab-initio* study, *Thin Solid Films* 542 (2013) 225–231.
- [72] R. Resta, Quantum-mechanical position operator in extended systems, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 1800–1803.
- [73] N.V. Skripnyak, A.V. Ponomareva, M.P. Belov, E.A. Syutkin, A.V. Khvan, A.T. Dinsdale, I.A. Abrikosov, Mixing enthalpies of alloys with dynamical instability: bcc Ti-V system, *Acta Mater.* 188 (2020) 145–154.
- [74] P.M. Kowalski, Formation enthalpy of *Lt<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*-type (*B*=Ti,Sn,Hf,Zr) compounds, *Scripta Mater.* 189 (2020) 7–10.
- [75] Z. Mao, D.N. Seidman, C. Wolverton, First-principles phase stability, magnetic properties and solubility in aluminum-rare-earth (Al-RE) alloys and compounds, *Acta Mater.* 59 (2011) 3659–3666.
- [76] D.M. Teter, Computational alchemy: the search for new superhard materials, *MRS Bull.* 23 (1998) 22–27.
- [77] J. Kohout, J. Vlcek, J. Houska, P. Mares, R. Cerstvy, P. Zeman, M. Zhang, J. Jiang, E.I. Meletis, S. Zuzjakova, Hard multifunctional Hf-B-Si-C films prepared by pulsed magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 257 (2014) 301–307.
- [78] A. Leyland, A. Matthews, On the significance of the *H/E* ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour, *Wear* 246 (2000) 1–11.
- [79] J. Musil, J. Sklenka, R. Cerstvy, Protection of brittle film against cracking, *Appl. Surf. Sci.* 370 (2016) 306–311.

**III C Vakance a substituční poruchy v multikomponentním diboridu  
 $\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{Ta}_{0,25}\text{B}_2$ : studie z prvních principů**

M. Matas, A. Farhadizadeh, J. Houška

Journal of Physics: Condensed Matter **34** (2022) 095901

# Vacancies and substitutional defects in multicomponent diboride $\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{B}_2$ : first-principle study

Martin Matas , Alireza Farhadizadeh\* and Jiri Houska

Department of Physics and NTIS—European Centre of Excellence, University of West Bohemia, Univerzitni 8, 30614 Plzen, Czech Republic

E-mail: [afarhadi@ntis.zcu.cz](mailto:afarhadi@ntis.zcu.cz)

Received 13 September 2021, revised 19 November 2021

Accepted for publication 26 November 2021

Published 13 December 2021



## Abstract

We study the hard and electrically conductive multicomponent diboride  $\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{B}_2$  with high thermal stability by *ab-initio* calculations. We focus on the effect of defects (either vacancies or C atoms, both relevant for numerous experiments including our own) on material characteristics. Different types, concentrations and distributions of defects were investigated, and the configurations leading to the lowest formation energies were identified. We show that the replacement of B by C is more unfavorable than the formation of B vacancies. We show that vacancies prefer to coalesce into a larger planar void, minimizing the number of broken B–B bonds and the volume per atom, while carbon substitutions at boron sites do not prefer coalescence and tend to minimize the number of C–C bonds. We show the effect of vacancies on mechanical and electronic properties, and use the results to explain experimental data.

Keywords: multicomponent diborides, high-entropy diborides, defects, ultra-high temperature ceramics, electronic properties

 Supplementary material for this article is available [online](#)

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

## 1. Introduction

Early transition metal diborides, a subclass of ultra-high temperature ceramics, are famous for their high melting temperature, electrical conductivity and ultra-high hardness. These multifunctional materials have potential high-temperature applications with special requirements such as a combination of hardness and electrical conductivity at high temperatures. Recently, single-phase high-entropy or multicomponent bulk diborides (e.g.  $\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{B}_2$  [1],  $\text{Cr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{B}_2$  [1–4],  $\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{B}_2$  [2], and  $\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{B}_2$  [1, 5, 6]) have attracted

the attention of researchers worldwide due to the enhancement of properties including hardness, thermal stability, or oxidation resistance [7, 8]. The properties of diboride-based ceramics are further tailored by the incorporation of carbon [9] or carbon-containing precursors such as  $\text{B}_4\text{C}$  [10, 11] or  $\text{SiC}$  [12].

In parallel to the interest in bulk ceramics, the same materials are studied also in the form of thin films, in the first place using magnetron sputtering on a wide range of substrates. High-quality ternary diborides ( $\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{B}_y$ ) [13] and high-entropy diborides such as  $\text{Zr}_{0.23}\text{Ti}_{0.20}\text{Hf}_{0.19}\text{V}_{0.14}\text{Ta}_{0.24}\text{B}_2$  [14] and  $(\text{Hf,Ta,V,W,Zr})\text{B}_2$  [8] with great thermal stability and mechanical properties were readily produced by this process. However, when heavy elements (e.g. Hf, Ta, and W) are to be deposited, neutralized energetic Ar reflected back from the heavy target atoms can induce a great deal of defects within the growing films. Thermodynamically non-

\* Author to whom any correspondence should be addressed.



equilibrium defects such as substitutional and interstitial defects, stacking faults, excessive vacancies, anti-sites, etc. are prevalent in the deposited films [13, 15, 16]. Although the process parameters can change the concentrations and types of defects [17], deposition of a perfect crystal with such a method is nearly impossible. Moreover, diboride films are particularly prone to contain B vacancies when they are deposited with the ratio of B to metal elements lower than 2: see e.g.  $\text{Ti}_{0.05}\text{Ta}_{0.95}\text{B}_{1.3}$ ,  $\text{TaB}_{1.2}$ ,  $\text{TaB}_{1.4}$ ,  $\text{TaB}_{1.7}$  [18],  $\text{Zr}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{B}_{1.5}$ ,  $\text{Zr}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{B}_{1.8}$  [19],  $\text{TiB}_{1.62-1.97}$  [20], or  $\text{Zr}_{0.68-0.77}\text{Cr}_{0.23-0.32}\text{B}_{1.38-1.52}$  [21]. Like in the case of bulk ceramics, carbon is introduced to improve either the properties of deposited films (see [22] for Ti–B–C where  $\text{C}_2\text{H}_2$  was used in the chamber) or the feasibility of the deposition process (see [23] for Hf–B–C where  $\text{B}_4\text{C}$  target was used to inhibit arcing). Since these vacancies or carbon atoms can vary the functional properties of bulk as well as thin-film materials, their detailed characterization is of importance.

Density functional theory (DFT) is a powerful method to study not only perfect crystals but also the effect of defects on the properties of materials [24]. In addition, the formation energy ( $E_f$ ) of defects can be calculated which paves the way for defect engineering in materials [25]. Numerous works have been carried out to study the defects, particularly vacancies, in different ceramics deposited by magnetron sputtering [26, 27]. Abadias *et al* [16] thoroughly investigated the effect of vacancies on elastic constants of epitaxial TaN, showing that up to 11% of vacancies can be present in the deposited TaN. Koutná *et al* [28] showed that defected structures of rocksalt Ta–N and Mo–N are more stable than the perfect crystal. In addition, metal vacancy is favored in Ta–N, while there is no preference in vacancy type in Mo–N. DFT calculations have revealed that  $\text{AlB}_2$ -type  $\text{WB}_2$  would be stabilized by increasing the content of vacancies in the structure; as a result, formation of stable  $\text{AlB}_2$ -type  $\text{W}_{0.21}\text{V}_{0.79}\text{B}_2$  has been observed [29].

Building on the promising properties of high-entropy diboride thin films [8, 14], including those (from hardness through electrical conductivity to thermal stability) reported in our recent experimental work [30], the aim of the present work is detailed characterization of defects in them and the effect of defects on their properties. The system Ti–Zr–Hf–Ta–B, previously investigated experimentally in a pure form [6] or as a part of even more complex systems [1–6, 14, 30] is used as a test case. This choice of metal elements stems from (i) their relatively similar properties, which facilitates the (experimentally observed) formation of a solid solution diboride, and (ii) high mass of Hf and Ta, arguably increasing the concentration of the aforementioned vacancies induced by Ar reflected from the sputter target. Furthermore, C incorporation is allowed in order to make the results relevant for depositions of such films with  $\text{B}_4\text{C}$  target overlapped by metallic plates [31]. We study the effect of individual defects (vacancies and carbon substitutions) on  $E_f$  and properties of  $(\text{Ti,Zr,Hf,Ta})\text{B}_2$ . The specific aims include to shed light on the preferred types, concentrations, and distributions of defects within the structure, to provide a hypothesis for annihilation of the defects in the diborides with respect to temperature or time, and to explain some published experimental data.

## 2. Methods

Ground-state energies and electronic structures of the investigated borides were determined using DFT [32, 33] with exchange and correlation effects approximated using generalised-gradient method [34] as implemented in the Quantum ESPRESSO software package [35]. Atomic cores and non-valence electronic shells were represented by scalar relativistic projector-augmented wave pseudopotentials [36]. Valence configurations of the individual elements were  $3s^23p^64s^23d^2$  for Ti,  $4s^24p^65s^24d^2$  for Zr,  $5s^25p^66s^25d^2$  for Hf,  $5s^25p^66s^24f^{14}5d^3$  for Ta,  $2s^22p^1$  for B, and  $2s^22p^2$  for C.

The crystal structures of the studied  $\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{B}_2$ -based diborides were  $\text{AlB}_2$ -like hexagonal (space group  $P6/mmm$ ), modeled by orthorhombic supercells with 48 sites (atoms + vacancies) of a basic composition  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32}$ . At selected vacancy concentrations, all properties were calculated using also a larger supercell with 96 sites which led to very similar results (see the supplementary information for details (<https://stacks.iop.org/JPCM/34/095901/mmedia>)). Thus, all results are presented for 48 atoms. Three distributions of metal atoms were considered: atoms of the same element as far from each other as possible ('regular' distribution used throughout the paper), atoms of the same element as close to each other as possible ('clustered' distribution used for comparative purposes), and atoms distributed randomly (special quasirandom structures (SQS) generated using the mcsqs code [37] included in the Alloy Theoretic Automated Toolkit, used for comparative purposes). The SQS distribution is in this case very similar to the regular distribution in terms of formation energy. Thus, only one of these distributions is used throughout the paper, namely the regular one which allows straightforward changes of the cell size.

The crystal structures used to calculate chemical potentials of the unary constituents included their lowest-energy structures: body-centered cubic ( $Im\bar{3}m$ ; Ta), close-packed hexagonal ( $P6_3/mmc$ ; Hf, Zr, Ti);  $\alpha$ -rhombohedral ( $R\bar{3}m$ ; B) and graphitic ( $P6_3/mmc$ ; C) crystal.

The reciprocal simulation cells were sampled by Monkhorst–Pack  $\mathbf{k}$ -point grids of densities to have  $\mathbf{k}$ -point distances lower than  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$ . The electronic states in the vicinity of the Fermi level were cold-smearred [38] with the width of 0.1 eV. A geometrical optimisation of the lattice constants and atomic positions was performed within each calculation until all stress components acting on the cell walls were reduced below  $5.0 \times 10^7 \text{ Pa} \approx 0.31 \text{ meV/\AA}^3$  and all force components acting on each atom were reduced below  $\approx 4.1 \times 10^{-11} \text{ N} \approx 26 \text{ meV/\AA}$ . The plane-wave energy cut-offs were set to 56 Ry for wavefunction (leading to formation energies converged within 0.5 meV/at., and to a dependence of internal pressure on cell size independent of whether the cell is deformed at a fixed cut-off or fixed number of plane waves) and 575 Ry for charge density (leading to formation energies converged within 0.1 meV/at.). Negligible effect of spin–orbit coupling (examined by calculations using fully relativistic rather than scalar relativistic

pseudopotentials) on the electronic density of states of  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32}$  has been confirmed.

The formation energy,  $E_f$ , of each material (defected and defect-free) was calculated with respect to the chemical potentials of the unary bulk materials as

$$E_f = \frac{E_{\text{tot}} - \sum_s n_s \mu_s}{\sum_s n_s},$$

where  $E_{\text{tot}}$  is the energy of the modeled supercell,  $n_s$  is the number of atoms and  $\mu_s$  is the chemical potential of atom species  $s = \text{Ti, Zr, Hf, Ta, B, or C}$ .

The formation energy of defects,  $E_f^d$ , was calculated as

$$E_f^d = E_{\text{tot}}^d - E_{\text{tot}}^p + \sum_s (n_s^p - n_s^d) \mu_s,$$

where  $E_{\text{tot}}^d$  and  $E_{\text{tot}}^p$  are the energies of the defected and perfect cell, respectively, and  $n_s^p$  and  $n_s^d$  are the numbers of atoms of species  $s$  in the perfect and defected cell, respectively.

The elastic-tensor components (second-order elastic constants,  $C_{ij}$ ) were calculated by applying six deformation modes to the orthorhombic cells representing the hexagonal crystals, see e.g. [39]: five independent elastic constants  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ , and  $C_{44}$ , and  $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$  which was in addition calculated independently for cross-check purposes. The elastic moduli resulting from the two slightly distinct  $C_{66}$  values differ by <4%. The energies resulting from the positive and negative deformations were averaged, reducing the errors in the deformation energy and improving the precision of  $C_{ij}$ . The estimations of bulk modulus,  $B$ , shear modulus,  $G$ , Young's modulus,  $E$ , Poisson's ratio,  $\nu$ , of polycrystalline materials were obtained from the calculated  $C_{ij}$  using the Voigt–Reuss–Hill approximation [40]. The hardness was estimated from three semi-empirical formulae denoted by  $H_1$  [41],  $H_2$  [42], and  $H_3$  [43],

$$H_1 = 0.151G$$

$$H_2 = 2(G^3/B^2)^{0.585} - 3$$

$$H_3 = 0.92G^{1.845}/B^{1.137}.$$

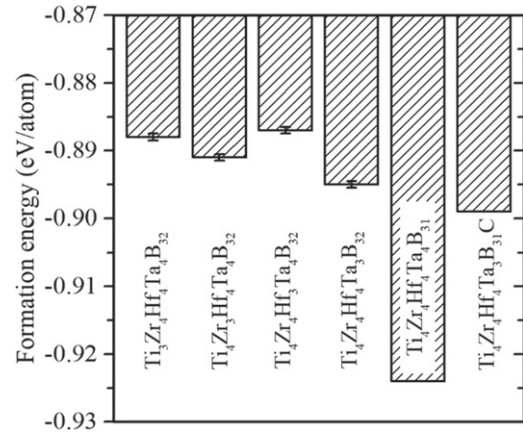
The fracture toughness ( $K_{\text{IC}}$ ) was calculated from the following equation ( $V_0$  is the volume per atom) [44]:

$$K_{\text{IC}} = V_0^{1/6} \cdot G \cdot (B/G)^{1/2}.$$

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Formation energy of defect-containing structures

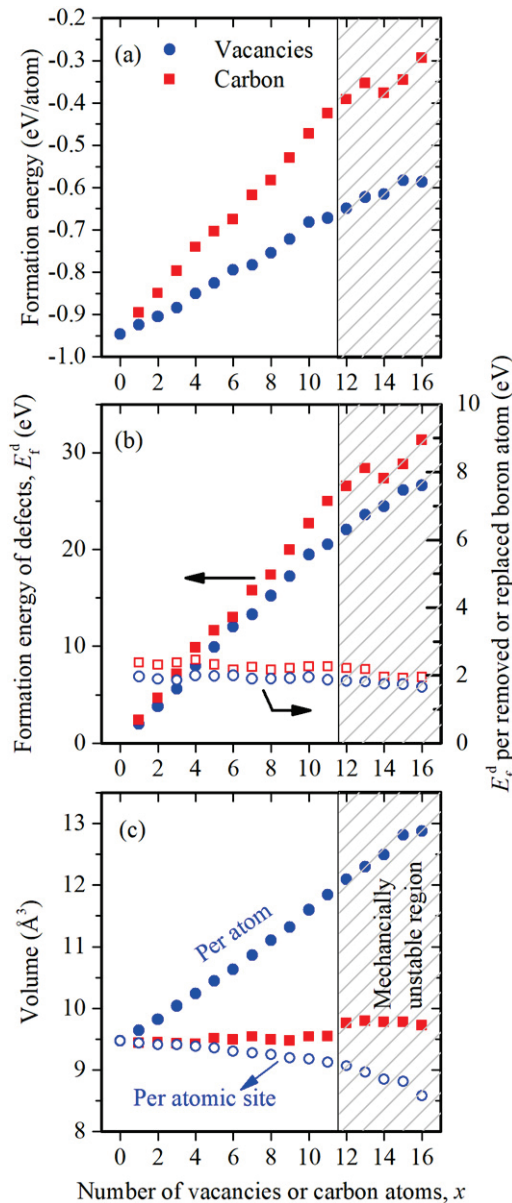
The  $E_f$  of  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32}$ -based crystals with one vacancy site/substitutional defect, namely  $\text{Ti}_3\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32}$ ,  $\text{Ti}_4\text{Zr}_3\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32}$ ,  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_3\text{Ta}_4\text{B}_{32}$ ,  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_3\text{B}_{32}$ ,  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{31}$ , and  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{31}\text{C}$ , is shown in figure 1. Note that the  $E_f$  differences resulting from varied distribution of metal atoms (e.g.  $-0.946$ ,  $-0.959$  and  $-0.949$  eV/at. for regular, clustered and SQS distribution in perfect  $\text{Ta}_4\text{Hf}_4\text{Zr}_4\text{Ti}_4\text{B}_{32}$ ) are well below the  $E_f$  differences resulting from any defect formation. In the case of vacancy



**Figure 1.** The formation energy of  $\text{Ta}_4\text{Zr}_4\text{Ti}_4\text{Hf}_4\text{B}_{32}$  with (i) one vacancy at Ta, Zr, Ti, Hf or B site or (ii) one C atom at B site. The composition with B vacancy is energetically the most preferred one.

in the metal sublattice,  $E_f$  is slightly dependent on which of the four metals constitute the environment of the vacancy. Therefore, the ranges of  $E_f$  of the first four compositions are shown using error bars. The error bars for a vacancy at boron site ( $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{31}$ ) and for a substitutional carbon at boron site ( $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{31}\text{C}$ ) are not drawn since  $E_f$  is almost independent of the defect location in these two cases. The figure shows that the relatively lowest  $E_f$  (although still higher than  $E_f$  of perfect  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32}$  of  $-0.946$  eV/at.) is exhibited by the boron-deficient crystal  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{31}$ , followed by the crystal with carbon substitution  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{31}\text{C}$ . The lowest thermodynamic driving force to heal these two kinds of defects constitutes another motivation (in addition to the aforementioned experimental reports on boron-deficient materials) to focus on them in the rest of the paper. The minimum  $E_f$  of the metal-deficient crystals belongs to the structure with Ta vacancy, followed by the structures with Zr, Ti, and Hf vacancy. In agreement with the simulation, it is reported that  $(\text{Zr,Ta})\text{B}_{2-x}$  prefers to expel Ta (not Zr) to the grain boundaries during annealing [13].

The preference not to fill a vacancy with a carbon substitution, shown in figure 1 for one defect per simulation cell, is examined in a wider compositional range in figure 2(a). The figure shows  $E_f$  as a function of the number of vacancies ( $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32-x}$ ) and carbon substitutions ( $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32-x}\text{C}_x$ ) where  $0 \leq x \leq 16$ . The vacancies/carbon atoms are located as close as possible to each other (other arrangements—at one selected  $x$  value—are shown below). The  $E_f$  of  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32-x}\text{C}_x$  almost linearly increases from  $-0.946$  eV/at. at  $x = 0$  to  $-0.294$  eV/at. at  $x = 16$  when a layer of boron is replaced by carbon ( $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{16}\text{C}_{16}$ ). Likewise,  $E_f$  of  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32-x}$  almost linearly increases to  $-0.586$  eV/at. at  $x = 16$ , indicating a rough estimation of  $E_f$  of a crystal with a stacking fault. The figure confirms that in the whole range of defect concentrations, the crystal prefers to contain vacancies rather than carbon atoms. This is also proven by defect formation energy represented in figure 2(b) where carbon



**Figure 2.** (a) The formation energy of  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32-x}$  and  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32-x}\text{C}_x$  as a function of the number,  $x$ , of vacancies or C atoms at B sites. The vacancies or carbon atoms are located as close as possible to each other. While the formation of any of these point defects is thermodynamically unfavorable, vacancies at B sites are more preferred than C substitutions. (b) The formation energy of defects (full symbols, left axis) in  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32-x}$  and  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32-x}\text{C}_x$  as a function of the number,  $x$ , of vacancies or C atoms at B sites. Besides, the formation energy of defects per removed or replaced boron atom is also graphed (empty symbols, right axis). (c) The volume per atom (full symbols) and per atomic site (empty symbols) as a function of the number of vacancies in  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32-x}$  or C atoms in  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32-x}\text{C}_x$ . The volume shrinkage upon the occurrence of vacancies is not sufficient to preserve the density so the volume per atom grows with the number of vacancies. The crosshatch parts show the mechanically unstable  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32-x}$ .

substitution needs higher energy to form compared to vacancies or voids.

The formation energy of defects per removed or replaced boron atom is also shown in figure 2(b) with empty symbols. As seen, an energy around 2 eV is essential for removal of each boron atom while substituting the boron atom with a carbon atom needs even a little higher energy. However, when the number of vacancies or carbon atoms increases, the formation energy of defects per removed or replaced boron atom slightly declines. This prevailing trend can be related in part to the B–B bonds: while 3 bonds need to be broken to remove the first boron atom, only 2 bonds need to be broken to remove the second boron atom, neighboring the vacancy. Similarly, removing further boron atoms can lower the average formation energy of defects per removed or replaced boron atom because of lower average number of bonds which have to be broken.

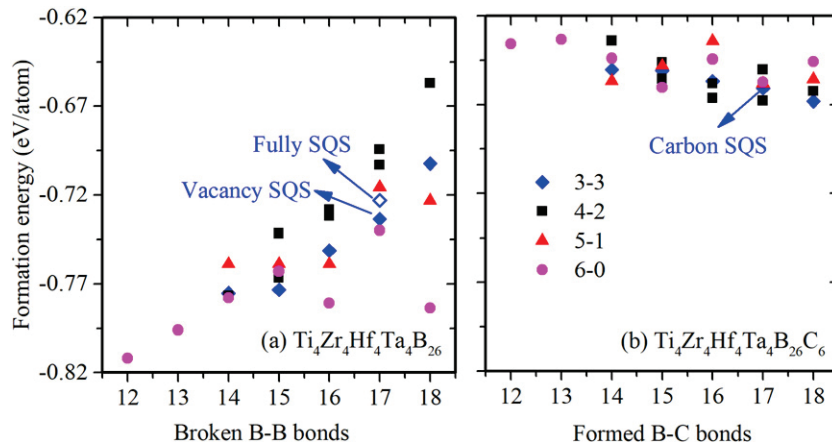
### 3.2. Volume per atom (packing factor)

Figure 2(c) shows the volume per atom (occupied atomic site) and the volume per atomic site (occupied or not) as a function of the number of vacancies/carbon atoms. When the number of vacancies increases, the volume per atom steeply linearly increases at almost no shrinkage of the crystals, i.e. at almost preserved volume per atomic site. In other words, the vacancy content steeply decreases the packing factor of the diboride crystals. The substitutional carbon defects have no effect on the volume per atom when there are only 4 or less C atoms at the 32 B sites. Higher incorporation of carbon results in a slightly higher volume per atom.

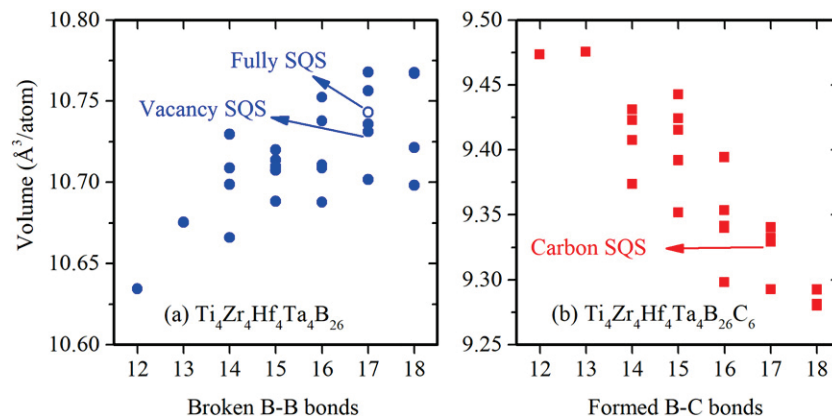
The different volumes per atom of different defected crystals and the resulting changes of the packing factor during film growth and (especially) post-treatment can be of importance for stress generation and relaxation in the films. First, in experiments with carbon-containing diboride-based films, a substitutional C atom may have enough energy (during deposition or annealing) to diffuse from the diboride crystal (leaving a vacancy in it) toward the amorphous phase (reported in [23]) at the boundary. As shown in figure 2(c), the preferred packing factor of the crystalline phase decreases at about the same preferred packing factor of the amorphous phase (in other words, the crystal volume is approximately fixed while the amorphous phase now contains one extra atom), leading to an increase of the preferred thin-film volume and in turn to higher compressive stress.

Second, the opposite takes place when a boron atom from the grain boundary diffuses inward the crystalline phase to fill in the vacancies. Now the preferred packing factor of the crystalline phase increases at about the same preferred packing factor of the amorphous phase (in other words, the crystal volume is approximately fixed while the amorphous phase now contains one atom less), leading to a decrease of the preferred thin-film volume and in turn to lower compressive stress or even to tensile stress. In the work of Bakhit *et al* [13], they investigated the residual stress of  $\text{ZrB}_{2.4}$  films deposited by sputtering. The as-deposited sample possessed residual stress around  $-0.5$  GPa which increased to  $-0.3$  GPa and  $+1.1$  GPa upon annealing at  $800^\circ\text{C}$  and  $1200^\circ\text{C}$ , respectively.





**Figure 3.** (a) The formation energy of  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{26}$  as a function of the number of broken B–B bonds resulting from formation of six vacancies in  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32}$ . (b) The formation energy of  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{26}\text{C}_6$  as a function of the number of B–C bonds. Since there are two layers of boron, the numbers in the legend refer to the number of vacancies/carbon atoms in each layer. For instance, 3–3 represents 3 vacancies/carbon atoms in each boron layer. SQS refers to a quasirandom distribution of vacancies/carbon atoms in the boron sublattice (leading to 17 broken B–B bonds in the ‘3–3’ configuration) combined with a regular distribution in the metal sublattice (‘vacancy/carbon SQS’) or with a quasirandom distribution also in the metal sublattice (‘fully SQS’). Vacancies as close as possible to each other are thermodynamically preferred over distant ones, while carbon atoms slightly prefer the distant distributions.



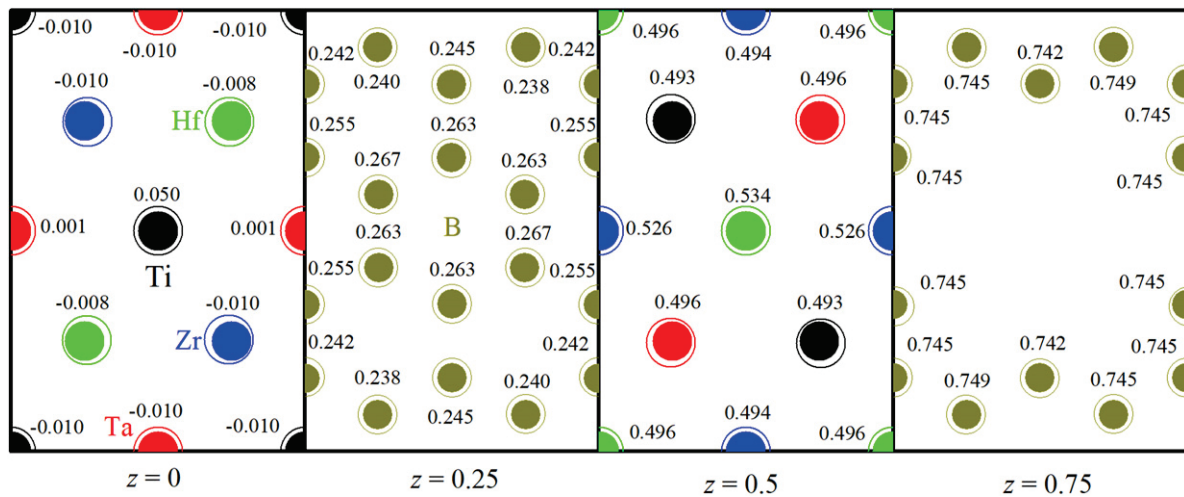
**Figure 4.** The volume per atom as a function of (a) broken bonds in  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{26}$  and (b) formed B–C bonds in  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{26}\text{C}_6$ . SQS refers to a quasirandom distribution of vacancies/carbon atoms in the boron sublattice (leading to 17 broken B–B bonds) combined with a regular distribution in the metal sublattice (‘vacancy/carbon SQS’) or with a quasirandom distribution also in the metal sublattice (‘fully SQS’). At a given defect concentration, the volume per atom increases with increasingly homogeneous distribution of vacancies and increasingly heterogeneous distribution of carbon atoms.

### 3.3. Distribution of defects

The  $E_f$  for all distinctive arrangements of six vacancies in  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{26}$  is shown in figure 3(a) as a function of (i) the number of broken B–B bonds and (ii) dividing the six vacancies between the two B layers in the simulation cell. The  $E_f$  is the lowest for the lowest number of 12 broken B–B bonds (all vacancies in the same layer), and then it predominantly increases with increasing number of broken B–B bonds. This indicates that the vacancies are prone to coalesce into a planar void rather than to be randomly or even uniformly distributed. Each bond between boron atoms can stabilize the structure to a higher degree; therefore, when the number of broken bonds increases even though the number of removed boron atoms is the same, the formation energy of the structure increases. That

is, the system tends to minimize the number of broken B–B bonds, which is achieved by the coalescence of vacancies.

In parallel,  $E_f$  for all distinctive arrangements of six C substitutions in  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{26}\text{C}_6$  is shown in figure 3(b) as a function of (i) the number of formed B–C bonds and, again (ii) dividing the six C atoms between the two B(+C) layers in the simulation cell. This time  $E_f$  is the lowest for the highest number of 18 B–C bonds and for the same number of C substitutions in each layer, and then it predominantly increases with decreasing number of B–C bonds. This indicates that the carbon atoms are prone to be uniformly distributed as far from each other as possible. The comparison of both panels of figure 3 confirms that  $E_f$  of  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{26}$  is lower than that of  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{26}\text{C}_6$  (i.e. the crystal prefers vacancies and voids rather than carbon at boron sites) even



**Figure 5.** Positions of atoms in  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{26}$  before and after introducing a planar defect leading to 12 broken B–B bonds. Panels denoted by the fractional coordinate  $z = 0, 0.25, 0.5,$  and  $0.75$  show different layers of the diboride where metal atoms are located at  $z = 0$  and  $z = 0.5$  and boron atoms are located at  $z = 0.25$  and  $z = 0.75$ . The planar defect is placed at  $z = 0.75$ . The solid black, blue, red, green and dark yellow circles show the sites of Ti, Zr, Ta, Hf, and B atoms, respectively, for the relaxed perfect crystal. The corresponding empty circles show the slightly different atomic sites after introducing the planar defect. The numbers next to each atom show the  $z$  coordinate after the relaxation resulting from introducing the planar defect. Note that introducing the planar defect reduces the lattice constant mainly in  $z$  direction by 2.2% and the reduction in other coordination is small (around 0.3%).

after considering a wide range of atomic arrangements (not only the single arrangement considered in figure 2(a)).

Figure 4 depicts the volume per atom of  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{26}$  and  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{26}\text{C}_6$  as a function of the number of broken B–B bonds and formed B–C bonds, respectively. In general, the volume per atom increases with increasing number of broken bonds in  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{26}$  while it decreases with increasing number of B–C bonds in  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{26}\text{C}_6$ . On the one hand, the lowest volume per atom (the highest packing factor) of  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{26}$  is reached when the vacancies coalesce into a planar void resulting in the lowest  $E_f$  (figure 3(a)). On the other hand, the lowest volume per atom of  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{26}\text{C}_6$  is reached when carbon atoms are as far as possible from each other with the maximum number of B–C bonds, again resulting in the minimum  $E_f$  (figure 3(b)). Note that the volume per atom of  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{26}$  and  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{26}\text{C}_6$  changes in the range of 10.63 to 10.77  $\text{\AA}^3$  and 9.27 to 9.47  $\text{\AA}^3$ , respectively. This is around 1%–2% of change in the volume, indicating that without any phase transformation and only based on rearrangement of vacancies or carbon towards the lower  $E_f$ , the structure can shrink by 1%–2%. This is of importance for explaining the reduction of compressive stress in many diborides after annealing as seen for Hf–B–C [23] or  $\text{ZrB}_2$  [45].

The arrangement of atoms in  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{26}$  with a planar void (the lowest  $E_f$ ) is shown in figure 5 before and after introducing the defects. The important point about this figure is that after introducing the defects, the void at  $z = 0.75$  is not filled with the boron or metal neighbors, explaining the increase of the volume per atom when vacancies form in this diboride.

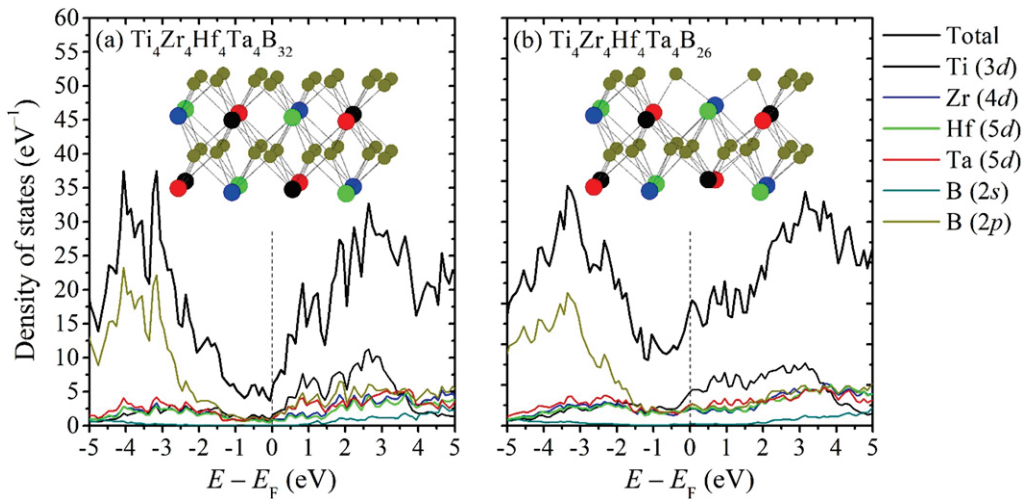
### 3.4. Mechanical and electronic properties

The characteristics of a perfect crystal ( $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32}$ ) and a defected crystal with a planar void ( $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{26}$ ) are compared in table 1 (elastic constants  $C_{ij}$ , bulk modulus  $B$ , shear modulus  $G$ , Young's modulus  $E$ , Poisson's ratio  $\nu$ , Pugh's ratio  $G/B$ , hardness  $H_1$ ,  $H_2$ , and  $H_3$ , and fracture toughness  $K_{IC}$ ) and figure 6 (electronic structure). Table 1 shows the calculated (i) mechanical properties of the quinary crystals  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32}$  and  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{26}$ , (ii) mechanical properties of the constituent binary diborides  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{HfB}_2$ , and  $\text{TaB}_2$ , and (iii) arithmetic mean of mechanical properties of these diborides, being very similar to those of  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32}$ . Selected calculated and experimental data from the literature are included for comparison. On the one hand, the perfect crystal  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32}$  can be almost categorized as superhard, with hardness approaching 40 GPa. On the other hand, the mechanical properties of the defected crystal ( $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{26}$ ) including hardness of only slightly above 20 GPa ( $\approx 60\%$  of the previous value) are inferior to the perfect crystal, showing that the mechanical properties in diborides are largely related to the boron deficiency.

The densities of electronic states of these two quinary compositions are shown in figure 6. For both compositions, the highest occupied states are projected mainly onto  $2p$  orbitals of boron atoms which are the most electronegative in the compound, hybridizing with orbitals from the metal atoms as a result of the chemical bonding. In contrast, the lowest unoccupied states are projected onto the valence (3, 4, 5) $d$  orbitals of the metal atoms. The figure confirms that the density of states at the Fermi level increases when the boron to metal ratio

**Table 1.** Calculated mechanical properties of binary diborides and quinary diborides including elastic constants  $C_{ij}$  (GPa), bulk modulus  $B$  (GPa), shear modulus  $G$  (GPa), Young's modulus  $E$  (GPa), Poisson's ratio  $\nu$ , Pugh's ratio  $G/B$ , hardness  $H_1$ ,  $H_2$ , and  $H_3$  (GPa), and fracture toughness  $K_{IC}$  (MPa m<sup>0.5</sup>). The properties of binary diborides are compared with theoretical papers [46]<sup>a</sup>, [47]<sup>b</sup> and [44]<sup>c</sup>, experimental papers on thin films [48]<sup>c</sup>, [49]<sup>d</sup>, [50]<sup>f</sup>, and [51]<sup>g</sup> and experimental paper on bulk materials [52]<sup>h</sup>. The properties of quinary diborides are compared with the arithmetic mean of the properties of the corresponding binary diborides<sup>i</sup>.

Compound	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{33}$	$C_{13}$	$C_{44}$	$B$	$G$	$E$	$G/B$	$\nu$	$H_1$	$H_2$	$H_3$	$K_{IC}$
TiB <sub>2</sub>	654	71	455	105	260	256	258	580	1.01	0.12	39	49	47	3.7
TiB <sub>2</sub> <sup>a</sup> (theo.)	656	65	461	98	262	250	261	581	1.04	0.11				
TiB <sub>2</sub> <sup>b</sup> (theo.)	634	62	447	100	253									
TiB <sub>2</sub> <sup>c</sup> (exp.)								525			$H_v = 43$			
ZrB <sub>2</sub>	566	58	435	127	252	243	232	527	0.95	0.14	35	43	41	3.5
ZrB <sub>2</sub> <sup>a</sup> (theo.)	557	63	437	120	254	239	231	525	0.97	0.13				
ZrB <sub>2</sub> <sup>d</sup> (exp.)								415			$H_v = 36$			
HfB <sub>2</sub>	610	62	460	127	268	256	249	564	0.97	0.13	38	46	44	3.7
HfB <sub>2</sub> <sup>e</sup> (theo.)						262	248	565	0.95	0.14		44		3.7
HfB <sub>2</sub> <sup>a</sup> (theo.)	583	98	460	135	257	261	233	539	0.89	0.16				
HfB <sub>2</sub> <sup>f</sup> (exp.)								396			$H_v = 44$			
TaB <sub>2</sub>	606	142	446	210	220	307	203	499	0.66	0.23	31	24	24	3.6
TaB <sub>2</sub> <sup>a</sup> (theo.)	597	140	433	196	191	296	192	473	0.65					
TaB <sub>2</sub> <sup>g</sup> (exp.)								350			$H_v = 45$			
TaB <sub>2</sub> <sup>h</sup> (exp.)											$H_v = 23-30$			
(TiZrHfTa)B <sub>2</sub> <sup>i</sup>	609	83	449	142	250	266	235	542	0.88	0.16	36	41	39	3.6
Ti <sub>4</sub> Zr <sub>4</sub> Hf <sub>4</sub> Ta <sub>4</sub> B <sub>32</sub>	608	85	454	147	252	262	236	547	0.87	0.16	36	39	38	3.7
Ti <sub>4</sub> Zr <sub>4</sub> Hf <sub>4</sub> Ta <sub>4</sub> B <sub>26</sub>	491	76	364	121	127	189	150	368	0.69	0.22	23	21	21	2.7
Ti <sub>4</sub> Zr <sub>4</sub> Hf <sub>4</sub> Ta <sub>4</sub> B <sub>16</sub>	383	52	270	80	-133						Mechanically unstable			



**Figure 6.** The density of electronic states around the Fermi level,  $E_f$ , for (a) the defect-free multicomponent diboride, Ti<sub>4</sub>Zr<sub>4</sub>Hf<sub>4</sub>Ta<sub>4</sub>B<sub>32</sub>, and (b) Ti<sub>4</sub>Zr<sub>4</sub>Hf<sub>4</sub>Ta<sub>4</sub>B<sub>26</sub> with 12 broken B–B bonds. Reducing the boron content increases the material metallicity.

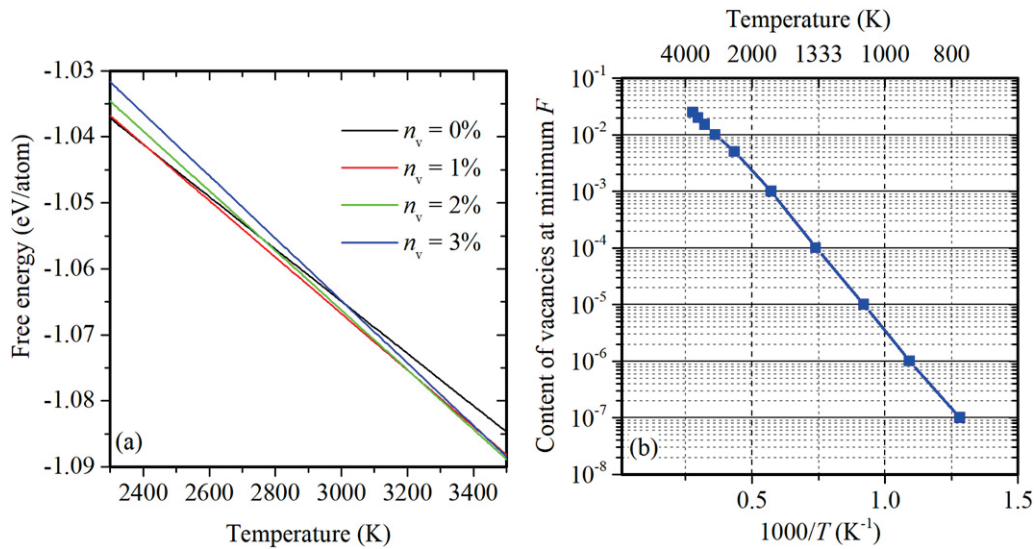
decreases from 2 (perfect crystal) to 1.625 (Ti<sub>4</sub>Zr<sub>4</sub>Hf<sub>4</sub>Ta<sub>4</sub>B<sub>26</sub>), indicating higher metallicity (and arguably higher conductivity especially in the [0001] direction, despite the distortion and ripples in each layer of boron and metal) of the defected crystal.

### 3.5. Equilibrium number of vacancies

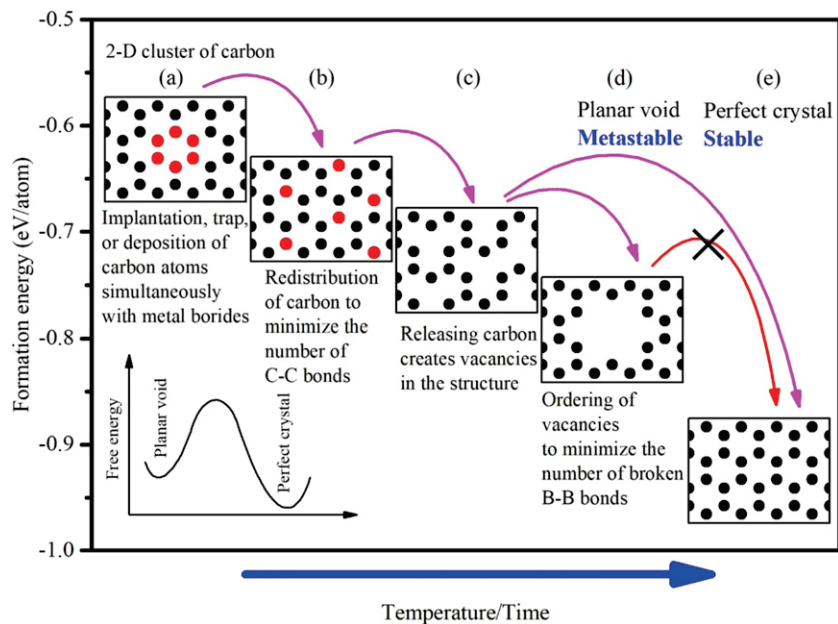
The equilibrium content of vacancies as a function of temperature is calculated by minimizing the free energy,  $F = E_f - TS_c$ , where  $E_f$  is the formation energy and  $S_c$  is the configurational entropy. The configurational entropy of a defected crystal can be calculated as

$$S_c = \frac{1}{3}R \ln N + \frac{2}{3}R[n_v \ln(n_v) + (1 - n_v) \ln(1 - n_v)],$$

where  $R$  is the universal gas constant,  $N$  is the number of the incorporated metals and  $n_v$  is the content of vacancies (entropic species) at boron sites. The first and the second term constitute  $S_c$  in the metal sublattice (one third of the crystal, hence the factor 1/3) and in the boron sublattice (two thirds of the crystal, hence the factor of 2/3), respectively. The dependence of  $E_f$  on  $n_v$  was calculated by interpolation of the data points in figure 2(a), and the resulting dependence of  $F$  on  $n_v$  and  $T$  is shown in figure 7(a). The equilibrium content of vacancies, predicted using the data shown in figure 7(a), is shown



**Figure 7.** (a) The free energy of multicomponent diborides with different content of vacancies at boron sites as a function of temperature. (b) The concentration of vacancies leading to minimum free energy as a function of temperature.



**Figure 8.** Defect transformations as a function of temperature/time towards a (meta)stable atomic arrangement. (a) 2D cluster of carbon atoms at boron sites in the material  $Ti_4Zr_4Hf_4Ta_4B_{26}C_6$ . (b) Redistribution of carbon atoms to have the minimum number of C-C bonds. (c) Carbon atoms tend to leave the  $AlB_2$  structure creating vacancies in the structure. (d) Coalescence of vacancies to form a planar void characterized by a minimum number of broken B-B bonds. (e) Perfect crystal obtained by healing the vacancies using B atoms from grain boundaries. This crystal cannot be formed directly from a crystal with a planar void shown in part (d) because the vacancies gradually move to a crystal boundary, i.e. there is a transition state similar to part (c). A schematic of free energy of a crystal with a planar void and a perfect crystal is shown in the bottom left corner.

in figure 7(b). The figure shows that around 3000 K, close to the melting temperature of diborides, the equilibrium vacancy concentration is around 1% of boron sites. Let us emphasize that while this  $n_v$  predicted by equilibrium thermodynamics constitutes a theoretical minimum, the higher  $n_v \geq 3\%$  used in the *ab-initio* calculations not only allowed using smaller simulation cells at the same expected trends, but are also arguably closer to materials prepared by non-equilibrium techniques.

### 3.6. Defect transformations

Figure 8 summarizes the above findings by visualizing the thermodynamics of defect transformations as a qualitative function of temperature or time to reach the minimum  $F$  and  $E_f$  (being almost the same at low  $T$ ) in an equilibrium state. Part (a) of this figure shows a 2D cluster of carbon that can be implanted, trapped, or deposited together with metal diborides. Although  $E_f$  of this configuration is negative, it is higher than



that of the following configurations: the carbon atoms prefer to be uniformly distributed (part (b)), and even more prefer to approach the boundaries which can be either a free surface or grain boundaries (leaving vacancies in the diboride crystals; part (c)). In short, when carbon atoms have sufficient thermal energy to overcome the diffusion barriers (for example, recovery or recrystallization can occur at a temperature around 600 °C or 800 °C [13]), they gradually segregate at grain boundaries, and, consequently, vacancies form in the structure. This process would induce compressive stress since the preferred volume per atom increases.

When the structure includes some vacancies (part (c)), one of two possible paths, depending on the elemental composition, is followed. First, there may be a reservoir of boron (for example, boron-containing grain boundaries) that can fill in the vacancies. In this case, a crystal with equilibrium vacancy content can form, decreasing  $E_f$ . This is a typical case in overstoichiometric diborides. Second, there may not be enough boron atoms in the environment and vacancies cannot be filled in. Therefore, the vacancies tend to form a planar void. Planar voids for diborides are not only predicted by the *ab-initio* calculations above but also reported experimentally in as-deposited diborides ( $\text{TiB}_{1.9}$ ) [53] and even after annealing to 1200 °C for  $\text{Zr}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{B}_{1.8}$  [13], indicating that they are quite stable. The structure with a planar void cannot transform directly to a perfect crystal unless the void decomposes to vacancies which increases the (free) energy. The schematic of free energy of a crystal with a planar void and a perfect crystal is shown at the bottom left corner of figure 8, indicating the metastable equilibrium represented by the structure with a planar void.

#### 4. Conclusions

Inspired by many pure or carbon-containing metal diborides suffering from voids and other defects, we studied the influence of vacancies and substitutional carbon atoms on the formation energy ( $E_f$ ) and mechanical and electronic properties of  $\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{B}_2$  by *ab-initio* calculations using a 48-atom supercell. The main findings are as follows:

- We quantified how the number and the distribution of vacancies/defects affect  $E_f$  and the packing factor of the structure. Although readily produced by non-equilibrium preparation techniques, vacancies and (even more) carbon substitutions are thermodynamically unfavorable.
- Vacancies prefer to coalesce into a planar void, minimizing both the number of broken B–B bonds and the volume per atom.
- Carbon substitutions at boron sites tend to be far from each other, minimizing both the number of formed C–C bonds and the volume per atom.
- The equilibrium concentration of vacancies (minimizing configurational entropy-dependent free energy) near the melting temperature would be around 1%. This is the lower bound of concentrations resulting from non-equilibrium preparation techniques.

- The mechanical properties of  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{26}$  with the ratio of boron to metal equal to 1.625 are inferior to  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{Hf}_4\text{Ta}_4\text{B}_{32}$  (e.g. the predicted hardness is by  $\approx 40\%$  lower) while the metallicity of the defected structure is higher than that of the perfect structure.
- A model for healing of defects is presented, showing that a planar void can form from the distributed vacancies and remain stable even though the corresponding  $E_f$  is higher than that of the perfect crystal.

#### Acknowledgments

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic under Project No. 19-14011S. Computational resources were supplied by the national grid infrastructure Metacentrum through project ‘e-Infrastruktura CZ’ (e-INFRA LM2018140) provided within the program Projects of Large Research, Development and Innovations Infrastructures.

#### Data availability statement

The data that support the findings of this study are available upon reasonable request from the authors.

#### ORCID iDs

Martin Matas  <https://orcid.org/0000-0002-5270-6027>

#### References

- Gild J *et al* 2020 Thermal conductivity and hardness of three single-phase high-entropy metal diborides fabricated by borocarbothermal reduction and spark plasma sintering *Ceram. Int.* **46** 6906–13
- Feng L, Monteverde F, Fahrenholtz W G and Hilmas G E 2021 Superhard high-entropy  $\text{AlB}_2$ -type diboride ceramics *Scr. Mater.* **199** 113855
- Zhang Y *et al* 2021 Fabrication of textured  $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$  high-entropy ceramics *J. Eur. Ceram. Soc.* **41** 1015–9
- Failla S, Galizia P, Fu S, Grasso S and Sciti D 2020 Formation of high entropy metal diborides using arc-melting and combinatorial approach to study quinary and quaternary solid solutions *J. Eur. Ceram. Soc.* **40** 588–93
- Monteverde F, Saraga F, Gaboardi M and Plaisier J R 2021 Compositional pathways and anisotropic thermal expansion of high-entropy transition metal diborides *J. Eur. Ceram. Soc.* **41** 6255–66
- Feng L, Fahrenholtz W G, Hilmas G E and Monteverde F 2021 Effect of Nb content on the phase composition, densification, microstructure, and mechanical properties of high-entropy boride ceramics *J. Eur. Ceram. Soc.* **41** 92–100
- Gild J *et al* 2016 High-entropy metal diborides: a new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics *Sci. Rep.* **6** 37946
- Kirnbauer A, Wagner A, Moraes V, Primetzhofer D, Hans M, Schneider J M, Polcik P and Mayrhofer P H 2020 Thermal stability and mechanical properties of sputtered (Hf, Ta, V, W, Zr)-diborides *Acta Mater.* **200** 559–69

- [9] Zhu S, Fahrenholtz W G, Hilmas G E and Zhang S C 2007 Pressureless sintering of carbon-coated zirconium diboride powders *Mater. Sci. Eng. A* **459** 167–71
- [10] Demirskyi D, Borodianska H, Sakka Y and Vasylykiv O 2017 Ultra-high elevated temperature strength of TiB<sub>2</sub>-based ceramics consolidated by spark plasma sintering *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** 393–7
- [11] Patel M, Reddy J J, Bhanu Prasad V V, Subrahmanyam J and Jayaram V 2012 Residual strength of hot pressed zirconium diboride (ZrB<sub>2</sub>) after exposure to high temperatures *Mater. Sci. Eng. A* **535** 189–96
- [12] Zapata-Solvas E, Jayaseelan D D, Brown P M and Lee W E 2014 Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on long-term oxidation kinetics of ZrB<sub>2</sub>-SiC and HfB<sub>2</sub>-SiC ultra-high temperature ceramics *J. Eur. Ceram. Soc.* **34** 3535–48
- [13] Bakhit B *et al* 2021 Age hardening in superhard ZrB<sub>2</sub>-rich Zr<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>B<sub>y</sub> thin films *Scr. Mater.* **191** 120–5
- [14] Mayrhofer P H, Kirnbauer A, Ertelthaler P and Koller C M 2018 High-entropy ceramic thin films; a case study on transition metal diborides *Scr. Mater.* **149** 93–7
- [15] Smentkowski V S 2000 Trends in sputtering *Prog. Surf. Sci.* **64** 1–58
- [16] Abadias G, Li C-H, Belliard L, Hu Q M, Greneche N and Djemia P 2020 Large influence of vacancies on the elastic constants of cubic epitaxial tantalum nitride layers grown by reactive magnetron sputtering *Acta Mater.* **184** 254–66
- [17] Camacho-Berrios A A, Pantojas V M and Otaño W 2019 Reactive sputtered ZnO thin films: influence of the O<sub>2</sub>/Ar flow ratio on the oxygen vacancies and paramagnetic active sites *Thin Solid Films* **692** 137641
- [18] Grančić B *et al* 2019 Stoichiometry, structure and mechanical properties of co-sputtered Ti<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>B<sub>2±Δ</sub> coatings *Surf. Coat. Technol.* **367** 341–8
- [19] Bakhit B, Engberg D L J, Lu J, Rosen J, Högberg H, Hultman L, Petrov I, Greene J E and Greczynski G 2019 Strategy for simultaneously increasing both hardness and toughness in ZrB<sub>2</sub>-rich Zr<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>B<sub>y</sub> thin films *J. Vac. Sci. Technol. A* **37** 031506
- [20] Polyakov M N *et al* 2019 Microstructure-driven strengthening of TiB<sub>2</sub> coatings deposited by pulsed magnetron sputtering *Surf. Coat. Technol.* **368** 88–96
- [21] Bakhit B *et al* 2021 Multifunctional ZrB<sub>2</sub>-rich Zr<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>B<sub>y</sub> thin films with enhanced mechanical, oxidation, and corrosion properties *Vacuum* **185** 109990
- [22] Dai W, Gao X, Li X and Wang Q 2019 Influence of carbon incorporation on microstructure and properties of titanium diboride coatings deposited by combining ion beam with magnetron sputtering *Ceram. Int.* **45** 22498–505
- [23] Kohout J *et al* 2014 Hard multifunctional Hf-B-Si-C films prepared by pulsed magnetron sputtering *Surf. Coat. Technol.* **257** 301–7
- [24] Lahmer M A 2019 The effect of growth conditions and vacancies on the electronic and mechanical properties of cubic Mo<sub>2</sub>N; a DFT study *Comput. Condens. Matter* **21** e00405
- [25] Enujekwu F M *et al* 2021 N-doping enabled defect-engineering of MoS<sub>2</sub> for enhanced and selective adsorption of CO<sub>2</sub>: a DFT approach *Appl. Surf. Sci.* **542** 148556
- [26] Gharavi M A, Gambino D, le Febvrier A, Eriksson F, Armiento R, Alling B and Eklund P 2021 High thermoelectric power factor of pure and vanadium-alloyed chromium nitride thin films *Mater. Today Commun.* **28** 102493
- [27] Lee M, Yang M, Lee H-Y, Lee H U, Kim H and Park S 2020 High crystalline aluminum nitride via highly enhanced adatom diffusion driven by point defect complex *Appl. Surf. Sci.* **505** 144615
- [28] Koutná N, Holec D, Svoboda O, Klimashin F F and Mayrhofer P H 2016 Point defects stabilise cubic Mo-N and Ta-N *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 375303
- [29] Moraes V, Zauner L, Wojcik T, Arndt M, Polcik P, Riedl H and Mayrhofer P H 2020 Thermally stable superhard diborides: an *ab initio* guided case study for V-W-diboride thin films *Acta Mater.* **186** 487–93
- [30] Farhadizadeh A, Vlček J, Houška J, Haviar S, Čerstvý R and Cervená M 2022 Hard and electrically conductive multi-component diboride-based films with high thermal stability *Ceram. Int.* **48** 540–7
- [31] Vlček J, Steidl P, Kohout J, Čerstvý R, Zeman P, Prokšová Š and Peřina V 2013 Hard nanocrystalline Zr-B-C-N films with high electrical conductivity prepared by pulsed magnetron sputtering *Surf. Coat. Technol.* **215** 186–91
- [32] Hohenberg P and Kohn W 1964 Inhomogeneous electron gas *Phys. Rev.* **136** B864–71
- [33] Kohn W and Sham L J 1965 Self-consistent equations including exchange and correlation effects *Phys. Rev.* **140** A1133–8
- [34] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 Generalized gradient approximation made simple *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865–8
- [35] Giannozzi P *et al* 2009 Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials *J. Phys.: Condens. Matter.* **21** 395502
- [36] Blöchl P E 1994 Projector augmented-wave method *Phys. Rev. B* **50** 17953–79
- [37] van de Walle A *et al* 2013 Efficient stochastic generation of special quasirandom structures *Calphad* **42** 13–8
- [38] Marzari N, Vanderbilt D, De Vita A and Payne M C 1999 Thermal contraction and disordering of the Al(110) surface *Phys. Rev. Lett.* **82** 3296–9
- [39] Petrman V and Houska J 2013 Trends in formation energies and elastic moduli of ternary and quaternary transition metal nitrides *J. Mater. Sci.* **48** 7642–51
- [40] Hill R 1952 The elastic behaviour of a crystalline aggregate *Proc. Phys. Soc. A* **65** 349–54
- [41] Teter D M 1998 Computational alchemy: the search for new superhard materials *MRS Bull.* **23** 22–7
- [42] Chen X-Q, Niu H, Li D and Li Y 2011 Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses *Intermetallics* **19** 1275–81
- [43] Tian Y, Xu B and Zhao Z 2012 Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals *Int. J. Refract. Hard Met.* **33** 93–106
- [44] Xie C, Zhang Q, Zakaryan H A, Wan H, Liu N, Kvashnin A G and Oganov A R 2019 Stable and hard hafnium borides: a first-principles study *J. Appl. Phys.* **125** 205109
- [45] Chen W-C, Lee C-T, Su J and Chen H-P 2019 The effects of annealing temperature on the structural properties of ZrB<sub>2</sub> films deposited via pulsed DC magnetron sputtering *Coatings* **9** 253
- [46] Duan Y H, Sun Y, Guo Z Z, Peng M J, Zhu P X and He J H 2012 Elastic constants of AlB<sub>2</sub>-type compounds from first-principles calculations *Comput. Mater. Sci.* **51** 112–6
- [47] Euchner H and Mayrhofer P H 2015 Designing thin film materials—ternary borides from first principles *Thin Solid Films* **583** 46–9
- [48] Thörnberg J *et al* 2020 Microstructure and materials properties of understoichiometric TiB<sub>x</sub> thin films grown by HiPIMS *Surf. Coat. Technol.* **404** 126537
- [49] Kiryukhantsev-Korneev P, Sytchenko A, Pogozhev Y, Vorotilo S, Orekhov A, Loginov P and Levashov E 2021 Structure and properties of Zr-Mo-Si-B-(N) hard coatings obtained by d.c. magnetron sputtering of ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> target *Materials* **14** 1932
- [50] Goncharov A A, Dub S N and Agulov A V 2013 Structure, composition, and physicomechanical characteristics of HfB<sub>2</sub> and Hf-B-N films *Phys. Met. Metallogr.* **114** 95–101
- [51] Goncharov A A, Konovalov V A, Dub S N, Stupak V A and Petukhov V V 2009 Structure, composition, and physicomechanical characteristics of tantalum diboride films *Phys. Met. Metallogr.* **107** 285–90

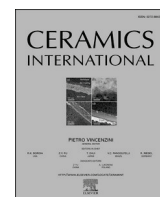
- [52] Otani S, Korsukova M M and Mitsunashi T 1998 Floating zone growth and high-temperature hardness of NbB<sub>2</sub> and TaB<sub>2</sub> single crystals *J. Cryst. Growth* **194** 430–3
- [53] Palisaitis J *et al* 2021 Where is the unpaired transition metal in substoichiometric diboride line compounds? *Acta Mater.* **204** 116510

**III D Vliv obsahu dusíku na vysokoteplotní stabilitu tvrdých a opticky průhledných amorfních povlaků Hf–Y–Si–B–C–N**

A. Farhadizadeh, J. Vlček, J. Houška, S. Haviar, R. Čerstvý, M. Červená,  
P. Zeman, M. Matas

Ceramics International **49** (2023) 6086–6093





# Effect of nitrogen content on high-temperature stability of hard and optically transparent amorphous Hf-Y-Si-B-C-N coatings

A. Farhadizadeh<sup>1</sup>, J. Vlček<sup>\*</sup>, J. Houška, S. Haviar, R. Čerstvý, M. Červená, P. Zeman, M. Matas

Department of Physics and NTIS - European Centre of Excellence, University of West Bohemia, Univerzitní 8, 30614, Plzeň, Czech Republic

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Thermal stability  
Oxidation resistance  
Optical properties  
Hardness  
Ab-initio simulations

## ABSTRACT

We study the effect of nitrogen content on functional properties, thermal stability and oxidation resistance of hard and optically transparent amorphous Hf-Y-Si-B-C-N coatings prepared by pulsed magnetron sputtering. Ab-initio simulations are performed to link the experimentally obtained properties with the atomic and electronic structures of the fabricated materials. It is shown that the content of N in the material, varied from subsaturation 46 at.% to saturation 51 at.%, is of significant importance for the optimization of thermal stability and tuning the refractive index and extinction coefficient. We identify an optimum N<sub>2</sub> content in the plasma and in turn N content in the coatings which outperform the previously introduced high-temperature material Hf<sub>6</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>29</sub>B<sub>12</sub>C<sub>2</sub>N<sub>45</sub>. The results constitute a progress in the efforts to combine multiple functional properties with exceptional (above 1300 °C) thermal stability and oxidation resistance.

## 1. Introduction

Due to an intriguing combination of desirable properties, including a high electrical and thermal conductivity, high hardness, high melting point, high thermal stability and fair oxidation resistance, HfB<sub>2</sub>-based ultra-high temperature ceramics have attracted much attention [1–4]. Materials from the HfB<sub>2</sub>-SiC system have received special attention because of their further improved oxidation resistance [5–8]. We studied Hf-B-Si-C coatings in our earlier works [9,10] and found that they have high hardness (up to 37 GPa), low electrical resistivity (on the order of 10<sup>-6</sup> Ωm), and oxidation resistance in the air up to 800 °C.

In parallel to varied fractions of all aforementioned elements, nitrogen incorporation has a strong effect on hardness, band gap, optical transparency, electrical conductivity and thermal stability. Optimization of some of these properties even requires the maximum achievable N content (given by the fraction of the other present elements [11]). In view of the role of nitrogen in ultrahigh thermal stability of amorphous Si-B-C-N coatings [12–18], we incorporated nitrogen into the Hf-B-Si-C system to stabilize the film structure, to limit the boron release from it and to extend its oxidation resistance well above 1000 °C [19–21].

In our recent paper [22], we specifically studied the high-temperature behavior of an optically transparent Hf<sub>6</sub>Si<sub>19</sub>B<sub>21</sub>C<sub>4</sub>N<sub>47</sub> coating and an electrically conductive Hf<sub>7</sub>Si<sub>22</sub>B<sub>23</sub>C<sub>6</sub>N<sub>40</sub> coating (note

that the conductivity constitutes a significant advantage over Hf-free Si-B-C-N). Both coatings were annealed in synthetic air up to 1500 °C, and the changes of the microstructure upon annealing, oxidation resistance and the influence of nitrogen content on these coatings were thoroughly investigated. The exceptional oxidation resistance of both coatings (very small mass changes up to 1500 °C) has been explained by a formation of a nanocomposite surface oxide layer. This layer contains HfO<sub>2</sub> nanocrystallites surrounded by a SiO<sub>2</sub>-based amorphous matrix.

Recently, it has been reported [23–28] that in hot sections of gas turbine engines, monosilicates and disilicates of rare-earth elements (RE), such as Y, Yb, Ho etc., can form a more durable protective barrier layer than pure silica. While silica degrades as exposed to high-temperature steam, the silicates limit this process, enhancing the life-time of the coatings. Thus, the range of achievable properties, extended by moving from simpler systems to quinary Hf-Si-B-C-N, can be further extended by moving to senary Hf-RE-Si-B-C-N. In our previous paper [29], we investigated the role of a small amount (2–3 at.%) of Y or Ho in amorphous Hf-RE-Si-B-C-N in order to prepare hard and optically transparent protective coatings with better thermal stability than that of quinary Hf-Si-B-C-N. These coatings were prepared by pulsed reactive magnetron co-sputtering only at a fixed 25% N<sub>2</sub> fraction in argon-nitrogen gas mixture.

<sup>\*</sup> Corresponding author.

E-mail address: [vlcek@kfy.zcu.cz](mailto:vlcek@kfy.zcu.cz) (J. Vlček).

<sup>1</sup> present address: Nanostructured Materials, Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM), Linköping University, Linköping SE-581 83, Sweden.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.250>

Received 21 July 2022; Received in revised form 23 September 2022; Accepted 19 October 2022

Available online 22 October 2022

0272-8842/© 2022 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

In the present paper, we investigate the effect of nitrogen on the high-temperature stability of hard and optically transparent Hf-Y-Si-B-C-N coatings prepared using the same deposition technique but at varied  $N_2$  fraction in argon-nitrogen gas mixture ( $[N_2]_{\text{plasma}}$ ) and in turn varied N content in the coatings ( $[N]_{\text{coating}}$ ). The stability of amorphous structures, hardness and optical properties is studied by annealing in He up to 1400 °C, and the oxidation resistance in the air is studied up to 1500 °C. The discussion of the effect of  $[N]_{\text{coating}}$  on (in the first place optical) properties of the materials is supported by examination of their atomic and electronic structures obtained by ab-initio simulations.

## 2. Methods

### 2.1. Materials preparation

A Balzers BAS 450 PM sputtering system with a planar rectangular unbalanced magnetron and a stationary substrate holder (see Ref. [30] for a drawing) was used to deposit the Hf-Y-Si-B-C-N coatings. The magnetron was driven by a pulsed dc power supply (Rübig MP 120) operating at a repetition frequency of 10 kHz with a deposition-averaged target power of 500 W, and a fixed 50  $\mu\text{s}$  negative-voltage pulse length (duty cycle of 50%) and a short-lived high positive voltage overshoots (higher than 200 V) after the negative voltage pulses. This sputter technique was proved to be a suitable method for a reproducible fabrication of high-quality defect-free hard amorphous Hf-Si-B-C-N coatings with high-temperature oxidation resistance in our recent works [19–22]. The coatings were reactively deposited in argon-nitrogen gas mixtures onto Si(001) and 6H-SiC(0001) substrates from a single composite target ( $127 \times 254 \text{ mm}^2$ ; boron carbide overlapped by plates of hafnium, yttrium and silicon) with fixed 15% Hf + 5% Y + 50% Si + 30%  $B_4C$  areal fractions in the target erosion area. During the reactive sputtering, the voltage pulse duration of 50  $\mu\text{s}$  is sufficiently short to avoid micro-arcing at the non-conductive layer formed on the  $B_4C$ -Hf-Y-Si target [14,19]. Varied  $[N_2]_{\text{plasma}}$  of 25%, 35% or 45% was used to control  $[N]_{\text{coating}}$ . The base pressure was  $1 \times 10^{-3}$  Pa. The working pressure was 0.5 Pa at a constant gas flow of  $\approx 25$  sccm. The target-to-substrate distance was 10 cm. The substrates were maintained at a floating potential and their temperature was set to 450 °C by an infrared heater. Samples of the coatings prepared in the same deposition (it was possible to prepare 6 samples simultaneously) as well as in different depositions performed under the same conditions exhibited the same properties in the as-deposited state and after annealing.

### 2.2. Materials characterization

The coating thickness was measured by profilometry using a Dektak 8 Stylus Profiler (Veeco) with a vertical resolution of 0.75 nm. The structure of as-deposited and annealed coatings was characterized by X-ray diffraction (XRD) using a PANalytical X'Pert PRO MPD diffractometer working in the Bragg-Brentano geometry using a  $\text{CuK}\alpha$  (40 kV, 40 mA) radiation, 0.25° divergence slit, 0.5° anti-scatter slit, 0.04 rad Soller slits, Ni filter for the  $\text{CuK}\beta$  elimination and an ultrafast semiconductor detector X'Celerator. To avoid a strong diffraction from the SiC substrate, a slightly asymmetrical diffraction geometry with an  $\omega$ -offset of 1.5° was used. Samples were scanned over the  $2\theta$ -range from 10° to 70° with a scanning speed of 0.04°/s. The data were processed by a PANalytical software package HighScore Plus.

The hardness and effective Young's modulus ( $E^* = E/(1-\nu^2)$  where  $E$  and  $\nu$  are the Young's modulus and the Poisson's ratio, respectively) of the as-deposited and annealed coatings were measured using an ultramicroindenter Fischerscope H100 with a maximum load of 20 mN. The uncertainty in presented hardness, evaluated by the WIN-HCU software using the Student's distribution with 95% probability, was within  $\pm 0.5$  GPa (as-deposited coatings) or  $\pm 1$  GPa (annealed coatings).

The optical constants (refractive index,  $n$ , and extinction coefficient,  $k$ ) of as-deposited and annealed coatings, as well as the thickness of

oxide layer at a surface of annealed coatings, were measured in the wavelength ( $\lambda$ ) range from 300 to 2000 nm (energy range from 0.62 to 4.13 eV) at the incidence angles of 65°, 70° and 75° in reflection using a J.A. Woollam Co. variable angle spectroscopic ellipsometer. Below we discuss (i) spectroscopic dependencies of the optical constants and (ii) their values at  $\lambda = 550 \text{ nm}$ ,  $n_{550}$  and  $k_{550}$ . The measured data were fitted using the WVASE software and an optical model which includes the SiC substrate, a bulk material described by the Cody-Lorentz oscillator and a (i) surface roughness layer (non-oxidized films) or (ii) layer representing surface oxidation (thick and very different from the bulk after annealing in the air, thin and closer to the bulk after annealing in He) and described by the Cauchy dispersion formula.

To investigate the thermal stability of the structure and functional properties in inert gas and the oxidation resistance in the air, the coatings were annealed in a symmetrical Setaram TAG 2400 thermogravimetric system with a high resolution of  $\pm 1 \mu\text{g}$ . The annealing experiments were carried out in He (99.9999%) to a temperature ( $T_{\text{He}}$ ) of 1100 °C, 1300 °C and 1400 °C and in the synthetic air (99.999%) up to a temperature of 1500 °C at a flow rate of 1 l/h, heating rate of 10 °C/min and cooling rate of 30 °C/min. In both cases, the coatings were analyzed on  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  large 6H-SiC substrates coated on one side. To evaluate mass changes in the coatings upon their annealing, the bare 6H-SiC substrate of the size corresponding to the uncoated side ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ) was annealed at the same heating conditions and its thermogravimetric (TG) signal was then subtracted.

Cross-sectional micrographs of the coatings were acquired in a scanning electron microscope (SEM) Hitachi SU-70 by imaging brittle fractured samples (without polishing) in secondary electron mode. To enhance the contrast and promote the charge dissipation, the specimens were sputter-coated by 1 nm of Cr. The accelerating voltage was 5 kV. The same SEM was used to perform wave dispersive spectroscopy (WDS, Magnaray, Thermofisher Scientific) in order to determine contents of all constitutive elements Hf, Y, Si, B, C and N (denoted  $[element]_{\text{coating}}$ ) and also contents of impurity elements O and Ar (in sum 3–4 at.% including estimated H content; not shown). Results from Rutherford backscattering spectrometry and the elastic recoil detection, for details see Ref. [29], were used as a calibration for lighter elements (B, C, O) and Ar. The other elements were determined using the Proza matrix correction employing pure elemental standards for Si, Y, Hf, Zr and BN standard for nitrogen determination.

### 2.3. Ab-initio calculations

Two representative experiment-based material compositions (with slight amendments leading to even numbers of valence electrons in 100-atom cubic periodic simulation cells) at experimentally relevant densities (packing factor of 0.44) were used to study the effect of varied  $[N_2]_{\text{plasma}}$ :  $\text{Hf}_6\text{Y}_3\text{Si}_{30}\text{B}_{12}\text{C}_2\text{N}_{47}$  (corresponding to  $[N_2]_{\text{plasma}} = 25\%$ ), and  $\text{Hf}_4\text{Y}_2\text{Si}_{28}\text{B}_{11}\text{C}_2\text{N}_{53}$  (corresponding to  $[N_2]_{\text{plasma}} = 45\%$ ). The consequences of this sufficiently large compositional difference resulting from the focus on the extremal  $[N_2]_{\text{plasma}}$  values of 25% and 45% can be well captured by ab-initio calculations: this is contrary e.g. to the too small difference between the compositions obtained at  $[N_2]_{\text{plasma}} = 35\%$  and 45% (Sec. 3.1). The amorphous atomic structures were predicted by ab-initio [31,32] Car-Parrinello molecular dynamics [33] as implemented in the CPMD code [34], using the liquid-quench algorithm [35], as detailed and justified for ZrBCN in Ref. [36]. Simulations of both materials were repeated 5 times with different starting atomic coordinates to suppress the statistical noise. The analysis of the bonding structure within the amorphous networks was performed similarly to [36], using representation of valence electron pairs by centers of maximally localized Wannier functions (WFCs) [37]. The electronic structures of the materials which have been predicted by liquid-quench simulations were obtained through static density-functional-theory calculations [31,32] with generalized-gradient approximation of the exchange and correlation functional [38] using ultrasoft pseudopotentials [39] and plane

waves (wavefunction and density energy cut-offs of 30 and 240 Ry, respectively), as implemented in the Quantum Espresso software package [40]. The 100-atom cells were sampled by a  $2 \times 2 \times 2$  Monkhorst-Pack  $k$ -point grid, contrary to a single  $k$ -point which was sufficient for the aforementioned predictions of the amorphous atomic structures.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Structure and properties of as-deposited coatings

Coatings of three different compositions, 1.4–1.8  $\mu\text{m}$  thick, were fabricated by varying  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}}$ . As shown in Table 1, increasing  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}}$  from 25% through 35% to 45% leads to increasing  $[\text{N}]_{\text{coating}}$  from 46 at.% through 50 at.% to 51 at.%. The decreasing gradient indicates that the numbers of 50 at.% and 51 at.% are approaching and in the latter case possibly reached the saturation  $[\text{N}]_{\text{coating}}$  value given by the rest of the composition (fractions of Hf, Y, Si, B and C). Nitrogen replaces the relatively heavy elements (Hf and Si), probably because the ratio of sputtering yield by  $\text{Ar}^+$  and sputtering yield by  $\text{N}_2^+$  is higher for Hf and Si than for  $\text{B}_4\text{C}$ . A case can be made that  $[\text{Y}]_{\text{coating}}$  may change qualitatively similarly to  $[\text{Hf}]_{\text{coating}}$  and  $[\text{Si}]_{\text{coating}}$ , but this was not captured by WDS due to the low value of the former. The partial replacement of Hf and Si by N leads to slightly decreasing hardness from 22.2 GPa to 20.8 GPa, while the  $H/E^*$  ratio of these coatings shows no particular dependence on their composition.

The structures of all as-deposited coatings are X-ray amorphous, *i.e.* independent of their elemental composition. The XRD pattern of the as-deposited coating  $\text{Hf}_4\text{Y}_2\text{Si}_{28}\text{B}_{11}\text{C}_2\text{N}_{50}$  ( $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 35\%$ ) is shown in Fig. 1 as an example. However, Fig. 2 shows that and how the calculated bonding statistics of the amorphous networks depend on the elemental composition. Increasing  $[\text{N}]_{\text{coating}}$  at a cost of decreasing  $[\text{Hf}]_{\text{coating}}$ , decreasing  $[\text{Y}]_{\text{coating}}$  and slightly decreasing  $[\text{Si}]_{\text{coating}}$  increases the number of SiN (most pronounced increase), BN and CN bonded atom pairs, and decreases the number of HfN, YN, SiSi (most pronounced decrease), SiB, SiHf and BC bonded atom pairs (albeit with high relative error in the last two cases). The decrease in HfN and YN bonds can be attributed to the decrease in  $[\text{Hf}]_{\text{coating}}$  and  $[\text{Y}]_{\text{coating}}$ , which is relatively more important than the increase in  $[\text{N}]_{\text{coating}}$ . All other changes can be characterized as a replacement of N-free bonds by N-containing bonds, approaching a saturation state when the sufficiently high  $[\text{N}]_{\text{coating}}$  allows that all other elements are almost exclusively bonded to nitrogen.

This change of calculated bonding statistics leads to different calculated density of electronic states near the Fermi level as shown in Fig. 3. Bonding of all other elements (with relatively low electronegativities) to nitrogen (with high electronegativity), *i.e.* increasing average difference in electronegativities of bonded elements, leads to widening of the band gap (the self-interaction is known to lower the band gaps calculated by DFT, but at preserved trends). For example, the width of intervals which include five highest occupied and five lowest unoccupied states is  $2.00 \pm 0.04$  eV for  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 25\%$  and  $2.99 \pm 0.06$  eV for  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 45\%$ .

The changes in calculated electronic structures, shown in Fig. 3, are behind the changes in measured optical properties shown in Fig. 4. First, increasing  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}}$  from 25% to 45% and in turn increasing  $[\text{N}]_{\text{coating}}$  from 46 at.% to 51 at.% leads to decreasing refractive index: see the vertically shifted  $n(E)$  dependencies in Fig. 4a. Second, increasing

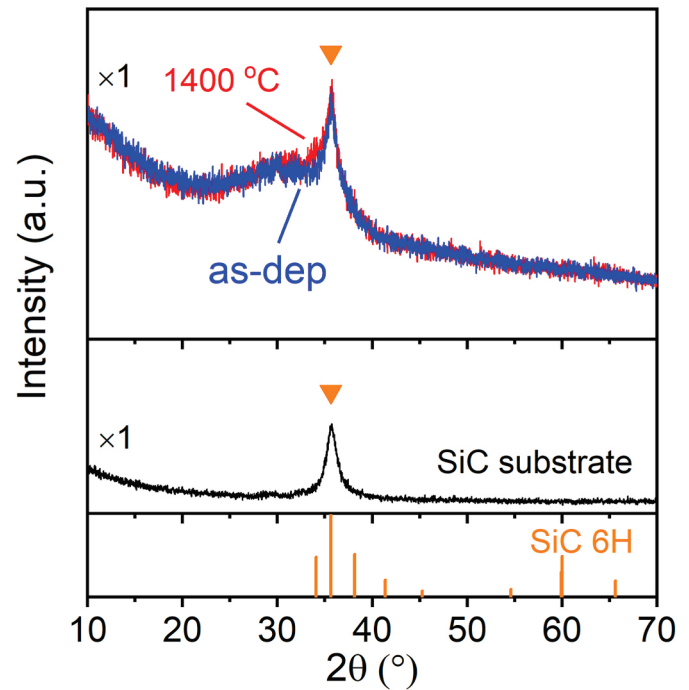


Fig. 1. XRD patterns of the  $\text{Hf}_4\text{Y}_2\text{Si}_{28}\text{B}_{11}\text{C}_2\text{N}_{50}$  coating before and after annealing in He up to 1400 °C.

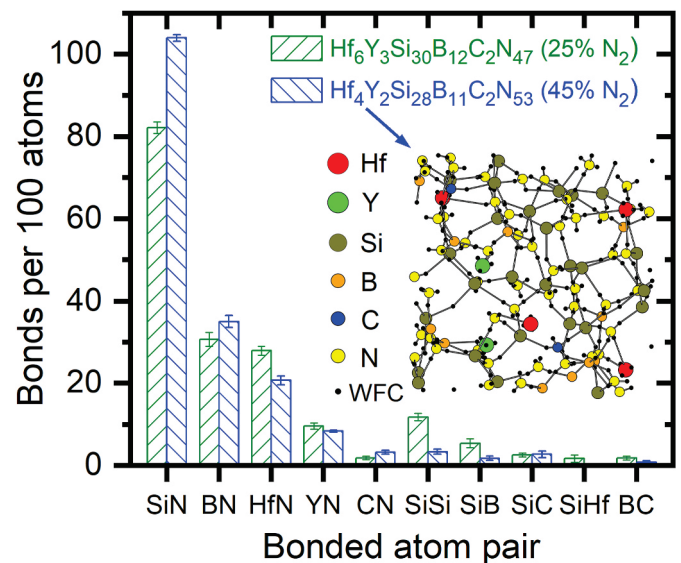


Fig. 2. Calculated bonding statistics of the materials  $\text{Hf}_6\text{Y}_3\text{Si}_{30}\text{B}_{12}\text{C}_2\text{N}_{47}$  (corresponding to  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 25\%$ ) and  $\text{Hf}_4\text{Y}_2\text{Si}_{28}\text{B}_{11}\text{C}_2\text{N}_{53}$  (corresponding to  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 45\%$ ). The inset shows a snapshot of the amorphous network from the end of the liquid-quench simulation of the latter material. The error bars are standard deviations of the mean, obtained by repeating each liquid-quench simulation  $5 \times$  with different initial atomic coordinates.

Table 1

Elemental composition (not including 3–4 at.% of Ar, O and H), mechanical properties, and optical properties at the wavelength of 550 nm (energy of 2.25 eV) of as-deposited Hf-Y-Si-B-C-N coatings prepared at various  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}}$  fractions.

$[\text{N}_2]_{\text{plasma}}$ (%)	$[\text{N}]_{\text{coating}}$ (at. %)	Coating composition (at. %)	Hardness (GPa)	$H/E^*$ ratio	Refractive index	Extinction coefficient
25	46	$\text{Hf}_6\text{Y}_3\text{Si}_{30}\text{B}_{12}\text{C}_2\text{N}_{46}$	22.2	0.13	2.22	$5 \times 10^{-4}$
35	50	$\text{Hf}_4\text{Y}_2\text{Si}_{28}\text{B}_{11}\text{C}_2\text{N}_{50}$	21.0	0.12	2.12	$<1 \times 10^{-4}$
45	51	$\text{Hf}_4\text{Y}_2\text{Si}_{27}\text{B}_{11}\text{C}_2\text{N}_{51}$	20.8	0.13	2.09	$<1 \times 10^{-4}$



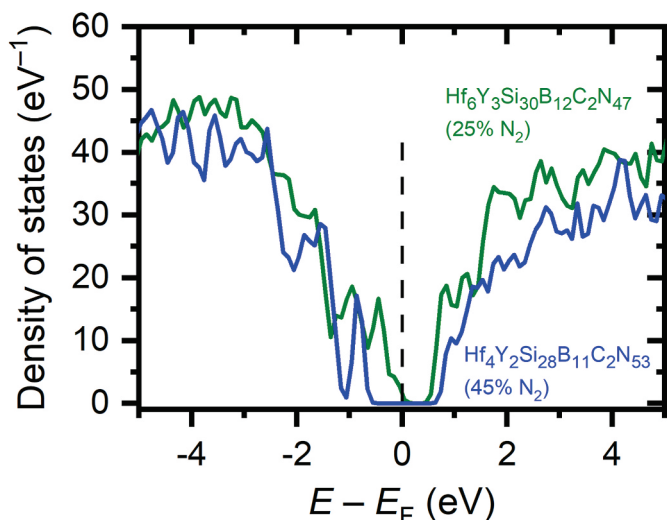


Fig. 3. The density of electronic states around the Fermi level ( $E_F$ ) for the materials  $Hf_6Y_3Si_{30}B_{12}C_2N_{47}$  (corresponding to  $[N_2]_{plasma} = 25\%$ ) and  $Hf_4Y_2Si_{28}B_{11}C_2N_{53}$  (corresponding to  $[N_2]_{plasma} = 45\%$ ).

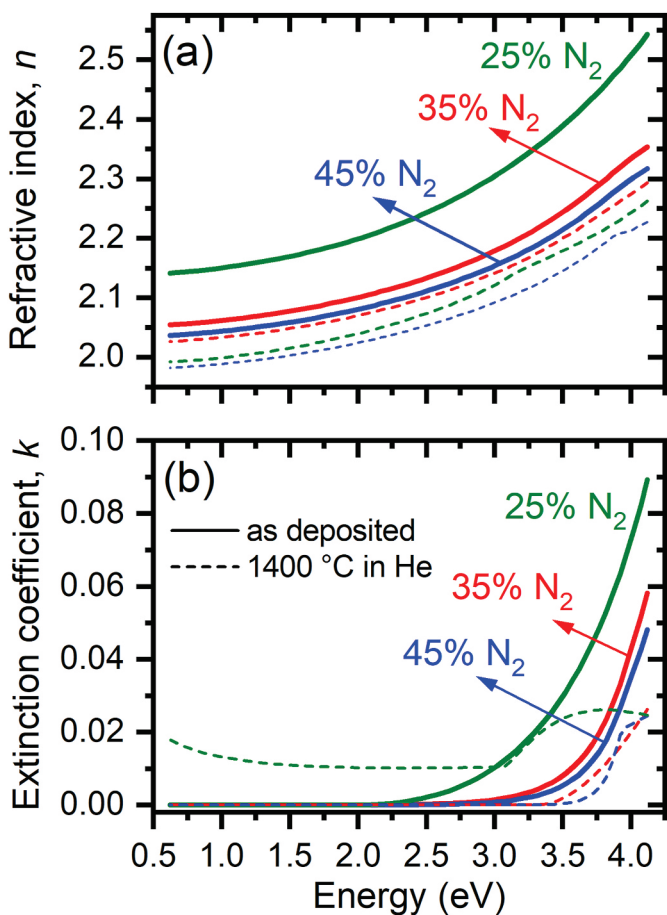


Fig. 4. Dependence of (a) the refractive index ( $n$ ) and (b) the extinction coefficient ( $k$ ) on the incident photon energy for the as-deposited (solid lines) and annealed (dashed lines) coatings. The annealing was carried out in He up to 1400 °C.

$[N]_{coating}$  opens the band gap also from the experimental point of view. The optical gap which constitutes one of the parameters of the Cody-Lorentz dispersion formula (Sec. 2.2) increases from 2.0 eV ( $[N]_{coating}$

= 46 at.%) to 3.4 eV (lower bound which does not include the Urbach energy;  $[N]_{coating} = 50\text{--}51$  at.%), and the energy at which the horizontally shifted  $k(E)$  dependencies in Fig. 4b drop close to zero consequently also increases (e.g.  $k < 10^{-3}$  for  $E < 2.35$  eV, 2.9 eV and 3.05 eV at  $[N]_{coating} = 46$  at.%, 50 at.% and 51 at.%, respectively). Table 1 quantifies these trends at the important  $\lambda = 550$  nm ( $E = 2.25$  eV, of course too low to fully capture the differences in electronic structures):  $n_{550}$  decreases with increasing  $[N]_{coating}$  from 2.22 to 2.09, and  $k_{550}$  drops from  $5 \times 10^{-4}$  to less than  $1 \times 10^{-4}$  (the measurement limit, reached for both  $[N]_{coating} = 50$  at.% and 51 at.%).

### 3.2. High-temperature stability in He

The thermal stability of the coatings was studied using TG analysis in He atmosphere up to 1400 °C as shown in Fig. 5, and using XRD and SEM performed after the annealing and shown in Figs. 1 and 6, respectively. Similar to XRD before the annealing, all XRD patterns after the annealing are also X-ray amorphous and independent of the elemental composition; so only the XRD pattern of annealed coating  $Hf_4Y_2Si_{28}B_{11}C_2N_{50}$  ( $[N_2]_{plasma} = 35\%$ ) is shown in Fig. 1 as an example. However, the SEM and TG analyses reveal that different coatings behave differently.

The coating prepared at  $[N_2]_{plasma} = 25\%$  ( $[N]_{coating} = 46$  at.%) exhibits a slight mass gain above 1300 °C (arguably an oxidation due to a very low amount of impurity  $O_2$  in the annealing chamber), followed by a steep mass loss above  $\approx 1350$  °C (clearly an onset of high-rate formation and loss of  $N_2$  molecules). The mass loss between 1350 °C and 1400 °C is  $25 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Note that the total mass of N atoms in the coating of present thickness is  $\approx 170 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . The enhanced diffusion rate can also result from microstructural changes (coarsening caused by crystallization [29]) in the  $\approx 90$  nm thick bottom part of the coating, as visible by SEM (see Fig. 6a). This coarsening is not visible in the corresponding SEM micrograph (for brevity not included) which was obtained before the annealing and which shows a fully homogeneous amorphous structure. Since these changes occur in a very small volume of the coating near the substrate, the coating appears X-ray amorphous.

The coating prepared at  $[N_2]_{plasma} = 35\%$  ( $[N]_{coating} = 50$  at.%) exhibits the onset of formation and loss of  $N_2$  molecules again close to  $\approx 1350$  °C. However, the mass loss up to 1400 °C is below  $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  compared to the aforementioned  $25 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . This may be due to the higher amount of strong covalent-ionic N-containing bonds (Fig. 2). The lower diffusion rate can be also caused by the fact that contrary to the former coating, no microstructural changes are observed in this sample (Fig. 6b).

The coating prepared at  $[N_2]_{plasma} = 45\%$  ( $[N]_{coating} = 51$  at.%)

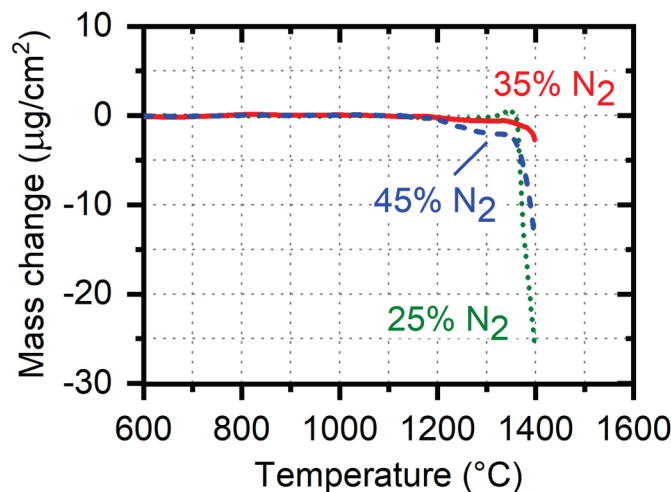
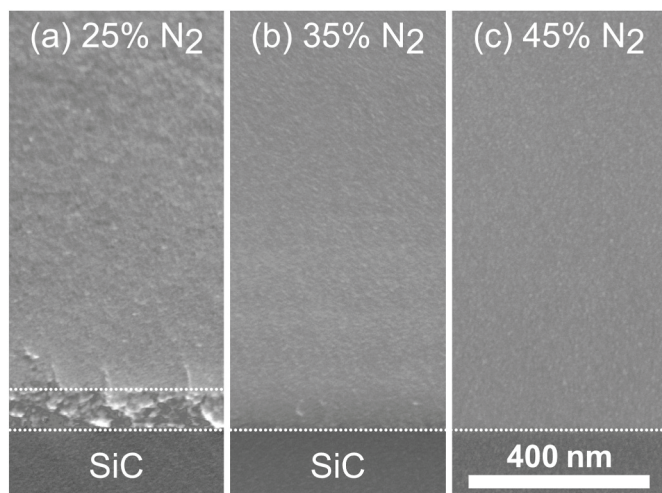


Fig. 5. Thermogravimetric curves of the coatings annealed in He up to 1400 °C.

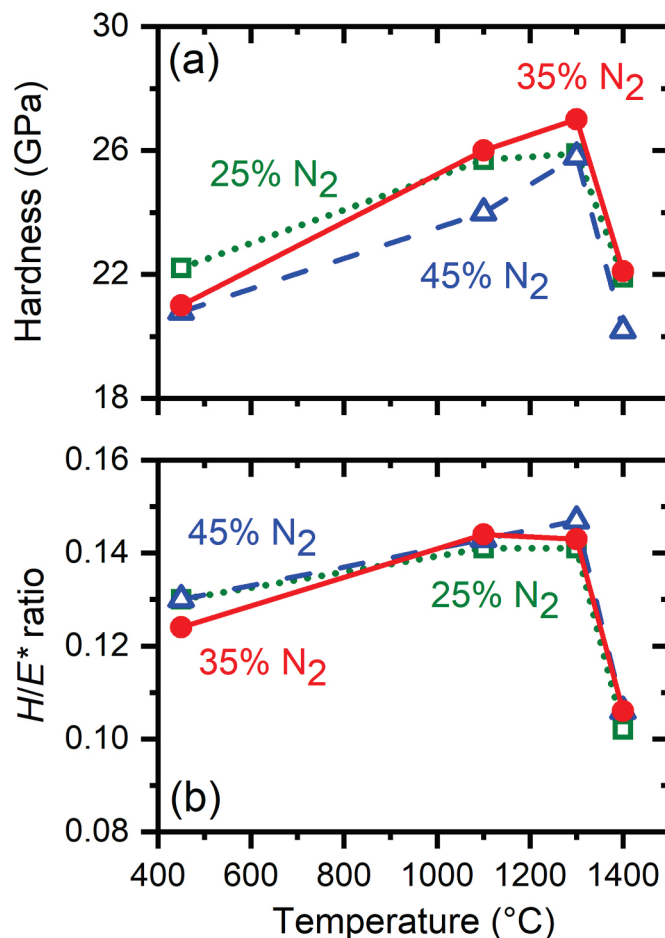


**Fig. 6.** Cross-sectional SEM micrographs of the coatings after annealing in He up to 1400 °C (all micrographs of the amorphous as-deposited coatings are similar to those in panels b and c).

starts to lose mass at about 1200 °C. Its mass loss up to 1400 °C of almost 14  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  is much higher compared to approximately 3  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  measured for the coating prepared at  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 35\%$ . The complexity of the relationships between the composition, structure and properties can be illustrated by the fact that the transition from  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 35\%$  ( $[\text{N}]_{\text{coating}} = 50 \text{ at.}\%$ ) to  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 45\%$  ( $[\text{N}]_{\text{coating}} = 51 \text{ at.}\%$ ), i.e. enhancement of the total mass of N atoms in the coatings of only  $\approx 3.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  (assuming exactly fixed coating thickness, and letting alone that only part of this extra nitrogen is in the top layer where the mass loss takes place) increases the mass loss up to 1400 °C of as much as  $\approx 11 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . A case can be made that the slight (and in itself probably beneficial) 1 at.% enhancement in  $[\text{N}]_{\text{coating}}$  resulting from increasing  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}}$  from 35% to 45% is less important than the parallel changes (i) in the fractions of the other elements resulting from different sputtering yields by  $\text{Ar}^+$  and by  $\text{N}_2^+$  and (ii) in the ion bombardment and densification of growing films. Nevertheless, the coating prepared at  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 45\%$  also remained completely amorphous (Fig. 6c). Collectively, the TG analysis indicates that the coating prepared at  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 35\%$  has the best thermal stability for most purposes.

The evolution of hardness and  $H/E^*$  ratio with the temperature of annealing in He is shown in Fig. 7. The hardness of all three coatings increases from  $\approx 21$ –22 GPa obtained after their deposition at 450 °C to  $\approx 26$ –27 GPa for  $T_{\text{He}} = 1300$  °C and then drops to  $\approx 20$ –22 GPa for  $T_{\text{He}} = 1400$  °C. The evolution of the  $H/E^*$  ratio with  $T_{\text{He}}$  follows the same trend as hardness: it increases from 0.12–0.13 at 450 °C to 0.14–0.15 for  $T_{\text{He}} = 1300$  °C and then falls to  $\approx 0.11$  for  $T_{\text{He}} = 1400$  °C. While the decrease of hardness at 1400 °C takes place in parallel to the  $\text{N}_2$  release shown in Fig. 5, the low-temperature changes in the mechanical properties up to at least  $T_{\text{He}} = 1100$  °C cannot be predicted by TG analysis. To put an example of a mechanism which can affect mechanical properties but does not require mass changes, it has been shown by ab-initio calculations for a similar system that the thermally activated rearrangement of atoms leads to the formation of Si-rich (around trapped Ar) and Si-poor zones [41]. The formation of such a nanocomposite structure can enhance the mechanical properties.

The change of bulk  $n_{550}$  (not including the thin surface layer, see the description of the optical model in Sec. 2.2) with  $T_{\text{He}}$  is shown in Fig. 8a. For  $T_{\text{He}} = 1100$  °C, the refractive index slightly decreases for all coatings: from 2.22 to 2.21 at  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 25\%$ , from 2.12 to 2.10 at  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 35\%$  and from 2.09 to 2.06 at  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 45\%$ . This indicates slightly decreasing densities due to stress relaxation. For  $T_{\text{He}} = 1300$  °C,  $n_{550}$  steeply decreases from 2.21 to 2.15 for the coating prepared at  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 25\%$  but it remains stable for those prepared at



**Fig. 7.** (a) Hardness and (b) its ratio to the effective Young's modulus ( $H/E^*$ ) as a function of the temperature of annealing in He.

$[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 35\%$  and 45%. For  $T_{\text{He}} = 1400$  °C,  $n_{550}$  of all coatings decreases but once again its decrease from 2.15 to 2.05 at  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 25\%$  is much more pronounced than from 2.10 to 2.08 at  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 35\%$  and from 2.06 to 2.04 at  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 45\%$ . The change of  $n(E)$  between the deposition temperature and  $T_{\text{He}} = 1400$  °C is shown in Fig. 4a for a wider range of energies. Qualitatively, this figure confirms that  $n(E)$  of all annealed samples is lower than that of the as-deposited ones. Quantitatively, there is a trend which is consistent with the mass changes evaluated by TG analysis: the drop of  $n(E)$  is the largest for the coatings prepared at  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 25\%$ , much smaller at  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 45\%$  and even smaller at  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 35\%$ .

Fig. 8b shows the thermal stability of  $k_{550}$  at  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 35\%$  and 45%, which is constant and lower than  $10^{-4}$  regardless of  $T_{\text{He}}$ . However,  $k_{550}$  at  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 25\%$  is much less thermally stable and increases with  $T_{\text{He}}$  from  $\approx 5 \times 10^{-4}$  to  $\approx 1 \times 10^{-2}$ . Again, the change of  $k(E)$  between the deposition temperature and  $T_{\text{He}} = 1400$  °C is shown in Fig. 4b for a wider range of energies. Indeed, it can be seen that the coating prepared at  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 25\%$  exhibits the largest changes not only at 2.25 eV (550 nm) but also at most of other energies. This includes non-zero  $k(E)$  at low energies below the band gap edge, possibly indicating a non-negligible role of free charge carriers in this semiconducting sample with an enhanced concentration of defects resulting from the annealing. Let alone the role of the thin, not fully amorphous and possibly scattering layer shown in Fig. 6a. This is contrary to the coatings prepared at  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 35\%$  and 45%, which exhibit  $k(E) < 1 \times 10^{-4}$  in the low-energy range also after the annealing.

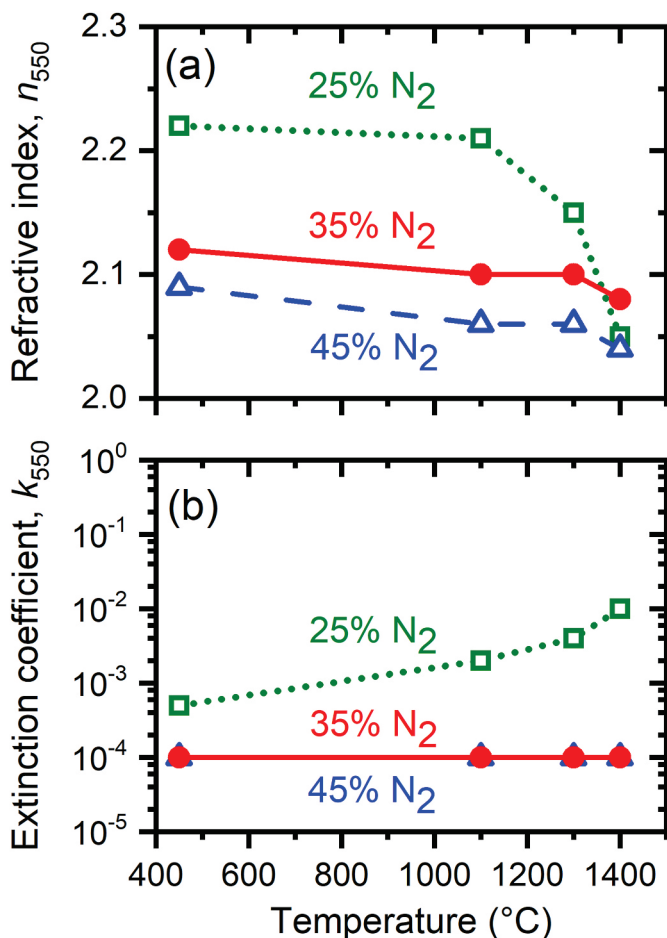


Fig. 8. Refractive index ( $n_{550}$ ) and extinction coefficient ( $k_{550}$ ) as a function of the temperature of annealing in He.

3.3. High-temperature oxidation resistance in air

The TG oxidation curves of the coatings prepared at  $[N_2]_{\text{plasma}} = 25\%$ , 35% and 45% and annealed in the air up to 1500 °C are shown in Fig. 9. Note that the measured total mass change may be given by a sum of (i) mass gain resulting from oxidation of the constituent elements, (ii) mass loss resulting from a formation and loss of volatile oxides (e.g.,

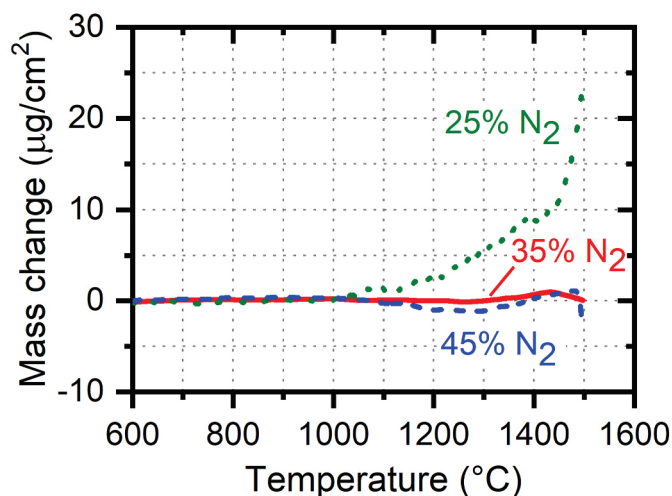


Fig. 9. Thermogravimetric curves of the coatings annealed in the air up to 1500 °C.

$B_2O_3$ ) and (iii) mass loss resulting from a formation and loss of  $N_2$  molecules. This complicated sum is behind the fact that some of the mass-temperature dependencies in Fig. 9 are even non-monotonic. Thus, the TG curves have been complemented by ellipsometric measurements of the thickness of the protective surface oxide layer. Despite the very different mass changes shown in Fig. 9, all three surface oxide layers obtained at  $[N_2]_{\text{plasma}} = 25\%$ , 35% and 45% exhibit very similar small thicknesses of 194 nm, 206 nm and 207 nm, respectively (let alone that the lowest thickness of 194 nm is actually associated with the highest mass change). It is clear that mass loss processes gain more relative importance for  $[N_2]_{\text{plasma}} = 35\%$  (where they almost perfectly compensate the mass gain processes) and especially for  $[N_2]_{\text{plasma}} = 45\%$  (where the total mass change is even negative in a part of the temperature range).

The main information shown in Fig. 9 is the onset of the oxidation. For  $[N_2]_{\text{plasma}} = 25\%$  the oxidation starts at  $\approx 1000$  °C, while for  $[N_2]_{\text{plasma}} = 45\%$  it is estimated to start at  $\approx 1300$  °C when the mass starts to increase. For  $[N_2]_{\text{plasma}} = 35\%$  the onset of the oxidation cannot be clearly identified due to the aforementioned almost perfect (within 1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) compensation of mass loss and mass gain processes, but it is assumed to be close to that for  $[N_2]_{\text{plasma}} = 45\%$ .

The XRD patterns of the coatings after annealing in the air up to 1500 °C are shown in Fig. 10. Three different crystalline phases are identified in the XRD patterns: cubic yttria-stabilized hafnia,  $c\text{-Hf}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$  (surface oxide layer of all coatings; PDF card No. 04-

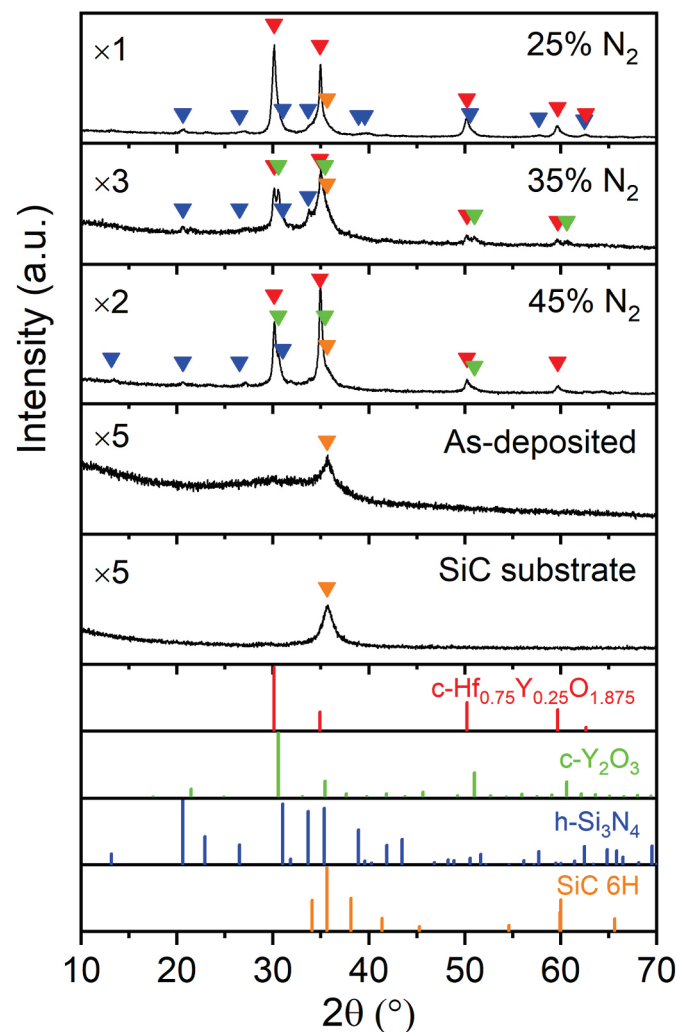


Fig. 10. XRD patterns before (the same for all samples, see also Fig. 1) and after annealing in the air up to 1500 °C.



006-5591), cubic yttrium oxide,  $c\text{-Y}_2\text{O}_3$  (surface oxide layer of coatings prepared at  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 35\%$  and probably also at  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 45\%$ ; PDF card No. 04-005-4575), and hexagonal silicon nitride,  $h\text{-Si}_3\text{N}_4$  (non-oxidized part of all coatings; PDF card No. 04-015-3265). First, it can be seen that higher  $[\text{Hf}]_{\text{coating}} + [\text{Y}]_{\text{coating}}$  at  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 25\%$  leads to a better crystallinity of the metal oxide part of the corresponding surface oxide layer (the other two XRD patterns had to be  $2\text{--}3 \times$  magnified). Second, the observation of  $c\text{-Y}_2\text{O}_3$  correlates with higher measured  $[\text{Y}]_{\text{coating}}/[\text{Hf}]_{\text{coating}}$  ratio at  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 35\%$  and  $45\%$  ( $\text{Hf}_4\text{Y}_2\text{Si}_{28}\text{B}_{11}\text{C}_2\text{N}_{50}$  and  $\text{Hf}_4\text{Y}_2\text{Si}_{27}\text{B}_{11}\text{C}_2\text{N}_{51}$ , respectively) compared to that measured at  $[\text{N}_2]_{\text{plasma}} = 25\%$  ( $\text{Hf}_6\text{Y}_2\text{Si}_{29}\text{B}_{11}\text{C}_2\text{N}_{46}$ ). Third, let us emphasize that in parallel to the crystalline metal oxide(s), the surface oxide layers include a  $\text{SiO}_2$ -based amorphous matrix. This statement is based on our previously published detailed analyses of similar Hf-Si-B-C-N coatings by electron microscopy [21] and supported by the measured refractive indices ( $n_{550}$ ) of all surface oxide layers in the investigated Hf-Y-Si-B-C-N coatings being in the range  $1.6 \pm 0.1$  (indeed, between that of  $\text{SiO}_2$  and that of  $\text{HfO}_2$ ).

#### 4. Conclusion

Hard and optically transparent Hf-Y-Si-B-C-N coatings were prepared via a pulsed reactive magnetron co-sputtering of a single 15% Hf + 5% Y + 50% Si + 30%  $\text{B}_4\text{C}$  target. The N content in the coatings has been varied from subsaturation 46 at.% through almost saturation 50 at.% to saturation 51 at.%. Ab-initio simulations were conducted to support the discussion.

The characteristics shared by all coatings are the following. All coatings (i) are X-ray amorphous in the as-deposited state, (ii) increase their hardness from  $\approx 21\text{--}22$  GPa to  $\approx 26\text{--}27$  GPa after annealing in He up to  $1300^\circ\text{C}$ , (iii) start to decompose after annealing in He up to  $1350^\circ\text{C}$ , (iv) exhibit a hardness drop to  $\approx 20\text{--}22$  GPa, but remain X-ray amorphous after annealing in He up to  $1400^\circ\text{C}$ , (v) exhibit a weak crystallization of  $h\text{-Si}_3\text{N}_4$  after annealing in the air to  $1500^\circ\text{C}$ , and (vi) exhibit a formation of a thin (close to 200 nm) surface oxide layer after the same annealing in the air to  $1500^\circ\text{C}$ .

The characteristics which depend on the N content are the following. Increasing N content from 46 at.% to 50–51 at.% leads to (i) higher fraction of N-containing bonds with a high difference of electronegativities of bonded elements, (ii) opening of a wider band gap, (iii) lower extinction coefficient in the high-energy range in the as-deposited state, (iv) lower extinction coefficient in most of the energy range after annealing in He up to  $1400^\circ\text{C}$  (the coatings remain transparent), (v) lower refractive index in the as-deposited state, (vi) slower decrease of the refractive index with the temperature of annealing in He and (vii) lower rate of formation and loss of  $\text{N}_2$  molecules after annealing in He up to more than  $1350^\circ\text{C}$ .

While most of these changes take place between 46 at.% and 50 at.% of N, further enhancement of the total N content to 51 at.% (possibly at a cost of slight changes in the rest of the composition or in the densification due to too high  $\text{N}_2$  content in the plasma) did not necessarily lead to a further improvement. In particular, the thermal stability during annealing in He, in terms of the formation and loss of  $\text{N}_2$  molecules as well as in terms of the decrease of the refractive index, is higher at 50 at.% than at 51 at.% N in the material.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### References

- [1] M.M. Opeka, I.G. Talmy, E.J. Wuchina, J.A. Zaykoski, S.J. Causey, Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium

- compounds, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 2405–2414, [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00129-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00129-6).
- [2] M.M. Opeka, I.G. Talmy, J. Zaykoski, Oxidation-based materials selection for  $2000^\circ\text{C} +$  hypersonic aerosurfaces: theoretical considerations and historical experience, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5887–5904, <https://doi.org/10.1023/B:JMASC.0000041686.21788.77>.
- [3] E. Opila, S. Levine, J. Lorincz, Oxidation of  $\text{ZrB}_2$ - and  $\text{HfB}_2$ -based ultra-high temperature ceramics: effect of Ta additions, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5969–5977, <https://doi.org/10.1023/B:JMASC.0000041693.32531.d1>.
- [4] W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, Refractory diborides of zirconium and hafnium, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1347–1364, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x>.
- [5] X. Ren, H. Li, Y. Chu, Q. Fu, K. Li, Ultra-high-temperature ceramic  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  coating for oxidation protection of  $\text{SiC}$ -coated carbon/carbon composites, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 12 (2015) 560–567, <https://doi.org/10.1111/ijac.12241>.
- [6] F. Monteverde, A. Bellosi, The resistance to oxidation of an  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  composite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1025–1031, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.05.009>.
- [7] C.M. Carney, Oxidation resistance of hafnium diboride—silicon carbide from 1400 to  $2000^\circ\text{C}$ , *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 5673–5681, <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3799-7>.
- [8] E. Zapata-Solvas, D.D. Jayaseelan, P.M. Brown, W.E. Lee, Thermal properties of  $\text{La}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{ZrB}_2$ - and  $\text{HfB}_2$ -based ultra-high temperature ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 3467–3472, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.009>.
- [9] J. Kohout, J. Vlček, J. Houska, 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, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.007>.
- [10] M. Zhang, J. Jiang, P. Mareš, J. Houska, 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, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.249>.
- [11] J. Houska, Maximum achievable N content in atom-by-atom growth of amorphous Si–B–C–N materials, *Materials* 14 (2021) 41666–41673, <https://doi.org/10.3390/ma14195744>.
- [12] J. Čapek, S. Hřeben, P. Zeman, J. Vlček, R. Čerstvý, J. Houska, 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, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.07.025>.
- [13] J. Kaláš, R. Vernhes, S. Hřeben, J. Vlček, J. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, High-temperature stability of the mechanical and optical properties of Si–B–C–N films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 518 (2009) 174–179, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.06.017>.
- [14] J. Vlček, P. Caltá, P. Steidl, P. Zeman, R. Čerstvý, J. Houska, J. Kohout, Pulsed reactive magnetron sputtering of high-temperature Si–B–C–N films with high optical transparency, *Surf. Coat. Technol.* 226 (2013) 34–39, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.03.033>.
- [15] P. Zeman, J. Čapek, R. Čerstvý, J. Vlček, Thermal stability of magnetron sputtered Si–B–C–N materials at temperatures up to  $1700^\circ\text{C}$ , *Thin Solid Films* 519 (2010) 306–311, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.08.080>.
- [16] V. Petřman, J. Houska, S. Kos, P. Caltá, J. Vlček, Effect of nitrogen content on electronic structure and properties of SiBCN materials, *Acta Mater.* 59 (2011) 2341–2349, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.12.030>.
- [17] D. Jia, B. Liang, Z. Yang, Y. Zhou, Metastable Si–B–C–N ceramics and their matrix composites developed by inorganic route based on mechanical alloying: fabrication, microstructures, properties and their relevant basic scientific issues, *Prog. Mater. Sci.* 98 (2018) 1–67, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.006>.
- [18] X. Ji, S. Wang, C. Shao, H. Wang, High-temperature corrosion behavior of SiBCN fibers for aerospace applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 19712–19720, <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04497>.
- [19] V. Šimová, J. Vlček, Š. Zuzjaková, J. Houska, Y. Shen, J. Jiang, E.I. Meletis, V. Peřina, Magnetron sputtered Hf–B–Si–C–N films with controlled electrical conductivity and optical transparency, and with ultrahigh oxidation resistance, *Thin Solid Films* 653 (2018) 333–340, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.03.064>.
- [20] P. Zeman, Š. Zuzjaková, P. Mareš, R. Čerstvý, M. Zhang, J. Jiang, E. Meletis, J. Vlček, Superior high-temperature oxidation resistance of magnetron sputtered Hf–B–Si–C–N film, *Ceram. Int.* 42 (2016) 4853–4859, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.171>.
- [21] P. Zeman, Š. Zuzjaková, R. Čerstvý, J. Houska, Y. Shen, J. Todt, J. Jiang, R. Daniel, J. Keckes, E.I. Meletis, Extraordinary high-temperature behavior of electrically conductive  $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{22}\text{C}_6\text{N}_{40}$  ceramic film, *Surf. Coat. Technol.* 391 (2020), 125686, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125686>.
- [22] Y. Shen, J. Jiang, P. Zeman, V. Šimová, J. Vlček, E.I. Meletis, Microstructure evolution in amorphous Hf–B–Si–C–N high temperature resistant coatings after annealing to  $1500^\circ\text{C}$  in air, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–11, <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40428-6>.
- [23] K.N. Lee, D.S. Fox, N.P. Bansal, Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1705–1715, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.12.013>.
- [24] B.-K. Jang, F.-J. Feng, K.-S. Lee, E. García, A. Nistal, N. Nagashima, S. Kim, Y.-S. Oh, H.-T. Kim, Thermal behavior and mechanical properties of  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  environmental barrier coatings after isothermal heat treatment, *Surf. Coat. Technol.* 308 (2016) 24–30, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.09.088>.
- [25] M.H. Lu, H.M. Xiang, Z.H. Feng, X.Y. Wang, Y.C. Zhou, Mechanical and thermal properties of  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ : a promising material for T/EBBC applications, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 1404–1411, <https://doi.org/10.1111/jace.14085>.



- [26] N. Al Nasiri, N. Patra, D. Horlait, D.D. Jayaseelan, W.E. Lee, Thermal properties of rare-earth monosilicates for EBC on Si-based ceramic composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 589–596, <https://doi.org/10.1111/jace.13982>.
- [27] Z. Tian, L. Zheng, Z. Li, J. Li, J. Wang, Exploration of the low thermal conductivities of  $\gamma$ -Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,  $\beta$ -Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,  $\beta$ -Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, and  $\beta$ -Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as novel environmental barrier coating candidates, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 2813–2823, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.04.022>.
- [28] Z. Tian, L. Zheng, J. Wang, P. Wan, J. Li, J. Wang, Theoretical and experimental determination of the major thermo-mechanical properties of RE<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (RE= Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, and Y) for environmental and thermal barrier coating applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 189–202, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.013>.
- [29] M. Kotrllová, P. Zeman, J. Houška, V. Šímová, M. Procházka, R. Čerstvý, S. Haviar, J. Vlček, Enhancement of high-temperature oxidation resistance and thermal stability of hard and optically transparent Hf–B–Si–C–N films by Y or Ho addition, *J. Non-Cryst. Solids* 553 (2021), 120470, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2020.120470>.
- [30] J. Vlček, Š. 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.* 23 (2005) 1513–1522, <https://doi.org/10.1116/1.2049298>.
- [31] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [32] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–A1138, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [33] R. Car, M. Parrinello, Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 2471–2474, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.2471>.
- [34] CPMD 3.13.1, Copyright 2000–2019 IBM Corporation and Max Planck Institute Stuttgart, [www.cpmc.org](http://www.cpmc.org).
- [35] N. Marks, Evidence for subpicosecond thermal spikes in the formation of tetrahedral amorphous carbon, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 2441–2446, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.2441>.
- [36] J. Houska, J. Kohout, J. Vlček, Effect of N and Zr content on structure, electronic structure and properties of ZrBCN materials: an ab-initio study, *Thin Solid Films* 542 (2013) 225–231, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.07.010>.
- [37] R. Resta, Quantum-mechanical position operator in extended systems, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 1800–1803, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.1800>.
- [38] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [39] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892–7895, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
- [40] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Condens. Matter Phys.* 21 (2009), 395502, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- [41] J. Houska, J. Kalaš, J. Vlček, M.M.M. Bilek, D.R. McKenzie, Effect of implanted argon on hardness of novel magnetron sputtered Si–B–C–N materials: experiments and ab initio simulations, *J. Condens. Matter Phys.* 19 (2007), 196228, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/19/196228>.

### **III E Základní magnetický stav nitridu holmia**

M. Matas, J. Houška

Předloženo k posouzení k publikaci (2023)

## **Magnetic ground state of holmium nitride**

Martin Matas\*, Jiri Houska

*Department of Physics and NTIS – European Centre of Excellence, University of West Bohemia, Univerzitni 8, 306 14 Plzen, Czech Republic*

### **Abstract**

Rare-earth mononitrides such as HoN exhibit a wide range of useful properties leading to potential applications as magnetic semiconductors, spintronic half-metals, or magnetocaloric refrigerants in hydrogen liquefaction systems. First-principle calculations of electronic structures and related properties of such materials should correctly reproduce their magnetic moment. First, we identify the unusually high number of unoccupied electronic states which guarantees that the energy minimum identified is the global one. Second, we develop a method which allows the experimentally relevant magnetisation to constitute an energy minimum, emphasising the favourable distribution of the spins in an exceptionally large simulation cell. Third, we examine the dependence of selected HoN characteristics on the cell size and on the magnetisation. The results provide a theoretical insight into the spin structure of rare-earth nitrides and allow one to use the correct methodology of similar calculations of properties of strongly correlated materials.

**Keywords:** ab-initio, rare-earth nitride, magnetic structure, electronic structure

\*) corresponding author

e-mail address: [matasma@kfy.zcu.cz](mailto:matasma@kfy.zcu.cz)

phone number: +420 377 63 2262

## 1. Introduction

Rare-earth (RE) monopnictides are compounds of RE and group V elements which attract great attention and have been intensively studied both experimentally and theoretically as possible magnetic semiconductors, magnetocaloric refrigerants, and recently also as potential half-metals applicable in the emerging field of spintronics [1,2]. The chemical behaviour of all RE elements is very similar because of the same structure of the outer electron shells, so all RE monopnictides crystallise in the face-centred cubic structure ( $Fm\bar{3}m$ , NaCl prototype). However, different occupations of the highly localised  $4f$  orbital affect the magnetic and electronic-transport properties of compounds containing different RE elements. Here, many open questions remain. Experimentally, it is challenging to prepare impurity-free stoichiometric single crystals. Theoretically, obtaining an accurate description of the electronic structure is problematic due to a strong correlation of the  $4f$  electrons.

RE nitrides exhibit the lowest anion size of the pnictide family, leading to distances among individual RE atoms in RE nitrides that are similar or even shorter than those in RE metals [3,4]. Therefore, RE nitrides stand on the border [1] between semiconductors [5] and semimetals [6]. This can lead to half-metallic properties, *i.e.* (semi)metallicity for one spin and semiconductivity or isolating behaviour for the other, leading to a complete spin polarisation of the states at the Fermi level. This indicates a potential use in modern cryogenic superconducting and quantum-computing electronics such as non-volatile magnetic random access memories [7].

Holmium nitride, for instance, is frequently considered as a semiconductor with measurable [8,9] but narrow indirect band gaps for both spins [10–12], while some studies also point to its possible (half-)metallicity [13,14]. Considering the magnetic ordering, bulk HoN was confirmed to exhibit ordered magnetic moment (net ferromagnetism) up to the Curie temperature  $T_C = 18$  K, corresponding to the highest magnetic entropy change induced by isothermal demagnetisation [4] and to the occurrence of magnetic reflection of neutrons [15]. Slightly lower  $T_C$  [16] has been revealed by examinations of specific heat capacity [17,18] or of HoN nanoparticles [19,20]. Because Ho is the RE element with the highest magnetic moment [16,21,22], HoN exhibits a strong magnetocaloric effect [4,[18]–20,23]. The aforementioned application as a magnetocaloric refrigerant, specifically within hydrogen-

storage applications, is in the case of HoN supported by its high thermal conductivity, inertness to H<sub>2</sub>, and  $T_C$  close to H<sub>2</sub> boiling point [4,19,20,24].

Density-functional theory (DFT) [25,26] calculations of some HoN properties (in the first place structural or elastic) do not necessarily require any special treatment of the electronic self-interaction [27] or can lack spin polarisation [28]. Moreover, the mentioned properties can be quantified by means of classical interionic potentials [29]. However, since the earliest first-principle calculation on gadolinium pnictides [30], many methods [1,2,31,32] have been employed to treat the strong electronic correlation and to overcome the self-Coulomb and self-exchange interactions, resulting in the notorious underestimation of the band gap by the standard spin-polarised DFT. There are methods based on the self-interaction correction [33,34] (already applied to HoN [10,35]), the Green's function-based  $GW$  approximation [36,37] (too computationally expensive in the case of large simulation cells necessary for the present work), hybrid functionals including an exact Hartree–Fock exchange term [38,39], the recent DFT–1/2 approach [40], or the dynamical mean-field theory [41].

One of the most widely used methods of the treatment of the electronic correlation is the Hubbard-corrected DFT (DFT+ $U$ ) [42], originally proposed to describe strongly correlated electrons in Mott insulators. The inclusion of  $U$  does not remove the self-interaction in itself, but it fixes the resultant underlocalisation of particles and incorrect magnetic structure. In particular, there is a penalty for partial occupation of the localised orbitals, favouring a disproportionation of fully occupied states which go up by  $\approx U/2$  and completely empty states which go down by  $\approx U/2$  [43] (neglecting non-sphericity of the electronic interaction, *i.e.* the Hund's rule exchange parameter  $J$  which would otherwise lead to  $U_{\text{eff}} = U - J$  [44], and neglecting  $V$  in the method DFT+ $U$ + $V$  [45]). The costs of DFT+ $U$  are not higher than those of standard DFT. Since the first application of DFT+ $U$  to RE monopnictide CeSb [43], it has been applied to numerous RE compounds [11,14,46–50]. The present paper is partially motivated by the fact that correct DFT+ $U$  calculations require a correct  $U$  value valid for a specific exchange-correlation functional, and the theoretical identification of this  $U$  value (an experimental identification by comparison with *e.g.* photoelectron and Bremsstrahlung spectroscopy is beyond the paper scope) for materials with a band gap requires correct description of material's magnetism.

The  $U$  value can be calculated from first principles based *e.g.* on supercells with constrained occupations of localised orbitals of one atom [51,52] or on a linear response within density-

functional perturbation theory (DFPT) [53,54]. However, the DFPT calculations of  $U$  disqualify the common and harmless DFT convergence-enhancing practice of treating insulators and semiconductors as metals by setting a small but non-zero smearing of the occupations of electronic states near the Fermi level. The reason is based on a term present in DFPT for metals, proportional to the inverse of the density of states at the Fermi level (Eq. (79) in Ref. [55]), whose extremal value may cause the numerical divergence of the calculation. Therefore, fixed electronic occupations are required in the case of  $U$  calculations for materials with a band gap, including HoN. This approach, however, excludes the possibility of optimising the total magnetisation during the self-consistent wave-function optimisation since the numbers of spin-up and spin-down valence electrons are to be known *a priori*. Consequently, a procedure has to be performed where the magnetisation is first calculated at smeared electronic-state occupations, and DFPT determination of  $U$  at fixed occupations and at the previously quantified magnetisation follows.

The objective of this paper is to set up a methodology for obtaining the ground-state magnetic structure (useful not only in itself but also *e.g.* for the identification of appropriate  $U$  value) of RE mononitrides from standard DFT models, using HoN as a test case. The effect of the number of electronic states considered in the calculations ( $N_{\text{total}}$ ) and – even more importantly – the importance of a sufficient size of the simulation cell are discussed. The criterion of success is to obtain an energy minimum corresponding to the experimental low-temperature ferromagnetic moment of Ho atoms  $m = 6.5 \mu_{\text{B}}$  [56] or  $\approx 7.0 \mu_{\text{B}}$  [4] in bulk HoN (well below the maximum ordered moment  $gJ = 10.0 \mu_{\text{B}}$  [15,21,56] due to crystal-field interactions [57] and between other  $m$  values of  $3.2 \mu_{\text{B}}$  reported for thin-film HoN [3] and  $8.9 \mu_{\text{B}}$  assuming long-range spiral ordering – difficult to describe by first-principle calculations – rather than ferromagnetic ordering [15]). This low-temperature  $m = 6.5\text{--}7.0 \mu_{\text{B}}$  per Ho atom is not to be confused with high-temperature paramagnetic  $m = 10.3 \mu_{\text{B}}$  [6],  $10.7 \mu_{\text{B}}$  [56], or  $10.8 \mu_{\text{B}}$  [15] per Ho atom (close to the theoretical value  $gJ\sqrt{J(J+1)} = 10.6 \mu_{\text{B}}$  [16]).

## 2. Methods

The calculations were performed on the level of spin-polarised (assuming collinear spins, leading to various net total magnetic moments) DFT [25,26] involving generalised-gradient-approximated exchange and correlation [58], as implemented in the Quantum ESPRESSO software package [59]. Kohn–Sham equations were expanded in a plane-wave basis with

wave-function and charge-density energy cut-offs of 60 and 360 Ry, respectively. Atomic cores and inner electron shells of Ho and N were represented by a norm-conserving 13-electron pseudopotential [60] and by an ultrasoft 5-electron pseudopotential [61], respectively; this combination not only allowed spin polarisation thanks to the presence of *f*-electrons but also yielded satisfactory convergence of the self-consistent wave-function optimisation at the aforementioned moderate energy cut-offs. Marzari–Vanderbilt smearing of the occupations of the states near the Fermi level [62] of the width of 0.1 eV was used. Geometrical optimisation was performed to reduce all force components acting on each atom below  $\approx 4.1 \times 10^{-11}$  N  $\approx 26$  meV/Å.

Magnetic moments associated with individual atoms in the face-centred cubic ( $Fm\bar{3}m$ , NaCl prototype) HoN crystals were studied using various periodic simulation cells containing up to 16 HoN formula units (f.u.): 1-f.u. primitive rhombohedron (2 atoms; Brillouin zone sampled by an  $18 \times 18 \times 18$  Monkhorst–Pack **k**-point grid [63]), 2-f.u. double rhombohedron (4 atoms,  $18 \times 9 \times 18$  **k**-points), 4-f.u. conventional cube (8 atoms,  $12 \times 12 \times 12$  **k**-points), 8-f.u. double cube (16 atoms,  $12 \times 6 \times 12$  **k**-points), and 16-f.u. quadruple cube (32 atoms,  $12 \times 6 \times 6$  **k**-points). Throughout this paper, the term cell size refers to the number of atoms, not to the volume. For each crystal, its ground-state energy, lattice constant, bulk modulus, and its pressure derivative were obtained by varying the lattice parameter with a 1% step in the range of 90%–110% of the experimental equilibrium lattice constant of  $\approx 4.87$  Å [3,4,15,56,64], producing up to 21-datapoint energy–volume curve (see Fig. 1 for an example) to fit the Birch–Murnaghan equation of state [65]. The fitting procedure did not include datapoints representing local energy minima and/or poor convergence and lying above the curve representing a global energy minimum. The formation energy ( $E_{\text{form}}$ ) of a particular HoN configuration was obtained as a difference between its ground-state energy and the energy of the same set of atoms in the form of gas N<sub>2</sub> and ferromagnetic metal Ho.

Two types of calculations were performed for each simulation-cell size, differing in the way of treating the total magnetisation ( $M_{\text{total}}$ : unpaired spin density – not to be confused with a density of magnetic moments *m*; evaluated as a space integral and therefore not necessarily integer). First,  $M_{\text{total}}$  was a free quantity, optimised together with the wave function during the self-consistent solution of the Kohn–Sham equations. Each calculation was performed 5× with starting magnetisation of Ho atoms constituted by uniform and parallel spins (ferromagnetic ordering) corresponding to  $M_{\text{total}} = 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, \text{ or } 5.0 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ , without any significant effect of the magnitude choice on any quantity of interest. Second,  $M_{\text{total}}$  was fixed

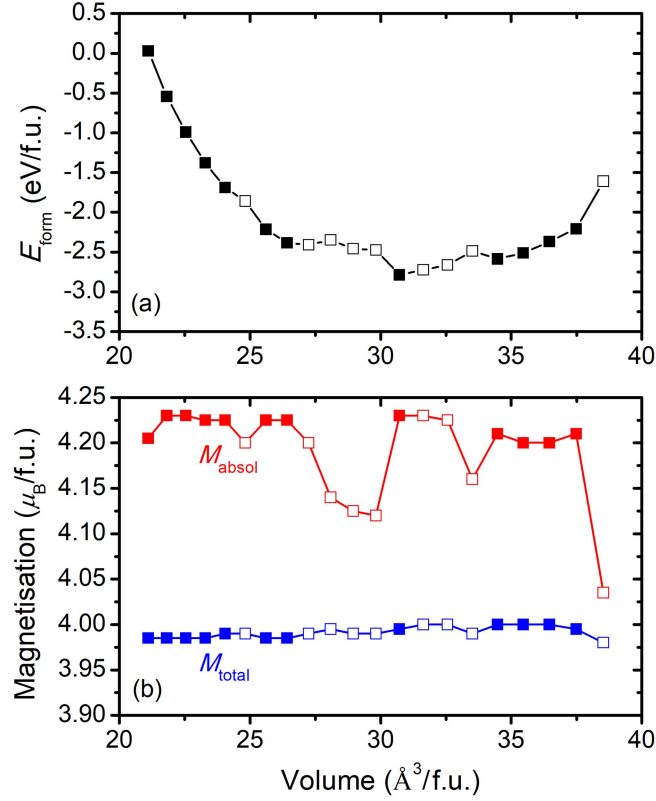


at selected values, and the  $E_{\text{form}}$  dependence on  $M_{\text{total}}$  was evaluated. In some cases, the convergence of the wave-function optimisation of the second type to reliable energy minima was achieved (and thus, the number of datapoints involved in the Birch–Murnaghan fitting was enhanced) by setting the initial spin structure based on that resulting from successfully converged wave functions for similar volumes of the given  $M_{\text{total}}$  and simulation-cell size. In addition to evaluating or enforcing the total magnetisation, absolute magnetisation ( $M_{\text{absol}}$ ; space integral of the absolute value of the local magnetisation) was evaluated for each configuration. Magnetisation associated with individual atoms (integral spin values in spheres around them) has been evaluated as well. Note that  $M_{\text{total}}$  is equal to  $M_{\text{absol}}$  for the ferromagnetic configuration, while it is zero for the antiferromagnetic configuration.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Calculations at free total magnetisation

Figure 1 shows an example of the results of the self-consistent optimisation of the wave function including spin orientations for the case of the 2-f.u. simulation cell. There is a dependence of  $E_{\text{form}}$  (Fig. 1a) and absolute and total magnetisation (Fig. 1b) on the isotropically varied volume. In this calculation we employed  $N_{\text{total}} = 22 = 1.22N_{\text{occ}}$  single-electron states (occupied or unoccupied) per f.u., where  $N_{\text{occ}} = 18$  is the number of occupied states (at zero temperature) per f.u. ( $N_{\text{total}}$ ,  $N_{\text{occ}}$ , and especially  $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}}$ , both here and below, would of course change in case of describing quantum-mechanically also some of the non-valence electrons). As indicated in Sec. 2, there are (i) full symbols representing a reliable Birch–Murnaghan curve and (ii) empty symbols representing local energy minima and/or poor convergence, leading not only to enhanced energy (Fig. 1a) but also to a deviation in  $M_{\text{absol}}$  (Fig. 1b). While  $M_{\text{total}}$  stays in the narrow region between 3.98 and 4.00  $\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  (first fingerprint of the fact which is also discussed below: one value of  $M_{\text{total}}$  can be realised by various spin structures),  $M_{\text{absol}}$  fluctuates between 4.04  $\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  (wave function representing only a local energy minimum for a given volume) and 4.23  $\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  (global energy minimum for a given volume: the figure shows that higher  $M_{\text{absol}}$  generally leads to lower energy).



**Figure 1.** Example of a dependence of energy (panel a) and absolute and total magnetisation (panel b) on the volume, obtained with the 2-f.u. cell at free magnetisation (starting in a ferromagnetic state with  $M_{\text{total}} = 4 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ ). Full symbols represent datapoints involved in Birch–Murnaghan fitting, empty symbols represent excluded ones.

Table 1 lists all calculations performed with  $M_{\text{total}}$  as a self-consistently optimised quantity. The table shows the effect of the number of electronic states (expressed in terms of  $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}}$ ) on resulting  $M_{\text{total}}$ . First, the table confirms that a free Ho atom exhibits  $M_{\text{total}} = 3.0 \mu_{\text{B}}$  (3 unpaired electrons), corresponding to 7 spin-up and 4 spin-down  $f$ -electrons coming from the pseudopotential. Second, in HoN crystal, these electrons are absorbed by molecular orbitals, yielding a different preferred  $M_{\text{total}} = 4.0 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  On the one hand, this preferred value is independent of varied cell size (see Table 1 at enhanced  $N_{\text{total}}$ ) and of its isotropic deformation (similarly to the example in Fig. 1b), while its dependence on the initial spin configuration (the ferromagnetic energy minimum is not the only one) is related to Sec. 3.2. On the other hand, whether this preferred value is achieved in some cases depends on whether  $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}}$  has the routinely used default value given by the simulation code of  $\approx 1.20$  before rounding  $N_{\text{total}}$  to an even integer (this part of presented calculations intentionally employs the default rounding, leading to  $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}} = 1.19\text{--}1.22$ , not rounding to a single  $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}}$  value independent of the cell size) or whether it is enhanced. In particular, simulation cells of 4 and 8 HoN formula units exhibit abrupt changes of  $M_{\text{total}}$  from  $3.5 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  at  $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}} = 1.19$

(integral spin values in spheres around one quarter of Ho atoms are below those around the other Ho atoms) to  $4.0 \mu_B/\text{f.u.}$  at  $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}} = 1.67$ . Regarding  $M_{\text{absol}}$ , the scarcity of space areas with negative net spin implies a notable similarity of  $M_{\text{absol}}$  and  $M_{\text{total}}$ : the former exhibits values by factors of only 1.12 and 1.04 higher than the latter for  $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}} = 1.19$  and 1.67, respectively. The presented role of  $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}}$  is independent of the type of smearing of the occupations of the states near the Fermi level and is present also in models using the tetrahedron method of treating the electronic-state occupations [66] (not shown).

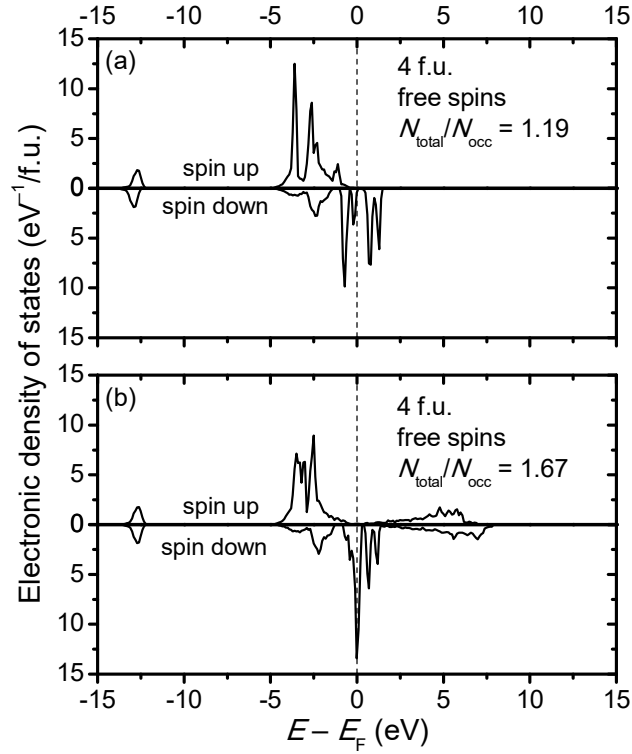
**Table 1.** Total magnetisation ( $M_{\text{total}}$ ), obtained as a self-consistently optimised quantity (in optimisation starting in a ferromagnetic state), at varied simulation-cell size and varied ratio of the number of all electronic states considered ( $N_{\text{total}}$ ) to the number of occupied states ( $N_{\text{occ}}$ ). The latter has either the frequent default value ( $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}} = 1.20$  before rounding  $N_{\text{total}}$  to an even integer, at  $\geq 8$  unoccupied single-electron states per simulation cell) or an enhanced value.

Type of calculation	Simulation-cell size	Number of states considered, $N_{\text{total}}$	Total magnetisation, $M_{\text{total}}$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )
Free Ho atom		$1.69N_{\text{occ}}$	3.0
Default $N_{\text{total}}$	1 HoN f.u.	$1.44N_{\text{occ}}$	4.1
	2 HoN f.u.	$1.22N_{\text{occ}}$	4.0
	4 HoN f.u.	$1.19N_{\text{occ}}$	3.5
	8 HoN f.u.	$1.19N_{\text{occ}}$	3.5
Enhanced $N_{\text{total}}$	1 HoN f.u.	$1.67N_{\text{occ}}$	4.1
	2 HoN f.u.	$1.67N_{\text{occ}}$	4.0
	4 HoN f.u.	$1.67N_{\text{occ}}$	4.0
	4 HoN f.u.	$2.22N_{\text{occ}}$	4.0
	8 HoN f.u.	$1.67N_{\text{occ}}$	4.0
	16 HoN f.u.	$1.67N_{\text{occ}}$	4.0

Furthermore, the increase in  $M_{\text{total}}$  after the enhancement of  $N_{\text{total}}$  is accompanied by a decrease in energy: while calculations with cells of 4 and 8 f.u. and  $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}} = 1.19$  lead only to a local energy minimum characterised by  $E_{\text{form}} = -2.32 \text{ eV/f.u.}$  (actually published in – and sufficient for the conclusions of – our recent work [67]), enhancing  $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}}$  to 1.67 enables reaching the global minimum characterised by  $E_{\text{form}} = -2.76 \text{ eV/f.u.}$  Further increase in  $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}}$  (shown in the table for 2.22) does not lead to further differences in  $M_{\text{total}}$  or  $E_{\text{form}}$ .

Figure 2 (an example for the 4-f.u. cell) shows the effect of  $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}}$  (1.19 or 1.67) on the electronic structures and supports the finding that the frequent default choice  $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}} \approx 1.20$  (again, before rounding  $N_{\text{total}}$  to an even integer) may not lead to a reliable energy minimum.

The nonmagnetic peak near  $-13$  eV consists of nitrogen  $s$ -electrons, while all the peaks near the Fermi level ( $E_F$ ) consist mainly of holmium  $f$ -electrons. The unoccupied states, observed at  $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}} = 1.67$ , are mainly holmium  $d$ -states. The peaks in the top part of Fig. 2b (majority spins at  $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}} = 1.67$ ) are broader than those in the top part of Fig. 2a (majority spins at  $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}} = 1.19$ ), and, indeed, correspond to the higher  $M_{\text{total}}$ . Note that while the quantitative energy positions of the obtained electronic bands lead to unrealistically short distances between the occupied and unoccupied states, the described qualitative appearance of the densities of states is well captured by the used standard DFT. The top part of Fig. 2a actually shows that considering as few as  $1.19N_{\text{occ}}$  electronic states in spin-polarised calculations is not even sufficient for describing the occupied majority-spin states and thus causes the aforementioned undesirable effects, such as the decrease in the magnetisation of some Ho atoms and subsequent increase in total energy.



**Figure 2.** Electronic density of states for majority spins up and minority spins down obtained with spin orientations as a free quantity at two different ratios of the number of all electronic states considered ( $N_{\text{total}}$ ) to the number of occupied states ( $N_{\text{occ}}$ ):  $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}} = 1.19$  (panel a) and  $1.67$  (panel b).

### 3.2. Calculations at fixed total magnetisation

In the next step we take into account also the experimental value of  $M_{\text{total}}$ . The 10  $f$ -electrons of Ho (not including the single  $d$ -electron which is expected to be involved in covalent

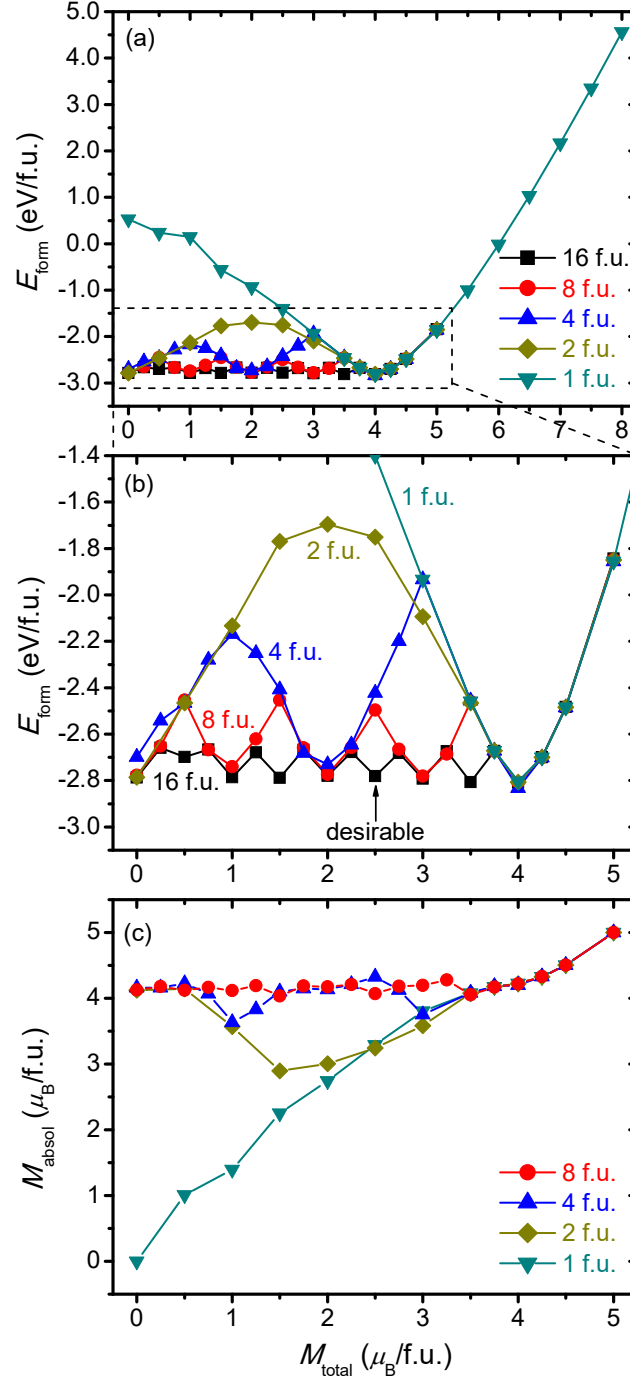
bonding) lead to quantum numbers  $L = 6$ ,  $S = 2$ , and  $J = 8$ , to the  $g$ -factor  $g_J = 1 + [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)] / 2J(J+1) = 1.25$ , and, in turn, to  $m = g_J J = 10.0 \mu_B$  per Ho atom, *i.e.* per f.u. (neglecting the contribution of N). This extremal ferromagnetic value (4 unpaired electrons leading to  $M_{\text{total}} = 4.0 \mu_B/\text{f.u.}$ , shown in Table 1, and therefore to the aforementioned  $m = 10.0 \mu_B/\text{f.u.}$ ) has been achieved in Sec. 3.1 for sufficient  $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}}$  and ferromagnetic initial configuration, but it is contrary to experimental  $m = 6.5\text{--}7.0 \mu_B/\text{f.u.}$  (Sec. 1). The latter can be achieved by ferrimagnetic ordering where 15%–17.5% of Ho spins have opposite orientation, *e.g.* in the latter case  $m = 10.0 \cdot (1 - 2 \cdot 0.175) = 6.5 \mu_B/\text{f.u.}$  (not to be confused with ferrimagnetic ordering characterised by different magnitudes rather than different numbers of antiparallel magnetic moments). Because this kind of magnetic ordering can be achieved only using sufficiently large simulation cells, Figure 3 shows HoN properties obtained with fixed numbers of spin-up and spin-down electrons using cells of 1 to 16 f.u. The  $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}}$  ratio in all the calculations safely exceeded the minimum appropriate values identified in Table 1, and  $N_{\text{total}}$  was further enhanced by substituting  $N_{\text{occ}}$  by twice the number of electrons with the majority spin rather than by the total number of electrons.

The effect of the total magnetisation ( $M_{\text{total}}$ ) on the formation energy ( $E_{\text{form}}$ ) is shown in Fig. 3a and (in detail) 3b. The 1-f.u. cell exhibits a unimodal dependence with a minimum of  $-2.80$  eV/f.u. at  $4.0 \mu_B/\text{f.u.}$ . This value corresponds to  $M_{\text{total}}$  calculated self-consistently in Sec. 3.1. Changing  $M_{\text{total}}$  in this small cell inevitably leads to a change in  $M_{\text{absol}}$  and thus to an increase in  $E_{\text{form}}$  (see also Fig. 1). For example, fixed  $M_{\text{total}}$  of  $3.5 \mu_B/\text{f.u.}$  leads to  $E_{\text{form}} = -2.46$  eV/f.u.: lower than  $E_{\text{form}} = -2.32$  eV/f.u., obtained when  $M_{\text{total}}$  was obtained in free-magnetisation calculations at insufficient  $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}}$  (Sec. 3.1), but still well above  $-2.80$  eV/f.u. Higher cell sizes do not allow anything special in the case of increasing  $M_{\text{total}}$  above  $4.0 \mu_B/\text{f.u.}$  (the growth in  $E_{\text{form}}$  is exhibited by all the cell sizes), but bring higher flexibility in the case of lowering  $M_{\text{total}}$  below  $4.0 \mu_B/\text{f.u.}$ . In particular (in terms of integral net spins in atomic spheres), lower  $M_{\text{total}}$  can be achieved not only by a uniform decrease in the magnetisation around all Ho atoms (as it is when using the 1-f.u. primitive cell) but also by changing the direction of the magnetisation around some atoms. Thus, some of the low  $M_{\text{total}}$  values can be realised without a change in  $M_{\text{absol}}$  and consequently without any significant change in  $E_{\text{form}}$ : the dependence of  $E_{\text{form}}$  on  $M_{\text{total}}$  for larger simulation cells gets additional minima. In particular, the 2-f.u. cell achieves two similarly deep energy minima at  $4.0$  and  $0 \mu_B/\text{f.u.}$  thanks to the presence of 2 Ho atoms with preferred magnetisation of  $\pm 4.0 \mu_B$  each. The 4-f.u. cell enables reversing spins of either one or two Ho atoms, yielding minima at  $4.0$ ,  $2.0$ , and  $0$

$\mu_B/\text{f.u.}$ . Further enlarging of the cell leads to more such possibilities, with five minima for the 8-f.u. cell and nine minima for the 16-f.u. cell (such as  $-2.78 \text{ eV/f.u.}$  at  $2.5 \mu_B/\text{f.u.}$ ), gradually minimising the distance between the experimental value ( $m = 6.5\text{--}7.0 \mu_B/\text{f.u.}$  corresponding to  $M_{\text{total}} = 2.6\text{--}2.8 \mu_B/\text{f.u.}$ ) and the position of the nearest  $E_{\text{form}}$  minimum (e.g. at  $M_{\text{total}} = 2.5 \mu_B/\text{f.u.}$  for the 16-f.u. cell). The depth of most of the energy minima is similar and approaches the aforementioned  $E_{\text{form}} = -2.80 \text{ eV/f.u.}$

The figure also shows that incorrect description of the magnetisation can even change relative preferences of the extremal cases, antiferromagnetic and ferromagnetic. Note that a given number of electronic states in free-magnetisation calculations (Sec. 3.1) may be sufficient to describe an antiferromagnetic state but not the ferromagnetic state. The consequently too high  $E_{\text{form}}$  (associated with  $M_{\text{total}}$  of  $3.5 \mu_B/\text{f.u.}$  instead of  $4.0 \mu_B/\text{f.u.}$ ) in the latter case may imply an incorrect qualitative conclusion of a thermodynamic preference of the antiferromagnetic state over the ferromagnetic one: compare the energies in Fig. 3b at  $3.5 \mu_B/\text{f.u.}$  (for  $\leq 8\text{-f.u.}$  cells; the 16-f.u. cell is not ferromagnetic at this  $M_{\text{total}}$ ) and at  $0 \mu_B/\text{f.u.}$

The relationship between  $M_{\text{absol}}$  and  $M_{\text{total}}$  is illustrated by Fig. 3c, showing the former as a function of the latter and of the size of the simulation cell. For each datapoint,  $M_{\text{absol}}$  was averaged over the volumes used for the Birch–Murnaghan fitting, suppressing its observed moderate variations with volume as well as any potential statistical noise. First, the figure confirms the independence of the material characteristics of the cell size at  $M_{\text{total}} > 4.0 \mu_B/\text{f.u.}$ , mentioned earlier for  $E_{\text{form}}$ . Second, thanks to the higher flexibility at higher cell sizes, increasing cell size leads to increasingly constant dependencies of  $M_{\text{absol}}$  on  $M_{\text{total}}$  at  $M_{\text{total}} < 4.0 \mu_B/\text{f.u.}$ . The largest 16-f.u. cell yields  $M_{\text{absol}}$  slightly over  $4 \mu_B/\text{f.u.}$  for those  $M_{\text{total}}$  values which are integer multiples of  $0.5 \mu_B/\text{f.u.}$  (not shown), the 8-f.u. cell allows that only at multiples of  $1.0 \mu_B/\text{f.u.}$  (see e.g. the lower  $M_{\text{absol}}$  at  $1.5 \mu_B/\text{f.u.}$  or  $2.5 \mu_B/\text{f.u.}$ ), the 4-f.u. cell at multiples of  $2.0 \mu_B/\text{f.u.}$  (see the unfavourable cases of  $1.0 \mu_B/\text{f.u.}$  and  $3.0 \mu_B/\text{f.u.}$ ), the 2-f.u. cell at  $M_{\text{total}} = 0$  and  $4.0 \mu_B/\text{f.u.}$ , and the 1-f.u. cell only at  $M_{\text{total}} = 4.0 \mu_B/\text{f.u.}$ . Furthermore, decreasing cell size leads not only to decreasing number of datapoints with  $M_{\text{absol}}$  at its achievable maximum, but also to increasing distance of the other datapoints from this  $M_{\text{absol}}$  maximum.

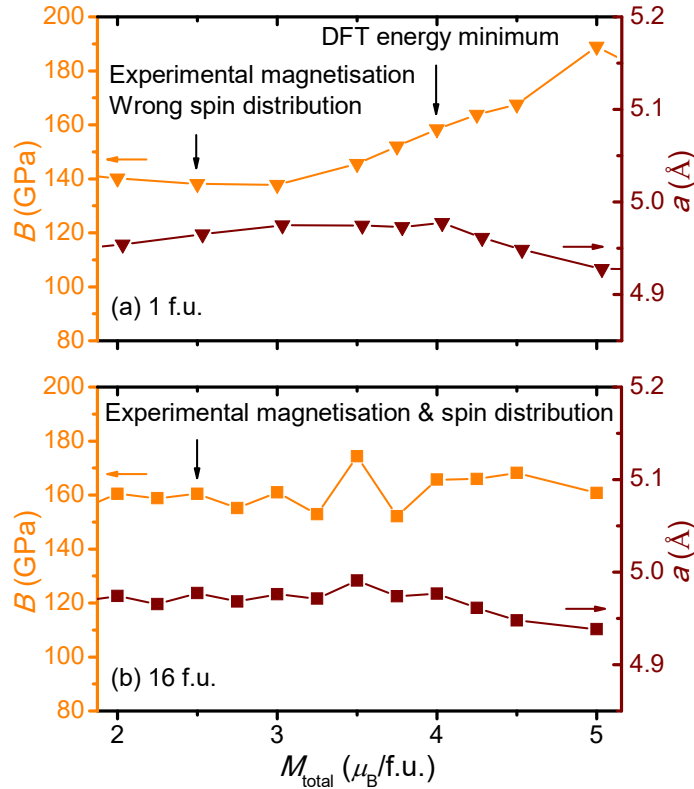


**Figure 3.** Formation energy ( $E_{\text{form}}$ ; panels a and b) and absolute magnetisation ( $M_{\text{absol}}$ ; panel c; the results for 8 f.u. and 16 f.u. largely overlap) as a function of the total magnetisation ( $M_{\text{total}}$ ) and of the size of the simulation cell. The arrow in panel b denotes the minimum which is nearest to the experiment.

Figure 4 compares the dependencies of HoN elastic bulk modulus and lattice constant on  $M_{\text{total}}$  obtained using the 1-f.u. and 16-f.u. cell. The lattice constant is of  $\approx 1\text{--}2\%$  higher than the established experimental value of  $a \approx 4.87 \text{ \AA}$  [3,4,15,56,64]. This overestimation, achieved using the generalised-gradient approximation of the exchange and correlation, is similar to that achieved using the local-density approximation in a previous full-potential



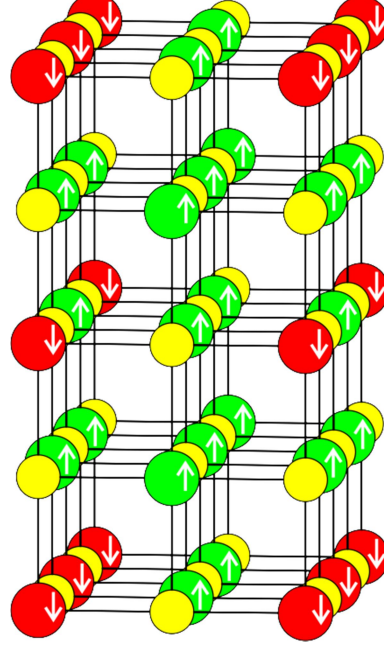
muffin-tin calculation [11]. According to our knowledge, the experimental literature on HoN elastic properties is scarce with a single value of  $B = 189 \pm 5$  GPa [68], accompanied by a range of theoretically calculated values from 39 [29] through 138 [14,28] and 149 [27] to 170 GPa [11]. Figure 4a shows the dependence of crystal characteristics obtained with the 1-f.u. cell on  $M_{\text{total}}$ . At  $4.0 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  (obtainable both from the magnetisation optimisation as indicated by Table 1 and as a sole minimum of the  $E_{\text{form}}$  dependence on  $M_{\text{total}}$  as indicated by Fig. 3), the characteristics include  $a = 4.98 \text{ \AA}$  and  $B = 158$  GPa, while at  $2.5 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  (close to the experimental value, allowed by the 1-f.u. cell only at a cost of wrong spin distribution which does not even lead to an energy minimum), they include  $a = 4.97 \text{ \AA}$  and  $B = 138$  GPa. Figure 4b shows that larger cell leads to a much weaker dependence of crystal characteristics on  $M_{\text{total}}$ . The ferromagnetic  $M_{\text{total}}$  value of  $4.0 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  leads (by definition) to  $a$  and  $B$  close to those obtained using the 1-f.u. cell, and the change of  $M_{\text{total}}$  to the experimentally relevant value of  $2.5 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  (this time represented by an energy minimum) leads only to their minor correction to  $a = 4.98 \text{ \AA}$  and  $B = 160$  GPa.



**Figure 4.** Bulk modulus ( $B$ ; left axes) and lattice constant ( $a$ ; right axes) of HoN obtained using the 1-f.u. cell (panel a) and the 16-f.u. cell (panel b) as a function of the total magnetisation ( $M_{\text{total}}$ ).

In parallel to the dependence of  $E_{\text{form}}$  on  $M_{\text{total}}$ , there is a dependence of  $E_{\text{form}}$  on the distribution of antiparallel spins at a given  $M_{\text{total}}$ . The most important case is the most

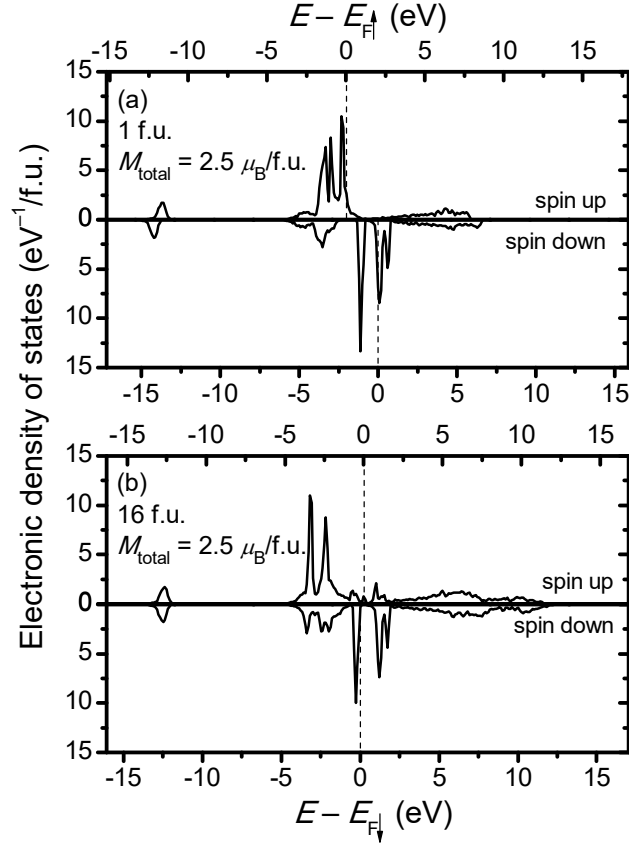
experimentally relevant  $M_{\text{total}} = 2.5 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ , which can be realised by the 16-f.u. (or larger) cell containing 13 Ho atoms associated with a magnetisation of  $+4.0$  and  $-4.0 \mu_{\text{B}}$ , respectively. Figure 5 shows the energetically preferred distribution of spin-up and spin-down Ho atoms, exhibiting  $E_{\text{form}} = -2.78 \text{ eV}/\text{f.u.}$ , shown in Fig. 3. Other investigated magnetic structures exhibit higher  $E_{\text{form}}$  (with differences comparable to those caused by varied  $M_{\text{total}}$ ).



**Figure 5.** Lowest-energy ordering of up and down spins in the 16-f.u. simulation cell (periodic images are depicted as well). The cell contains 13 Ho atoms with 4 unpaired spin-up electrons (large green balls), 3 Ho atoms with 4 unpaired spin-down electrons (large red balls), and 16 N atoms (small yellow balls), leading to  $M_{\text{total}} = 2.5 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  This value corresponds to the ferromagnetic moment  $m = 6.25 \mu_{\text{B}}$  per Ho atom (close to values measured in Refs. [4,56]).

While Fig. 2 shows that obtaining reliable electronic structure of HoN requires sufficiently high  $N_{\text{total}}/N_{\text{occ}}$ , the complementary Fig. 6 shows that obtaining reliable electronic structure of HoN with the experimentally relevant  $M_{\text{total}} = 2.5 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  requires sufficiently large simulation cell. First, the electronic densities of states (EDOS), shown in Fig. 6a for the 1-f.u. cell and in Fig. 6b for the 16-f.u. cell, are far from each other – this is contrary to EDOS of the ferromagnetic state with  $M_{\text{total}} = 4.0 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  which is independent of the cell size (not shown). Second, the figure confirms that  $M_{\text{total}} = 2.5 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  does not even constitute an energy minimum for the 1-f.u. cell: the energy threshold separating the highest occupied and lowest unoccupied state strongly depends on the spin orientation. While the transition from  $M_{\text{total}} = 4.0 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  (Fig. 2b) to  $M_{\text{total}} = 2.5 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  (Fig. 6b) manifests itself as a lower difference between the integrals of the spin-up and spin-down curves under the Fermi level, these curves are still qualitatively different (resembling half-metallicity, actually reported for HoN in [14]

but contrary to measured band gap of HoN in [8,9]). See the moderate EDOS around  $E_F$  for spins up, and the large peak just below  $E_F$ , followed by a large gap, for spins down.



**Figure 6.** Electronic density of states (EDOS) for majority spins up (top horizontal axes) and minority spins down (bottom horizontal axes) obtained with fixed  $M_{\text{total}} = 2.5 \mu_B/\text{f.u.}$  Panel a shows EDOS for the 1-f.u. cell (where the experimental  $M_{\text{total}}$  does not constitute an energy minimum, see that there are occupied spin-down states below  $E_{F\downarrow}$  with higher energies than unoccupied spin-up states above  $E_{F\uparrow}$ ). Panel b shows EDOS for the 16-f.u. cell (experimental  $M_{\text{total}}$  achieved by spins distributed according to Fig. 5).

## 4. Conclusions

We performed spin-polarised density-functional theory calculations on cubic holmium nitride, studying the effect of the size of the simulation cell (ranging from 1 to 16 HoN formula units) and the total magnetisation on the formation energy, bulk modulus, lattice constant, and electronic density of states. First, we show that calculations treating the magnetisation as a free quantity (*i*) are not reliable when they employ only the frequently used default number of electronic states and (*ii*) allow one to well predict the total energy – albeit not necessarily the magnetisation – in a case of employing an enhanced number of electronic states. Second, we performed calculations at a fixed total magnetisation and found that the simulation cell of 16 formula units is needed to identify the experimentally relevant magnetic moment as an energy

minimum of the model. We found the optimum distribution of 13 spin-up and 3 spin-down Ho atoms inside the cell. The HoN characteristics obtained using this simulation protocol include formation energy of  $-2.78$  eV/f.u. with respect to ferromagnetic Ho and gas  $N_2$ , lattice constant of  $4.98$  Å, bulk elastic modulus of 160 GPa, and qualitatively different electronic density of states for both spin orientations. The results provide a theoretical insight into the spin structure of HoN and possibly also other rare-earth nitrides, and allow one to build on them in order to use the correct methodology of future DFT or DFT+ $U$  calculations.

## Acknowledgement

Computational resources were provided by the national grid infrastructure MetaCentrum through e-INFRA CZ project (ID:90140), supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

## References

- [1] C.-G. Duan, R. F. Sabirianov, W. N. Mei, P. A. Dowben, S. S. Jaswal, E. Y. Tsymlal, *Electronic, magnetic and transport properties of rare-earth mononitrides*, J. Phys.: Condens. Matter **19** (2007) 315220
- [2] F. Natali, B. J. Ruck, N. O. V. Plank, H. J. Trodahl, S. Granville, C. Meyer, W. R. L. Lambrecht, *Rare-earth mononitrides*, Prog. Mater. Sci. **58** (2013) 1316–1360
- [3] D. L. Cortie, J. D. Brown, S. Brück, T. Saerbeck, J. P. Evans, H. Fritzsche, X. L. Wang, J. E. Downes, F. Klose, *Intrinsic reduction of the ordered 4f magnetic moments in semiconducting rare-earth nitride thin films: DyN, ErN, and HoN*, Phys. Rev. B **89** (2014) 064424
- [4] T. A. Yamamoto, T. Nakagawa, K. Sako, T. Arakawa, H. Nitani, *Magnetocaloric effect of rare earth mononitrides, TbN and HoN*, J. Alloy. Compd. **376** (2004) 17–22
- [5] M. J. Winiarski, D. Kowalska, *Electronic structure of REN (RE = Sc, Y, La, and Lu) semiconductors by MBJLDA calculations*, Mater. Res. Express **6** (2019) 095910
- [6] R. Didchenko, F. P. Gortsema, *Some electric and magnetic properties of rare earth monosulfides and nitrides*, J. Phys. Chem. Solids **24** (1963) 863–870
- [7] J. D. Miller, F. H. Ullstad, H. J. Trodahl, B. J. Ruck, F. Natali, *Vertical transport and tunnelling in rare-earth nitride heterostructures*, Nanotechnology **31** (2020) 235202
- [8] N. Sclar, *Properties of Rare-Earth Nitrides*, J. Appl. Phys. **35** (1964) 1534–1538
- [9] J. D. Brown, J. E. Downes, C. J. McMahon, B. C. C. Cowie, A. Tadich, L. Thomsen, J. H. Guo, P. A. Glans, *p-f hybridization in the ferromagnetic semiconductor HoN*, Appl. Phys. Lett. **100** (2012) 072108
- [10] C. M. Aerts, P. Strange, M. Horne, W. M. Temmerman, Z. Szotek, A. Svane, *Half-metallic to insulating behavior of rare-earth nitrides*, Phys. Rev. B **69** (2004) 045115
- [11] P. Larson, W. R. L. Lambrecht, A. Chantis, M. van Schilfhaarde, *Electronic structure of rare-earth nitrides using the LSDA+U approach: Importance of allowing 4f orbitals to break the cubic crystal symmetry*, Phys. Rev. B **75** (2007) 045114
- [12] A. Galler, L. V. Pourovskii, *Electronic structure of rare-earth mononitrides: quasiautomatic excitations and semiconducting bands*, New J. Phys. **24** (2022) 043039
- [13] R. Kieffer, P. Etmayer, S. Pajakoff, *Über Mononitride und stickstoffreichere Nitride der Seltenerdmetalle (Mitt. I)*, Monatsh. Chem. **103** (1972) 1285–1298
- [14] R. Rajeswarapalanichamy, A. T. Asvini Meenaatci, K. Iyakutti, *Halfmetallic ferromagnetism in rare earth nitrides RENs (RE = Gd, Dy, and Ho): A first principles study*, Ceram. Int. **40** (2014) 1993–2004

- [15] H. R. Child, M. K. Wilkinson, J. W. Cable, W. C. Koehler, E. O. Wollan, *Neutron Diffraction Investigation of the Magnetic Properties of Compounds of Rare-Earth Metals with Group V Anions*, Phys. Rev. **131** (1963) 922–931
- [16] P. Junod, A. Menth, O. Vogt, *Revue des propriétés magnétiques et électroniques des composés des terres rares avec les anions du 5<sup>ième</sup> groupe du système périodique*, Phys. kondens. Mater. **8** (1969) 323–370
- [17] W. Stutius, *Spezifische Wärme der Nitride Seltener Erden*, Phys. kondens. Mater. **10** (1969) 152–185
- [18] S. Nishio, T. Nakagawa, T. Arakawa, N. Tomioka, T. A. Yamamoto, T. Kusunose, K. Niihara, T. Numazawa, K. Kamiya, *Specific heat and thermal conductivity of HoN and ErN at cryogenic temperatures*, J. Appl. Phys. **99** (2006) 08K901
- [19] D. Kim, J. Ahn, B. Sinha, J. Kim, C. Choi, *Novel route to prepare HoN nanoparticles for magnetic refrigerant in cryogenic temperature*, Int. J. Hydrogen Energ. **40** (2015) 11465–11469
- [20] K. P. Shinde, S. H. Jang, M. Ranot, B. B. Sinha, J. W. Kim, K. C. Chung, *Large magnetic entropy change at cryogenic temperature in rare earth HoN nanoparticles*, RSC Adv. **6** (2016) 75562–75569
- [21] K. A. Gschneider, *Physical Properties of the Rare Earth Metals*, Bull. Alloy Phase Diagr. **11** (1990) 216–224
- [22] 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) 41601
- [23] M. Abbasi, R. El Fdil, E. Salmani, H. Ez-Zahraouy, *Evaluating the properties of the intermetallic compound HoN for magnetic refrigerator application: Combined DFT and Monte Carlo simulation*, Solid State Commun. **350** (2022) 114737
- [24] T. Nakagawa, K. Sako, T. Arakawa, N. Tomioka, T. A. Yamamoto, K. Kamiya, T. Numazawa, *Magnetocaloric effects of binary rare earth mononitrides, Gd<sub>x</sub>Tb<sub>1-x</sub>N and Tb<sub>x</sub>Ho<sub>1-x</sub>N*, J. Alloy. Compd. **408–412** (2006) 187–190
- [25] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. **136** (1964) B864–B871
- [26] W. Kohn, L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. **140** (1965) A1133–A1138
- [27] M. Ameri, F. Belkharroubi, I. Ameri, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, 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)*, Mat. Sci. Semicon. Proc. **26** (2014) 205–217
- [28] J. Yang, F. Gao, H. Wang, H. Gou, X. Hao, Z. Li, *Elastic properties and hardness calculations of lanthanide nitrides in rocksalt structure*, Mater. Chem. Phys. **119** (2010) 499–504
- [29] V. Bhalla, D. Singh, S. Kumar Jain, *Mechanical and thermophysical properties of rare-earth mononitrides*, Int. J. Comput. Mat. Sci. Eng. **5** (2016) 1650012
- [30] A. Hasegawa, A. Yanase, *Energy Band Structures of Gd-Pnictides*, J. Phys. Soc. Jpn. **42** (1977) 492–498
- [31] B. G. Janesko, *Replacing hybrid density functional theory: motivation and recent advances*, Chem. Soc. Rev. **50** (2021) 8470–8495
- [32] R. R. Pela, M. Marques, L. K. Teles, *Comparing LDA-1/2, HSE03, HSE06 and G<sub>0</sub>W<sub>0</sub> approaches for band gap calculations of alloys*, J. Phys.: Condens. Matter **27** (2015) 505502
- [33] J. P. Perdew, A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*, Phys. Rev. B **23** (1981) 5048–5079
- [34] A. Svane, O. Gunnarsson, *Transition-Metal Oxides in the Self-Interaction-Corrected Density-Functional Formalism*, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 1148–1151
- [35] M. Rouchdi, E. Salmani, M. Dehmaniy, H. Ez-Zahraouy, N. Hassanain, A. Benyoussef, A. Mzerd, *First-principles calculations of electronic, magnetic and optical properties of HoN doped with TM (Ti, V, Cr, Mn, Co and Ni)*, Int. J. Mod. Phys. B **32** (2018) 1850048
- [36] L. Hedin, *New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem*, Phys. Rev. **139** (1965) A796–A823
- [37] L. Hedin, *On correlation effects in electron spectroscopies and the GW approximation*, J. Phys. Condens. Matter **11** (1999) R489–R528
- [38] A. D. Becke, *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*, Phys. Rev. A **38** (1988) 3098–3100
- [39] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential*, J. Chem. Phys. **118** (2003) 8207–8215
- [40] L. G. Ferreira, M. Marques, L. K. Teles, *Slater half-occupation technique revisited: the LDA-1/2 and GGA-*

- 1/2 approaches for atomic ionization energies and band gaps in semiconductors*, AIP Adv. **1** (2011) 032119
- [41] K. Held, *Electronic structure calculations using dynamical mean field theory*, Adv. Phys. **56** (2007) 829–926
- [42] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein, *First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method*, J. Phys.: Condens. Matter **9** (1997) 767–808
- [43] A. I. Liechtenstein, V. P. Antropov, B. N. Harmon, *Electronic structure and magneto-optical effects in CeSb*, Phys. Rev. B **49** (1994) 10770–10773
- [44] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, J. Zaanen, *Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators*, Phys. Rev. B **52** (1995) R5467–R5470
- [45] V. L. Campo Jr., M. Cococcioni, *Extended DFT+U+V method with on-site and inter-site electronic interactions*, J. Phys.: Condens. Matter **22** (2010) 055602
- [46] S. Abdelouahed, M. Alouani, *Magnetic anisotropy in Gd, GdN, and GdFe<sub>2</sub> tuned by the energy of gadolinium 4f states*, Phys. Rev. B **79** (2009) 054406
- [47] S. K. Mohanta, S. N. Mishra, S. K. Srivastava, M. Rots, *First-principles calculation of the electric field gradient and magnetic hyperfine field in rare-earth metals (Gd to Lu) and dilute alloys with Cd*, Solid State Commun. **150** (2010) 1789–1793
- [48] M. Topsakal, R. M. Wentzcovitch, *Accurate projected augmented wave (PAW) datasets for rare-earth elements (RE = La–Lu)*, Comp. Mater. Sci. **95** (2014) 263–270
- [49] S. Nie, H. Weng, F. B. Prinz, *Topological nodal-line semimetals in ferromagnetic rare-earth-metal monohalides*, Phys. Rev. B **99** (2019) 035125
- [50] J. Cheng, S. Huang, Y. Li, T. Wang, L. Xie, X. Lu, *RE (La, Nd and Yb) doped CeO<sub>2</sub> abrasive particles for chemical mechanical polishing of dielectric materials: Experimental and computational analysis*, Appl. Surf. Sci. **506** (2020) 144668
- [51] V. I. Anisimov, O. Gunnarsson, *Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals*, Phys. Rev. B **43** (1991) 7570–7574
- [52] R. Qiu, B. Ao, L. Huang, *Effective Coulomb interaction in actinides from linear response approach*, Comp. Mater. Sci. **171** (2020) 109270
- [53] M. Cococcioni, S. de Gironcoli, *Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method*, Phys. Rev. B **71** (2005) 035105
- [54] I. Timrov, N. Marzari, M. Cococcioni, *Hubbard parameters from density-functional perturbation theory*, Phys. Rev. B **98** (2018) 085127
- [55] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, *Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory*, Rev. Mod. Phys. **73** (2001) 515–562
- [56] G. Busch, P. Junod, F. Levy, A. Menth, O. Vogt, *Influence of crystal fields on the magnetic properties of the rare-earth nitrides*, Phys. Lett. **14** (1965) 264–266
- [57] G. T. Trammell, *Magnetic Ordering Properties of Rare-Earth Ions in Strong Cubic Crystal Fields*, Phys. Rev. **131** (1963) 932–948
- [58] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865–3868
- [59] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio Jr, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni, *Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO*, J. Phys.: Condens. Matter **29** (2017) 465901; www.quantum-espresso.org
- [60] N. Troullier, J. L. Martins, *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*, Phys. Rev. B **43** (1991) 1993–2006
- [61] D. Vanderbilt, *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*, Phys. Rev. B **41** (1990) 7892–7895
- [62] N. Marzari, D. Vanderbilt, M. C. Payne, *Ensemble Density-Functional Theory for Ab Initio Molecular Dynamics of Metals and Finite-Temperature Insulators*, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 1337–1340

- [63] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*, Phys. Rev. B **13** (1976) 5188–5192
- [64] W. Klemm, G. Winkelmann, *Zur Kenntnis der Nitride der Seltenen Erdmetalle*, Z. anorg. allg. Chem. **288** (1956) 87–90
- [65] F. Birch, *Finite Elastic Strain of Cubic Crystals*, Phys. Rev. **71** (1947) 809–824
- [66] M. Kawamura, Y. Gohda, S. Tsuneyuki, *Improved tetrahedron method for the Brillouin-zone integration applicable to response functions*, Phys. Rev. B **89** (2014) 094515
- [67] M. Matas, M. Prochazka, J. Vlcek, J. Houska, *Dependence of characteristics of  $Hf(M)SiBCN$  ( $M = Y, Ho, Ta, Mo$ ) thin films on the  $M$  choice: Ab-initio and experimental study*, Acta Mater. **206** (2021) 116628
- [68] E. Ehrenreich-Petersen, M. B. Nielsen, M. Bremholm, *Experimental equation of state of 11 lanthanide nitrides ( $NdN$  to  $LuN$ ) and pressure induced phase transitions in  $NdN, SmN, EuN, and GdN$* , J. Appl. Phys. **128** (2020) 135902



## IV Závěr

Disertační práce se zabývá teoretickým popisem pevných látek pomocí počítačových simulací na úrovni kvantové mechaniky s využitím teorie funkcionalu hustoty (density-functional theory, DFT). Kromě samotné aplikace existujících metod na případy konkrétních materiálů práce také studuje a optimalizuje některé metodické aspekty výpočtů. Jsou zkoumány kubické a hexagonální nitridy  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$  ( $M$  je přechodový kov) včetně kubického  $\text{HoN}$ , amorfní nitridy  $\text{Hf}(-M)\text{-Si-B-C-N}$ , kubický nitrid  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  a oxynitrid  $\text{Ta}_2\text{N}_2\text{O}$  a hexagonální boridy  $\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{Ta}_{0,25}\text{B}_{2-x}(\text{C}_x)$ . Výpočty předpovídají vlastnosti těchto materiálů, zejména mechanické a elektronické, a vysvětlují výsledky experimentálních měření těchto vlastností.

Hlavní výsledky výzkumu provedeného v rámci této disertační práce lze shrnout v následujících bodech:

1. V části III B byla prozkoumána termodynamická stabilita a mechanické vlastnosti vybraných krystalických nitridů přechodových kovů ( $\text{MN}$ , kde  $M = \text{Y}, \text{Hf}, \text{Ho}, \text{Ta}, \text{Mo}$ ) a některých jejich tuhých roztoků (ternárních nitridů  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$ , kde  $x = 0,25, 0,50, 0,75$ ). Podle očekávání závisí formovací energie ( $E_{\text{form}}$ ) tuhého roztoku na jeho složení ( $M, x$ ), na krystalických strukturách binárních nitridů, z nichž je složen a vůči nimž je zde  $E_{\text{form}}$  určována (vůči rozpadu na preferované struktury složek jsou všechny roztoky pouze metastabilní, zatímco vůči izostrukturálnímu rozpadu jsou některé stabilní), a na krystalické struktuře samotného  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$ : při  $M = \text{Y}$  nebo  $\text{Ho}$  nebo při vyšších  $x$  jsou všechny zkoumané roztoky kubické, stejně jako  $\text{YN}$ ,  $\text{HfN}$  a  $\text{HoN}$  (mřížka typu  $\text{NaCl}$ , prostorová grupa  $Fm\bar{3}m$ ), zatímco  $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{N}$  při  $x$  nižších než  $\approx 0,375$  preferuje hexagonální strukturu  $\text{TaN}$  (typ  $\text{WC}$ ,  $P\bar{6}m2$ ) a  $\text{Hf}_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}$  při  $x$  nižších než  $\approx 0,5$  preferuje hexagonální strukturu  $\text{MoN}$  (typ  $\text{NiAs}$ ,  $P6_3/mmc$ ). Kromě toho bylo zjištěno, že  $E_{\text{form}}$  závisí v kvantitativně významné míře také na parametrech, označitelných za prvky metodiky výpočtu a v literatuře často stanovovaných bez uvážení. Byl prokázán velký význam geometrické optimalizace (posunu atomů, vedoucího k uvolnění působících sil) pro snížení  $E_{\text{form}}$ , které například pro některé konfigurace  $\text{Hf}_x\text{Y}_{1-x}\text{N}$  znamená stabilizaci jinak metastabilního roztoku. Dále byl pro kubické  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$  prozkoumán význam rozložení atomů  $\text{Hf}$  a  $M$  v kovové (kationtové) podmřížce. Na příkladu čtyř různých rozložení včetně kvazináhodného bylo prokázáno, že změny rozložení vedou na nezanedbatelné rozdíly jednak ve vlivu geometrické optimalizace, která například u rozložení vycházejícího z osmiatomové krychlové

simulační buňky vzhledem k symetriím neprobíhá, a jednak v samotné  $E_{\text{form}}$ . Termodynamicky preferované rozložení atomů navíc není univerzální, ale mění se jak s volbou prvku  $M$ , tak s geometrickou optimalizací.

2. V částech III B a III D byl prošetřen vliv volby druhého kovového prvku ( $M = \text{Y, Ho, Ta, Mo}$  nebo zvýšený obsah Hf) a množství dusíku na vlastnosti amorfních materiálů Hf- $M$ -Si-B-C-N o hustotách a prvkových složeních vycházejících z tenkých vrstev deponovaných na naší katedře. Na příkladech Hf<sub>6</sub>Y<sub>3</sub>Si<sub>30</sub>B<sub>12</sub>C<sub>2</sub>N<sub>47</sub> a Hf<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>28</sub>B<sub>11</sub>C<sub>2</sub>N<sub>53</sub> výpočet prokázal, že zvýšení obsahu N z nenasyčených 47 at.% na nasycených 53 at.% vede ke snížení podílu vazeb neobsahujících N na celkovém počtu vazeb ze 14 na 5 % a k rozšíření intervalu obsahujícího 5 nejvyšších obsazených a 5 nejnižších neobsazených elektronových stavů (míry zakázaného pásu) z 2,00 na 2,99 eV, což vysvětluje změny v experimentálním zakázaném pásu i extinkčním koeficientu. Při růstu čísla skupiny v periodické tabulce (přechodu od  $M = \text{Y}$  k  $M = \text{Mo}$  při fixním obsahu N<sub>2</sub> v plazmatu) klesá průhlednost (extinkční koeficient roste z 0,09–0,17 na 0,60–0,67) a roste elektrická vodivost (řádově z 10<sup>-4</sup> na 10<sup>2</sup> S/m) vrstev Hf- $M$ -Si-B-C-N. To souvisí s poklesem hybné síly k tvorbě vazeb  $M$ -N v Hf- $M$ -Si-B-C-N s 37–43 at.% dusíku a fixním celkovým obsahem Hf a  $M$ , která je dobře kvantifikovatelná pomocí  $E_{\text{form}}$  nitridů MN, určené vzhledem ke kovovému  $M$  a plynnému N<sub>2</sub> a téměř monotónně rostoucí z -1,73 na -0,42 eV/at. Růst kovovosti Hf- $M$ -Si-B-C-N lze i zde prokázat přímo modely těchto materiálů, v nichž s přechodem od Y k Mo klesá podíl vazeb  $M$ -N na vazbách atomů  $M$  z 99 na 41 %, desetistavový interval kolem Fermiho meze se zužuje z 1,82 na 1,29 eV a elektronové stavy se delokalizují. Také vypočítané mechanické vlastnosti MN korelují se změřenými mechanickými vlastnostmi Hf- $M$ -Si-B-C-N, a lze tak učinit závěr, že mnohé trendy v charakteristikách amorfních multikomponentních Hf- $M$ -Si-B-C-N lze předpovědět na nenáročných modelech krystalických binárních MN.
3. V částech III B a III E byl využit způsob vyhodnocení výsledků výpočtů týkajících se materiálů založených na magnetickém kubickém HoN, který spočívá ve vyšetření energie i magnetického momentu  $m$ , čímž usnadňuje identifikaci bodů zkonvergovaných k nekvalitním lokálním energetickým minimům a umožňuje získání krystalových charakteristik (nikoli však  $m$  a přesné elektronové struktury) i bez použití výpočetně náročnějších modelů. Dále byla pro HoN pozorována závislost  $E_{\text{form}}$  a vypočítaného  $m$  na počtu uvažovaných elektronových stavů, který je pro získání správných výsledků v případě užití pseudopotenciálu popisujícího kvantověmechanicky pouze valenční

elektrony nutno navýšit z obvykle používané a jindy dostatečné výchozí hodnoty 1,20násobku počtu obsazených stavů. Poté byl  $m$  fixován na různých hodnotách a uvažován jako nezávisle proměnný parametr výpočtů, čímž mohl být prozkoumán jeho vliv na  $E_{\text{form}}$  a další vlastnosti. Ukázalo se, že hodnota  $m$  blízká experimentu může tvořit energetické minimum jen při použití simulační buňky o dostatečně vysokém počtu atomů, protože preferovaná spinová struktura není jednoduše feromagnetická – atomy Ho asociované s nespárovanými elektrony o majoritním a minoritním spinu se v ní vyskytují v početním poměru 13:3 a jejich rozložení v kovové podmřížce má na energii krystalu nezanedbatelný vliv. Pro popsání experimentálně relevantní případ byla vypočítána formovací energie kubického HoN o hodnotě  $-1,39$  eV/at., mřížková konstanta  $4,98$  Å a objemový modul tuhosti  $160$  GPa. Jakkoliv se hodnoty těchto veličin významně nemění při změnách  $m$  v rámci hodnot tvořících lokální energetická minima, elektronová struktura materiálu závisí na  $m$  silně – hustota elektronových stavů mění svůj charakter a v případě experimentálního  $m$ , na rozdíl od jednoduché feromagnetické struktury, nabývá tvaru připomínajícího „half-metal“.

4. V části III A byla modelována elektronová struktura materiálů  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  a  $\text{Ta}_2\text{N}_2\text{O}$  s bixbyitovou kubickou krystalickou strukturou s cílem vyšetřit jejich potenciál pro rozklad vody katalyzovaný viditelným světlem. Výsledky výpočtů podpořily experimentální program našeho pracoviště, v jehož rámci byl bixbyitový oxynitrid  $\text{Ta}_2\text{N}_2\text{O}$  (dosud nepublikovaný v literatuře, na rozdíl od nitridu  $\text{Ta}_2\text{N}_3$ ) připraven žíháním původně amorfni tenké vrstvy, nanesené metodou vysokovýkonného pulzního magnetronového naprašování s jemně řízeným množstvím dusíku a kyslíku v plazmatu. Z hlediska výpočetní metodiky bylo u  $\text{Ta}_2\text{N}_2\text{O}$  mezi třemi testovanými neekvivalentními možnostmi nalezeno energeticky preferované rozložení atomů O v aniontové podmřížce. Následně byly předpovězeny hustoty elektronových stavů  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  a  $\text{Ta}_2\text{N}_2\text{O}$  včetně projekcí na jednotlivé typy orbitalů. Výsledky byly porovnány (i) s publikovanou elektronovou strukturou  $\text{Ta}_2\text{N}_3$ , (ii) s elektronovou strukturou  $\text{Ta}_2\text{N}_2\text{O}$  vypočítanou odlišnou metodou v rámci DFT (mj. předpokládající náhodné rozložení atomů O) a s experimentálními vlastnostmi tenkých vrstev  $\text{Ta}_2\text{N}_2\text{O}$ , jmenovitě (iii) elektronovou strukturou změřenou pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS), (iv) elektrickými zakázanými pásy získanými analýzou teplotní závislosti elektrické vodivosti a (v) optickým zakázaným pásem získaným analýzou spektrální závislosti extinkčního koeficientu. Byla potvrzena kovovost  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  (částečně

obsazený vodivostní pás) a polovodivé vlastnosti  $Ta_2N_2O$  (významné lokální minimum hustoty stavů na Fermiho mezi) včetně přibližných pozic jednotlivých valenčních i vodivostních pásů. Hlavní změnou při přechodu od  $Ta_2N_3$  k  $Ta_2N_2O$  se jeví výskyt elektronových stavů v původně téměř neobsazené oblasti mezi energiemi  $-2,1$  a  $-0,3$  eV vzhledem k Fermiho mezi, pozorovaný i ve výsledcích XPS. Protože jsou tyto stavy projektovány zejména na tantalové  $d$ -orbitály, stejně jako neobsazené stavy nad Fermiho mezí, jsou vzájemné přechody mezi těmito dvěma pásy opticky zakázané, a struktura je tak konzistentní s naměřeným optickým zakázaným pásem o šířce  $2,0$  eV, umožňujícím absorpci světla až do  $620$  nm. Výskyt těchto stavů navíc pravděpodobně souvisí s naměřenými elektrickými zakázanými pásy o šířkách  $0,2$  a  $1,0$  eV, jelikož tepelné přechody mezi orbitály o stejných vedlejších kvantových číslech jsou povolené.

5. V části III C byl studován vliv koncentrace a rozložení bórových vakancí a uhlíkových substitucí na bórových pozicích na formovací energii ( $E_{form}$ ), mřížkovou konstantu, mechanické vlastnosti a elektronické vlastnosti multikomponentního diboridu  $Ti_{0,25}Zr_{0,25}Hf_{0,25}Ta_{0,25}B_2$  (krystalická mřížka typu  $AlB_2$ , prostorová grupa  $P6/mmm$ ). Přestože je známo, že tyto bodové poruchy se běžně vyskytují v materiálech připravovaných nerovnovážnými technikami,  $E_{form}$  je nižší pro dokonalý diborid než pro diborid s vakancemi, nebo zejména s uhlíkovými substitucemi. S rostoucí koncentrací poruch  $E_{form}$  materiálu dále roste. V případě vakancí také roste objem na atom, a tedy klesá koeficient zaplnění. To může být příčinou experimentálně pozorovaného uvolnění kompresního pnutí při žhání, kdy se v krystalitech téměř beze změny jejich objemu zaplní termodynamicky nepreferované vakance bórovými atomy z amorfních hranic zrn, jejichž objem poklesne. Rozložení atomů jednotlivých kovů v kovové podmřížce má na  $E_{form}$  výrazně menší vliv než rozložení, a zejména koncentrace poruch v bórové podmřížce. Preferované rozložení poruch v bórové podmřížce dále záleží na jejich druhu – vakance upřednostňují shlukování do rozsáhlejších celků, zatímco uhlíkové substituce preferují větší vzájemné vzdálenosti. Elektronová struktura  $Ti_{0,25}Zr_{0,25}Hf_{0,25}Ta_{0,25}B_{1,625}$  (s bórovými vakancemi o koncentraci  $19\%$ , tvořícími rovinný shluk) vykazuje kovovější charakter než elektronová struktura  $Ti_{0,25}Zr_{0,25}Hf_{0,25}Ta_{0,25}B_2$  (bez poruch). Mechanické vlastnosti materiálů s vakancemi jsou horší než u čistého diboridu (předpovězená tvrdost  $Ti_{0,25}Zr_{0,25}Hf_{0,25}Ta_{0,25}B_{1,625}$  je o  $40\%$  nižší) a nad  $34\%$  vakancí materiál ztrácí mechanickou stabilitu.

## V Seznam prací disertanta

### Článek v impaktovaném mezinárodním časopise, nezařazený do disertace

- [1] **M. Matas**, J. Houška  
*Strong effect of the interaction potential cut-off on the crystallinity of films grown by simulations*  
Molecular Simulation **43** (2017) 1436–1441

### Články v impaktovaných mezinárodních časopisech, zařazené do disertace

- [A] J. Čapek, Š. Batková, **M. Matas**, Š. Kos, T. Kozák, S. Haviar, J. Houška, J. Schusser, J. Minár, F. Dvořák, P. Zeman  
*Bixbyite-Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O film prepared by HiPIMS and postdeposition annealing: Structure and properties*  
Journal of Vacuum Science & Technology A **38** (2020) 033409
- [B] **M. Matas**, M. Procházka, J. Vlček, J. Houška  
*Dependence of characteristics of Hf(M)SiBCN (M = Y, Ho, Ta, Mo) thin films on the M choice: ab-initio and experimental study*  
Acta Materialia **206** (2021) 116628
- [C] **M. Matas**, A. Farhadizadeh, J. Houška  
*Vacancies and substitutional defects in multicomponent diboride Ti<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.25</sub>Hf<sub>0.25</sub>Ta<sub>0.25</sub>B<sub>2</sub>: First-principle study*  
Journal of Physics: Condensed Matter **34** (2022) 095901
- [D] A. Farhadizadeh, J. Vlček, J. Houška, S. Haviar, R. Čerstvý, M. Červená, P. Zeman, **M. Matas**  
*Effect of nitrogen content on high-temperature stability of hard and optically transparent amorphous Hf-Y-Si-B-C-N coatings*  
Ceramics International **49** (2023) 6086–6093

### Článek odeslaný do impaktovaného časopisu, zařazený do disertace

- [E] **M. Matas**, J. Houška  
*Magnetic ground state of holmium nitride*  
Předloženo k posouzení k publikaci (2023)

## Příspěvky na mezinárodních konferencích

- [1] J. Čapek, Š. Batková, S. Haviar, **M. Matas**, J. Houška, J. Schusser, J. Minár, F. Dvořák  
*Structure and properties of bixbyite-based Ta–O–N films prepared by HiPIMS*  
PSE Satellite – Workshop on Plasma-Based Synthesis of Nanomaterials,  
10.–11. 2. 2020, Praha, Česká republika (spoluautor ústního příspěvku)
- [2] **M. Matas**, M. Procházka, J. Vlček, J. Houška  
*Characteristics of Hf(M)SiBCN (M = Y, Ho, Ta, Mo) Coatings: Role of the M Choice*  
47<sup>th</sup> International Conference on Metallurgical Coatings & Thin Films (ICMCTF 2021),  
26.–30. 4. 2021, (San Diego, USA) on-line (předtočený ústní příspěvek)
- [3] J. Čapek, Š. Batková, S. Haviar, **M. Matas**, J. Houška, F. Dvořák  
*Bixbyite-based Ta-N-O film: A Promising Candidate for Water Splitting?*  
47<sup>th</sup> International Conference on Metallurgical Coatings & Thin Films (ICMCTF 2021),  
26.–30. 4. 2021, (San Diego, USA) on-line (spoluautor předtočeného ústního příspěvku)
- [4] **M. Matas**, M. Procházka, J. Vlček, J. Houška  
*Role of the M choice in Hf(M)SiBCN (M = Y, Ho, Ta, Mo) thin films:  
DFT, ab-initio molecular dynamics and experiment*  
XXXII IUPAP Conference on Computational Physics (CCP 2021),  
2.–5. 8. 2021, (Coventry, Velká Británie) on-line (ústní příspěvek)
- [5] **M. Matas**, M. Procházka, J. Vlček, J. Houška  
*Characteristics of Hf(M)SiBCN (M = Y, Ho, Ta, Mo) materials: role of the M choice*  
European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes  
(EUROMAT 2021), 13.–17. 9. 2021, (Štýrský Hradec, Rakousko) on-line (ústní příspěvek)
- [6] **M. Matas**, M. Procházka, J. Vlček, J. Houška  
*Characteristics of Hf(M)SiBCN (M = Y, Ho, Ta, Mo) Materials: Role of the M Choice*  
2021 MRS Fall Meeting & Exhibit, 6.–8. 12. 2021, (Boston, USA) on-line (e-poster)
- [7] **M. Matas**, A. Farhadizadeh, J. Houška  
*Vacancies and substitutional defects in multicomponent metal diborides*  
18<sup>th</sup> International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE 2022),  
12.–15. 9. 2022, Erfurt, Německo (ústní příspěvek)

## Résumé

Tato disertační práce se zabývá teoretickým popisem pevných látek pomocí teorie funkcionálu hustoty (density-functional theory, DFT), nejrozšířenější metody počítačového modelování na úrovni kvantové mechaniky (výpočtů *ab initio*). Práce studuje a rozvíjí vybrané prvky metodiky výpočtů a využívá tuto úroveň teorie k předpovězení struktur a vlastností vybraných materiálů, převážně těch, jež jsou na pracovišti, kde vznikla, připravovány v podobě tenkých vrstev. Teoretické výsledky jsou proto často uvedeny do souvislosti s dostupnými experimentálními výsledky a použity k jejich vysvětlení.

Jednou ze skupin studovaných materiálů jsou kubické a hexagonální nitridy přechodových kovů včetně svých tuhých roztoků, tj. ternárních nitridů  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$  ( $M = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Ta}, \text{Mo}$ ). Je zkoumána jejich termodynamická stabilita a mechanické vlastnosti. Formovací energie roztoků závisí nejen jejich složení a na krystalické struktuře jich samotných i jejich binárních složek, ale také na rozložení atomů Hf a  $M$  v kovové podmřížce krystalu a pro některá složení a rozložení též na případném provedení geometrické optimalizace relaxací pozic jednotlivých atomů.

Vypočítané vlastnosti krystalických binárních a ternárních nitridů jsou dále vztaženy k vlastnostem amorfních multikomponentních nitridů  $\text{Hf-M-Si-B-C-N}$ , modelovaných pomocí *ab initio* molekulární dynamiky. Formovací energie  $M\text{N}$  se ukazuje být užitečnou měrou hybné síly k tvorbě vazeb  $M\text{-N}$  ve zmíněných amorfních materiálech. Její postupný nárůst při růstu čísla sloupce prvku  $M$  v periodické tabulce (při přechodu od Y k Mo) jasně koreluje s poklesem podílu vazeb  $M\text{-N}$  na všech vazbách atomů  $M$  v  $\text{Hf-M-Si-B-C-N}$  či s delokalizací elektronových stavů a zúžením zakázaného pásu. Trend růstu kovovosti těchto materiálů potvrzují i dostupné experimentální výsledky jako růst elektrické vodivosti a extinkčního koeficientu. Korelaci lze vyzorovat také mezi mechanickými vlastnostmi pro multikomponentní tenké vrstvy a modelované binární nitridy, a snadno proveditelné výpočty vlastností  $M\text{N}$  tak lze označit za užitečnou metodu předpovědi trendů vlastností  $\text{Hf-M-Si-B-C-N}$ . Pro případ  $\text{Hf-Y-Si-B-C-N}$  je korelace modelu s experimentem prokázána také při rostoucím obsahu dusíku: vypočítaný pokles zastoupení vazeb neobsahujících N a vzdálení elektronových stavů od Fermiho meze vysvětlují pokles experimentálního extinkčního koeficientu a odpovídající rozšíření zakázaného pásu.

Zvláštní pozornost je věnována magnetickému nitridu  $\text{HoN}$  s potenciálním využitím ve spintronice nebo v roli magnetokalorického chladiče. Výpočty *ab initio*, týkající se



elektronových struktur a souvisejících vlastností materiálu takového typu, by měly správně reprodukovat jeho magnetický moment. V práci je nejprve určen neobvykle vysoký počet neobsazených elektronových stavů, který zaručuje, že zjištěné energetické minimum je globální. Dále je vyvinuta metoda, která umožňuje, aby experimentálně relevantní hodnota magnetizace tvořila energetické minimum, a je kladen důraz na příznivé rozložení spinů v neobvykle velké simulační buňce. Je prozkoumána závislost vybraných charakteristik HoN na velikosti buňky a na magnetizaci. Tyto výsledky poskytují teoretický vhled do spinové struktury nitridů kovů vzácných zemin a přinášejí možnost použití správné metodiky podobných výpočtů vlastností silně korelovaných materiálů.

Dalšími zkoumanými materiály jsou  $Ta_2N_3$  a  $Ta_2N_2O$  s kubickou strukturou typu bixbyit, které mají potenciál pro využití při fotokatalyzovaném rozkladu vody. Jsou vypočítány hustoty elektronových stavů, které jsou v případě  $Ta_2N_2O$  užity k vysvětlení jeho experimentálních vlastností. Model je v souladu s odlišným modelem v rámci DFT i s přímým experimentálním měřením elektronové struktury a díky projekci elektronových stavů na konkrétní orbitály vysvětluje experimentální existenci jednoho optického a dvou elektrických zakázaných pásů.

Je zkoumán také tvrdý a elektricky vodivý diborid  $Ti_{0,25}Zr_{0,25}Hf_{0,25}Ta_{0,25}B_2$  o vysoké tepelné stabilitě. Pozornost je věnována vlivu poruch (jednak vakancí, a jednak atomů C, tedy poruch relevantních pro četné experimenty) na charakteristiky materiálu. Jsou prozkoumány různé druhy, koncentrace i rozložení poruch a jsou rozpoznána uspořádání vedoucí na nejnižší formovací energie. Náhrada atomů B atomy C je shledána méně výhodnou než tvorba bórových vakancí. Vakance dále upřednostňují shlukování do rozsáhlejší plošné oblasti bez atomů, a minimalizují tak počet přerušených vazeb B–B, zatímco uhlíkové substituce na bórových pozicích shlukování neupřednostňují a mají sklon minimalizovat počet vazeb C–C. S koncentrací vakancí zároveň roste objem na atom. Tyto výsledky jsou využity k vysvětlení experimentálních jevů, jako je uvolnění kompresního pnutí při žhání diboridů. Je kvantifikován také vliv vakancí na mechanické a elektronické vlastnosti.

## Abstract

This Ph.D. thesis deals with a theoretical description of the solid state by density-functional theory (DFT), the most widely used method of quantum-mechanical computer modelling (*ab-initio* calculations). The thesis studies and develops selected components of the calculational methodology and applies this level of theory to the prediction of the structures and properties of selected materials, predominantly those prepared as thin films at the department of the thesis's origin. Therefore, the theoretical results are often associated to and used for the explanation of the available experimental results.

One class of the studied materials consists of cubic and hexagonal transition-metal nitrides, including their solid solutions, *i.e.* ternary nitrides  $\text{Hf}_x\text{M}_{1-x}\text{N}$  ( $M = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Ta}, \text{Mo}$ ). We study their thermodynamic stability and mechanical properties. The solid-solution formation energy depends not only on its composition and on its own and its binary constituents' crystal structures, but also on the distribution of Hf and  $M$  atoms in the metal sublattice of the crystal and, for some compositions and distributions, on the decision to perform geometrical optimisation by relaxation of the individual atomic positions.

The calculated properties of the crystalline binary and ternary nitrides are then associated with the properties of amorphous multicomponent nitrides  $\text{Hf-M-Si-B-C-N}$ , modelled by *ab-initio* molecular dynamics. Formation energy of  $M\text{N}$  turns out to be a useful measure of the driving force towards  $M\text{-N}$  bond formation in the mentioned amorphous materials. Its gradual increase with the increase in the periodic-table group number of the  $M$  element (transition from Y to Mo) clearly correlates with the decrease in the ratio of the number of  $M\text{-N}$  bonds to the total number of  $M$  bonds in  $\text{Hf-M-Si-B-C-N}$  as well as with the delocalisation of electronic states and narrowing of the band gap. The growing trend in the metallicity of these materials is confirmed also by the available experimental results such as the growth of electrical conductivity and extinction coefficient. In addition, correlation is found between mechanical properties of the multicomponent thin films and the modelled binary nitrides, so the easily feasible calculations of the  $M\text{N}$  properties are found to be a useful method for the prediction of the trends in the  $\text{Hf-M-Si-B-C-N}$  properties. For the case of  $\text{Hf-Y-Si-B-C-N}$ , the correlation of the model and experiment is proven also at growing nitrogen content: the calculated decrease in the number of N-less bonds and the retreat of the electronic states from the Fermi level explain the decrease of the experimental extinction coefficient and the corresponding band-gap broadening.

Special attention is paid to the magnetic nitride HoN with potential application in spintronics or as a magnetocaloric refrigerant. *Ab-initio* calculations of electronic structures and related properties of such a material should correctly reproduce its magnetic moment. First, an unusually high number of unoccupied electronic states is identified which guarantees that the energy minimum identified is the global one. A method is then developed which allows the experimentally relevant magnetisation to constitute an energy minimum, emphasising the favourable distribution of the spins in an exceptionally large simulation cell. The dependence of selected HoN characteristics on the cell size and on the magnetisation is examined. These findings provide a theoretical insight into the spin structure of rare-earth metal nitrides and allow one to use the correct methodology of similar calculations of properties of strongly correlated materials.

Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> and Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O with a bixbyite-like cubic structure are the next studied materials, as they show potential for an application for photocatalytic water splitting. Densities of electronic states are calculated and in the case of Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O used to explain its experimental properties. The model is consistent with a different DFT model as well as with a direct experimental determination of the electronic structure and, thanks to the projection of the electronic states onto particular orbitals, it explains the experimental existence of one optical and two electrical band gaps.

A hard and electrically conductive diboride Ti<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.25</sub>Hf<sub>0.25</sub>Ta<sub>0.25</sub>B<sub>2</sub> with high thermal stability is studied, too. The attention is turned to the effect of defects (either vacancies or C atoms, both relevant for numerous experiments) on material characteristics. Different types, concentrations and distributions of defects are investigated, and the configurations leading to the lowest formation energies are identified. The replacement of B by C is found more unfavourable than the formation of B vacancies. Furthermore, vacancies prefer to coalesce into a larger planar void, minimising the number of broken B–B bonds, while carbon substitutions at boron sites do not prefer coalescence and tend to minimise the number of C–C bonds. In parallel, the volume per atom increases with the vacancy concentration. The results are used to explain experimental phenomena such as the compressive stress release during annealing of diborides. In addition, the effect of vacancies on mechanical and electronic properties is quantified.