



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**VLIV NEČISTOT NA KOHEZI ROZHRANÍ  
V MULTIVRSTVÁCH NITRIDŮ TRANZITIVNÍCH KOVŮ**

THE EFFECT OF IMPURITIES ON THE INTERFACE COHESION IN MULTILAYERS IN TRANSITION METAL  
NITRIDES

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**JAKUB ČEŠKA**

**VEDOUČÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**doc. Mgr. MIROSLAV ČERNÝ, PhD.**

**BRNO 2022**



# Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství  
Student: **Bc. Jakub Češka**  
Studijní program: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie  
Studijní obor: bez specializace  
Vedoucí práce: **doc. Mgr. Miroslav Černý, Ph.D.**  
Akademický rok: 2021/22

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

## **Vliv nečistot na kohezi rozhraní v multivrstvách nitridů tranzitivních kovů**

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Vlastnosti rozhraní v pevných látkách jsou pro svůj význam v praxi velice aktuálním tématem fyziky pevných látek i materiálových věd. Rozvoj výpočetní techniky zvláště v posledních letech umožňuje studovat základní fyzikální mechanismy ovlivňující vlastnosti rozhraní a hranic zrn pomocí metod, které počítají elektronovou strukturu.

### **Cíle diplomové práce:**

Cílem práce je vymodelovat vybrané multivrstvy nitridů tranzitivních kovů (např. TiN, AlN, VN) a zvolenou ab initio metodou spočítat jejich elektronovou strukturu a následně studovat i fyzikální a mechanické vlastnosti. Práce se bude zejména zabývat energetickou výhodností segregace substitučního kyslíku na rozhraní a jeho vliv na kohezi multivrstev. K tomu bude využito především teorie funkcionálu hustoty implementované v programovém systému VASP.

### **Seznam doporučené literatury:**

CELÝ, Jan. Kvazičástice v pevných látkách. V Brně: Vysoké učení technické v Brně, Nakladatelství VUTIUM, 2004. ISBN 80-214-2611-X.

TUREK, Ilja, DRCHAL Václav, KUDRNOVSKÝ Josef, WEINBERGER Peter a ŠOB Mojmír. Electronic structure of disordered alloys, surfaces and interfaces. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1997. ISBN 0-7923-9798-3.

KITTEL Charles. Introduction to Solid State Physics. New Caledonia: John Wiley & Sons, 2005. ISBN 0-471-41526-5.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2021/22

V Brně, dne

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty



## Abstrakt

Tato práce se zabývá studiem multivrstev nitridů tranzitivních kovů pomocí prvoprincipiálních výpočtů. Studovány jsou tři konkrétní systémy AlN / TiN, AlN / VN a TiN / VN. Tyto systémy jsou studovány ve struktuře B1. Rozhraní je orientováno podél krystalové roviny (001). Hlavním cílem je objasnění vlivu nečistoty na kohezi multivrstev. Studovanou nečistotou je substituční atom O, který v nitridu nahradí atom N. Pro zmíněné systémy jsou predikovány preferované pozice substituce pro tři rozdílné koncentrace substitučních atomů. Tyto predikce jsou provedeny na základě energetické bilance substituce v různých pozicích. Podle výsledků se preferované pozice substituce mohou lišit pro rozdílné koncentrace kyslíku. Ve většině případů se preferované pozice nacházejí na rozhraní mezi nitridy. Pro systémy s nečistotou v preferované pozici jsou vypočteny hodnoty lomové energie pro různé lomové roviny ve směru (001). Vliv nečistoty na lomovou energii závisí na její koncentraci. V případě multivrstvy AlN / TiN bylo při vhodné koncentraci pozorováno zvýšení lomové energie nejslabšího článku multivrstvy. V ostatních případech se lomová energie vlivem přítomnosti nečistoty výrazně neměnila nebo se zhoršila.

## Summary

This work deals with the study of transition metal nitride multilayers using first-principles calculations. Objects of this study are three particular systems AlN / TiN, AlN / VN and TiN / VN. Studied systems are in the B1 structure with an interface along the (001) plane. The main goal is to unravel the effect of impurity on cohesion in these multilayers. The impurity in question is a substitutional O atom replacing N in the lattice. Preferred positions of these substitutions are predicted for three different concentrations of substitution impurity. These predictions are based on the energy balance of substitutions in different positions. Resulting preferred positions within the multilayer may differ depending on the oxygen concentration. In most cases, the preferred position is at the interface between the two nitrides. For such systems with oxygen impurity in the preferred position a cleavage energy along several (001) planes is calculated. The effect of the impurity on the value of cleavage energy depends on its concentration. In the case of AlN / TiN multilayer, a suitable concentration of the impurity may increase the cleavage energy of the weakest link in multilayer compared to clean multilayer. In other cases the presence of impurity either causes a decrease in the cleavage energy or does not significantly affect its value.

## Klíčová slova

multivrstvy nitridů, substituční nečistota, lomová energie, prvoprincipiální výpočty, teorie funkcionálu hustoty, VASP.

## Keywords

nitride multilayers, substitution impurity, cleavage energy, ab initio calculations, density functional theory, VASP.

*Vliv nečistot na kohezi rozhraní v multivrstvách nitridů tranzitivních kovů.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2022. 49 s. Vedoucí diplomové práce doc. Mgr. Miroslav Černý, PhD.



Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem *Vliv nečistot na kohezi rozhraní v multivrstvách nitridů tranzitivních kovů* vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s využitím uvedené literatury.

Jakub Češka



Tímto bych chtěl poděkovat doc. Mgr. Miroslavu Černému, Ph.D. za trpělivost, čas a rady poskytnuté při tvorbě práce.

Jakub Češka



# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Multivrstvy tranzitivních kovů</b>	<b>3</b>
2.1	Nitridy . . . . .	3
2.2	Multivrstvy . . . . .	3
2.3	TiN, AlN, VN . . . . .	4
2.4	Nečistoty . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Metody</b>	<b>7</b>
3.1	Prvopracovní metody . . . . .	7
3.2	Teorie funkcionálu hustoty . . . . .	7
3.3	Program VASP . . . . .	8
3.4	Lomová energie . . . . .	9
<b>4</b>	<b>Nastavení výpočtů a použité modely</b>	<b>11</b>
4.1	Čisté multivrstvy nitridů . . . . .	12
4.2	Modely molekul O <sub>2</sub> a N <sub>2</sub> . . . . .	12
4.3	Výpočet substituční energie . . . . .	14
4.3.1	koncentrace 1,00 ML . . . . .	15
4.3.2	koncentrace 0,50 ML . . . . .	16
4.3.3	koncentrace 0,25 . . . . .	17
4.4	Výpočet lomové energie . . . . .	18
4.5	Nastavení výpočtů v programu VASP . . . . .	20
<b>5</b>	<b>Výsledky</b>	<b>21</b>
5.1	Rovnovážné mřížkové parametry multivrstev . . . . .	21
5.2	Molekuly O <sub>2</sub> a N <sub>2</sub> . . . . .	22
5.3	Lomová energie čistých multivrstev . . . . .	24
5.4	Substituční energie . . . . .	28
5.4.1	Multivrstva AlN / TiN . . . . .	28
5.4.2	Multivrstva AlN / VN . . . . .	31
5.4.3	Multivrstva TiN / VN . . . . .	32
5.5	Lomová energie multivrstev s nečistotou . . . . .	34
5.5.1	Multivrstva AlN / TiN . . . . .	34
5.5.2	Multivrstva AlN / VN . . . . .	37
5.5.3	Multivrstva TiN / VN . . . . .	39
<b>6</b>	<b>Závěr</b>	<b>43</b>

# 1. Úvod

Při volbě materiálu pro určitou aplikaci jsou jedním z hlavních kritérií jeho vlastnosti. Pro uspokojení stále rostoucích požadavků z praxe jsou hledány a vytvářeny nové materiály s požadovanými vlastnostmi. Častým postupem je vytváření slitin, které dosahují lepších vlastností než dosud používané materiály. V nových slitinách je detailně studována optimální koncentrace a výrobní postup. Alternativou k vytváření běžných slitin je uspořádání jednotlivých složek materiálu do určité mikrostruktury. Ačkoliv je tento postup obvykle výrobně více náročný, může při správném uspořádání docházet k pozitivnímu ovlivnění vlastností. Pro zlepšení mechanických vlastností se jako vhodný způsob ukázalo vytváření multivrstev. V těchto multivrstvách jsou na sebe nanášeny vrstvy jednotlivých složek o tloušťce několika nm. Změny mřížkových parametrů jednotlivých složek způsobené vytvořením koherentního rozhraní v multivrstvách mohou pozitivně ovlivňovat vlastnosti materiálu. Tento přístup je výhodný zejména pro nitridy tranzitivních kovů. Dobrým příkladem jsou nitridy titanu a vanadu. Samostatně použité mohou tyto nitridy sloužit jako ochranné povlaky proti otěru. Oba mají vysokou tvrdost. Vytvořením multivrstvy z těchto dvou nitridů může dojít k výraznému nárůstu tvrdosti vůči oběma nitridům použitým samostatně [1]. Pro hledání takovýchto kombinací, které přinášejí zlepšení mechanických vlastností, je důležité zabývat se vlastnostmi multivrstev a studovat, jak mohou být jejich vlastnosti ovlivňovány dalšími vlivy, například přítomností nečistot.

Tato práce se zabývá multivrstvami tvořenými z TiN, AlN a VN. S těmito nitridy je pracováno ve struktuře B1 a rozhraní v multivrstvách je orientováno podél roviny (001). Pro studium multivrstev jsou využity prvopricipiální metody vycházející z teorie funkcionálu elektronové hustoty. Výpočty byly prováděny pomocí programu VASP [2]. Pro vizualizaci modelů byl využit program VESTA [3]. V tomto programu byly také vytvořeny obrázky modelů použité v této práci.

Hlavním cílem této práce je objasnit chování substituční nečistoty v těchto multivrstvách a popsat vliv, který má nečistota na jejich mechanické vlastnosti. Jedná se o nečistotu, kterou je substituční atom kyslíku. Ten v multivrstvě nahradí atom dusíku. Popis chování substituční nečistoty je proveden studiem energetické bilance substituce. Substituční nečistota je studována v různých koncentracích. Pro posouzení chování nečistoty uvnitř multivrstvy jsou studovány různé pozice substitučních atomů. Pro substituční nečistoty jsou predikovány energeticky preferované pozice.

Pro modely zmíněných multivrstev se substitucemi v energeticky preferovaných pozicích jsou vypočteny hodnoty lomové energie pro různé lomové roviny (001). Tyto výsledky jsou porovnány s hodnotami lomové energie čistých multivrstev.

Práce je rozdělena do několika kapitol. Kapitola 2 je věnována problematice multivrstev složených z nitridů tranzitivních kovů. Je v ní obsažen souhrn vlastností nitridů a jejich multivrstev. Zvláštní pozornost je věnována TiN, AlN a VN. Tato kapitola se také stručně zabývá nečistotami v nitridech. V kapitole 3 jsou shrnuty základní principy prvopricipiálních metod a základní charakteristiky programu VASP.

Největší část práce je věnována použitým postupům a prezentaci získaných výsledků. Postupy a použité modely jsou popsány v kapitole 4. Získané výsledky jsou uvedeny v kapitole 5 společně s jejich diskuzí.



## 2. Multivrstvy tranzitivních kovů

### 2.1. Nitridy

Binární sloučeniny dusíku a kovu, zvané nitridy, jsou velmi důležitou skupinou moderních materiálů. Tato široká skupina materiálů disponuje velkou rozmanitostí z hlediska vlastností i z hlediska možných využití. Její zástupce využíváme nejen kvůli dobrým mechanickým vlastnostem, ale často také kvůli jejich elektronové struktuře v polovodičovém průmyslu.

Dobrym příkladem nitridu důležitého pro polovodičový průmysl je GaN, který se společně s InN a AlN využívá k výrobě polovodičů [4]. Jeho vlastnosti zapříčinily veliký zájem o studium GaN a jeho elektronová i krystalografická struktura jsou díky tomu dobře známy [5]. GaN může být využit například pro výrobu zařízení jako jsou elektroluminiscenční diody (LED), laserové diody nebo UV detektory [6]. Jeden z velmi důležitých materiálových parametrů je velikost zakázaného pásu, který se při různých kombinacích GaN s InN a AlN pohybuje od 1,9 eV pro InN až po 6,2 eV pro AlN. Zakázaný pás čistého GaN má pak šířku 3,4 eV [7]. Pro výrobu epitaxních vrstev GaN lze využít například metody MBE (epitaxe z molekulárních svazků) nebo metody MOVPE (metalorganická epitaxe z plynné fáze) [8].

Dobré elektronické vlastnosti nejsou jedinou výhodou nitridů. Řada z nich našla uplatnění díky mechanickým vlastnostem. Zejména pak některé ze skupiny nitridů tranzitivních kovů. Ty vykazují vysokou tvrdost a pevnost. Dobrym příkladem je TiN.

TiN běžně krystalizuje ve struktuře B1, tedy ve stejné struktuře jako NaCl. Tato struktura je na obrázku 2.1. Jeho vazby se podobně jako u ostatních nitridů tranzitivních kovů skládají z příspěvků kovalentního, kovového i iontového charakteru. Díky tomu dosahuje TiN velmi vysoké tvrdosti a je mimořádně odolný vůči otěru. Často se tedy užívá ve formě ochranných povlaků na nástroje. Na povrchy nástrojů se nanáší například pomocí fyzikální depozice z plynné fáze (PVD) [9]. Mechanické vlastnosti TiN lze dále ovlivňovat koncentrací dusíku ve slitině. Pro TiN vytvořený pomocí difuzních procesů bylo ukázáno, že lze docílit maxima tvrdosti při koncentraci  $\text{TiN}_{0,67}$ . V takové situaci dochází k nárůstu tvrdosti až o polovinu vzhledem k případu, kdy je koncentrace  $\text{TiN}_{1,00}$ . Tento jev je doprovázen také barevnou změnou slitiny [10].

Kromě změny koncentrace dusíku lze dále ovlivňovat mechanické vlastnosti TiN přidáním dalších prvků. Přidáním hliníku dochází ke vzniku metastabilní slitiny  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ . Poměr titanu a hliníku ve slitině pak přímo ovlivňuje mechanické vlastnosti a chování materiálu při vyšších teplotách. Toho se využívá k povrchové úpravě nástrojů pro zvýšení jejich odolnosti vůči otěru, oxidaci a tepelné degradaci [9, 11]. Stabilitu této slitiny je možné dále zlepšovat přidáním Nb nebo Y [12, 13]. Dobré vlastnosti má také slitina TiAlN s přidáním Zr, který slitině dává vysokou tvrdost při vyšších teplotách a zlepšuje její oxidační vlastnosti [14].

### 2.2. Multivrstvy

Vytváření slitin není jediný způsob, jakým lze vytvářet nové materiály ze známých sloučenin. V oblasti nitridů tranzitivních kovů je velmi užitečné vytváření materiálů se specifickou mikroskopickou stavbou. Při kombinaci těchto nitridů má uspořádání

### 2.3. TiN, AlN, VN

jednotlivých komponent významný vliv na vlastnosti výsledných materiálů. Mimořádně zajímavým a užitečným přístupem je vytváření systémů multivrstev. V takovém systému jsou na sebe postupně nanášeny vrstvy jednotlivých složek. Tloušťka těchto vrstev, nazývaná perioda multivrstvy, je velmi důležitá a má zásadní vliv na vlastnosti materiálu. Jedním z příkladů této struktury je systém multivrstev TiN a VN. V práci [1] je měřena tvrdost této multivrstvy vytvořené naprášením nitridů na rovinu (001) substrátu MgO. Tloušťka dílčích vrstev byla v řádu nm. Bylo pozorováno, že tvrdost této multivrstvy se významně mění v závislosti na periodě multivrstvy. Při vhodné periodě docházelo k nárůstu tvrdosti vůči oběma nitridům použitým samostatně. Po přidání Nb byly pro systém TiN / VNbN pozorovány obdobné trendy [15]. Podobné chování vykazuje také kombinace TiN a WN. Tvrdost a lomová odolnost takového materiálu jsou opět závislé na periodě multivrstev [16].

K doplnění experimentálních dat navíc dobře slouží výsledky prvoprincipiálních výpočtů vycházejících z teorie funkcionálu hustoty (DFT), které mimo jiné poukazují na důležitost vlivu rozhraní v multivrstvách [16, 11]. Výpočty pomocí DFT se ukázaly jako užitečné pro studium elastických vlastností a rovnovážných mřížkových parametrů nitridů tranzitivních kovů. Tyto informace jsou nepochybně důležité pro volby kombinací nitridů na výrobu multivrstev [17, 18].

Zajímavá experimentální data vycházejí také pro kombinaci MoN a CrN [19], která opět dokazuje důležitost periody multivrstvy a její vliv na tvrdost. Ukazují navíc, že kromě tvrdosti ovlivňuje perioda multivrstvy také pevnost výsledného materiálu. Dalším příkladem výhodné kombinace je multivrstva CrN a AlN [20]. V takové multivrstvě dochází ke stabilizaci metastabilní kubické struktury nitridu hliníku.

V práci [21] jsou pomocí prvoprincipiálních metod studovány multivrstvy TiN v kombinaci s nitridy V, Nb, Ta, W a Mo. Výsledky mřížkových parametrů jednotlivých nitridů vykazují dobrou shodu s experimentálními daty a dokazují, že prvoprincipiální výpočty jsou silným nástrojem při studiu nitridů tranzitivních kovů. Pro zmíněné kombinace je také predikována vysoká hodnota modulu objemové pružnosti.

Na periodě multivrstvy závisí také chování výsledného materiálu při vysokých teplotách. Pro kombinaci CrN / TiN [22] je pozorována rozdílná změna tvrdosti a lomové houževnatosti způsobená žháním pro různé periody multivrstvy.

Kromě multivrstev složených pouze z nitridů jsou predikovány dobré vlastnosti také pro kombinace různých nitridů tranzitivních kovů s karbidy. V takových systémech hraje opět důležitou roli perioda multivrstvy. Dalším důležitým faktorem je také rozdílný rovnovážných mřížkových parametrů použitých složek, který je nepochybně důležitý i pro multivrstvy složené pouze z nitridů [23].

Vytvářením multivrstev je možné z vybraných materiálů vytvářet mikrostruktury s takovými mechanickými vlastnostmi, kterých by nebylo možné dosáhnout vytvořením slitiny. V této práci je pozornost věnována TiN, AlN a VN.

### 2.3. TiN, AlN, VN

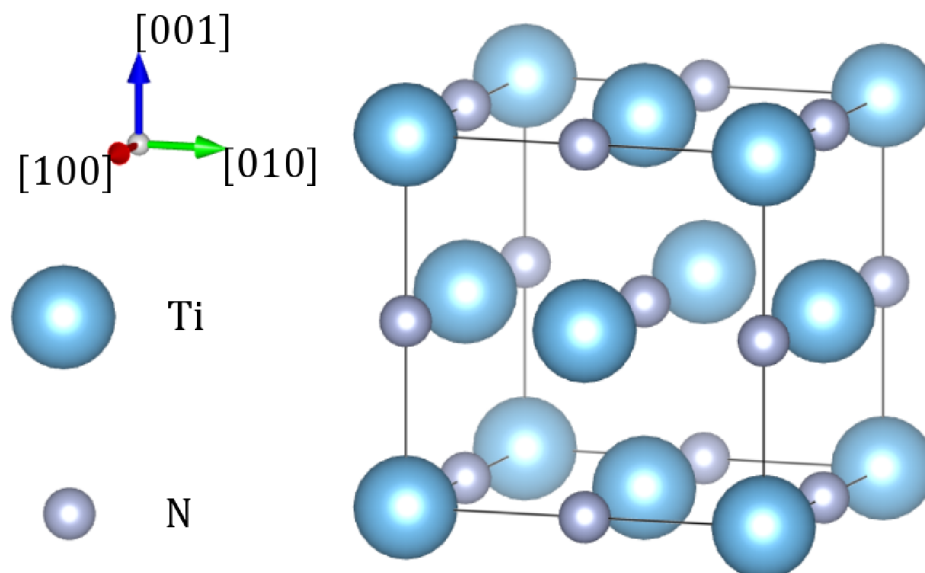
Sloučeninami TiN, AlN a VN se v této práci zabýváme ve struktuře B1. Elementární buňka TiN je v této struktuře zobrazena na obrázku 2.1. Ačkoli se AlN běžně vyskytuje v hexagonální struktuře, při použití vhodného substrátu nebo vytvořením multivrstvy může být připraven ve struktuře B1 [24, 25, 20].

V práci [17] jsou pomocí DFT studovány elastické vlastnosti několika nitridů. Mezi nimi jsou i TiN, AlN a VN. U těchto tří nitridů je pozorována anizotropie elastických vlastností ve směrech  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  a  $\langle 111 \rangle$ . Youngův modul pružnosti je pro TiN a VN maximální ve směru  $\langle 100 \rangle$ . V případě AlN je maximální ve směru  $\langle 111 \rangle$ . Pro tyto nitridy jsou také predikovány hodnoty modulu objemové pružnosti  $B$ . Podobné výsledky byly získány i v dalších teoretických pracích [26, 27, 28, 29]. Vykazují vysoké hodnoty  $B$  v rozmezí 250 GPa a 330 GPa. Nižší hodnoty jsou pozorovány pro AlN a nejvyšší pro VN. Pro TiN se pohybují v okolí 300 GPa. Výraznější rozdíl vůči experimentálním datům je pozorován v případě VN. Experimentální data udávají pro VN nižší hodnotu  $B$  v řádech desítek GPa [30].

Elastické vlastnosti je možné měnit vytvářením slitin. Pro různé kombinace nitridů jsou vlastnosti sledovány v teoretické práci [31]. Kromě slitin jsou výsledky vypočteny také pro multivrstvy samotných nitridů i pro multivrstvy, ve kterých se střídá čistý nitrid a slitina. Youngův modul pružnosti byl vypočítán pro multivrstvy s různou orientací rozhraní. Pro kombinaci TiN / VN vycházely vyšší hodnoty Youngova modulu pružnosti pro rozhraní (001). V případě kombinace TiN / AlN naopak pro rozhraní (111).

Lomová energie těchto nitridů podél roviny [001] je studována v pracích [18, 32]. Kromě čistých nitridů jsou v těchto pracích zkoumány i multivrstvy TiN, AlN a VN vytvořené na substrátu MgO (001). Z výsledků jsou patrné výrazné změny lomových vlastností podél lomové roviny (001) způsobené vznikem koherentního rozhraní v multivrstvách.

Hodnoty lomové energie podél roviny (001) vypočtené pro multivrstvy AlN / VN a TiN / VN v práci [18] vykazují ve vrstvě VN výrazné oscilace pro jednotlivé roviny lomu. Tyto oscilace byly doprovázeny oscilacemi vzájemných vzdáleností rovin (001) a oscilacemi v elektronové hustotě. Podobné oscilace vzdáleností rovin a elektronové hustoty byly experimentálně pozorovány v multivrstvě AlN / CrN. [33].



Obrázek 2.1: Elementární buňka TiN ve struktuře B1 s vyznačenými krystalografickými směry.

V části 2.2 byla zmíněna vysoká tvrdost multivrstvy TiN / VN při vhodně zvolené periodě. Podobný nárůst tvrdosti byl pozorován také v multivrstvě AlN / VN [25]. V práci [34] je popsán mechanismus narušení struktury multivrstev způsobeného

## 2.4. NEČISTOTY

indentorem při měření tvrdosti. V ochranném povlaku tvořeném z multivrstvy AlN / VN dochází k porušení jednotlivých vrstev. Jednotlivé nitridy jsou v této malé oblasti promíchány za vzniku homogenní slitiny. To nepochybně souvisí s tvrdostí multivrstev zkoumaných nitridů.

## 2.4. Nečistoty

Studium chování nečistot v nitridech tranzitivních kovů má různé motivace. Nitridy s nečistotou mohou být využity jako katalyzátory. Pro pochopení jejich vlastností je důležité zabývat se chováním nečistoty uvnitř nitridu [35]. Chování nečistot je také důležité při využívání nitridů jako difuzních bariér [36]. Vlastnosti difuzní bariéry vytvořené z TiN, HfN nebo ZrN na spoji Si a Cu pomáhá objasnit studium migrace atomů Cu v mřížce těchto nitridů [37]. Nečistoty a příměsi mohou také ovlivňovat elektronické vlastnosti nitridů. Změn elektronové struktury způsobené nečistotou je nejvíce využíváno v polovodičovém průmyslu [38]. Kromě těchto vlivů nečistoty na vlastnosti nitridů byl predikován také významný vliv substituční nečistoty na kohezi rozhraní v multivrstvách složených z TiN, AlN a VN [26].

Tato práce se zabývá vlivem nečistoty na lomovou energii multivrstev z těchto tří nitridů. Zkoumanou nečistotou je substituční atom O, který v mřížce nahradí atom N. Podobným systémem se zabývá práce [38], která studuje chování intersticiálního atomu O v multivrstvě TiN / AlScN.



## 3. Metody

### 3.1. Prvoprincipiální metody

Prvoprincipiální metody se v posledních letech stávají stále běžněji využívaným výpočetním nástrojem ve fyzice materiálů, kvantové chemii a dalších oborech. V anglické literatuře jsou obvykle označovány jako *ab initio* metody. Porovnávání výsledků těchto výpočtů s experimenty umožňuje hlubší objasnění některých pozorovaných jevů. Mohou například doplňovat některá data, která se v daném experimentu obtížně měří a jsou důležitá pro pochopení chování sledovaného systému. Uplatnění nacházejí jak při sledování struktury molekul různých velikostí [39] tak při studiu vlastností pevných látek. Mohou být také využity pro predikci vlastností hypotetických struktur. V pevných látkách můžeme pomocí těchto metod zkoumat vlastnosti jako jsou mřížkové parametry, elastické vlastnosti, lomové vlastnosti a další charakteristiky materiálů. Tyto metody lze také využít ke studiu jevů na povrchu pevných látek [40].

Tyto metody mají několik podstatných nevýhod. Jednou z nich je zanedbání elektron-fononové interakce. Se systémy tedy pracujeme při teplotě 0 K. Další nevýhodou je také značná omezenost velikosti použitého modelu.

Jak napovídá název, vycházejí tyto metody ze základních principů kvantové mechaniky. V této oblasti fyziky je systém obvykle považován za soubor interagujících elektronů a jader popsany vlnovou funkcí  $\Psi$ . Takový systém se řídí stacionární Schrödingerovou rovnicí

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N), \quad (3.1)$$

kde  $\hat{H}$  představuje hamiltonián,  $\mathbf{r}_i$  a  $\mathbf{R}_I$  jsou polohy  $i$ -tého elektronu a  $I$ -tého jádra,  $E$  je vlastní hodnota celkové energie souboru částic. Tento hamiltonián lze zapsat ve tvaru

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n + \hat{H}_{e-n}. \quad (3.2)$$

Operátory  $\hat{H}_e$  a  $\hat{H}_n$  reprezentují energii elektronů a jader. Operátor  $\hat{H}_{e-n}$  pak představuje interakci elektronů s jádry [41].

Hlavním cílem prvoprincipiálních metod je nalezení stacionárního stavu souboru částic v elektrostatickém poli jimi tvořeném. Přímý výpočet stavu reálného mnohačasticového systému z rovnic 3.1 a 3.2 je velmi komplikovaný [41]. Jedním z alternativních přístupů je využití teorie funkcionalu hustoty označované DFT [42].

### 3.2. Teorie funkcionalu hustoty

DFT přináší odlišný způsob studia elektronové struktury než je přímá práce s jednotlivými vlnovými funkcemi. K popisu systému je využita elektronová hustota  $\rho(\mathbf{r})$ . Zásadní roli mají dva Hohenbergovy-Kohnovy teorémy [43].

Podle prvního teorému lze základní stav systému jednoznačně popsat pomocí veličiny  $\rho(\mathbf{r})$ . Z této veličiny pak plyne i rozložení elektrostatického potenciálu. Místo pracování s několika vlnovými funkcemi tak lze uvažovat jednu veličinu, která je funkcí prostorové souřadnice. Charakteristiky systému jsou pak funkcionaly pouze jedné funkce –  $\rho(\mathbf{r})$ . Celková energie systému může být vyjádřena jako

$$E = E(\rho(\mathbf{r})). \quad (3.3)$$

### 3.3. PROGRAM VASP

Druhý teorém pojednává o nalezení základního stavu systému. Celková energie systému jako funkcionál elektronové hustoty  $E(\rho(\mathbf{r}))$  dosahuje minima jedině tehdy, pokud veličina  $\rho(\mathbf{r})$  popisuje základní stav. Pro energii základního stavu  $E_0$  platí

$$E_0 = E(\rho_0(\mathbf{r})) = \min\{E(\rho(\mathbf{r}))\}, \quad (3.4)$$

kde  $\rho_0(\mathbf{r})$  je elektronová hustota popisující základní stav. Při využití tohoto přístupu tedy hledáme takové rozložení  $\rho(\mathbf{r})$ , pro které je  $E(\rho(\mathbf{r}))$  minimální. V porovnání s hledáním řešení mnohačasticové Schrödingerovy rovnice se jedná o výrazné zjednodušení, protože pracujeme s jedinou funkcí  $\rho(\mathbf{r})$ , jejíž proměnnými jsou souřadnice [42].

Energie interagujícího systému popsaného hustotou  $\rho(r)$  ale není pro libovolné  $\rho(r)$  přesně známa. Tyto interakce jsou v DFT popisovány pomocí výměnného-korelačního potenciálu  $\epsilon_{xc}$ . Protože jeho hodnota není přesně známa, musí být aproximován. Nejjednodušší aproximací je využití aproximace lokální hustotou označované LDA [44]. V tomto přístupu je elektronová hustota uvažována jako homogenní. Hodnota  $\epsilon_{xc}$  pak může být pro jednotlivé částice vypočítána. Dále existuje velké množství složitějších aproximací, které zdokonalují tuto metodu. Jelikož mají jednotlivé způsoby aproximace určité nevýhody a výhody, je volba použití aproximace obvykle přizpůsobena zkoumanému systému. Zdokonalení metody LDA představují potenciály typu GGA. Zkratka pochází z anglického generalized gradient approximation. Jak napovídá název, tak je kromě elektronové hustoty ve výpočtu zahrnuta také hodnota jejího gradientu [45]. Pro výpočty vlastností tranzitivních kovů byla zjištěna dobrá shoda teoretických výsledků s experimentálními právě při využití potenciálů typu GGA [18].

Podstatným omezením při výpočtech pomocí DFT je velikost použitého modelu z hlediska počtu atomů. S velikostí modelu totiž roste doba potřebná pro výpočet  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Pro práci s krystaly pevných látek je výhodné využití periodických okrajových podmínek. Díky tomu jsme pomocí modelu s několika desítkami až stovkami atomů schopni zkoumat vlastnosti rozsáhlých krystalových mříží.

Na vazbách nejen v pevných látkách se podílí převážně elektrony z vnějších orbitalů. Elektrony ve vnitřních slupkách jsou naopak silně vázány s atomovým jádrem a nepodílí se na tvoření meziatomových vazeb. Pro zrychlení výpočtů je vhodné pracovat rozdílně s těmito vnitřními a valenčními elektrony. Při výpočtech s DFT se obvykle předpokládá, že vnitřní elektrony a jádro tvoří iont, kolem kterého se nacházejí valenční elektrony podílející se na tvorbě vazeb. Potenciál tvořený jádrem je v takovém případě stíněn elektrony vázanými v iontu. Pro jeho popis se využívají pseudopotenciály. Elektrony ve valenčních orbitalech jsou pak popsány pomocí rovinných vln. Nevýhodou tohoto přístupu je nedokonalost popisu interakce elektronů vázaných na jádro a valenčních elektronů. Kvůli tomu musí být prováděny korekce [46].

Řešení tohoto problému nabízí metoda PAW [47], která zajišťuje ortogonalitu vlnových funkcí valenčních a vázaných elektronů [46].

### 3.3. Program VASP

VASP je velmi silným nástrojem pro prvoprincipiální výpočty založené nejen na DFT [2]. Kromě metod založených na DFT umožňuje například vysoce přesné kvantově-mechanické

výpočty podle teorie vázaných klastrů (CC) [48] nebo kombinace různých výpočetních metod [49]. V této práci je využit pro výpočty založené na DFT.

Program umožňuje vybírat z velkého množství aproximací výměnného korelačního potenciálu, výpočetních metod a potenciálů pro popis jader s elektrony z vnitřních orbitalů.

Výpočty v programu jsou prováděny následujícím způsobem. Vstupní data pro výpočet jsou zapsána v několika vstupních souborech. Tři z nich jsou nutné vstupní soubory pro výpočet. První z nich je soubor POSCAR. Ten obsahuje data o struktuře zkoumaného systému. Jsou v něm uvedeny translační vektory systému, které určují symetrii a tvar buňky. Tyto vektory jsou uváděny jako násobky škálovacího parametru. Dále obsahují údaje o atomech v bázi. Základními údaji je chemická značka prvků, jejich počet a souřadnice, které jasně určují polohy jednotlivých atomů. Polohy jednotlivých atomů mohou být zadávány jako násobky translačních vektorů nebo přímou hodnotou souřadnice v kartézském systému. Druhým důležitým souborem je POTCAR, který obsahuje nutná data o pseudopotenciálech v modelu, počet valenčních elektronů a atomovou hmotnost. Pořadí informací o jednotlivých prvcích odpovídá pořadí, ve kterém jsou prvky uvedeny v souboru POSCAR. Posledním nutným je soubor s názvem INCAR. V něm je provedeno nastavení parametrů a cílů výpočtu. Pokud některý z parametrů není nastaven pomocí tohoto souboru, je při výpočtu použita základní hodnota. Při výpočtech v této práci byl využíván také vstupní soubor KPOINTS. Pomocí tohoto souboru může být jasně určeno vzorkování Brillouinovy zóny.

Po provedení výpočtu jsou výsledky zaznamenány do výstupních souborů. Počet výstupních souborů se může lišit v závislosti na nastavení ve vstupním souboru INCAR. Hlavním výstupním souborem je OUTCAR. Ten obsahuje shrnutí vstupních parametrů a některé výsledky. Příklady výsledků obsažených v tomto souboru jsou tenzor napětí, síly působící na jednotlivé atomy nebo energie systému. Další výstupní soubory mohou obsahovat například informace o pozicích atomů, vlnových funkcích nebo rozložení náboje na konci výpočtu.

K programu VASP je navíc volně přístupný manuál, který vysvětluje jednotlivé parametry a postupy výpočtů [50].

### 3.4. Lomová energie

Lomová energie je jednou z důležitých mikroskopických vlastností pevných látek. Je definována jako práce potřebná pro rozdělení materiálu o průřezu s obsahem  $1 \text{ m}^2$  na dvě části. Její jednotka je  $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ . Tato veličina může být dobře predikována pomocí prvoprincipiálních metod. Pro její výpočet je potřeba rozdělit studovaný systém na dvě části a vypočítat vzniklý rozdíl celkové energie. Protože se jedná o mikroskopickou veličinu definovanou na atomární úrovni, je experimentálně téměř neměřitelná. Lomová energie  $E_c$  ovšem úzce souvisí s lomovou houževnatostí materiálu. Lomová houževnatost je jednou ze základních charakteristik materiálů v materiálových vědách.

Souvislost lomové energie a lomové houževnatosti  $K_{\text{IC}}$  může být v křehkých izotropních materiálech popsána vztahem

$$K_{\text{IC}} = \sqrt{\frac{E_c E}{1 - \nu^2}}, \quad [51] \quad (3.5)$$

### 3.4. LOMOVÁ ENERGIE

kde  $E$  je Youngův modul pružnosti a  $\nu$  je Poissonův poměr. Pro práci s anizotropními krystaly musí být rovnice dále aproximována. V práci [52] je pro nitridy tranzitivních kovů proveden odhad lomové houževnatosti křehkých krystalů  $K_{hkl}$  podél směru  $[h\ k\ l]$  podle vztahu

$$K_{hkl} = \sqrt{4E_c E_{hkl}}, \quad (3.6)$$

kde  $E_{hkl}$  je Youngův modul pružnosti ve směru  $[h\ k\ l]$  [52]. Hodnota  $E_{hkl}$  může být také predikována pomocí prvoprincipiálních metod.

Je nutné podotknout, že lomová houževnatost většiny materiálu závisí také na dalších důležitých faktorech jako je například pohyb dislokací [42]. Hodnota samotné lomové energie závisí na vazbách, které jsou v materiálu přerušeny. Nezahrnuje práci, která by při experimentu mohla být způsobena plastickou deformací. Při vytvoření vhodného modelu ale umožňuje detailní studium lomových vlastností. Může být vypočítána pro různé orientace lomových rovin a poskytnout tak důležité informace o lomových vlastnostech daného materiálu.



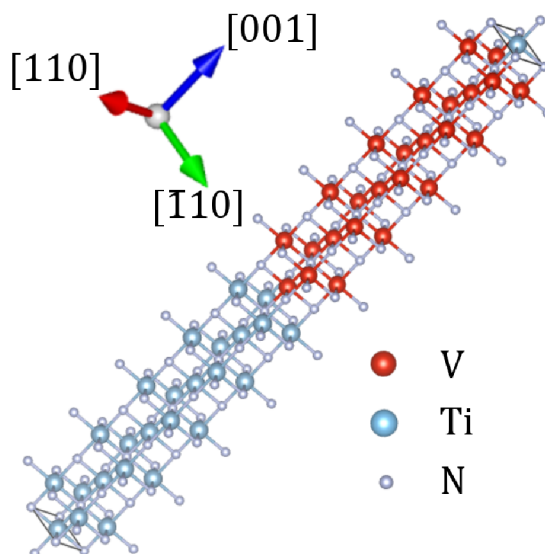
## 4. Nastavení výpočtů a použité modely

Tato kapitola je věnována základnímu popisu modelů, které byly použity při výpočtech v této práci. Kromě modelů jsou zde také obsaženy informace o základním nastavení výpočtů. Jelikož se nastavení výpočtů, stejně jako volba modelu, lišilo pro odlišné cíle, je kapitola rozdělena na více částí. V každé z nich jsou tyto informace shrnuty pro specifické cíle výpočtů.

Jelikož se tato práce věnuje třem nitridům tranzitivních kovů a systémům z nich složených, mají jednotlivé modely mnoho společných rysů. Protože s AlN, TiN i VN pracujeme ve struktuře B1, tedy struktuře FCC typu NaCl, mají všechny modely stejnou symetrii danou translačními vektory typickými pro tuto strukturu a dvouatomovou bází. Jedna z možných kombinací jsou vektory  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  a  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ . Pro práci s multivrstvami v programu VASP byly vytvořeny buňky s několika atomy v bázi. Příklad takové buňky je zobrazen na obrázku 4.1. Na tomto obrázku je také vidět zmíněná symetrie ve vrstvách jednotlivých nitridů.

Stejně jako je tomu na tomto obrázku, tak i v případě ostatních modelů multivrstev použitých v této práci jsou v multivrstvě vždy oba nitridy zastoupeny stejným počtem atomových rovin. Počet atomových rovin ve vrstvě udává mřížkovou periodu. Dalším společným rysem všech modelů je orientace rozhraní. Veškeré výpočty prováděné v této práci počítají s rozhraním odpovídajícím krystalografické rovině (001) jako je tomu v modelu na obrázku 4.1. To platí jak pro rozhraní ve středu buňky tak pro rozhraní na okrajích. Zbylé dvě strany buňky pak odpovídají krystalografickým rovinám {110}.

Důležitou společnou charakteristikou všech zkoumaných rozhraní je také koherence. Atomové roviny jednotlivých nitridů na sebe v místě rozhraní vždy přesně navazují, jako je vidět na obrázcích 4.1 a 4.3.



Obrázek 4.1: Buňka modelu rozhraní TiN / VN s deseti atomovými rovinami v každé vrstvě.

## 4.1. Čisté multivrstvy nitridů

Jelikož se tato práce zabývá vlivem nečistot na kohezi v multivrstvách nitridů, je bezpochyby nezbytné zabývat se těmito multivrstvami také bez nečistot. V této práci jsou označovány také jako čisté multivrstvy. Čistými multivrstvami se zabýváme nejen za účelem vytvoření multivrstev z nečistotou, ale také pro studium jejich vlastností, které jsou klíčové pro posouzení vlivu nečistot. Tato část práce je věnována modelům těchto čistých multivrstev a metodám které byly užity k výpočtům jejich vlastností.

Pro simulaci čistých multivrstev byly vytvořeny tři modely. Každé z možných kombinací TiN, AlN a VN přináležel jeden model. Tyto modely byly buňky se 40 atomy, jako je vidět na obrázku 4.1. Z těchto 40 atomů bylo vždy 20 atomů dusíku. Ze zbylých atomů náležela každému tranzitivnímu kovu v multivrstvě polovina. Takto vytvořená buňka měla 10 atomových rovin každého z nitridů.

Jelikož zkoumané nitridy mají rozdílné mřížkové parametry, které jsou uvedeny v tabulce 4.1, musel být určen mřížkový parametr pro buňku rozhraní, který se podle očekávání lišil od rovnovážných parametrů samotných nitridů. Pro buňky s jinými počty atomových rovin ve vrstvě byly tyto hodnoty vypočítány v práci [26]. Tyto hodnoty jsou zapsány v tabulce 5.1. Nejblíže našemu modelu s 10 rovinami byl ve zmíněné práci model s 8 atomovými rovinami ve vrstvě.

Tabulka 4.1: Hodnoty rovnovážného mřížkového parametru  $a_0$  pro TiN, AlN a VN z [26] vypočítané podle stejných metod jako ostatní výpočty v této práci a referenční hodnoty  $a_{0,\text{ref}}$ .

	$a_0$ (Å)	$a_{0,\text{ref}}$ (Å)
TiN	4,26	4,27 [32], 4,26 [18]
AlN	4,07	4,07 [18]
VN	4,12	4,13 [32], 4,12 [18]

Relaxace byla ve všech případech prováděna hledáním minima celkové energie buňky  $E_{\text{tot}}$  v závislosti na mřížkovém parametru. Nejprve byl proces hledání minima celkové energie proveden s nastavením, které umožňovalo atomům měnit svou polohu uvnitř buňky. V programu VASP to bylo realizováno pomocí parametru ISIF = 2. V blízkosti takto nalezené hodnoty mřížkového parametru byl pak proveden stejný proces, při kterém byl buňce dodán další stupeň volnosti. Při výpočtu bylo buňce umožněno měnit tvar, nikoliv však objem. Hodnota parametru ISIF byla pro tento výpočet změněna na 4.

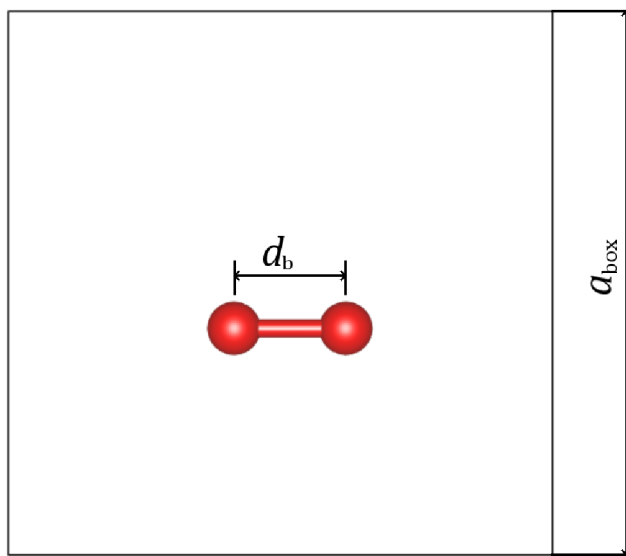
## 4.2. Modely molekul O<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>

Tato práce se zabývá chováním substituční nečistoty v multivrstvách z AlN, TiN a VN, kde substituční atom představuje O. Ten v multivrstvě nahradí atom N. Výpočty v této práci jsou prováděny za předpokladu, že atom kyslíku, který je do multivrstvy substituován pochází z molekuly O<sub>2</sub>. Jedná se o běžný stav kyslíku, ve kterém je obsažen v atmosféře. Podobně předpokládáme, že i atom dusíku uvolněný z multivrstvy vlivem substituce, bude

#### 4. NASTAVENÍ VÝPOČTŮ A POUŽITÉ MODELÝ

v plynné fázi po opuštění své pozice formovat molekulu  $N_2$ . Z tohoto důvodu se v práci nachází tato část, ve které je pozornost věnována modelům těchto dvou molekul.

Pro ověření validity našich modelů byly pro molekuly  $O_2$  a  $N_2$  spočítány dvě ze základních charakteristik. Protože je při výpočtech založených na DFT důležité porovnávat teoretické výsledky s experimentálními, byla pro porovnání zvolena vazebná délka molekuly  $d_b$  a disociační energie molekul  $E_d$ . Vazebná délka je zakreslena na obrázku 4.2. Disociační energie představuje energii potřebnou k přerušení vazby v molekule. Protože princip výpočtů byl stejný pro obě molekuly, je zde vysvětlen pouze postup pro molekulu  $O_2$ . Není-li uvedeno jinak, byl postup pro molekulu  $N_2$  totožný.



Obrázek 4.2: Pohled na molekulu  $O_2$  s vazebnou délkou  $d_b$  umístěnou v buňce o tvaru krychle s hranou o velikosti  $a_{\text{box}}$ .

K simulaci molekuly  $O_2$  byla vytvořena buňka ve tvaru krychle o hraně  $a_{\text{box}}$ . Do této buňky byly umístěny dva atomy kyslíku. Tato buňka je zobrazena na obrázku 4.2. Pro urychlení výpočtu byly atomy umístěny tak, aby jejich počáteční vzdálenost odpovídala na dvě platné cifry experimentálně zjištěné vazebné délce  $d_b = 1,2075\text{\AA}$  [39].

Disociační energie molekul byla vypočítána jako rozdíl celkové energie molekuly  $O_2$  a dvou samostatných atomů  $O$ . Model s atomem  $O$  byl vytvořen pouhým odebráním jednoho z atomů  $O$  z buněk použitých pro molekulu  $O_2$ . Při výpočtech se samotnými atomy byl zohledněn příspěvek k celkové energii způsobený magnetismem atomů. Počáteční magnetický moment atomů byl pro atom kyslíku nastaven na  $2\mu_B$  a pro atom dusíku  $3\mu_B$ . Tato veličina se při výpočtech s magnetismem v programu VASP zadává pomocí parametru MAGMOM. Udává počáteční hodnotu magnetického momentu atomu. Udává se v násobcích Bohrova magnetonu. Volba počátečního magnetického momentu vycházela z elektronové struktury atomů. Oba atomy mají zcela zaplněné orbitály  $1s^2$  a  $2s^2$ . Liší se obsazením orbitalu  $2p$ . Elektronová struktura atomů  $O$  a  $N$  je zapsána ve výrazech 4.1 a 4.2.

$$N: 1s^2 2s^2 2p^3 \quad (4.1)$$

$$O: 1s^2 2s^2 2p^4 \quad (4.2)$$

### 4.3. VÝPOČET SUBSTITUČNÍ ENERGIE

Atom N má ve valenčním orbitalu 3 elektrony s nevykompenzovaným spinem. Pro atom O se magnetické momenty dvou z elektronů v orbitalu 2p vykompenzují. Z tohoto důvodu bylo zvoleno zmíněné nastavení parametru MAGMOM.

Výpočet vazebné délky pak probíhal dvěma způsoby. Při prvním způsobu byl proveden výpočet pro minimalizaci celkové energie s takovým nastavením, které umožňovalo atomům měnit své pozice uvnitř buňky. Vypočtená vzájemná vzdálenost atomů po minimalizaci celkové energie pak přímo udávala vazebnou délku  $d_b$ .

Při druhém způsobu výpočtu  $d_b$  nebyla minimalizace energie a vzájemného silového působení automatizována. Vzájemná vzdálenost atomů v molekule byla manuálně měněna v blízkosti předpokládané hodnoty  $d_b$ . Ze závislosti síly na vzdálenosti atomů byla vypočtena rovnovážná vzdálenost. Tento přístup se dá připodobnit k hledání rovnovážné polohy dvou těles, které jsou propojeny pružinou s konstantní tuhostí.

Hlavním důvodem k provádění výpočtů základních charakteristik molekul  $O_2$  a  $N_2$ , které jsou zmíněny v této části, bylo získání dat snadno porovnatelných s referenčními výsledky. Získané hodnoty  $d_b$  i  $E_d$  mohou být porovnány jak s jinými teoretickými tak i s experimentálními výsledky.

Pro tuto práci je nejdůležitější výsledek celkové energie molekul  $O_2$  a  $N_2$ . Tato data byla dále využita pro predikci chování substituční nečistoty ve zkoumaných multivrstvách nitridů, jako je popsáno v následující části.

### 4.3. Výpočet substituční energie

Popis chování nečistot v multivrstvách nitridů tranzitivních kovů je jedním z hlavních cílů této práce. Pro zkoumání vlivu nečistoty na vlastnosti systému je nezbytné zabývat se energetickou výhodností jejího výskytu. V této části jsou vysvětleny postupy, pomocí kterých je zkoumáno chování nečistot v systémech multivrstev.

Protože se tato práce věnuje pouze jedné konkrétní substituční nečistotě, je počet možných míst pro substituci v každém modelu značně omezen. Počet možných míst pro substituci se liší v závislosti na velikosti použitého modelu. Pro modely s nižší koncentrací se mohou jednotlivé pozice lišit také na základě vzájemného geometrického uspořádání atomů O. V této práci se ve většině případů zabýváme jen takovými substitucemi, při kterých je v modelové buňce nahrazen pouze jeden atom dusíku. V některých případech jsou v buňce nahrazeny až dva atomy dusíku, avšak pouze tehdy, pokud leží ve stejné atomové rovině typu (001). Byly vybrány pouze konkrétní případy substituce O. Volba probíhala podle koncentrace substituovaného atomu O v rámci atomových rovin (001). V této práci je koncentrace O vztažena k počtu možných míst substituce v dané monovrstvě (ML). Při koncentraci 1,00 ML je tedy v dané rovině stejný počet atomů O jako tranzitivního kovu a žádný atom N. Vybrány byly systémy s koncentracemi 1,00 ML, 0,50 ML a 0,25 ML. Buňky použité pro modelování systému jsou dále rozebrány v jednotlivých podkapitolách.

Jednotlivá místa substitucí pak byla z energetického hlediska studována pomocí substituční energie  $E_{sub}$ . Tato veličina je v této práci definována podle rovnice

$$E_{sub} = E_{ml+O} + \frac{n}{2}E_{N_2} - E_{ml} - \frac{n}{2}E_{O_2}, \quad (4.3)$$

kde  $E_{ml}$  představuje celkovou energii čisté multivrstvy,  $E_{ml+O}$  je celková energie multivrstvy se substituovaným atomem O za atom N, výrazy  $E_{N_2}$  a  $E_{O_2}$  vyjadřují

energie molekul  $N_2$  a  $O_2$ . Faktor  $n$  vyjadřuje počet substituovaných atomů. V použitých modelech nabývá celočíselných hodnot 1 nebo 2.

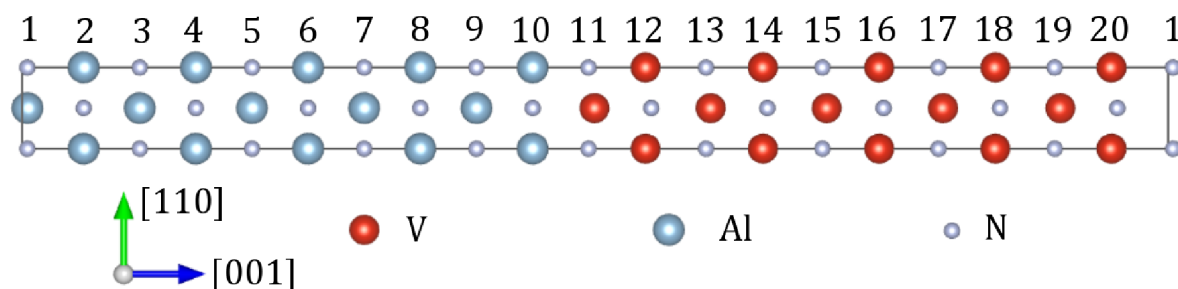
Podle této definice značí kladná hodnota  $E_{\text{sub}}$  takové děje, při kterých musí být systému dodávána práce. Děje s nižší  $E_{\text{sub}}$  jsou tedy z hlediska energie výhodnější oproti dějům s vyšší hodnotou  $E_{\text{sub}}$ . Záporná hodnota  $E_{\text{sub}}$  značí, že daná substituce je energeticky výhodná.

Hodnoty  $E_{O_2}$  a  $E_{N_2}$  jsou pro různé pozice substituce stejné. Jedná se o charakteristiku molekul  $O_2$  a  $N_2$ , která není závislá na chování multivrstvy. Pro vzájemné porovnání energetické výhodnosti různých míst substituce uvnitř multivrstvy způsobuje pouze posun hodnot. Hodnota substituční energie ale navíc poskytuje informaci o celkové energetické výhodnosti substituce. Zohlednění členů s energiemi jednotlivých molekul  $E_{O_2}$  a  $E_{N_2}$  je tedy velmi důležité. Je také nutné podotknout, že při výpočtu  $E_{\text{sub}}$  je brán v potaz pouze počáteční a konečný stav systému. Nejsou tedy studovány energetické bariéry, které musí být překonány pro vznik substituce.

### 4.3.1. koncentrace 1,00 ML

Pro vytvoření modelu multivrstvy se substitučním atomem O byly využity buňky čistého rozhraní s 10 atomovými rovinami každého nitridu. Tyto buňky obsahují v každé rovině (001) právě jeden atom N a tranzitivního kovu. Pro vytvoření substituce s koncentrací 1,00 ML tedy stačí nahradit jeden atom dusíku v buňce.

Jednotlivé atomové roviny (001) v buňce rozhraní byly pro jejich rozlišení očíslovány. Na obrázku 4.3 lze vidět, jakým způsobem bylo toto číslování realizováno pro konkrétní případ multivrstvy AlN a VN. Jelikož se v každé z vrstev nachází 10 atomových rovin, lze všechny atomové roviny očíslovat pomocí čísel 1 až 20. Roviny 1 – 10 označují část buňky složenou z nitridu hliníku a roviny 11 – 20 přísluší části složené z nitridu vanadu. V buňce se kvůli periodickým okrajovým podmínkám nacházejí dvě rozhraní mezi jednotlivými nitridy. Jedno z nich lze vidět na okrajích buňky mezi rovinou s číslem 20 a rovinou s číslem 1. Druhé je ve středu buňky mezi rovinami s čísly 10 a 11. Stejně byly očíslovány i roviny v buňkách ostatních multivrstev. Pro případ multivrstvy nitridu hliníku a nitridu titanu přísluší AlN roviny s čísly 1 – 10 a TiN roviny s čísly 11 – 20. V multivrstvě nitridů titanu a vanadu mají roviny VN opět čísla 11 – 20, zatímco ve vrstvě TiN čísla 1 – 10.

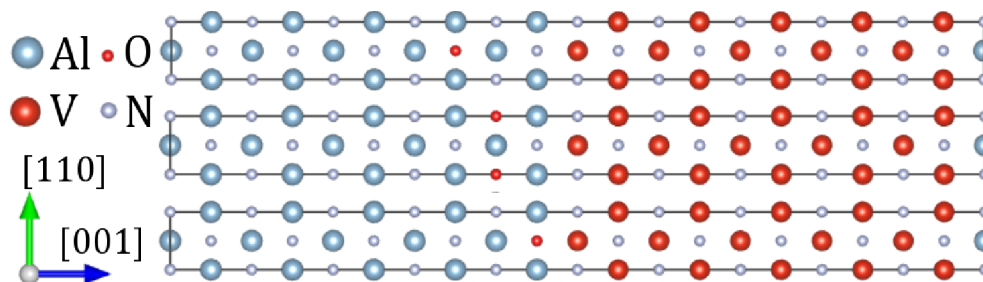


Obrázek 4.3: Model buňky multivrstvy AlN a VN s očíslovanými atomovými rovinami.

Vlivem symetrie je v každém z nitridů právě 5 neekvivalentních míst pro substituci. V celé buňce jich je tedy 10. Substituce byla prováděna pouhou výměnou atomů. Buňka s provedenými substitucemi v rovinách 10, 9 a 8 je zobrazena na obrázku 4.4. Pro každou takto provedenou substituci v těchto deseti pozicích byl proveden výpočet pro minimalizaci energie. Tvar a objem buňky byly zafixovány. Jednotlivé atomy mohly



### 4.3. VÝPOČET SUBSTITUČNÍ ENERGIE



Obrázek 4.4: Model multivrstvy použitý pro výpočty substituční energie se substitucí provedenou v různých rovinách.

měnit pozice. Výsledné hodnoty celkové energie pak byly využity k výpočtu substituční energie. Protože byl substituován jeden atom O, měl faktor  $n$  při výpočtu  $E_{\text{sub}}$  podle vztahu 4.3 hodnotu 1.

V případě tohoto modelu je dobré poznamenat, že se jedná o extrémní případ koncentrace. V dané atomové rovině jsou nahrazeny všechny atomy N.

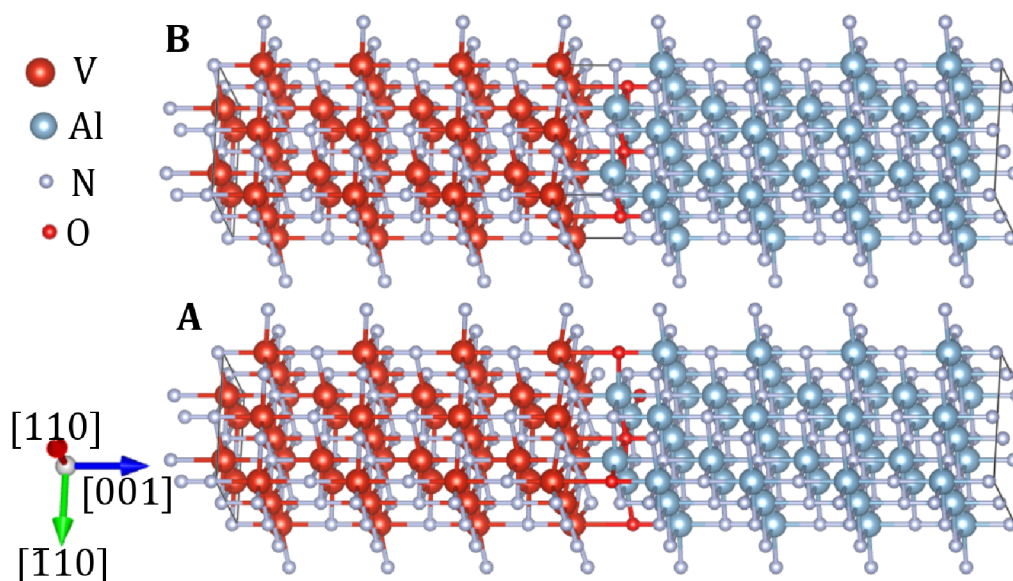
#### 4.3.2. koncentrace 0,50 ML

Pro vytvoření buněk multivrstev systému s O v rovinách (001) o koncentraci 0,50 ML nebyly využity stejné buňky čistého rozhraní jako v případě s koncentrací 1,00 ML. Protože tyto buňky obsahují v každé rovině (001) pouze jeden atom N, nelze dosáhnout jiných koncentrací než 0 a 1,00 ML. Pro vytvoření modelů s odlišnými hodnotami koncentrace je třeba použít buňky, které jsou větší v příčných směrech kolmých k [001]. Byly vytvořeny buňky, které obsahovaly v každé (001) rovině 4 atomy N a 4 atomy tranzitivních kovů. Protože takové buňky obsahují čtyřnásobný počet atomů než buňky použité pro výpočty s koncentrací 1,00 ML, byla doba výpočtů podstatně delší. Pro zrychlení výpočtů byly využity buňky s 8 atomovými rovinami v každé vrstvě. Pro vytvoření těchto buněk byl použit existující model čistých multivrstev z práce [26], které obsahují právě 8 atomových rovin (001). Takováto buňka byla ve směrech [110] a  $[\bar{1}10]$  roznásobena, aby bylo docíleno rozšíření pro získání dostatečného počtu pozic pro substituci. Příklad takto zvětšené buňky je vidět na obrázku 4.5 a v řezu podél roviny (001) na obrázku 4.6. Větší buňky jsou v této práci označovány jako buňky  $2 \times 2$  a buňky uvedené v kapitolách 4.1 a 4.3.1 jsou označovány jako  $1 \times 1$ .

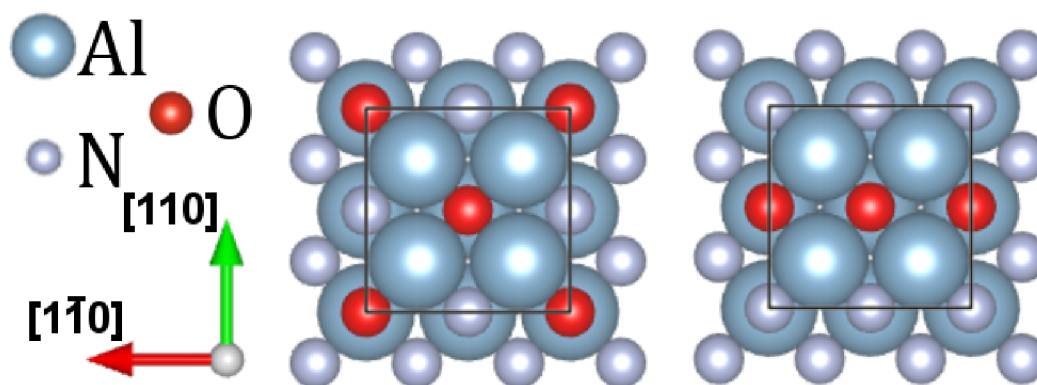
V použité buňce se 4 atomy N v rovině existují dva způsoby provedení substituce pro získání koncentrace 0,50 ML. Tyto pozice jsou znázorněny na obrázcích 4.6 a 4.5. Dvě odlišná uspořádání jsou označena A a B. V případě uspořádání A leží atomy O v atomové řadě odpovídající krystalografickým směrům [100] a [010]. Mezi každými dvěma atomy O leží 1 atom tranzitivního kovu. Pro případ uspořádání B je mezi sousedními atomy O kratší vzdálenost. Hodnota substituční energie byla vypočtena pro tyto dvě pozice ve všech neekvivalentních atomových rovinách.

Roviny (001) těchto buněk byly pro interpretaci výsledků očíslovány. Aby byla dodržena konsistence s modelem pro koncentraci 1,00 ML, který má periodu odpovídající 10 atomovým rovinám, byly roviny číslovány tak, aby rovinám na rozhraní náležela čísla 10 a 11. Roviny mají tedy čísla 3 až 18.

Výpočet pak proběhl relaxací buňky se substituovanými atomy O s nastavením  $ISIF = 2$ . Výsledné hodnoty  $E_{\text{sub}}$  vypočítané pro tuto koncentraci byly porovnány mezi



Obrázek 4.5: Model buňky  $2 \times 2$  multivrstvy AlN / VN s koncentrací nečistoty 0,50 ML v uspořádání B (nahore) a uspořádání A (dole).



Obrázek 4.6: Pohled na atomovou rovinu AlN v řezu podél roviny (001) s atomem kyslíku substituovaným v pozici A (vlevo) a pozici B (vpravo).

sebou i s výsledky pro odlišné koncentrace. Ve vztahu pro výpočet  $E_{\text{sub}}$  měl faktor  $n$  hodnotu  $n = 2$ .

### 4.3.3. koncentrace 0,25

Výpočty  $E_{\text{sub}}$  pro koncentraci 0,25 probíhaly totožně jako v části 4.3.2. Nastavení výpočtů i použitá buňka čistého rozhraní byly stejné. Modely se lišily pouze počtem substituovaných atomů O. Kvůli podobnosti s předchozím modelem zde není uveden obrázek. Buňka by v řezu vypadala stejně jako na obrázku 4.6, pokud by jeden z atomů O byl nahrazen dusíkem. Vlivem symetrie je v buňce  $2 \times 2$  možná jen jedna pozice pro substituci. V nejbližších místech pro substituci ve směrech [100] a [110] od atomu O leží vždy atom N. Tato koncentrace byla v této práci nejnižší studovaná.

## 4.4. Výpočet lomové energie

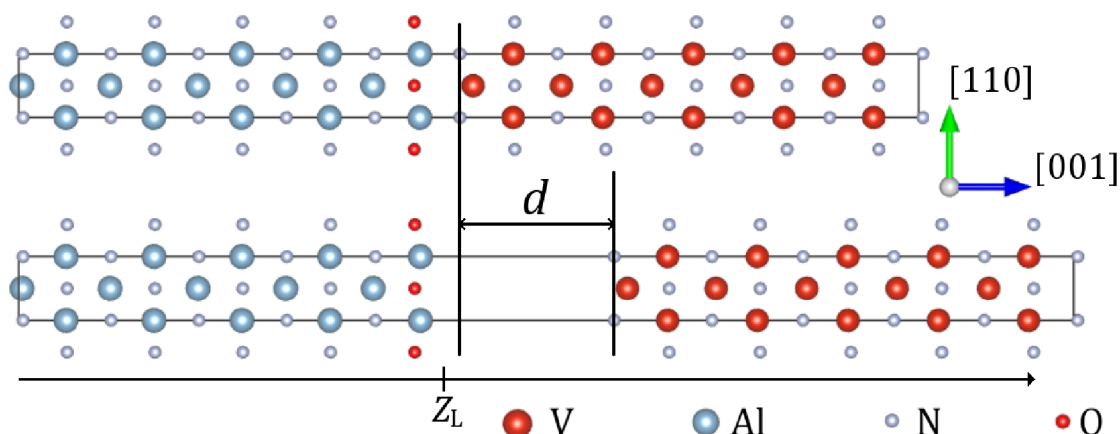
Tato část se věnuje výpočtům lomové energie. V předchozích kapitolách jsou popsány modely použité ve výpočtech s čistými multivrstvami a multivrstvami se substituční nečistotou. Výsledné konfigurace s nejnižší energií jsou použity pro výpočet lomové energie.

Pro modely jednotlivých multivrstev byly studovány hodnoty lomové energie. Lom byl simulován pouze pro roviny (001), které jsou ve všech zkoumaných případech rovnoběžné s rozhraním v multivrstvě.

Kvůli symetrii existují v buňkách ekvivalentní lomové roviny. Z tohoto důvodu byla lomová energie vypočítána pouze pro polovinu možných rovin lomu. V úvahu samozřejmě připadá více variant, ale kvůli přehlednosti byly vybrány ty z rovin, které jsou blíže rozhraní ve středu buňky. Pro buňky čistých multivrstev  $1 \times 1$  tedy uvažujeme všechny lomové roviny (001) které se na obrázku 4.3 nacházejí mezi atomovými rovinami s čísly 5 a 16.

Jinak je tomu v případě buněk multivrstev s nečistotou. Používáme 3 odlišné systémy pro různé kombinace AlN, TiN a VN. U každého složení pak studujeme tři odlišné koncentrace substituční nečistoty. V případě koncentrace 0,50 ML navíc zkoumáme dvě možné geometrické varianty uspořádání nečistot. Pro každou kombinaci koncentrace a složení multivrstvy byla vybrána jedna struktura. Výběr byl prováděn na základě vypočítaných hodnot  $E_{\text{sub}}$ . Pozice substituce s nejnižší hodnotou této veličiny jsou z energetického hlediska nejpravděpodobnější. Z tohoto důvodu byly vybrány pozice substituce s nejnižší hodnotou  $E_{\text{sub}}$ . Celkem je tedy prováděn výpočet lomové energie pro 12 odlišných modelů s nečistotou.

Symetrické lomové roviny, které se nacházely v buňkách čistých multivrstev, by v multivrstvách s nečistotou mohly existovat pouze tehdy, pokud by se atom O nacházel přesně ve středu vrstvy jednoho z nitridů. Tato situace nemůže v použitých modelech nastat, protože všechny použité buňky mají sudý počet atomových rovin obou obsažených nitridů. Buňky s nečistotou  $1 \times 1$  tedy obsahují 20 unikátních lomových rovin, z nichž 2 jsou rozhraní. Buňky s nečistotou  $2 \times 2$  obsahují kvůli menší tloušťce o 4 lomové roviny méně. Z těchto 16 lomových rovin jsou opět 2 z nich roviny rozhraní.

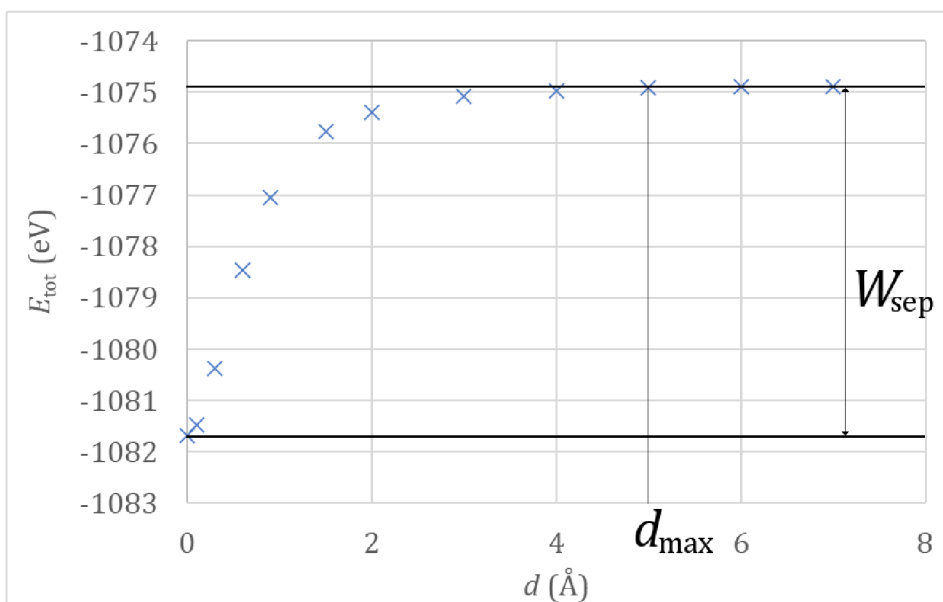


Obrázek 4.7: Model buňky multivrstvy AlN / VN použitý k výpočtu lomové energie podél lomové roviny (001). Znázornění vzdálenosti  $d$  nutné k přerušení vazeb. Znázornění osy  $z$  a hodnoty  $z_L$ .



#### 4. NASTAVENÍ VÝPOČTŮ A POUŽITÉ MODELÝ

Simulace lomu pro multivrstvy s nečistotou probíhala následujícím způsobem. Výpočet vycházel z buněk získaných při výpočtu  $E_{\text{sub}}$ . Atomy v této buňce již byly v pozicích s minimální celkovou energií. Při výpočtu už dále atomy svou polohu samovolně měnit nemohly. Každá lomová rovina (001) v modelu byla popsána pomocí souřadnice  $z$  označené  $z_L$ . Hodnoty  $z_L$  byly voleny z intervalu hodnot mezi souřadnicemi  $z$  sousedních atomových rovin. Atomy v buňce pro které byla jejich souřadnice  $z < z_L$  byly fixovány a atomům se  $z > z_L$  byla jejich souřadnice  $z$  zvýšena o vzdálenost  $d$ . Tento proces je pro buňku multivrstvy AlN / VN znázorněn na obrázku 4.7. Na obrázku je lom podél roviny rozhraní. Při zvyšování hodnoty  $d$  vznikal v buňkách prázdný prostor, který byl doprovázen zvyšováním hodnoty celkové energie buňky. Tato změna energie byla způsobena zeslabováním vazebných účinků v lomové rovině [53]. Pro  $d \geq d_{\text{max}}$  docházelo k saturaci celkové energie, jako je vidět na obrázku 4.8. Při dalším zvyšování  $d$  byly změny celkové energie pouze v řádech  $10^{-5}$  eV. Takové změny byly pro požadovanou přesnost hodnoty lomové energie dostatečně malé. Pro výpočet lomové energie byly použity hodnoty pro  $d = 7 \text{ \AA}$ . Pro výpočet lomové energie čistých multivrstev byly využity buňky získané z výpočtů popsaných v kapitole 4.1.



Obrázek 4.8: Ilustrační příklad průběhu celkové energie  $E_{\text{tot}}$  při zvyšování vzdálenosti  $d$ . Vzdálenost  $d_{\text{max}}$ , po jejímž překročení se  $E_{\text{tot}}$  nemění. Znázornění práce  $W_{\text{sep}}$  potřebné pro oddělení obou částí buňky.

Rozdíl  $E(d \geq d_{\text{max}}) - E(d = 0)$  poté odpovídá práci  $W_{\text{sep}}$  potřebné pro oddělení obou částí buňky. K charakterizaci lomu se nejen v této práci používá lomová energie  $E_c$ , která se udává v  $[E_c] = \text{J/m}^2$ . Ta souvisí s  $W_{\text{sep}}$  podle vztahu

$$E_c = \frac{W_{\text{sep}}}{S}, \quad (4.4)$$

kde  $S$  je obsah plochy průřezu podél lomové roviny. V použitých modelech se jednalo o obsah čtverce vzniklého řezem lomové roviny (001) buňkou.

## 4.5. Nastavení výpočtů v programu VASP

V této kapitole je popsáno základní nastavení výpočtů společně s jeho stručným odůvodněním. Veškeré výpočty vycházely z teorie funkcionálu elektronové hustoty implementované v programu VASP.

Důležitým parametrem výpočtu byla maximální kinetická energie v bázi rovinných vln  $E_{\text{cut}}$ . Při výpočtech v programu VASP se zadává pomocí parametru ENCUT [54]. Aby byly získané výsledky správné, musí mít zvolená hodnota dostatečnou velikost. Příliš vysoká hodnota by zase způsobila nežádoucí zvýšení doby trvání výpočtů a zvýšení celkové výpočetní náročnosti. Pro systémy, kterými se zabýváme v této práci bylo docíleno dobré shody s experimenty při nastavení  $E_{\text{cut}} = 600$  eV v práci [18]. Stejné nastavení bylo využito pro všechny výpočty v této práci.

V modelech byl použit potenciál typu GGA s parametrizací Perdew-Burke-Ernzerhof [55]. Ten byl využit společně s metodou PAW [47].

Vzorkování 1. Brillouinovy zóny bylo nastaveno tak, aby se hustota reciproké mříže v různých směrech lišila co nejméně. Pro výpočty s buňkami  $1 \times 1$  byla vygenerována síť  $15 \times 15 \times 1$  pomocí metody Monkhorst-Pack implementované v programu VASP. Toto nastavení se týká modelů čistých multivrstev a multivrstev se substituční nečistotou o koncentraci 1,00 ML.

Pro buňky  $2 \times 2$  bylo upraveno vzorkování tak, aby se hustota vzorkování použité pro modely  $1 \times 1$  a  $2 \times 2$  lišila co nejméně. Protože mají buňky  $2 \times 2$  v reálném prostoru dvojnásobnou velikost ve směrech  $[110]$  a  $[\bar{1}10]$ , byla v reciprokém prostoru nastavena poloviční hodnota. V úvahu připadají sítě  $8 \times 8 \times 1$  a  $7 \times 7 \times 1$ . Vybráno bylo vzorkování  $7 \times 7 \times 1$ . Pro rozložení s lichými čísly totiž nemusí být počátek 1. Brillouinovy zóny posunut, protože již leží v bodě  $(0,0,0)$ . Takové nastavení se týká výpočtů s multivrstvami, které obsahují atom O o jiné koncentraci než 1,00 ML.

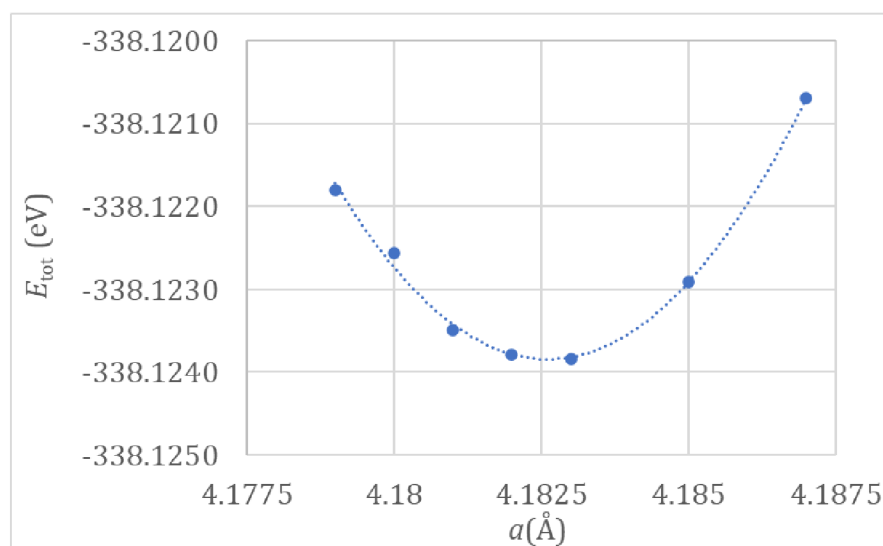
Zvláštní nastavení bylo provedeno pro modely molekul  $\text{N}_2$  a  $\text{O}_2$ . Bylo využito vzorkování s jediným bodem  $1 \times 1 \times 1$ . Pro porovnání byla vypočtena také celková energie molekul při vzorkování  $5 \times 5 \times 5$ . Rozdíly celkových energií byly v řádech  $10^{-6}$  eV.

## 5. Výsledky

### 5.1. Rovnovážné mřížkové parametry multivrstev

Zjištěné hodnoty rovnovážných mřížkových parametrů, které jsou použity pro daná rozhraní při dalších výpočtech jsou uvedeny v tabulce 5.1. V této tabulce je dále uveden také relativní rozdíl rovnovážných mřížkových parametrů čistých nitridů  $\delta a_0$ . Relativní rozdíl byl vypočítán vztahem absolutní hodnoty rozdílu rovnovážných mřížkových parametrů samostatných nitridů k rovnovážnému parametru multivrstvy  $a_{0,r}$ .

V případě systémů AlN / VN a TiN / VN odpovídaly rovnovážné mřížkové parametry vypočítané pro 8 rovin [26] uvedené v tabulce 5.1 stavu s minimální energií i v modelu s 10 rovinami. Rozdíl nastal pouze v případě multivrstvy AlN a TiN. V tomto modelu byl při relaxaci buňky s 10 rovinami vypočítán mřížkový parametr o 0,01 Å vyšší než bylo určeno pro model s 8 rovinami.



Obrázek 5.1: Graf závislosti celkové energie buňky  $E_{\text{tot}}$  multivrstvy AlN / TiN na mřížkovém parametru  $a$ .

Tabulka 5.1: Rovnovážné mřížkové parametry buněk čisté multivrstvy  $a_{0,r}$ , mřížkový parametr určený pro buňku s 8 atomovými rovinami  $a_{0,8}$  [26] a relativní rozdíl mřížkových parametrů  $a_0$  samostatných nitridů označený  $\delta a_0$ .

	$a_{0,r}$ (Å)	$a_{0,8}$ (Å) [26]	$\delta a_0$
AlN / TiN	4,18	4,17	0,045
AlN / VN	4,10	4,10	0,012
TiN / VN	4,19	4,19	0,033

Průběh celkové energie v závislosti na mřížkovém parametru vypočítaný pro buňku multivrstvy AlN / TiN je vyneseno v grafu na obrázku 5.1. Z grafu je patrné minimum celkové energie pro rovnovážný mřížkový parametr  $a_{0,r} = 4,18$  Å. Z měřítka na svislé ose je patrné, že celková energie systému se ve zkoumané oblasti mění pouze v řádech meV.

## 5.2. MOLEKULY O<sub>2</sub> A N<sub>2</sub>

Protože průběh celkové energie pro zbylé dva systémy se neliší od výsledků pro 8 atomových rovin ve vrstvě [26], je v této práci uveden jen průběh pro systém AlN / TiN.

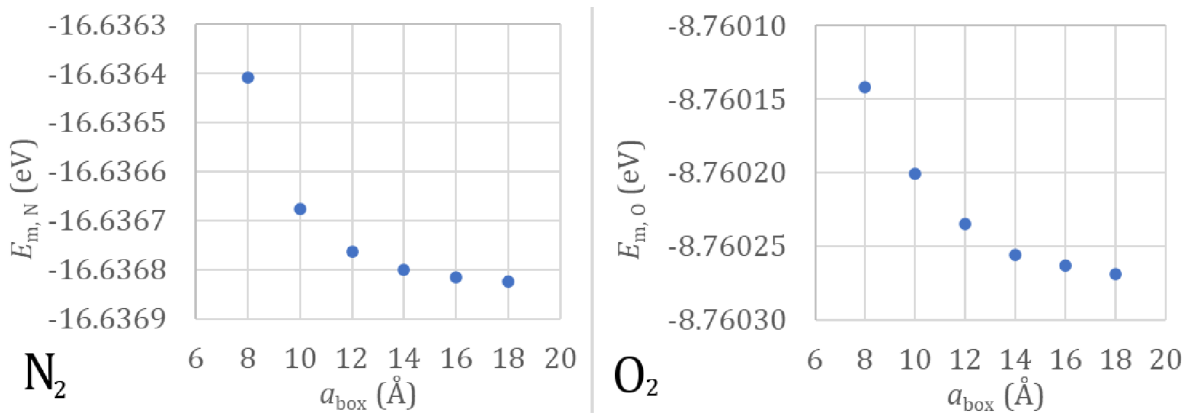
## 5.2. Molekuly O<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>

Tabulka 5.2: Výsledné hodnoty disociační energie  $E_d$  pro molekuly N<sub>2</sub> a O<sub>2</sub>. Délka vazby  $d_{b,E}$  vypočtená nalezením minima celkové energie a délka vazby  $d_{b,F}$  vypočtená pomocí vazebných sil.

	výsledné hodnoty			referenční hodnoty [39]			
	$d_{b,F}$ (Å)	$d_{b,E}$ (Å)	$E_d$ (eV)	$d_b$ (Å)	$E_d$ (eV)	$d_b$ (Å)	$E_d$ (eV)
O <sub>2</sub>	1,234	1,234	5,663	1,208	5,214	1,215 – 1,201	3,952 – 5,271
N <sub>2</sub>	1,113	1,113	10,400	1,098	9,905	1,102 – 1,096	8,877 – 10,042

Pro výpočet je důležité vhodně zvolit velikost buňky. Vlivem periodicity modelu, by se mohlo stát, že by na sebe atomy ze sousedních buněk vzájemně působily. Tyto síly by pak ovlivňovaly celkovou energii výsledného systému. Pro určení vhodné velikosti krychle ohraničující buňky byl proveden test, ve kterém byla počítána celková energie molekuly O<sub>2</sub>. Závislosti celkových energií molekul O<sub>2</sub> a N<sub>2</sub> označených  $E_{m,O}$  a  $E_{m,N}$  na délce hrany krychlové buňky  $a_{\text{box}}$  jsou vynešeny v grafech na obrázku 5.2. Z grafu pro molekulu O<sub>2</sub> je patrné, že pro zvolené velikosti buňky se celková energie téměř nemění. Změny energie mezi jednotlivými kroky jsou v řádech 10<sup>-5</sup> eV. V případě molekuly N<sub>2</sub> byly změny celkové energie pro jednotlivé kroky  $a_{\text{box}}$  o řád větší než tomu bylo u O<sub>2</sub>. Mezi hodnotami  $a_{\text{box}} = 16 \text{ Å}$  a  $a_{\text{box}} = 18 \text{ Å}$  byla ale změna celkové energie opět v řádu 10<sup>-5</sup> eV. Z tohoto důvodu byla pro obě molekuly vybrána buňka s hranou  $a_{\text{box}} = 16 \text{ Å}$ .

Vypočtené hodnoty disociační energie  $E_d$  a délky vazby  $d_b$  jsou uvedeny v tabulce 5.2. Pro výpočet  $d_b$  jsou v tabulce dvě hodnoty  $d_{b,F}$  a  $d_{b,E}$ . Hodnota  $d_{b,F}$  je vypočítaná bez automatické minimalizace sil působících na atomy a  $d_{b,E}$  je hodnota vypočtená nalezením vzdálenosti s minimální energií. V tabulce jsou uvedeny také teoretické a experimentální



Obrázek 5.2: Graf závislosti celkové energie molekul N<sub>2</sub> a O<sub>2</sub> označené  $E_{m,N}$  a  $E_{m,O}$  na velikosti hrany buňky  $a_{\text{box}}$ .

referenční hodnoty z práce [39]. Teoretická referenční data mají rozptyl kvůli užití různých výpočetních metod.

Závislost síly  $F$  působící na atom v molekule na vychýlení z rovnovážné polohy je vynesena v grafu na obrázku 5.3. Závislosti jsou v grafu proloženy přímkou. Hodnota  $d_a$  představuje vzájemnou vzdálenost atomů. Tyto hodnoty byly využity pro výpočet  $d_{b,F}$ .

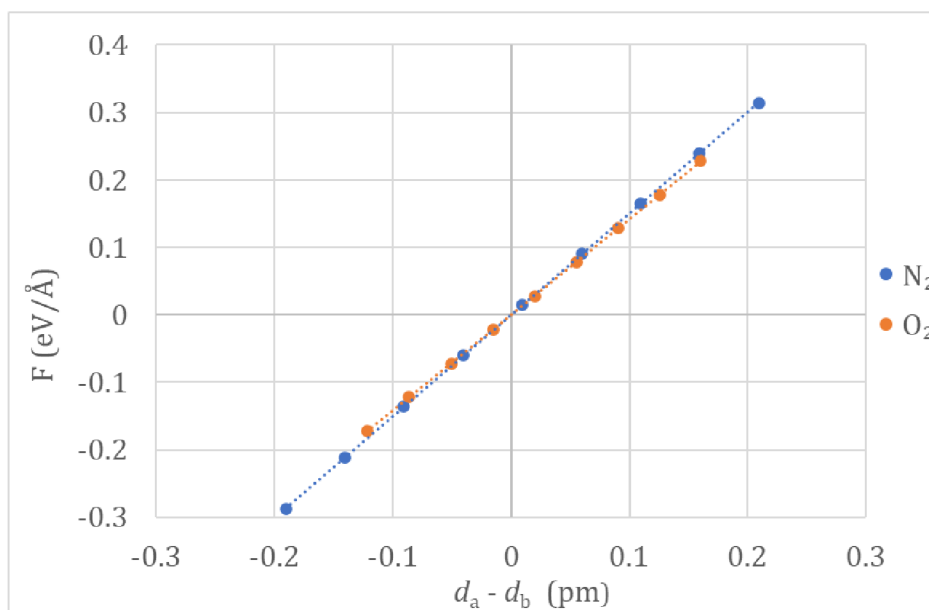
Výsledné hodnoty v grafu na obrázku 5.3 vykazují lineární závislost síly působící na atom v molekule. Vzdálenosti  $d_a$  jsou tedy z intervalu, ve kterém lze energii vyjádřit pomocí parabolického modelu. Jestli je lineární závislost klesající nebo rostoucí je ovlivněno volbou atomu, pro který jsou síly vypočítány. Protože mají síly stejnou velikost, neovlivní volba výsledek. Rovnice přímkou použitých k proložení závislosti  $F$  na  $d_a$  jsou pro molekuly  $N_2$  a  $O_2$  zapsány v následujících rovnicích. Nulovým hodnotám  $F$  pak náleží hodnoty  $d_{b,F}$  uvedené v tabulce 5.2.

$$F_{N_2} = 150,38 \cdot d_a - 167,36 \quad (5.1)$$

$$F_{O_2} = 70,458 \cdot d_a - 86,961 \quad (5.2)$$

V grafu na obrázku 5.3 jsou tyto závislosti na vodorovné ose posunuty o  $d_b$ . Výsledná hodnota vazebné délky byla pro obě metody stejná. V případě  $O_2$  je vůči experimentálně zjištěné referenční hodnotě zjištěná hodnota o  $0,026 \text{ \AA}$  vyšší. V poměru k referenční hodnotě odpovídá rozdíl  $2,15\%$ . Takový výsledek, lze označit za dostatečně přesný. Od teoretické referenční hodnoty se výsledek liší v podobné míře. Délka vazby molekuly  $N_2$  je proti referenční experimentální hodnotě vyšší jen o  $0,015 \text{ \AA}$ . Takový rozdíl odpovídá  $1,37\%$ . Dobrá shoda je i s teoretickými daty. Výsledek pro molekulu  $N_2$  je tedy v lepší shodě s referenčními daty.

Zjištěná hodnota disociační energie  $E_d$  pro molekulu  $O_2$  je vůči experimentálně získané vyšší o  $449 \text{ meV}$ . Zároveň je vyšší než teoretické referenční hodnoty. Tyto rozdíly v řádech jednotek procent jsou dostatečně malé. Největší procentuální rozdíl vykazuje hodnota  $E_d$  molekuly  $N_2$ . V porovnání s experimentální hodnotou je to  $5,00\%$ .



Obrázek 5.3: Graf závislosti vazebné síly  $F$  v molekulách  $O_2$  a  $N_2$  na vychýlení atomů z rovnovážné polohy proložené přímkou.

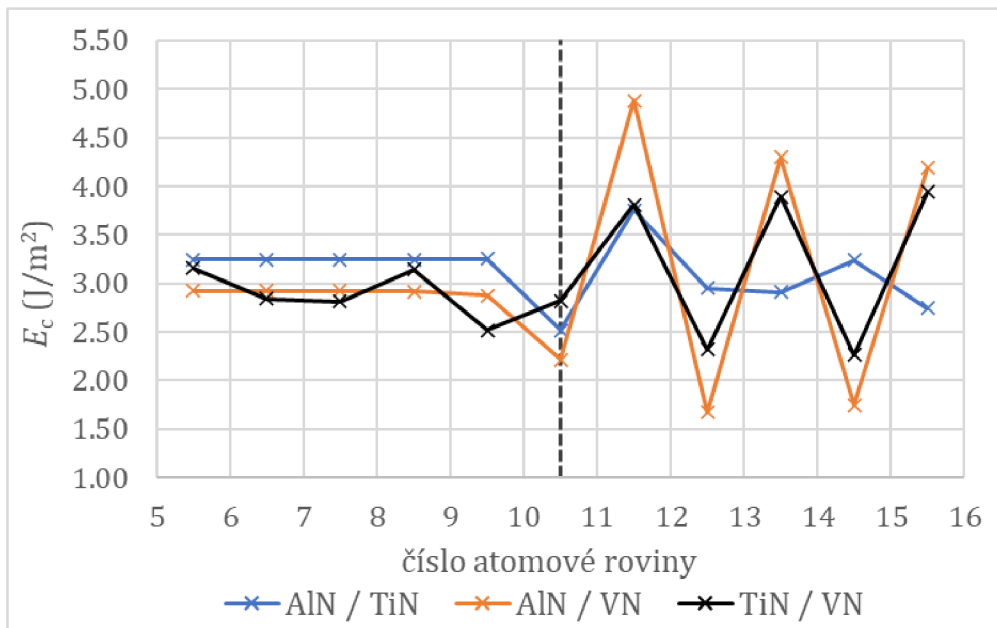


### 5.3. LOMOVÁ ENERGIE ČISTÝCH MULTIVRSTEV

Výsledky popsané v této části nevykazují výrazné odlišnosti od referenčních dat. Zejména důležitá je shoda s experimentem. Na základě těchto výsledků je předpokládáno, že použité modely jsou dostatečně přesné. Použití nepřesného modelu by při výpočtu  $E_{\text{sub}}$  způsobilo posun hodnot. Celková energetická bilance substitucí by poté neodpovídala realitě.

### 5.3. Lomová energie čistých multivrstev

Vypočtené hodnoty lomové energie  $E_c$  pro zkoumané lomové roviny jsou vyneseny v grafu na obrázku 5.4. Vodorovná osa znázorňuje pozice atomových rovin, tedy bod, který leží vůči vodorovné ose mezi hodnotami 8 a 9 vyjadřuje hodnotu lomové energie pro lomovou rovinu ležící mezi atomovými rovinami 8 a 9. Přerušovaná čára znázorňuje polohu rozhraní mezi jednotlivými nitridy ve středu buňky.



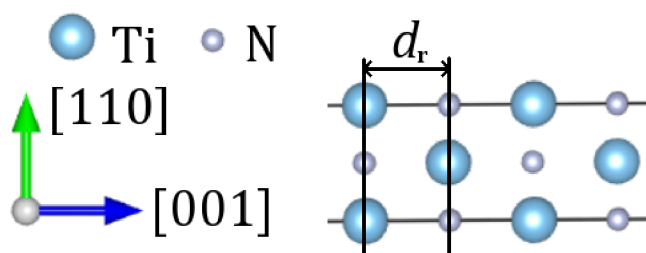
Obrázek 5.4: Graf lomové energie  $E_c$  multivrstev AlN / TiN, AlN / VN a TiN / VN pro různé lomové roviny s rozhraním označeným přerušovanou čarou. Roviny 5 – 10 vždy odpovídají nitridu  $\text{TM}_1\text{N}$ , který je v legendě  $\text{TM}_1\text{N} / \text{TM}_2\text{N}$  uveden jako první. Roviny 11 – 16 odpovídají nitridu  $\text{TM}_2\text{N}$ .

Pro případ multivrstvy nitridu hliníku a nitridu titanu bylo predikováno, že lomová energie pro lomové roviny uvnitř vrstvy AlN výrazně nezávisí na poloze lomové roviny. Pro všechny 4 lomové roviny mezi atomovými rovinami 5 a 9 byla zjištěna stejná hodnota lomové energie  $3,25 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ . Rovina nacházející se mezi rovinou 9 a 10, která je v rámci vrstvy AlN nejbližší sousední rovinou od rozhraní, má hodnotu  $E_c = 3,26 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ , tedy jen nepatrně vyšší. Lze říci, že pro multivrstvu AlN a TiN se lomová energie v rámci vrstvy AlN téměř nemění. Tyto hodnoty lze porovnat s lomovou energií vypočítanou pro nitrid hliníku připravený na rovině (001) substrátu MgO  $E_{c,\text{AlN}} = 3,4 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  [18]. MgO má rovnovážný parametr  $a_{0,\text{MgO}} = 4,22 \text{ \AA}$  [18], ten se od rovnovážného mřížkového parametru nitridu titanu  $a_{0,\text{TiN}} = 4,26 \text{ \AA}$  [18, 26] liší o pouhé  $0,04 \text{ \AA}$ . Podle těchto výsledků tedy lomová energie nitridu hliníku při vytvoření multivrstvy s nitridem titanu poklesne, nikoli však výrazně. Tento 4% rozdíl v hodnotě

lomové energie se dá přisuzovat rozdílu rovnovážných mřížkových parametrů v obou srovnávaných výpočtech. Od referenční hodnoty lomové energie určené pro čistý AlN s rovnovážným mřížkovým parametrem  $a_0 = 4,07 \text{ \AA}$ , která je  $E_{c,\text{AlN}} = 2,78 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ , se hodnota liší podstatně výrazněji [26]. Vychází až o  $0,47 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  vyšší.

Lomová energie multivrstvy AlN a TiN podél rozhraní, tedy mezi atomovými rovinami 10 a 11, má nejnižší hodnotu ze všech lomových rovin zkoumaných pro tento systém. Její hodnota je o  $0,66 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  nižší než je tomu pro sousední lomovou rovinu v AlN. Z grafu na obrázku 5.4 je patrné, že z hlediska lomové energie představuje rozhraní nejslabší část multivrstvy. Stejný závěr lze nalézt i v jiné literatuře [18] zabývající se touto problematikou. Pro lomové roviny uvnitř vrstvy TiN nelze pozorovat konstantní závislost na poloze lomové roviny, jako tomu bylo ve vrstvě AlN. Získané hodnoty  $E_c$  se pro tuto vrstvu mění mnohem výrazněji. Nejvyšší hodnoty lomové energie z vrstvy TiN dosahuje lomová rovina vedle rozhraní mezi atomovými rovinami 11 a 12. Její hodnota  $E_c = 3,75 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  je o  $1,23 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  vyšší než hodnota lomové energie podél rozhraní. Tato lomová rovina je podle výsledků zároveň rovinou s nejvyšší hodnotou  $E_c$  v celém systému multivrstvy AlN a TiN. V dalších lomových rovinách uvnitř vrstvy TiN se hodnoty  $E_c$  pohybují mezi  $2,74 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  a  $3,24 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ .

Tyto rozdíly v hodnotách lomové energie zřejmě souvisí se změnou rozložení atomů uvnitř vrstvy TiN. Zatímco ve vrstvě AlN mají podle výsledků sousední atomové roviny (001) téměř stejnou vzdálenost  $d_r = 2,013 \text{ \AA}$ , která přibližně odpovídá polovině rovnovážného mřížkového parametru AlN  $a_{0,\text{AlN}}/2 = 2,035 \text{ \AA}$ , ve vrstvě TiN se tato vzdálenost pro jednotlivé roviny (001) mění. Tato vzdálenost  $d_r$  je znázorněna v obrázku 5.5. Protože úhly vazeb nejsou ve vrstvě TiN stejné a souřadnice podle osy  $z$  nejsou v rámci jednotlivých atomových rovin pro dusík a titan vždy stejné, je vzdálenost  $d_r$  určena jako absolutní hodnota rozdílů souřadnic  $z$  atomů tranzitivního kovu ze sousedních atomových rovin. Na obrázku 5.5 má osa  $z$  identickou orientaci jako směr [001]. Tato vzdálenost atomových rovin  $d_r$  je ve vrstvě TiN největší pro roviny 15 a 16, kde dosahuje hodnoty  $d_r = 2,19 \text{ \AA}$ . V této lomové rovině s maximální  $d_r$  má vrstva TiN nejnižší hodnotu  $E_c$ . Naopak tomu je mezi rovinami 11 a 12, kde je  $d_r$  minimální s hodnotou  $2,07 \text{ \AA}$  a lomová energie dosahuje v rámci vrstvy TiN svého maxima. Podle získaných výsledků lze říci, že změny v hodnotě  $E_c$  pro různé lomové roviny uvnitř vrstvy TiN jsou způsobeny rozdíly ve vzdálenostech atomových rovin  $d_r$ . Vzdálenost  $d_r$  se pro lomové roviny s minimální a maximální lomovou energií liší o  $0,12 \text{ \AA}$ .



Obrázek 5.5: Znázornění vzdálenosti rovin  $d_r$  ve vrstvě TiN systému multivrstev AlN a TiN.

Případ multivrstvy složené z nitridu hliníku a nitridu vanadu vykazuje v oblasti AlN konstantní průběh, jako tomu bylo v multivrstvě AlN / TiN. V tomto případě ovšem  $E_c$  nabývá nižších hodnot, pro 4 lomové roviny vzdálenější od rozhraní vychází stejná hodnota  $E_c = 2,92 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ . Při lomu mezi 9. a 10. rovinou dochází k mírnému poklesu

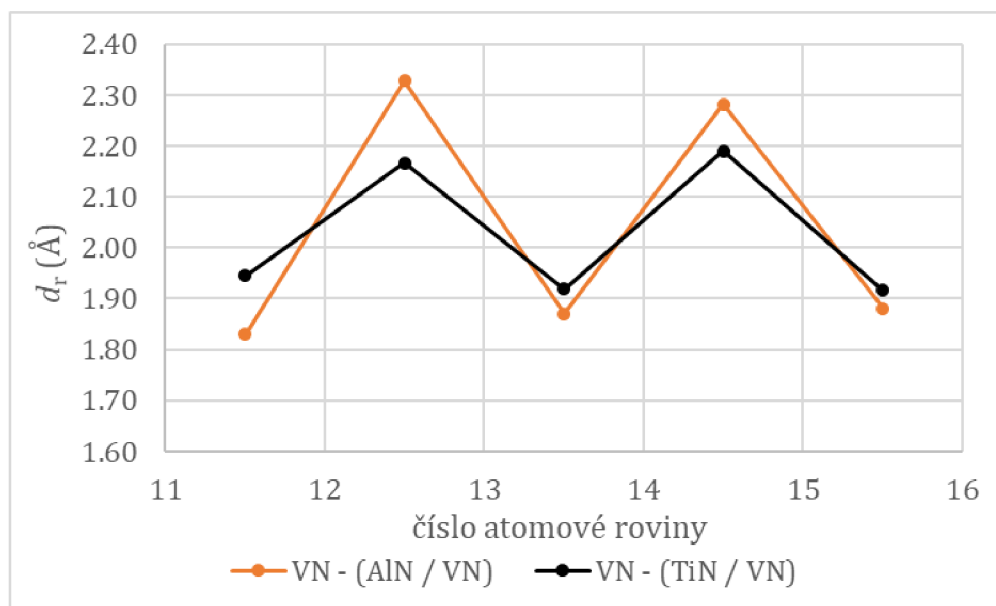
### 5.3. LOMOVÁ ENERGIE ČISTÝCH MULTIVRSTEV

lomové energie na  $2,88 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Jedná se ovšem o velmi nepatrnou změnu vzhledem k hodnotě lomové energie, takže můžeme stejně jako v případě systému AlN / TiN říci, že ve vrstvě AlN ani v tomto případě nezávisí hodnota lomové energie na poloze lomové roviny. Lomová energie podél rozhraní vychází  $2,22 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ , jedná se tedy o přibližně čtvrtinový pokles. To stejně jako ostatní doposud zmíněné výsledky připomíná trendy pozorované pro systém složený z AlN a TiN. Lomovou rovinou s nejnižší hodnotou  $E_c$  ovšem v tomto případě nebyla rovina rozhraní. Ve vrstvě VN byly pozorovány velmi markantní změny v hodnotách  $E_c$  v závislosti na poloze lomové roviny. Při lomu mezi rovinami 11 a 12 byla vypočítána hodnota  $E_c$  která hodnoty ze sousedních rovin převyšuje v řádech jednotek  $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Stejný výsledek byl získán pro lom mezi rovinami 13 a 14 i mezi rovinami 15 a 16. Tyto oscilace jsou v grafu na obrázku 5.4 velmi patrné. Maximální lomová energie byla vypočítána pro lomovou rovinu nejbližší u rozhraní ve vrstvě VN. Její hodnota byla  $4,88 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Bezprostředně vedle této lomové roviny se mezi atomovými rovinami 12 a 13 nachází lomová rovina s nejnižší vypočítanou hodnotou lomové energie  $1,68 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Rozdíl nejvyšší a nejnižší hodnoty  $E_c$  uvnitř vrstvy VN je tedy  $3,20 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Tyto významné změny lomové energie jsou pravděpodobně způsobeny změnou pozic atomů, která vzniká ve VN kvůli vytvoření koherentního rozhraní s AlN. Rovnovážný mřížkový parametr čistého nitridu vanadu je  $a_{0,\text{VN}} = 4,12 \text{ \AA}$ , tedy o  $0,05 \text{ \AA}$  delší než pro čistý AlN. Podobně, jako bylo zjištěno pro systém AlN / TiN, i v případě multivrstev z AlN a VN docházelo ke změnám pozic jednotlivých atomů. Zaměříme se opět na vzdálenost sousedních atomových vrstev  $d_r$ , jako je zobrazeno na obrázku 5.5. Vzdálenost jednotlivých atomových rovin VN vyjádřená pomocí souřadnice  $z$  atomů vanadu je pro roviny 11 až 16 vynesena v grafu na obrázku 5.6. Z hodnot  $d_r$  je patrné, že vzdálenosti atomových rovin ve vanadu oscilují mezi hodnotami  $2,33 \text{ \AA}$  a  $1,83 \text{ \AA}$ . Pro čistý VN by byla očekávaná hodnota  $d_r = a_0/2 = 2,06 \text{ \AA}$ . Rozdíl maximální a minimální hodnoty je  $0,5 \text{ \AA}$ . V porovnání se vzdáleností v čistém VN jsou změny vzdáleností až 13% v maximu a 11% v minimu. Při porovnání grafů na obrázcích 5.4 a 5.6 je patrné, že lomová energie v místech, kde mají atomové roviny (001) VN kratší vzdálenost, narůstá. V lomových rovinách s delší vzdáleností atomových rovin naopak klesá. Podle těchto výsledků jsou oscilace hodnot  $E_c$  způsobené periodickým přibližováním a oddalováním atomových rovin ve vrstvě VN způsobené přizpůsobením krystalové mřížky na rozhraní nitridů. Nejnižší hodnota  $E_c$  byla vypočítána pro lom mezi 12. a 13. atomovou rovinou, kdy byla zároveň vypočítána největší vzdálenost atomových rovin.

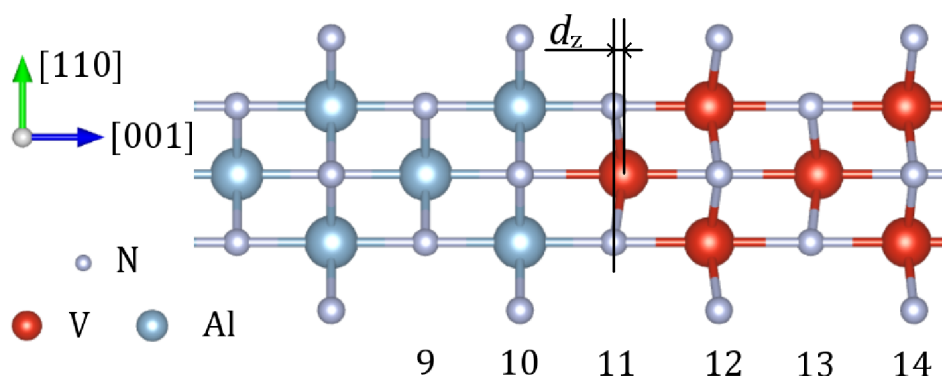
Při pohledu na model můžeme ve směru [110] pozorovat změnu profilu jednotlivých vrstev, to je zobrazeno na obrázku 5.7. Profil jednotlivých atomových vrstev má pilovitý tvar. V obrázku je také vyznačen rozdíl souřadnice  $z$  pro atomy V a N ležící ve stejné rovině označený  $d_z$ . Osa  $z$  je v tomto obrázku opět orientována ve směru [001]. Nejvyšší hodnota  $d_z$  byla zjištěna pro rovinu 11, kde dosahovala hodnoty  $0,21 \text{ \AA}$ .

Systém TiN / VN vykazuje ve vrstvě TiN proměnlivé hodnoty lomové energie. Pro lomové roviny ležící mezi 5. a 9. atomovou rovinou se pohybují mezi hodnotami  $2,82 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  a  $3,15 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Tyto výsledky jsou porovnatelné s hodnotou lomové energie predikované pro čistý TiN  $E_c = 3,12 \text{ \AA}$  [26] i pro TiN fixovaný na rovinu (001) MgO  $E_c = 3,0 \text{ \AA}$  [18]. Důvodem, proč se tyto dvě hodnoty lomové energie výrazně neliší, je pravděpodobně to, že rovnovážný mřížkový parametr MgO je pouze o  $0,04 \text{ \AA}$  menší než pro TiN. Drobné výkyvy lomové energie byly opět doprovázeny změnami vzdáleností sousedních rovin. Tyto změny byly ovšem menší než  $0,1 \text{ \AA}$ . Výraznější





Obrázek 5.6: Graf vzdálenosti atomových rovin  $d_r$  uvnitř VN v multivrstvách AlN / VN a TiN / VN.



Obrázek 5.7: Změna profilu atomových rovin ve vrstvě VN v systému AlN / VN. Rozdíl souřadnice  $z$  pro atomy V a N v rámci jedné monovrstvy.

pokles lomové energie byl zjištěn pro lomovou rovinu mezi rovinami 9 a 10, kde vychází  $E_c = 2,52\text{Å}$ . Lomová energie rozhraní je v případě multivrstvy TiN / VN vyšší, než pro nejslabší lomovou rovinu v obou nitridech. Toto rozhraní má také nejvyšší hodnotu  $E_c$  ze všech tří čistých rozhraní, kterými se tato práce zabývá. S hodnotou  $E_c = 2,82\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  převyšuje toto rozhraní hodnotu pro rozhraní AlN / TiN o  $0,3\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  a hodnotu pro rozhraní AlN / VN o  $0,6\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ .

Ve vrstvě VN pak multivrstva TiN / VN vykazuje výrazné oscilace  $E_c$ . Tyto oscilace mají podobný průběh jako tomu bylo u VN v systému AlN / VN. Liší se zejména svoji amplitudou, která je v případě TiN / VN nižší, což je dobře patrné v grafu na obrázku 5.4. Průměrný rozdíl lokálních maxim a minim  $E_c$  ve vrstvě VN v systému TiN / VN je  $1,59\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ , zatímco v systému AlN / VN je  $2,74\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ . Vzdálenosti jednotlivých atomových rovin jsou vyneseny v grafu na obrázku 5.6. V grafu je vidět, že vzdálenosti jednotlivých rovin se mění v rádech desetin Å.

Budeme-li porovnávat chování VN v systémech AlN / VN a TiN / VN, uvidíme, že vyšší změny vzdáleností atomových rovin souvisejí s vyššími výkyvy lomové energie.

## 5.4. SUBSTITUČNÍ ENERGIE

V systému AlN / VN zároveň průběh  $E_c$  naznačuje, že amplituda oscilací se při vzdalování od rozhraní snižuje. V multivrstvě TiN / VN je tomu naopak, ale amplituda se se souřadnicí lomových rovin mění výrazně pomaleji.

Výsledky také poukazují na souvislost mezi amplitudami kmitů lomové energie a rozdílu rovnovážných mřížkových parametrů. Při porovnání grafu 5.4 a tabulky 5.1 je patrné, že oscilace ve VN jsou silnější pro model AlN / VN, jehož relativní rozdíl mřížkových parametrů  $a_0$  je ze všech kombinací nejmenší. Pro systém TiN / VN je tento rozdíl podstatně větší a znamená nižší amplitudu kmitů. Stejná souvislost platí i pro vzdálenost atomových rovin v grafu na obrázku 5.6.

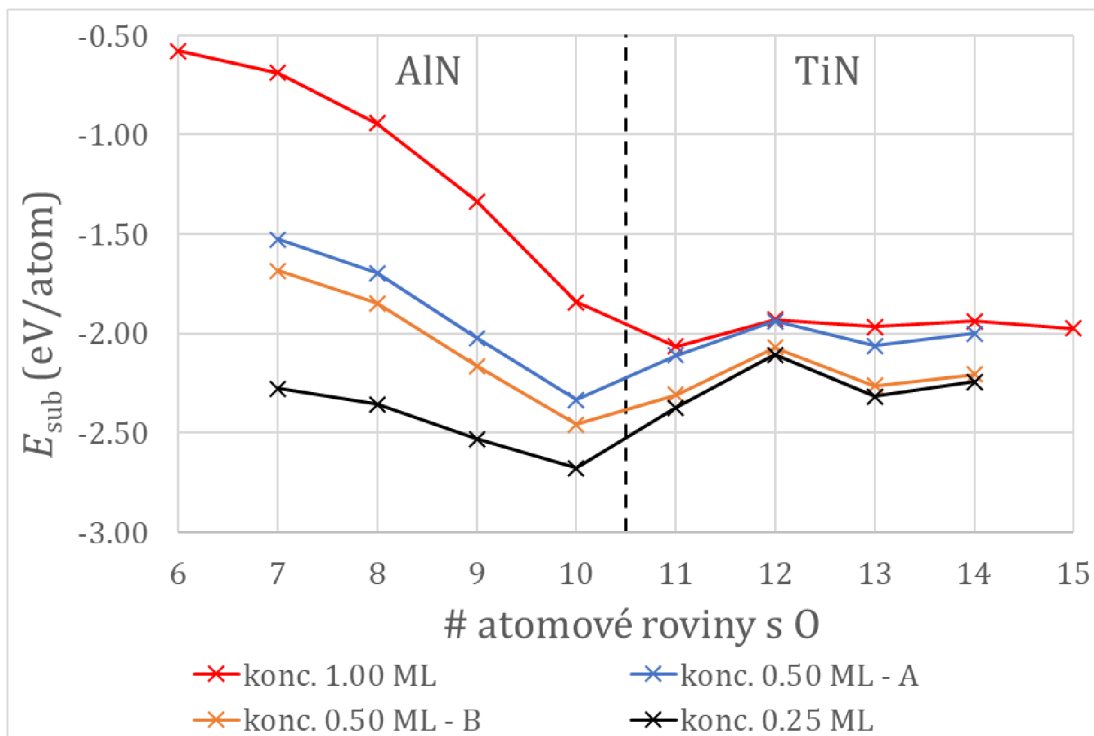
U rovin TiN nejsou predikovány oscilace, ale směrodatné odchylky hodnot v systému s AlN  $\sigma_{\text{TiN(AlN)}} = 0,35 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  a v systému s VN  $\sigma_{\text{TiN(VN)}} = 0,24 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  vykazují opačnou závislost než tomu bylo u rovin VN. Větší rozdíl  $a_0$  znamená větší směrodatnou odchylku.

## 5.4. Substituční energie

V této kapitole jsou uvedeny výsledky substituční energie  $E_{\text{sub}}$  získané metodami popsány v kapitole 4.3. V jednotlivých částech jsou výsledky pro různá složení multivrstev.

### 5.4.1. Multivrstva AlN / TiN

Hodnoty substituční energie pro různé pozice substitučního atomu O jsou vyneseny v grafu na obrázku 5.8.



Obrázek 5.8: Graf závislosti substituční energie  $E_{\text{sub}}$  na poloze atomu O v multivrstvě AlN / TiN. Rozhraní je znázorněno přerušovanou čarou.

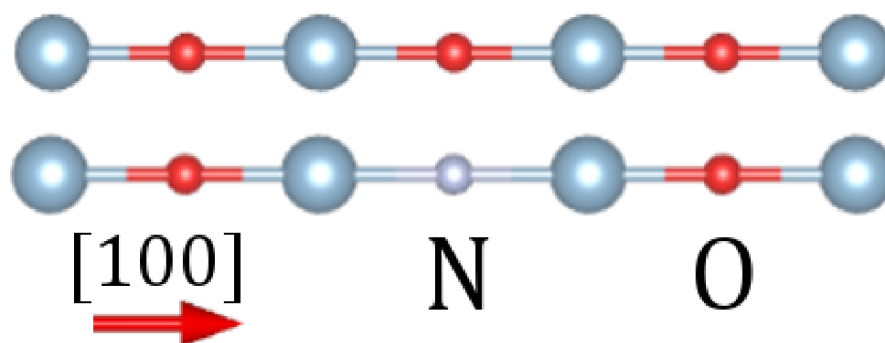
Podle získaných výsledků je patrné, že substituce atomu O za atom N je energeticky výhodná. Pro všechny testované pozice i koncentrace vychází  $E_{\text{sub}}$  záporná. Zároveň je ale patrná závislost její hodnoty nejen na poloze, ale také na koncentraci. Závislost  $E_{\text{sub}}$  na koncentraci je nejvíce patrná ve vnitřních vrstvách nitridu hliníku. Pro substituci v 7. rovině je rozdíl  $E_{\text{sub}}$  pro různé koncentrace až 1,6 eV. Tento rozdíl se pro roviny blíže k rozhraní postupně snižuje. V rovině AlN bezprostředně u rozhraní je rozdíl 0,8 eV. Na důležitost koncentrace ukazuje také energeticky nejvýhodnější pozice substituce pro jednotlivé koncentrace. Zatímco koncentrace 0,50 ML a 0,25 ML vykazují minimum  $E_{\text{sub}}$  v atomové rovině 10, která je složena z AlN, pro koncentraci 1,00 ML se toto minimum nachází na druhé straně rozhraní v rovině TiN.

Výsledky pro koncentraci 1,00 ML vykazují silnou nepravděpodobnost výskytu substitučního atomu O ve vrstvách AlN. V této části multivrstvy roste hodnota  $E_{\text{sub}}$  se vzdáleností od rozhraní. S větší vzdáleností od rozhraní je patrné snížení míry nárůstu substituční energie. Mezi rovinami 10 a 9, které jsou dvě nejbližší roviny rozhraní, dochází k nárůstu  $E_{\text{sub}}$  o 0,5 eV. Tento rozdíl je pro roviny hlouběji v AlN 7 a 6 jen 0,1 eV, tedy pětikrát menší.

Již zmíněné minimum se pro koncentraci 1,00 ML nachází v 11. rovině s  $E_{\text{sub}} = -2,06$  eV. Hodnota  $E_{\text{sub}}$  pro tuto pozici se ovšem od ostatních pozic ve vrstvě TiN výrazně neliší. Rozdíly substituční energie jsou pro pozice v TiN v řádech desítek meV. Maximální hodnoty ve vrstvě tohoto nitridu dosahuje pozice v rovině 12.

Z výsledků pro koncentraci 1,00 ML vyplývá, že nejpravděpodobnější pozice pro výskyt substitučního atomu O leží ve vrstvě nitridu titanu v rovině 11. Je ovšem nutné podotknout, že multivrstva obsahuje další 4 pozice, které jsou z hlediska energie jen nepatrně méně výhodné. Pro studium vlivu nečistoty na lomovou energii byla vybrána buňka s atomem v rovině 11.

Dvě odlišná geometrická uspořádání zkoumaná pro koncentraci 0,50 ML vykazují společný trend. Stejně jako pro koncentraci 1,00 ML byl pozorován nárůst ve vrstvách AlN při vzdalování substitučních atomů od rozhraní, jehož míra postupně klesala. Hodnoty  $E_{\text{sub}}$  s koncentrací 0,50 ML vypočítané pro pozice v rovinách AlN vykazují vzájemný posun hodnot pro odlišné koordinace. Energeticky výhodnější je podle výsledků uspořádání B. Průměrné vzájemné posunutí je 0,14 eV. Minimální hodnoty  $E_{\text{sub}}$  se v obou případech nachází v rovině 10. V obou případech se od hodnot pro ostatní pozice liší minimálně o 160 meV. V porovnání s výsledky pro koncentraci 1,00 ML se jedná o výrazně ostřejší minimum a predikce chování substituční nečistoty je spolehlivější. Pro roviny TiN je v grafu na obrázku 5.8 patrné zvětšení rozdílu mezi



Obrázek 5.9: Atomové řady [100] struktury B1 (NaCl) se substituovaným kyslíkem o koncentraci 0,50 ML v uspořádání A - nahoře a uspořádání B - dole.

#### 5.4. SUBSTITUČNÍ ENERGIE

uspořádáním A a B. Ve vrstvě TiN je průměrný rozdíl těchto uspořádání 0,18 eV. Trend vykazují opět obě podobný. V TiN hodnoty  $E_{\text{sub}}$  oscilují. Maximální rozpětí těchto oscilujících hodnot je 0,17 eV pro model A a 0,23 eV pro model B. Pro 4 zkoumané pozice v TiN se amplituda oscilací snižuje se vzdáleností od rozhraní. Z hodnot substituční energie v TiN vyplývají ale i rozdíly pro dvě odlišné uspořádání. Geometrie B téměř dokonale kopíruje hodnoty vypočítané pro koncentraci 0,25 ML. Průměrný rozdíl je 50 meV. Uspořádání A naopak připomíná hodnoty pro koncentraci 1,00 ML.

Zabývejme se vzájemným posunutím hodnot pro koncentraci 0,50 ML. Krystalografickými směry s největší hustotou atomů jsou v elementární buňce typu B1 směry  $\langle 100 \rangle$ . Při umístění substitučního atomu do buňky podle způsobu A a B vzniknou dvě odlišné uspořádání atomových řad ve směru  $[100]$ . Atomové řady pro tyto substituce jsou na obrázku 5.9. Dusík je prvkem skupiny 5A, zatímco kyslík patří do skupiny 6A a má větší atomový poloměr. Kvůli tomu můžeme předpokládat, že substituce O za N způsobí v atomové řadě zvýšení napětí ve směru  $[100]$ . Jelikož je velikost buňky pevně dána, substituce způsobí nárůst celkové energie systému. Pro řady  $[100]$  na obrázku tedy substituování více atomů O způsobí větší nárůst, než umístění polovičního počtu. Opačný výsledek by byl pozorován, pokud bychom zkoumali napětí vzniklé ve směru  $[110]$ . Vzdálenost atomů v tomto směru je ale větší o faktor  $\frac{\sqrt{2}}{2}$ . Účinky vzniklé substitucí do atomové řady  $[100]$  tak převáží ty z řady  $[110]$ . Tato úvaha vysvětluje energetickou výhodnost uspořádání B, při kterém je v atomové řadě  $[100]$  nižší hustota větších atomů O.

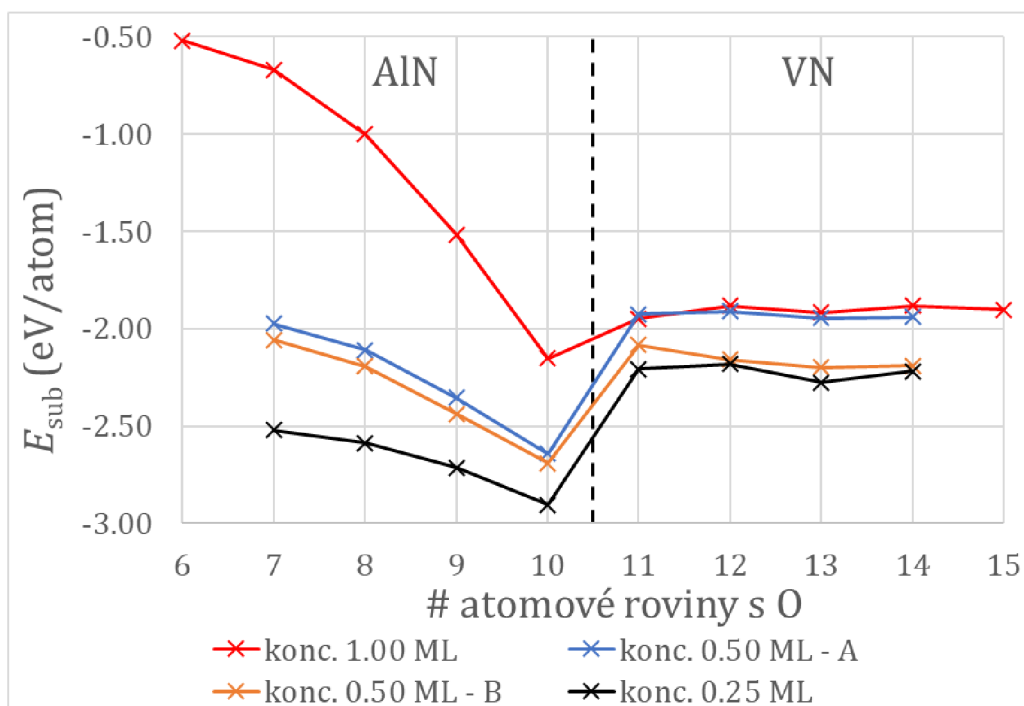
Z energetického hlediska nejvýhodnější je podle výsledků koncentrace 0,25 ML. Veškeré hodnoty  $E_{\text{sub}}$  vypočítané pro různé pozice O jsou nižší než  $-2,11$  eV. Nejméně výhodná pozice pro tuto koncentraci má tedy stále nižší hodnotu  $E_{\text{sub}}$  než energeticky nejvýhodnější pozice při koncentraci 1,00 ML. V části multivrstvy složené z AlN se vzdáleností od rozhraní narůstá hodnota  $E_{\text{sub}}$ . Podle těchto výsledků má substituční atom O tendenci být segregován na rozhraní. V porovnání s ostatními studovanými koncentracemi je nárůst substituční energie pro vnitřní vrstvy AlN nejmenší.

Minimum substituční energie se nachází v 10. rovině. Z hlediska  $E_{\text{sub}}$  je toto místo nejvýhodnější pozicí pro substituci ze všech uvažovaných koncentrací a pozic. Hodnota  $E_{\text{sub}}$  je v této rovině  $-2,68$  eV. V rovinách TiN je průběh  $E_{\text{sub}}$  podobný jako v případě koncentrace 0,50 ML s uspořádáním B. Je nižší v řádech desítek meV.

Podle tabulky 4.1 má v čistém stavu nižší rovnovážný mřížkový parametr AlN. Na rozhraní v multivrstvě s mřížkovým parametrem uvedeným v tabulce 5.1 tedy dochází k roztahování struktury AlN ve směrech kolmých k  $[001]$ . Navázání na nitrid TiN s  $a_0$  vyšším o 0,19 Å způsobí v AlN takovou změnu struktury, která má tendenci vytlačovat nečistoty k rozhraní. Při koncentracích 0,50 ML a 0,25 ML mají substituční atomy tendenci zůstat v hraniční vrstvě, která je přítomností rozhraní ovlivňována nejvíce. Ve vrstvě TiN, která je vytvořením koherentního rozhraní naopak stlačována takový trend patrný není. Rozdíly  $E_{\text{sub}}$  pro různé pozice v tomto nitridu s větší elementární buňkou se projevují více pro nižší koncentrace O. V nitridu s větším  $a_0$  má substituční atom tendenci zůstat jen v případě limitní koncentrace 1,00 ML.

### 5.4.2. Multivrstva AlN / VN

Pro model rozhraní AlN / VN byla vypočítána hodnota  $E_{\text{sub}}$  pro rozdílné pozice substituce a rozdílné koncentrace O. Výsledky jsou uvedeny v grafu na obrázku 5.10.



Obrázek 5.10: Graf závislosti substituční energie  $E_{\text{sub}}$  na poloze atomu O v multivrstvě AlN / VN. Rozhraní je znázorněno přerušovanou čarou.

Z hlediska koncentrace je podle získaných výsledků nejméně výhodný model s koncentrací 1,00 ML, ve kterém jsou nahrazeny všechny atomy N v rovině (001). Největší rozdíly vůči ostatním koncentracím jsou pozorovány v rovinách nitridu hliníku. Tento rozdíl se pro roviny blíže k rozhraní postupně snižuje. Ve vrstvě VN se výsledky u koncentrace 1,00 ML téměř neliší od koncentrace 0,50 ML v uspořádání A. Energeticky výhodnější je substituce s koncentrací 0,50 ML – B. Nejnižší hodnoty  $E_{\text{sub}}$  vykazuje substituce o koncentraci 0,25 ML. Pro všechny pozice v modelu vychází jako nejvýhodnější.

Substituční pozice v buňce s koncentrací 1,00 ML jsou pro vnitřní atomové roviny AlN podle výsledné  $E_{\text{sub}}$  značně nevýhodné. Na rozhraní se v AlN nachází minimum  $E_{\text{sub}} = -2,15$  eV. Hodnoty  $E_{\text{sub}}$  se vzdalováním od rozhraní značně narůstají a dosahují maxima v rovině 6, která je jednou z prostředních rovin vrstvy AlN. AlN má tedy v kombinaci s VN tendenci segregovat substituční O z vnitřních atomových rovin. Stejný výsledek byl zjištěn při kombinaci s TiN. Ve vrstvě VN se hodnoty  $E_{\text{sub}}$  pohybují kolem hodnoty  $-1,9$  eV. Ve VN lze hodnoty  $E_{\text{sub}}$  považovat za konstantní. Hodnota minima se od hodnot pro vrstvy VN liší o 200 meV. Predikce preferované pozice substituce pro koncentraci 1,00 ML je v tomto případě spolehlivější, než u systému AlN / TiN. Buňka se substitucí v 10. rovině byla vybrána pro studium lomové energie.

Průběh  $E_{\text{sub}}$  pro pozice v AlN je v případech obou uspořádání s koncentrací 0,50 ML téměř stejný. V grafu je patrný posun hodnot. Varianta A je energeticky méně výhodná v řádech desítek meV. V případě minima, které leží opět v 10. rovině je rozdíl nejmenší s velikostí 50 meV. Ve vrstvě VN se tyto dvě uspořádání liší více. Ve vnitřních rovinách



## 5.4. SUBSTITUČNÍ ENERGIE

je vzájemný posun více než 200 meV. Na rozhraní ve VN jsou hodnoty  $E_{\text{sub}}$  rozdílné jen o 160 meV. Uspořádání A má ve vrstvě VN téměř stejné hodnoty  $E_{\text{sub}}$  jako koncentrace 1,00 ML. Rozdíly jsou menší než 60 meV. Varianta B naopak počínáje 12. rovinou vykazuje podobné chování substituční nečistoty jako koncentrace 0,25 ML. Nejvyšší hodnoty  $E_{\text{sub}}$  je dosaženo v 11. vrstvě. Se vzdáleností od rozhraní se pak substituční energie snižuje a v rámci VN je nejnižší v rovinách 13 a 14, kde dosahuje hodnoty o 113 meV nižší než v 11. vrstvě. Vzájemné posunutí mezi modely A a B se dá vysvětlit stejně jako v kapitole 5.4.1 pro multivrstvu AlN / TiN. Lomová energie je dále studována pro kyslík v 10 rovině.

Energeticky nejvýhodnější model substituce s koncentrací 0,25 ML vykazuje v AlN stejné chování, které bylo popsáno pro vyšší koncentrace. Zásadním rozdílem je míra nárůstu  $E_{\text{sub}}$  pro vnitřní roviny AlN, který je podstatně nižší. Důležitým výsledkem je také vzájemné položení hodnot pro substituce v AlN a ve VN. V grafu je patrné, že pro ostatní koncentrace je  $E_{\text{sub}}$  pro vnitřní roviny AlN vyšší nebo přibližně stejná jako ve VN. U této nejnižší koncentrace jsou všechny pozice ve VN výrazně méně výhodné než v AlN. Minimální hodnota  $E_{\text{sub}}$  byla zjištěna ve stejné pozici jako v předchozích případech.

Zjištěné chování nečistoty v AlN má pro multivrstvy AlN / TiN a AlN / VN několik společných znaků. AlN je v obou multivrstvách fixován na nitrid s větším  $a_0$ . Strukturální změny způsobené vytvořením rozhraní pak vytlačují substituční nečistotu z vnitřních atomových rovin AlN. Větší rozdíl  $E_{\text{sub}}$  mezi rovinami 6 a 10 s koncentrací 1,00 ML byl pozorován při navázání na VN. Ostatní koncentrace naopak vykazují nárůst mezi rovinami 7 a 10 větší při navázání na TiN. Nejnižší hodnotu  $E_{\text{sub}}$  ale měla v AlN vždy rovina rozhraní. Nižší hodnoty  $E_{\text{sub}}$  byly pozorovány v multivrstvě s VN. V takové multivrstvě je relativní rozdíl mřížkového parametru uvedený v tabulce 5.1 nižší.

V multivrstvách tvořených AlN byla s jednou výjimkou nejvýhodnější pozice substituce nalezena vždy v hraniční rovině AlN. Vytvořením rozhraní s TiN nebo VN byla mřížka AlN roztahována. Toto roztažení mřížky pak mohlo umožnit snadnější substituci většího atomu za menší.

### 5.4.3. Multivrstva TiN / VN

V grafu na obrázku 5.11 jsou vyneseny výsledné hodnoty  $E_{\text{sub}}$  pro model multivrstvy TiN a VN. Protože jsou rozdíly hodnot zdatelně menší než pro předchozí modely, je měřítko svislé osy rozdílné než pro předchozí multivrstvy.

Sledované substituce mají v tomto systému zápornou hodnotu  $E_{\text{sub}} < -1,75$  eV. Podle výsledků je tedy výskyt substituční nečistoty O výhodný.

Vyšších hodnot  $E_{\text{sub}}$  nabývá koncentrace 1,00 ML a poloviční koncentrace 0,50 ML v uspořádání A. V grafu je patrný malý rozdíl mezi těmito dvěma modely, jehož maximum je v rovině 8 pouhých 114 meV. Celkové rozpětí hodnot  $E_{\text{sub}}$  je větší v případě koncentrace 0,50 ML. Oba extrémy se nacházejí v rovinách rozhraní. Ve vrstvě TiN se  $E_{\text{sub}}$  mění jen velmi málo. Jedná se o změny v řádech 0,1 eV. Přesto byl pozorován pokles pro energie v rovině 10. V této rovině mají modely s těmito koncentracemi minimální hodnotu  $E_{\text{sub}}$ . Na rozhraní pak dochází k prudšímu nárůstu a v rovinách VN energie opět stagnuje. Pro koncentraci 0,50 – A byla pro vrstvy VN zjištěna vyšší hodnota  $E_{\text{sub}}$  než v TiN.

Varianta B pro koncentraci 0,50 ML vykazovala v TiN silnější tendenci segregovat atom O k rozhraní. Substituční energie pro obě roviny rozhraní se nelišila téměř vůbec. Energetická preference pozic uvnitř vrstvy VN se projevila výrazně silněji než v uspořádání A a pozicí s minimální hodnotou  $E_{\text{sub}}$  tak byla rovina 13. Pokles

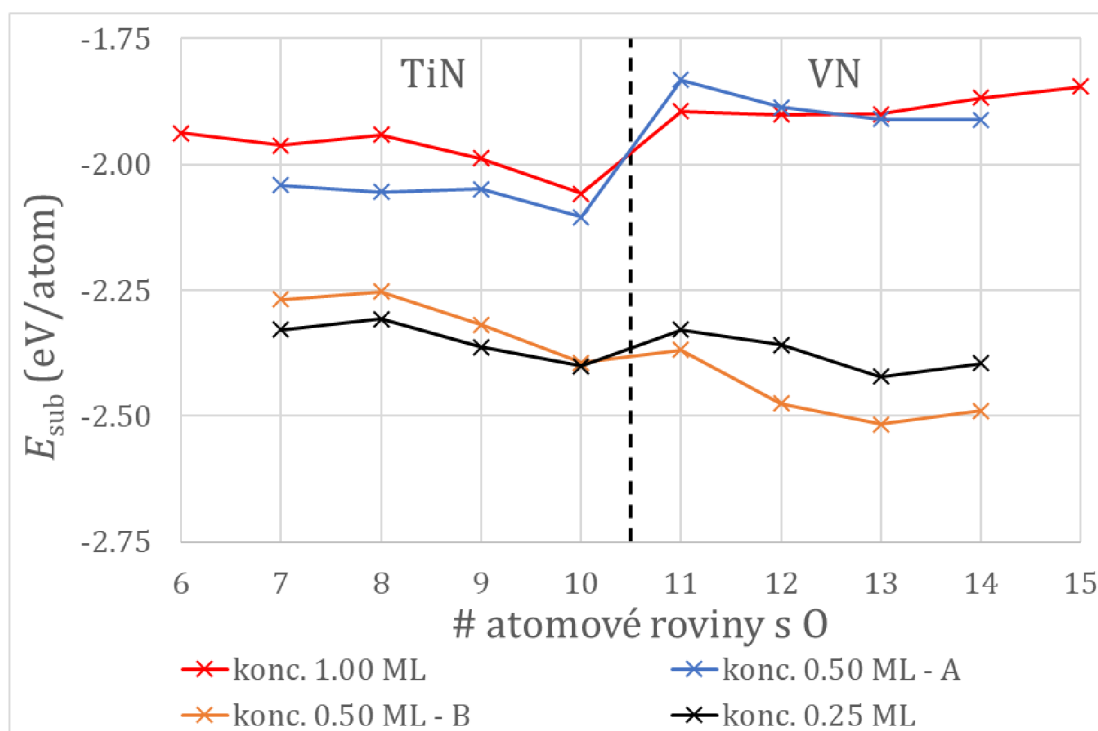
Tabulka 5.3: Průměrné hodnoty substituční energie  $\overline{E}_{\text{sub}}$  pro substituce ve vnitřních vrstvách TiN a VN v různých multivrstvách.

koncentrace (ML)	$\overline{E}_{\text{sub}}$ (eV/atom)			
	TiN		VN	
	TiN / VN	AlN / TiN	TiN / VN	AlN / VN
1,00	-1,957	-1,952	-1,879	-1,896
0,50 - A	-2,049	-2,000	-1,903	-1,932
0,50 - B	-2,280	-2,108	-2,494	-2,182
0,25	-2,333	-2,223	-2,392	-2,225

substituční energie v rovinách VN navíc způsobil dosažení nižší hodnoty  $E_{\text{sub}}$  než koncentrace 0,25 ML. Ze sledovaných modelů je tento případ jediný, kdy není energeticky nejvýhodnější substituce s koncentrací 0,25 ML. V rovinách 12 – 14 jsou substituce s koncentrací 0,50 ML v průměru výhodnější o 100 meV.

Substituce s koncentrací 0,25 ML vykazuje nejmenší závislost  $E_{\text{sub}}$  na poloze. Všechny hodnoty se pohybují v intervalu o velikosti 115 meV. Energeticky nejvýhodnější byla substituce v rovině 13.

V systémech rozebíraných v předchozích částech této kapitoly neměly nitridy Ti a V ve svých vrstvách jasné preferované pozice. Zatímco AlN měl v předchozích modelech jasnou tendenci neobsahovat O ve vnitřních vrstvách, v rovinách TiN a VN záleželo na pozici výrazně méně. Stejně chování bylo pro tyto nitridy pozorováno i v tomto



Obrázek 5.11: Graf závislosti substituční energie  $E_{\text{sub}}$  na poloze atomu O v multivrstvě TiN / VN. Rozhraní je znázorněno přerušovanou čarou.

## 5.5. LOMOVÁ ENERGIE MULTIVRSTEV S NEČISTOTOU

modelu. Přestože hovoříme o tendencích chování substitučního atomu, jsou rozdíly energií výrazně menší než pro AlN.

Chování substituční nečistoty ve vnitřních rovinách TiN a VN lze porovnávat pro odlišné multivrstvy. Z grafů na obrázcích 5.8, 5.10 a 5.11 je vidět, že k výrazným změnám  $E_{\text{sub}}$  mezi jednotlivými systémy nedochází. Protože jsou rozdíly  $E_{\text{sub}}$  v jednotlivých modelech malé, byl pro porovnání využit aritmetický průměr z hodnot  $E_{\text{sub}}$  ve vnitřních rovinách. Aby byl eliminován vliv rovin na rozhraní, jsou do průměru započítány pouze roviny 7 – 9 (resp. 12 – 14) pro buňky  $2 \times 2$  a roviny 6 – 9 (resp. 12 – 15) pro buňky  $1 \times 1$ . Průměrné hodnoty  $\bar{E}_{\text{sub}}$  jsou uvedeny v tabulce 5.3.

Nitrid titanu má podle tabulky 4.1 nejvyšší hodnotu  $a_0$ . V obou multivrstvách je tedy ve směrech kolmých k [001] stlačován. Větší rozdíl  $a_0$  je na rozhraní s AlN. Rozdíl  $\bar{E}_{\text{sub}}$  při koncentraci 1,00 ML pro TiN o velikosti 5 meV je zanedbatelný. Při snižování koncentrace ale začíná být patrná energetická výhodnost substitucí ve vnitřních rovinách systému TiN / VN. Menší míra deformace, která zmenšuje mřížkový parametr TiN, je tedy doprovázena snížením substituční energie.

V případě VN dochází v multivrstvě s AlN ke zkrácování jeho mřížkového parametru. Při kombinaci s TiN pak naopak k jeho zvětšování. Přestože AlN zmenšuje prostor ve VN, do kterého může být substituován větší atom O, pozorujeme u koncentrací 1,00 ML a 0,50 ML – A nižší hodnotu  $\bar{E}_{\text{sub}}$ . Hodnota  $\bar{E}_{\text{sub}}$  se ovšem pro TiN / VN a AlN / VN liší o méně než 30 meV. Pro zbylé koncentrace je zvýšení mřížkového parametru VN doprovázeno energetickým zvýhodněním substituce, podobně jako v případě TiN.

## 5.5. Lomová energie multivrstev s nečistotou

Tato část obsahuje výsledky lomové energie vypočítané pro modely multivrstev obsahující substituční atom O v pozicích, které byly v kapitole 5.4 určeny jako energetický nejvýhodnější. Výsledky pro jednotlivé systémy jsou uvedeny v dílčích podkapitolách. Pro každé složení multivrstvy je lomová energie studována pro čtyři odlišné koncentrace. Výsledky souvisí s hodnotami lomové energie určené pro čisté multivrstvy nitridů uvedenými v kapitole 5.3.

Ve výpočtech s čistými multivrstvami a výpočtech substituční energie se v grafech objevovalo kvůli symetrii pouze jedno z rozhraní v modelu. V této kapitole je symetrie systému narušena, tudíž se v každém modelu pracuje se dvěma rozhraními. Rozhraní, se kterým se pracovalo v předchozích kapitolách je stále mezi rovinami 10 a 11. Druhé z rozhraní se nachází mezi první a poslední rovinou. V grafech této kapitoly je druhé rozhraní vždy umístěno u roviny s nejvyšším číslem. Nachází se tedy vždy v pravé části grafu.

### 5.5.1. Multivrstva AlN / TiN

V kapitole 5.4 byly predikovány různé preferované pozice substituce pro odlišné koncentrace. Výsledky lomové energie podél rovin (001) jsou pro koncentraci 1,00 ML vyneseny v grafu na obrázku 5.12. Monovrstva s atomem O se nachází v rovině 11. V grafu jsou také uvedeny hodnoty lomové energie čistých multivrstev z kapitoly 5.3. Tato data jsou uvedena pouze pro snadnější porovnání. Výsledky pro koncentrace

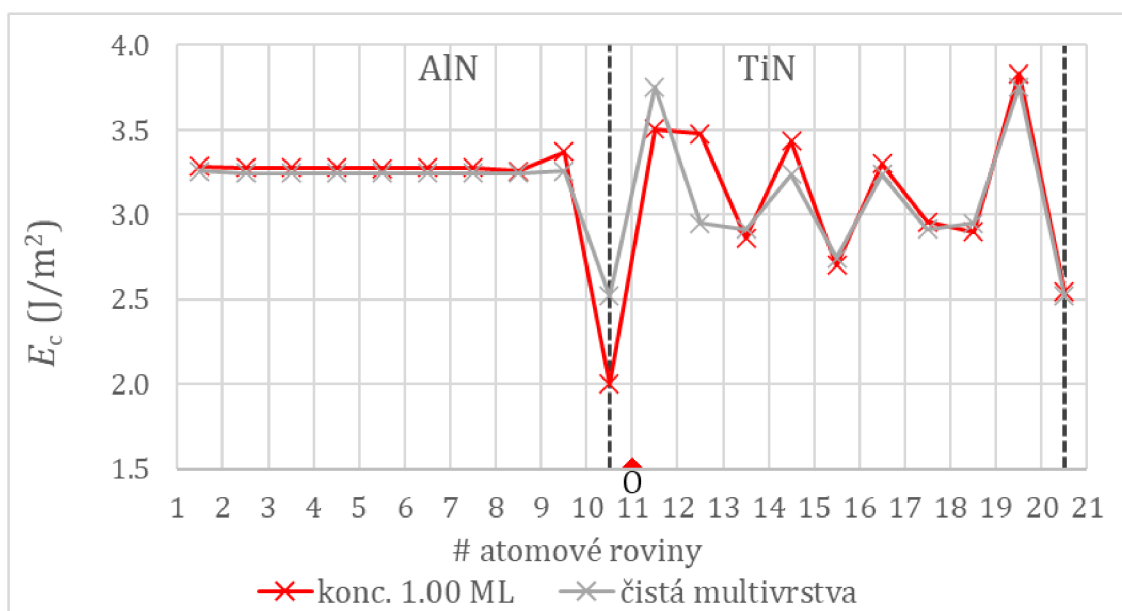


0,50 ML a 0,25 ML jsou uvedeny v grafu na obrázku 5.13. V těchto modelech se atomy O nacházejí v rovině 10.

Z výsledných hodnot je patrné, že substituční nečistota s koncentrací 1,00 ML výrazně ovlivňuje hodnoty lomové energie pouze pro lomové roviny, které se nacházejí v její blízkosti. Naopak lomové roviny nacházející se více než 3 monovrstvy od nečistoty, nevykazují z hlediska lomové energie téměř žádný rozdíl vůči čisté multivrstvě.

Nejvýznamnější změna je pokles hodnoty  $E_c$  pro rozhraní bezprostředně vedle roviny s 1,00 ML O. Přítomnost nečistoty způsobuje pokles  $E_c$  o  $0,52 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Rozhraní je v čisté multivrstvě nejslabší lomovou rovinou. Další oslabení této lomové roviny způsobené výskytem nečistoty tak výrazně zhoršuje lomové vlastnosti multivrstvy. Výsledky také ukazují, že ačkoliv má nečistota na multivrstvu jako celek negativní vliv, dochází pro konkrétní lomové roviny k nárůstu  $E_c$ . Nejvíce patrný je nárůst pro lom mezi 12. a 13. atomovou rovinou, kdy rozdíl činí  $0,53 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ .

Mezi rovinami 1 – 9 ve vrstvě AlN není v modelu s koncentrací 1,00 ML nečistoty pozorována žádná změna proti čisté multivrstvě. Hodnoty se liší v řádech  $10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ , což je zanedbatelný rozdíl. Ve vrstvách TiN vzdálenějších od monovrstvy O pozorujeme podobný průběh, jako pro čisté nitridy v kapitole 5.3. Tento průběh je výrazně narušen pouze v lomových rovinách mezi rovinami 11 a 15. Lomová energie rozhraní mezi rovinami 20 a 21 vychází pro multivrstvu s 1,00 ML stejná jako pro čisté rozhraní. Z hlediska  $E_c$  lze říci, že druhé rozhraní, není ovlivněno přítomností nečistoty na prvním rozhraní.



Obrázek 5.12: Graf vypočtených hodnot lomové energie  $E_c$  pro lom podél rovin (001) multivrstvy AlN / TiN se substitučním atomem O s koncentrací 1,00 ML v atomové rovině 11. Hodnoty lomové energie čisté multivrstvy z kapitoly 5.3. Rozhraní jsou vyznačena přerušovanou čarou.

Lomová energie multivrstvy s 0,50 ML kyslíku vynesena v grafu na obrázku 5.13 vykazuje téměř identickou shodu pro obě studovaná uspořádání. Největší rozdíl mezi variantami A a B je pozorován při lomu mezi rovinami 9 a 10. Činí pouhých  $80 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ . V rozmezí atomových rovin 3 - 9 se  $E_c$  pohybuje v okolí hodnoty  $3,4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Jedná se o hodnotu o  $0,1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  vyšší, než bylo zjištěno pro AlN v čisté multivrstvě. Výrazný rozdíl oproti koncentraci 1,00 ML můžeme pozorovat mezi rovinami 9 a 10. Zatímco

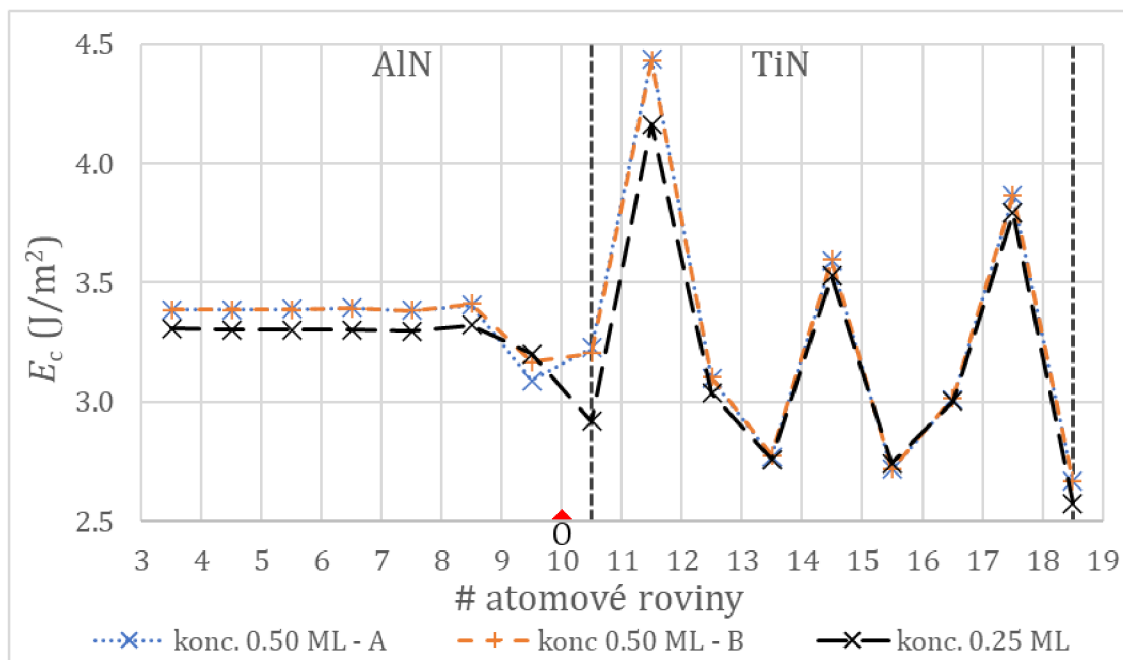
## 5.5. LOMOVÁ ENERGIE MULTIVRSTEV S NEČISTOTOU

v modelu s celou monovrstvou kyslíku byl pozorován nárůst vůči ostatním rovinám AlN, v tomto případě pozorujeme naopak pokles. Toto zřejmě souvisí s rozdílnou pozicí substitute. Lomové roviny uvnitř vrstvy TiN jsou přítomností O ovlivněny výrazně více než v AlN. Oscilace, které byly pozorovány v čisté multivrstvě, mají v přítomnosti 0,50 ML O vyšší amplitudy. Maximální hodnoty  $E_c$  dosahuje systém mezi atomovými rovinami 11 a 12. Tato hodnota  $E_c = 4,4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  je o  $0,7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  vyšší než pro čistou multivrstvu. Oscilace nabývají lokálního maxima také mezi rovinami 14 a 15, kde dochází k nárůstu  $E_c$  vůči čisté multivrstvě pouze o  $0,4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . V tomto případě může být příčinou rozdílu  $E_c$  kromě přítomnosti nečistoty také rozdílná perioda multivrstvy. Poslední lokální maximum  $E_c$  je v TiN pozorováno mezi rovinami 17 a 18. Pro porovnání s touto lomovou rovinou je z modelu čisté multivrstvy nejvhodnější lomová rovina mezi atomovými rovinami 19 a 20. V obou případech se jedná o nejbližší sousední lomovou rovinu od rozhraní. Výsledné hodnoty  $E_c$  v těchto lomových rovinách se pro systémy téměř neliší. Podobně, jako jsou ovlivňována maxima oscilací, dochází ke změnám i v minimech. Nejvíce patrný je pokles  $E_c$  pro lom mezi rovinami 13 a 14.

Přítomnost substituční nečistoty s koncentrací 0,50 ML má pozitivní vliv na lomovou energii rozhraní, ve kterém se nachází. V porovnání s čistou multivrstvou, dochází na rozhraní k nárůstu  $E_c$  o  $0,7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Přítomnost takovéto koncentrace substituční nečistoty má tedy pozitivní vliv na lomové vlastnosti multivrstvy. Toto tvrzení platí pro obě studovaná geometrická uspořádání atomů O v monovrstvě.

Lomová energie rozhraní bez nečistoty mezi atomovými rovinami 18 a 19 nabývá v systému s koncentrací 0,50 ML hodnoty  $2,7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Od rozhraní v čisté multivrstvě se téměř neliší. Toto rozhraní bez nečistoty představuje v systému s koncentrací 0,50 ML nejslabší lomovou rovinu.

Z výsledků lze také vyvodit, že vzájemné uspořádání atomů O v atomových rovinách s koncentrací 0,50 ML nemá vliv na lomové vlastnosti.



Obrázek 5.13: Graf vypočtených hodnot lomové energie  $E_c$  pro lom podél rovin (001) multivrstvy AlN / TiN se substitučními atomy O v rovině 10 s koncentrací 0,25 ML a koncentrací 0,50 ML v uspořádání A a B. Rozhraní jsou vyznačena přerušovanou čarou.

Substituční nečistota o koncentraci 0,25 ML opět nemá výrazný vliv na lomové roviny uvnitř AlN. Hodnoty  $E_c$  pro buňku se substituovaným kyslíkem se liší od hodnot pro čisté buňky o méně než  $0,05 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Ve vrstvě TiN jsou opět pozorovány oscilace  $E_c$ . Stejně jako v případě koncentrace 0,50 ML dochází k zesílení amplitudy těchto oscilací oproti čisté multivrstvě. Míra zesílení je pro 0,25 ML kyslíku nižší než pro 0,50 ML. Maximální hodnota  $E_c$  byla opět predikována mezi atomovými rovinami 11 a 12. Lomová energie zde dosahuje hodnoty  $4,2 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Vůči čisté multivrstvě dochází k nárůstu o  $0,4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ .

K významnému nárůstu  $E_c$  dochází na rozhraní mezi rovinami 10 a 11. Ačkoli není nárůst tak veliký, jako v modelu s koncentrací 0,50 ML, byla jeho velikost dostatečná na to, aby se rozhraní s nečistotou stalo silnější lomovou rovinou, než nejslabší lomové roviny uvnitř TiN. Lomovou rovinou s nejnižší hodnotou  $E_c$  je v tomto modelu rozhraní mezi rovinami 18 a 19. Hodnota  $E_c$  je stejná jako pro rozhraní v čisté multivrstvě.

Podle získaných výsledků má přítomnost substituční nečistoty O s koncentrací 0,25 ML pozitivní vliv na lomovou energii multivrstvy AlN / TiN.

Pokud pro koncentrace 0,50 ML a 0,25 ML nebudeme brát v potaz rozhraní bez nečistoty mezi rovinami 18 a 19, dochází v buňkách multivrstev vlivem substituce ke zlepšení lomových vlastností. Jelikož je v čisté multivrstvě nejslabší rovinou právě rozhraní, jehož  $E_c$  je vlivem substituce výrazně posílena, nachází se nová nejslabší lomová rovina z hlediska  $E_c$  mezi atomovými rovinami 15 a 16. Lomová energie této lomové roviny je o  $0,2 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  vyšší, než  $E_c$  čistého rozhraní. Přítomnost O v těchto koncentracích tedy posiluje nejslabší článek multivrstvy.

### 5.5.2. Multivrstva AlN / VN

V modelu multivrstvy AlN / VN byly pro všechny koncentrace nalezeny preferované pozice substituce ve stejné atomové rovině. Kyslík je v buňkách umístěn v 10. rovině. Vypočtená data  $E_c$  jsou pro všechny studované koncentrace uvedena v grafu na obrázku 5.14. Protože jsou v grafu vynesena data pro buňky s různým počtem rovin (001), je v něm vyznačeno pouze společné rozhraní mezi rovinami 10 a 11. Druhé rozhraní se pro modely s buňkou  $1 \times 1$  nachází mezi rovinami 20 a 21. Taková buňka byla pro získání výsledků v tomto grafu využita jen v případě koncentrace 1,00 ML. Buňky  $2 \times 2$  použité pro ostatní koncentrace mají druhé rozhraní mezi rovinami 18 a 19.

Pro průběh hodnot  $E_c$  v závislosti na poloze lomové roviny můžeme pro rozdílné koncentrace sledovat podobné trendy. Ve vnitřních rovinách vrstvy AlN není pozorována téměř žádná závislost hodnoty  $E_c$  na poloze lomové roviny. Při porovnání hodnot lomové energie mezi atomovými rovinami 3 a 9 pro koncentrace 0,50 ML a 0,25 ML s hodnotami  $E_c$  pro čisté multivrstvy v grafu na obrázku 5.4 je patrná dobrá shoda výsledků. Výsledky pro model s koncentrací 0,50 ML ukazují, že přítomnost substituční nečistoty nemá na tyto roviny žádný vliv. Zároveň se v těchto rovinách od sebe hodnoty lomové energie pro systémy s koncentrací 0,50 ML neliší pro rozdílné geometrické uspořádání atomů O. V případě koncentrace 0,25 ML dochází ke slabému poklesu hodnot  $E_c$  vůči čisté multivrstvě v řádech  $10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Tento vliv lze označit jako zanedbatelný. Pro model s koncentrací 1,00 ML pak lomové roviny mezi rovinami 1 a 9 uvnitř AlN vykazují nárůst  $E_c$  v průměru o  $0,3 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ .

Hodnoty  $E_c$  pro tyto vnitřní roviny AlN rostou s koncentrací. Atomy kyslíku substituované v atomové rovině 10 vytvářely v buňce napětí. Pro vyšší koncentrace bylo napětí větší. Toto napětí pak pravděpodobně způsobilo nárůst lomové energie

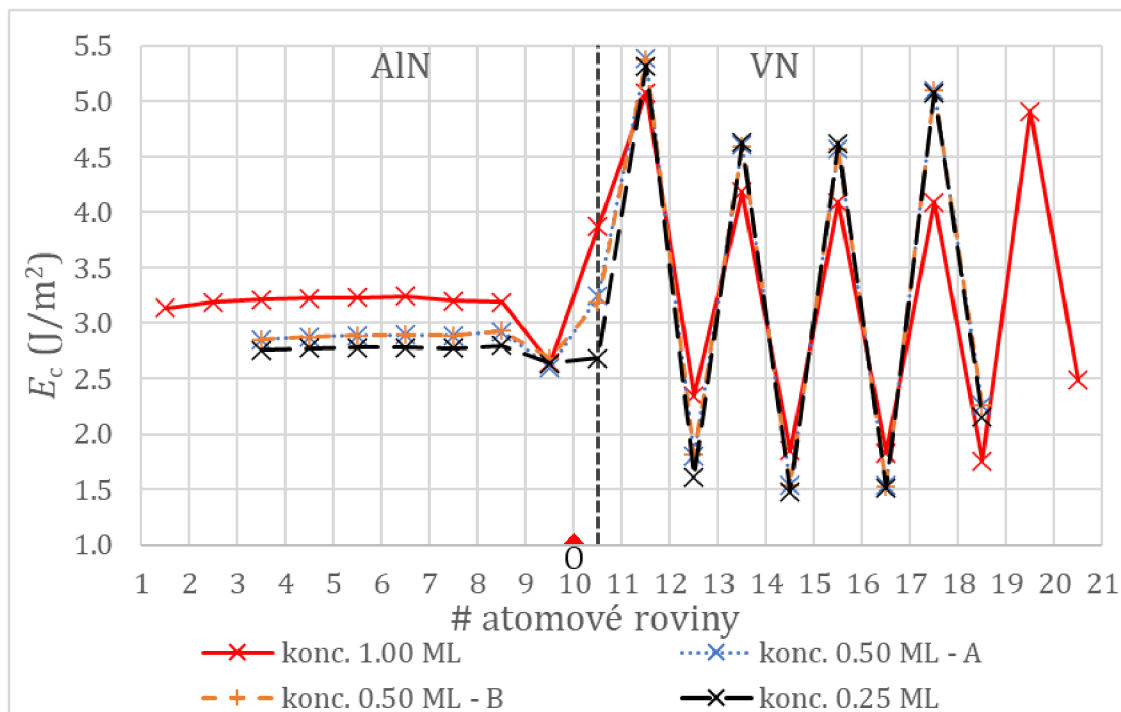
## 5.5. LOMOVÁ ENERGIE MULTIVRSTEV S NEČISTOTOU

ve vnitřních vrstvách AlN. Podobné chování bylo pozorováno v případě čistých multivrstev TiN / AlN a AlN / VN v kapitole 5.3, kde bylo napětí způsobeno rozdílem  $a_0$  čistých nitridů. V tomto případě je způsobeno rozdílnou koncentrací O.

Hodnota  $E_c$  vypočtená pro lomovou rovinu mezi atomovými rovinami 9 a 10 je pro všechny koncentrace O stejná. Tato lomová rovina se nachází bezprostředně vedle atomové roviny s nečistotou. Při pohledu na graf na obrázku 5.14 je patrné, že se jedná o jedinou lomovou rovinu, pro kterou se modely s rozdílnými koncentracemi přesně shodují. Hodnota se pro všechny koncentrace pohybuje okolo hodnoty  $2,6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Jedná se o pokles vůči čisté multivrstvě i vůči samostatně použitému AlN. Tato lomová rovina je ve vrstvě AlN nejslabší z hlediska  $E_c$ .

Významné zvýšení  $E_c$  bylo pozorováno pro lom podél rozhraní mezi rovinami 10 a 11. V čisté multivrstvě AlN / VN byla v tomto místě vypočtena hodnota  $E_c = 2,22 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Vlivem přítomnosti substitučního kyslíku je pozorován nárůst této hodnoty. Míra zvýšení lomové energie závisí opět na koncentraci. Koncentrace 0,25 ML způsobí nejnižší nárůst lomové energie rozhraní. Hodnota  $E_c$  se zvýší o  $0,46 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . V případě koncentrace 0,50 ML dochází pro obě uspořádání k téměř stejnému nárůstu o  $1,00 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Jedná se tedy o dvakrát větší nárůst  $E_c$  než u koncentrace 0,25 ML. Největší zpevnění rozhraní způsobuje nahrazení všech atomů N v monovrstvě. Vůči čistému rozhraní vzrůstá lomová energie o  $1,65 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Substituce s koncentracemi 0,50 ML a 1,00 ML způsobují nárůst  $E_c$  rozhraní, díky kterému jsou lomové vlastnosti rozhraní lepší než vnitřní lomové roviny ve vrstvě AlN.

V lomových rovinách uvnitř vrstvy VN pozorujeme oscilace  $E_c$ . Podobné oscilace byly ve vnitřních lomových rovinách VN pozorovány v čistých multivrstvách AlN / VN i TiN / VN jako je vidět v grafu na obrázku 5.4. Z grafu na obrázku 5.14 je vidět, že



Obrázek 5.14: Graf vypočtených hodnot lomové energie pro lom podél rovin (001) multivrstvy AlN / VN se substitučními atomy O o různé koncentraci v rovině 10. Rozhraní je vyznačené přerušovanou svislou čarou.



ze studovaných koncentrací nečistoty vycházejí ve VN podobné hodnoty  $E_c$  pro koncentrace 0,50 ML a 0,25 ML. Od těchto hodnot se liší výsledky pro koncentraci 1,00 ML. Tento rozdíl hodnot  $E_c$  souvisí také s rozdílnou velikostí použité buňky.

Při porovnání výsledných hodnot  $E_c$  získaných pro čistou buňku AlN / VN a multivrstvu s koncentrací 1,00 ML je uvnitř vrstvy VN vidět pouze malý rozdíl. Hodnoty oscilují stejně a liší se v řádech  $10^{-1} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ . Jedinou výjimkou je lomová rovina mezi atomovými rovinami 12 a 13, kde pro model s nečistotou vychází o  $0,67 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  vyšší hodnota  $E_c$ . Hodnota  $E_c$  druhého rozhraní mezi atomovými rovinami 20 a 21 odpovídá hodnotě  $E_c$ , která byla pro rozhraní určena v čisté multivrstvě. Substituční nečistota O s koncentrací 1,00 ML tedy ovlivňuje lomovou energii multivrstvy zejména na rozhraní, které obsahuje O. Hodnota  $E_c$  nejslabších lomových rovin, nacházejících se v minimech oscilací uvnitř VN, není přítomností nečistoty o této koncentraci významně ovlivněna.

Substituce s koncentracemi 0,25 ML a 0,50 ML zesilují ve vrstvě VN již zmíněné oscilace. V maximech těchto oscilací dochází ke zvýšení  $E_c$ . V minimech dochází naopak k jejímu snížení. Změny jsou v řádech  $10^{-1} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ . Nejslabší lomové roviny multivrstvy se nacházejí právě v těchto minimech. Dochází tedy k oslabení lomových vlastností multivrstvy jako celku. Lomová energie rozhraní mezi rovinami 18 a 19 odpovídá lomové energii rozhraní v čisté buňce.

V kapitole 5.3 je studována souvislost oscilací lomové energie v rovinách vrstvy VN v multivrstvách AlN / VN a TiN / VN se vzdáleností atomových rovin  $d_r$ . Tato vzdálenost je vyznačena v obrázku 5.5. Pro čisté multivrstvy se vzdálenosti rovin tranzitivních kovů pohybovaly v rozmezí 1,83 Å a 2,33 Å. Přítomnost substitučního atomu s koncentracemi 0,50 ML a 0,25 ML způsobila zvětšení tohoto rozmezí. Maximální vzdálenost  $d_r$  byla pozorována mezi rovinami 16 a 17 a mezi rovinami 14 a 15. Hodnota  $d_r$  dosahovala 2,41 Å. Tyto místa odpovídají nejslabším lomovým rovinám. Nejkratší vzdálenost byla pozorována mezi rovinami 11 a 12. Vzdálenost  $d_r$  byla 1,74 Å. Lomová energie v tomto místě byla maximální. Přítomnost nečistoty tedy zvýšila velikost oscilací těchto vzdáleností, která byla doprovázena zvýšením oscilací hodnot  $E_c$ . V případě koncentrace 1,00 ML byly změny vzdáleností rovin (001) oproti čisté multivrstvě zanedbatelné.

### 5.5.3. Multivrstva TiN / VN

V multivrstvě TiN / VN jsou pro odlišné koncentrace studovány modely s různou pozicí substitučních atomů. Multivrstvy s koncentrací 1,00 ML a 0,50 ML – A mají substituci provedenou v rovině 10. Vypočtená  $E_c$  je pro tyto modely vynesena v grafu na obrázku 5.15. Rovina se substitučními atomy se nachází ve vrstvě TiN na rozhraní ve středu buňky. Pozice druhého rozhraní se opět liší. Buňka  $1\times 1$  s koncentrací 1,00 ML má rozhraní bez nečistoty mezi atomovými rovinami 20 a 21. Buňka  $2\times 2$  s koncentrací 0,50 ML – A pak mezi rovinami 18 a 19.

Hodnoty  $E_c$  pro buňky s koncentracemi 0,50 ML – B a 0,25 ML jsou vyneseny v grafu na obrázku 5.16. Substituce je v těchto modelech provedena v atomové rovině 13.

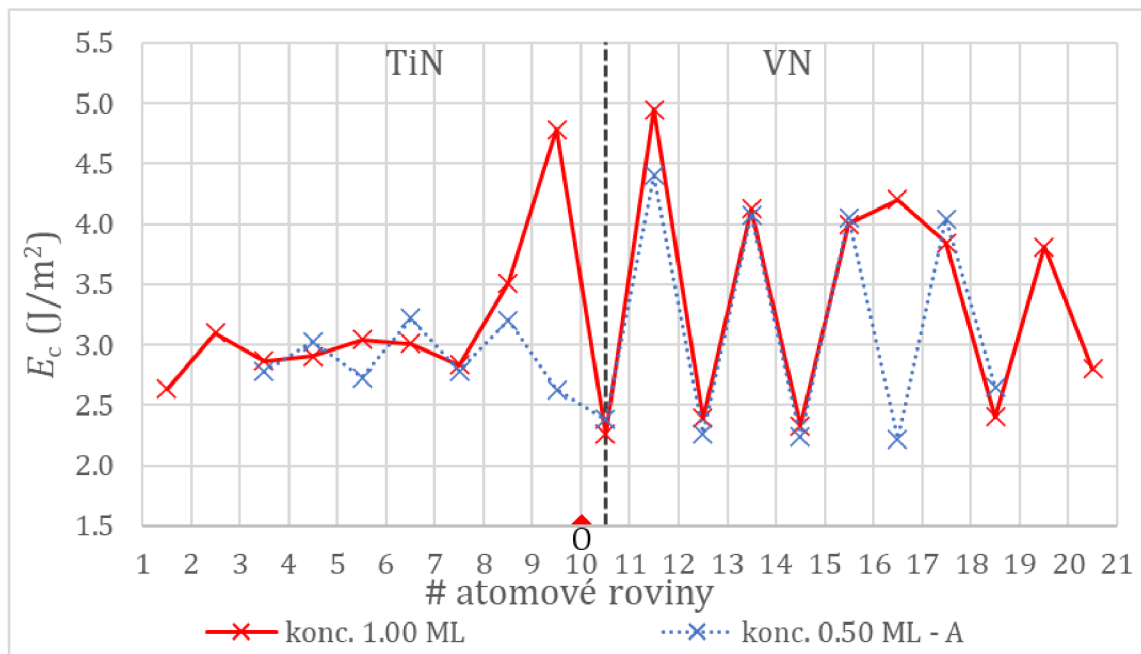
Průběh  $E_c$  uvnitř vrstvy TiN mezi atomovými rovinami 3 – 8 nevykazuje pro žádnou koncentraci výrazné změny. Hodnoty se pohybují v rozmezí  $2,64 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  a  $3,22 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ . V případě koncentrace 1,00 ML to platí pro roviny 1 – 8. Tyto hodnoty se velikostí neliší od hodnot vypočtených pro vnitřní lomové roviny TiN v čisté multivrstvě. Slabé

## 5.5. LOMOVÁ ENERGIE MULTIVRSTEV S NEČISTOTOU

odchyly koncentrace 1,00 ML od ostatních koncentrací mohou souviset s rozdílnou velikostí buněk. Výrazné změny proti čisté multivrstvě byly pozorovány v blízkosti rozhraní. Zejména nárůst lomové energie mezi rovinami 11 a 12. Pro lomové roviny uvnitř vrstvy VN byly pozorovány oscilace  $E_c$ . Pravidelnost těchto oscilací byla v porovnání s čistou multivrstvou narušena. Lomové energie rozhraní na krajích buněk se shodovaly s modelem čisté multivrstvy. Shoda pro buňku  $1 \times 1$  s koncentrací 1,00 ML byla na  $10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . V případě ostatních koncentrací v buňkách  $2 \times 2$  se hodnoty lišily o pouhých  $0,18 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ .

Průběh lomové energie v buňce s 1,00 ML kyslíku vykazuje významný nárůst  $E_c$  v lomových rovinách bezprostředně vedle rozhraní mezi rovinami 10 a 11. Největší je mezi atomovými rovinami 9 a 10. Zatímco v čisté buňce byla pro tuto lomovou rovinu predikována hodnota  $E_c = 2,52 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ , v buňce s nečistotou dosahovala hodnoty  $E_c = 4,78 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Tato lomová rovina se nachází přímo vedle atomové roviny s atomy O. Přítomnost O má tak na tuto lomovou rovinu významný vliv. V lomové rovině mezi rovinami 11 a 12 na druhé straně rozhraní, byl také pozorován nárůst  $E_c$ . V čisté buňce tato lomová rovina dosahovala lokálního maxima a dále ve vrstvě VN oscilovala. Přítomnost nečistoty způsobila mezi rovinami 11 a 12 nárůst  $E_c$  z  $3,81 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  na  $4,95 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Hodnota  $E_c$  pak dále osciluje. Rozdíl  $E_c$  v minimech a maximech těchto oscilací je pak podobný jako v čisté multivrstvě. Mezi rovinami 16 a 17 bylo pro koncentraci 1,00 ML pozorováno narušení oscilací. V této lomové rovině byl podle výsledků pro čistou buňku očekáván pokles  $E_c$  vůči sousedním lomovým rovinám.

Oscilace lomové energie ve vrstvách VN byly v případě čistých multivrstev doprovázeny oscilacemi vzdálenosti atomových rovin (001) označené  $d_r$ . Ačkoliv jsou v tomto modelu s nečistotou o koncentraci 1,00 ML narušeny oscilace  $E_c$ , vzdálenosti jednotlivých atomových rovin  $d_r$  oscilují stejně jako v případě čisté multivrstvy. Vzdálenost  $d_r$  mezi atomovými rovinami 16 a 17 je  $2,17 \text{ \AA}$ . Pro srovnání vzdálenost mezi



Obrázek 5.15: Lomová energie multivrstvy TiN / VN se substitucí atomu O o koncentraci 1,00 ML a 0,50 ML – A. Substituce je provedena v atomové rovině 10. Rozhraní je vyznačeno přerušovanou čarou.

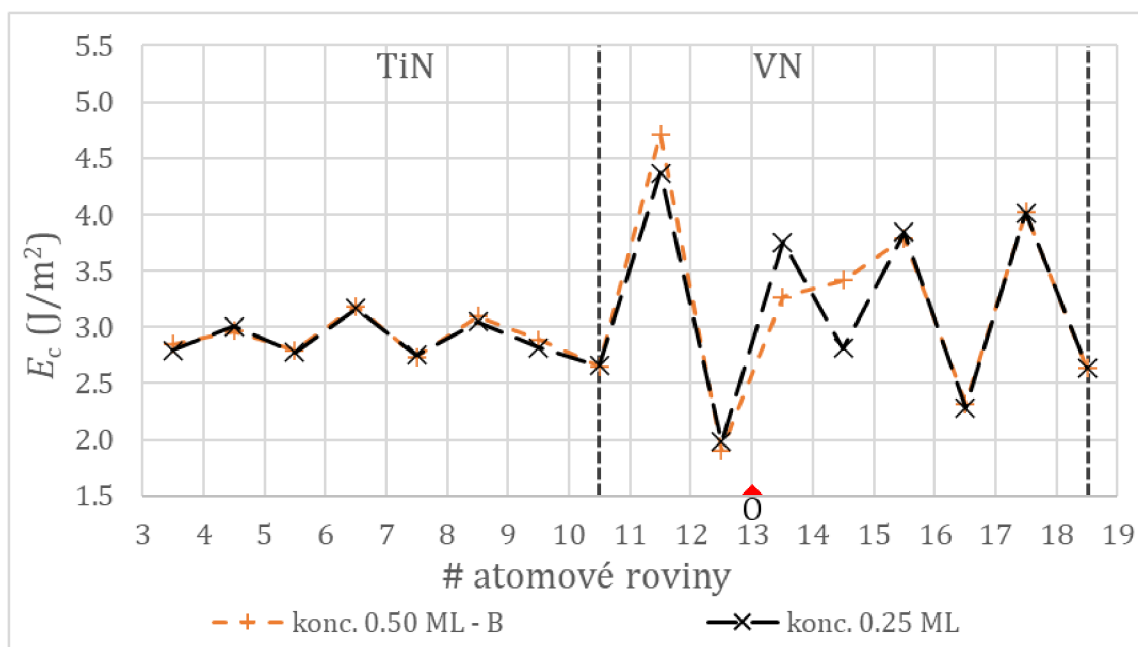


atomovými rovinami 14 a 15, kde je pozorováno minimum  $E_c$ , je 2,18 Å. Roviny, mezi kterými se nachází lokální maximum  $E_c$ , jsou například roviny 13 a 14. Jejich vzdálenost  $d_r$  je 1,90 Å.

Samotné rozhraní s nečistotou je silně ovlivněno přítomností O. Lomová energie rozhraní v modelu s 1,00 ML kyslíku je proti čistému rozhraní nižší o  $0,56 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Rozhraní tak s hodnotou  $E_c = 2,26 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  představuje nejslabší lomovou rovinu tohoto systému. Přítomnost O s koncentrací 1,00 ML má tedy negativní vliv na celkové lomové vlastnosti multivrstvy.

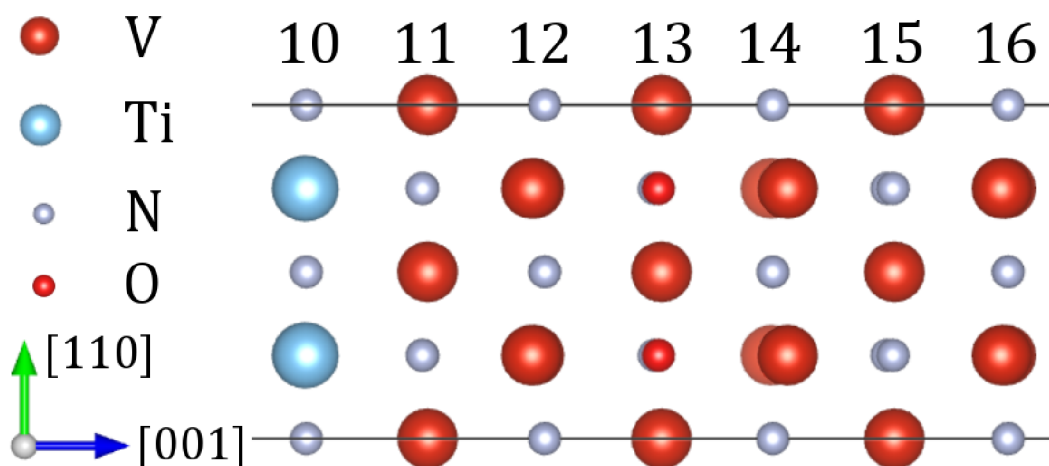
Výsledky  $E_c$  pro model s 0,50 ML O v uspořádání A ukazují slabý vliv O na lomové roviny uvnitř vrstvy TiN. Rozhraní mezi rovinami 10 a 11 obsahující nečistotu vykazuje hodnotu  $E_c = 2,38 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Jde o pokles  $E_c$  vůči čistému rozhraní. Uvnitř vrstvy VN jsou pozorovány pravidelné oscilace  $E_c$ . Horní hodnoty oscilací  $E_c$  uvnitř VN jsou vůči čisté buňce vyšší v řádech  $10^{-1} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Největší rozdíl je pro lomovou rovinu mezi atomovými rovinami 11 a 12. Spodní hodnoty oscilací  $E_c$  ovlivněny nejsou. Tyto spodní hodnoty oscilací představují společně s rozhraním nejslabší lomové roviny (001) v této multivrstvě.

Hlavním rozdílem uspořádání A a B pro koncentraci 0,50 ML je pozice substituce. V modelu B se rovina s O nenachází v rovině 10, ale v rovině 13. Z tohoto důvodu jsou rozdíly ve výsledcích  $E_c$  pozorovány pouze v okolí těchto rovin. Mezi atomovými rovinami 9 – 12, kde se při uspořádání A vyskytoval kyslík, vykazuje model s uspořádáním B vyšší hodnoty  $E_c$ . Naopak mezi rovinami 12 a 14, kde se nachází kyslík při uspořádání B, jsou hodnoty  $E_c$  nižší. Mezi atomovými rovinami 14 a 15 jsou v modelu s koncentrací 0,50 – B narušeny oscilace  $E_c$ . Přítomnost O ve 13. atomové rovině způsobuje deformaci atomových rovin (001). V rovině 12 jsou tyto deformace tlumeny přítomností rozhraní. Rovina 14 je deformována podstatně více. Tato deformace atomové roviny (001) je zobrazena na obrázku 5.17. Rozdíly souřadnice z pro atomy ze stejné roviny (001) jsou až 0,30 Å. Osa z má stejný směr jako [001]. Tato



Obrázek 5.16: Lomová energie multivrstvy TiN / VN se substitucí atomu O o koncentraci 0,25 ML a 0,50 ML – B. Substituce je provedena v atomové rovině 13. Rozhraní jsou vyznačena přerušovanou čarou.

### 5.5. LOMOVÁ ENERGIE MULTIVRSTEV S NEČISTOTOU



Obrázek 5.17: Detail na buňku TiN / VN se substituovaným O při koncentraci 0,50 ML v uspořádání B.

deformace přibližuje atomy V z roviny 14 vázané na O k rovině 15. Tím zesiluje vazebné účinky mezi rovinami 14 a 15 a způsobuje zvýšení  $E_c$ . Z opačného důvodu naopak snižuje  $E_c$  mezi rovinami 13 a 14.

Roviny s vyššími čísly než 15 nevykazují rozdíly v hodnotách  $E_c$  pro uspořádání A a B. Nejnižší hodnota  $E_c = 1,90 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  pro koncentraci 0,50 ML – B byla pozorována mezi rovinami 12 a 13. Proti nejslabší rovině čisté multivrstvy je tato hodnota nižší o  $0,37 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ . Celkově má tedy tato koncentrace na lomovou energii multivrstvy negativní dopad.

Přítomnost 0,25 ML O v multivrstvě TiN / VN výrazně neovlivňuje lomovou energii ani jednoho z rozhraní v buňce. Změny  $E_c$  oproti čisté multivrstvě jsou pozorovány pouze ve vnitřních rovinách VN. Lomová rovina s nejvyšší  $E_c$  je mezi atomovými rovinami 11 a 12. Mezi 12. a 13. rovinou je nejslabší lomová rovina. Hodnota  $E_c$  je v tomto místě nižší než v čisté multivrstvě. Přítomnost O s touto koncentrací tedy také zhoršuje lomovou odolnost multivrstvy.

Snížení míry oscilace  $E_c$  mezi rovinami 14 a 15 je podobně jako v případě 0,50 ML – B způsobeno deformací roviny 14 vlivem O. Deformace roviny jsou v tomto případě výrazně nižší. Lomová rovina má stále nižší  $E_c$  než sousední lomové roviny.

## 6. Závěr

Pro teoretické studium vlivu substitučního atomu O místo N v multivrstvách TiN, AlN a VN byly využity prvoprincipiální metody vycházející z teorie funkcionálu elektronové hustoty implementované v programu VASP. Studované multivrstvy měly koherentní rozhraní (001). Byly vypočteny hodnoty lomové energie systému podél rovin (001) pro čisté multivrstvy. Výsledky sloužily k porovnání s lomovou energií predikovanou pro multivrstvy obsahující nečistotu.

Pro studium chování substitučního atomu uvnitř systému byly pro různé pozice substituce vypočítány hodnoty energie potřebné k substituci. Práce se zabývala třemi rozdílnými koncentracemi substituce. Limitním případem byla koncentrace 1,00 ML, při které byly nahrazeny všechny atomy N v dané rovině (001). Při dalších koncentracích byl nahrazen pouze 1 ze 4 atomů v rovině, nebo byly nahrazeny 2 ze 4. Pro poslední zmíněný případ byly zkoumány dvě odlišné pozice substituovaných atomů. Podle získaných výsledků byly všechny uvažované pozice substituce energeticky výhodné. Energeticky výhodnější byly ve většině případů substituce s nižší koncentrací. Pro studované systému byly nalezeny energeticky nejvýhodnější pozice substituce.

Pro modely s atomem O v energeticky nejvýhodnější pozici byly vypočítány hodnoty lomové energie pro všechny lomové roviny (001) v modelu. Vliv nečistoty byl studován porovnáním těchto hodnot s hodnotami pro čisté modely.

Preferované pozice substituce atomu O za atom N se liší v závislosti na koncentraci. V případě multivrstvy AlN / TiN bylo pozorováno, že nejvyšší uvažovaná koncentrace 1,00 ML má preferovanou pozici na rozhraní ve vrstvě TiN. Pro ostatní koncentrace byla v tomto systému predikována pozice na opačné straně rozhraní, tedy ve vrstvě AlN. V AlN / VN byla pro všechny koncentrace predikována stejná pozice substituce. Nacházela se na rozhraní ve vrstvě AlN. U systému TiN / VN se predikovaná místa substituce lišila pro koncentraci 1,00 ML a 0,25 ML. Zatímco substituční atomy s koncentrací 1,00 ML mají tendenci zůstat na rozhraní v TiN, model s 0,25 ML má energeticky nejvýhodnější pozici v jedné z vnitřních rovin VN. Stejně tak se liší preferované pozice pro rozdílné uspořádání koncentrace 0,50 ML. Výsledné pozice substituce mají významný vliv na lomovou energii systému.

Nečistoty mají podle výsledků v této práci silný vliv na lomovou energii multivrstev studovaných nitridů. Nejvyšší ovlivnění lomové energie bylo ve většině případů pozorováno pro lomové roviny v blízkosti nečistoty. Dopady substituce na změnu lomové energie vůči čistým multivrstvám záleží kromě pozice substituce i na její koncentraci.

Přítomnost substitučního atomu může silně ovlivňovat lomové energie jednotlivých rovin. Nárůst v jedné konkrétní rovině je často doprovázen poklesem lomové energie v jiných rovinách. Při vhodné koncentraci nečistoty dochází k posílení lomové energie nejslabší roviny. Toto bylo pozorováno v systému AlN / TiN. Došlo k výraznému zvýšení lomové energie rozhraní, které bylo nejslabší rovinou modelu. Vlivem substituce může být také posílena jedna konkrétní lomová rovina, aniž by došlo k výraznému poklesu v nejslabších rovinách. To bylo pozorováno pro multivrstvu AlN / VN. V některých případech dochází také k výraznému zhoršení lomových vlastností vlivem přítomnosti substitučního atomu.

# Literatura

- [1] HELMERSSON, U., S. TODOROVA, S. A. BARNETT, J.-E. SUNDGREN, L. C. MARKERT a J. E. GREENE. Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness. *Journal of Applied Physics* [online]. 1987, 62(2), 481-484 [cit. 2022-04-05]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi: 10.1063/1.339770.
- [2] VASP Software GmbH. About VASP. Vasp.at. [cit. 2022-05-03]. Dostupné z: <https://www.vasp.at/about/#>.
- [3] MOMMA, Koichi a Fujio IZUMI. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography* [online]. 2011, 44(6), 1272-1276 [cit. 2020-06-13]. DOI: 10.1107/S0021889811038970. ISSN 0021-8898. Dostupné z: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889811038970>.
- [4] MOHAMMAD, S.N., A.A. SALVADOR a H. MORKOC. Emerging gallium nitride based devices. *Proceedings of the IEEE* [online]. 83(10), 1306-1355 [cit. 2022-04-04]. ISSN 00189219. Dostupné z: doi:10.1109/5.469300.
- [5] LESZCZYNSKI, M., H. TEISSEYRE, T. SUSKI, et al. Lattice parameters of gallium nitride. *Applied Physics Letters* [online]. 1996, 69(1), 73-75 [cit. 2022-04-04]. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.118123.
- [6] PEARTON, S. J., J. C. ZOLPER, R. J. SHUL a F. REN. GaN: Processing, defects, and devices. *Journal of Applied Physics* [online]. 1999, 86(1), 1-78 [cit. 2022-04-04]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi: 10.1063/1.371145.
- [7] STRITE, S. GaN, AlN, and InN: A review. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* [online]. 10(4) [cit. 2022-04-04]. ISSN 0734211X. Dostupné z: doi: 10.1116/1.585897.
- [8] JAIN, S. C., M. WILLANDER, J. NARAYAN a R. Van OVERSTRAETEN. III-nitrides: Growth, characterization, and properties. *Journal of Applied Physics* [online]. 2000, 87(3), 965-1006 [cit. 2022-04-04]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi: 10.1063/1.371971.
- [9] PALDEY, S a S.C DEEVI. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2003, 342(1-2), 58-79 [cit. 2022-04-04]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi: 10.1016/S0921-5093(02)00259-9.
- [10] LENGAUER, Walter. Properties of bulk  $\text{-TiN}_{1-x}$  prepared by nitrogen diffusion into titanium metal. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 1992, 186(2), 293-307 [cit. 2022-04-04]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi: 10.1016/0925-8388(92)90016-3.
- [11] MAYRHOFER, Paul H., Anders HÖRLING, Lennart KARLSSON, Jacob SJÖLÉN, Tommy LARSSON, Christian MITTERER a Lars HULTMAN. Self-organized nanostructures in the Ti-Al-N system. *Applied Physics Letters* [online]. 2003, 83(10), 2049-2051 [cit. 2022-04-04]. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi: 10.1063/1.1608464.

- [12] MAYRHOFER, Paul H., Richard RACHBAUER a David HOLEC. Influence of Nb on the phase stability of Ti–Al–N. *Scripta Materialia* [online]. 2010, 63(8), 807-810 [cit. 2022-04-04]. ISSN 13596462. Dostupné z: doi: 10.1016/j.scriptamat.2010.06.020.
- [13] MOSER, M. a P.H. MAYRHOFER. Yttrium-induced structural changes in sputtered  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  thin films. *Scripta Materialia* [online]. 2007, 57(4), 357-360 [cit. 2022-04-04]. ISSN 13596462. Dostupné z: doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.04.019.
- [14] CHEN, Li, David HOLEC, Yong DU a Paul H. MAYRHOFER. Influence of Zr on structure, mechanical and thermal properties of Ti–Al–N. *Thin Solid Films* [online]. 2011, 519(16), 5503-5510 [cit. 2022-04-05]. ISSN 00406090. Dostupné z: doi: 10.1016/j.tsf.2011.03.139.
- [15] MIRKARIMI, P. B., L. HULTMAN a S. A. BARNETT. Enhanced hardness in lattice-matched single-crystal TiN/V 0.6 Nb 0.4 N superlattices. *Applied Physics Letters* [online]. 1990, 57(25), 2654-2656 [cit. 2022-04-05]. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.104189.
- [16] BUCHINGER, Julian, Nikola KOUTNÁ, Zhuo CHEN, Zaoli ZHANG, Paul Heinz MAYRHOFER, David HOLEC a Matthias BARTOSIK. Toughness enhancement in TiN/WN superlattice thin films. *Acta Materialia* [online]. 2019, 172, 18-29 [cit. 2022-04-05]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi: 10.1016/j.actamat.2019.04.028.
- [17] HOLEC, David, Martin FRIÁK, Jörg NEUGEBAUER a Paul H. MAYRHOFER. Trends in the elastic response of binary early transition metal nitrides. *Physical Review B* [online]. 2012, 85(6) [cit. 2022-04-05]. ISSN 1098-0121. Dostupné z: doi: 10.1103/PhysRevB.85.064101.
- [18] ŘEHÁK, Petr, Miroslav ČERNÝ a David HOLEC. Interface-induced electronic structure toughening of nitride superlattices. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2017, 325, 410-416 [cit. 2022-04-20]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2017.06.065.
- [19] POSTOLNYI, B.O., V.M. BERESNEV, G. ABADIAS, O.V. BONDAR, L. REBOUTA, J.P. ARAUJO a A.D. POGREBNJAK. Multilayer design of CrN/MoN protective coatings for enhanced hardness and toughness. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2017, 725, 1188-1198 [cit. 2022-04-05]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi: 10.1016/j.jallcom.2017.07.010.
- [20] SCHLÖGL, M., B. MAYER, J. PAULITSCH a P.H. MAYRHOFER. Influence of CrN and AlN layer thicknesses on structure and mechanical properties of CrN/AlN superlattices. *Thin Solid Films* [online]. 2013, 545, 375-379 [cit. 2022-04-05]. ISSN 00406090. Dostupné z: doi: 10.1016/j.tsf.2013.07.026.
- [21] WANG, Hai, Huazhi ZENG, Qingkun LI a Jun SHEN. Superlattice supertoughness of TiN/MN (M = V, Nb, Ta, Mo, and W): First-principles study. *Thin Solid Films* [online]. 2016, 607, 59-66 [cit. 2022-04-05]. ISSN 00406090. Dostupné z: doi: 10.1016/j.tsf.2016.03.061.

## LITERATURA

- [22] HAHN, R., M. BARTOSIK, M. ARNDT, P. POLCIK a P.H. MAYRHOFER. Annealing effect on the fracture toughness of CrN/TiN superlattices. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [online]. 2018, 71, 352-356 [cit. 2022-04-05]. ISSN 02634368. Dostupné z: doi: 10.1016/j.ijrmhm.2017.11.008.
- [23] KOUTNÁ, Nikola, Alexander BRENNER, David HOLEC a Paul H. MAYRHOFER. High-throughput first-principles search for ceramic superlattices with improved ductility and fracture resistance. *Acta Materialia* [online]. 2021, 206 [cit. 2022-05-09]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi: 10.1016/j.actamat.2020.116615.
- [24] ZENG, Yuqiao, Yunxi ZHEN, Jianyong BIAN, et al. Cubic AlN with high thermal stabilities in TiN/AlN multilayers. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2019, 364, 317-322 [cit. 2022-05-09]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.01.031.
- [25] LI, Geyang, Jijun LAO, Jiawan TIAN, Zenghu HAN a Mingyuan GU. Coherent growth and mechanical properties of AlN/VN multilayers. *Journal of Applied Physics* [online]. 2004, 95(1), 92-96 [cit. 2022-05-09]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi: 10.1063/1.1630367.
- [26] ČEŠKA, J.: *Elektronová struktura a mechanické vlastnosti rozhraní v pevných látkách*. [Bakalářská práce.] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2020. 29 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Mgr. MIROSLAV ČERNÝ, PhD.
- [27] FODIL, Meriem, Amine MOUNIR, Mohammed AMERI, Hadj BALTACHE, Bachir BOUHAFS, Y. AL-DOURI a Ibrahim AMERI. Structural and elastic properties of TiN and AlN compounds: first-principles study. *Materials Science-Poland* [online]. 2014, 32(2), 220-227 [cit. 2022-05-09]. ISSN 2083-134X. Dostupné z: doi: 10.2478/s13536-013-0184-7.
- [28] CHEN, Dong, Jingdong CHEN, Yinglu ZHAO, Benhai YU, Chunlei WANG a Deheng SHI. Theoretical study of the elastic properties of titanium nitride. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* [online]. 2009, 22(2), 146-152 [cit. 2022-05-09]. ISSN 10067191. Dostupné z: doi: 10.1016/S1006-7191(08)60082-4.
- [29] RAVAN, Bahram Abedi, Mahdi FAGHIHNASIRI a Hodayoun JAFARI. Ab initio investigation of mechanical and thermodynamic properties of vanadium-nitride. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2019, 228, 237-243 [cit. 2022-05-09]. ISSN 02540584. Dostupné z: doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.02.082.
- [30] KIM, J. O., J. D. ACHENBACH, P. B. MIRKARIMI, M. SHINN a S. A. BARNETT. Elastic constants of single-crystal transition-metal nitride films measured by line-focus acoustic microscopy. *Journal of Applied Physics* [online]. 1992, 72(5), 1805-1811 [cit. 2022-05-09]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi: 10.1063/1.351651.
- [31] WANG, Fei, David HOLEC, Magnus ODÉN, Frank MÜCKLICH, Igor A. ABRIKOSOV a Ferenc TASNÁDI. Systematic ab initio investigation of the elastic modulus in quaternary transition metal nitride alloys and their coherent multilayers. *Acta Materialia* [online]. 2017, 127, 124-132 [cit. 2022-05-09]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi: 10.1016/j.actamat.2017.01.017.



- [32] LAZAR, P., J. REDINGER a R. PODLOUCKY. Density functional theory applied to VN/TiN multilayers. *Physical Review B* [online]. 2007, 76(17) [cit. 2022-04-21]. ISSN 1098-0121. Dostupné z: doi: 10.1103/PhysRevB.76.174112.
- [33] ZHANG, Zaoli, Xunlong GU, David HOLEC, Matthias BARTOSIK, Paul H. MAYRHOFER a H. P. DUAN. Superlattice-induced oscillations of interplanar distances and strain effects in the CrN/AlN system. *Physical Review B* [online]. 2017, 95(15) [cit. 2022-05-09]. ISSN 2469-9950. Dostupné z: doi: 10.1103/PhysRevB.95.155305.
- [34] CHEN, Zhuo, Yonghui ZHENG, Lukas LÖFLER, et al. Atomic insights on intermixing of nanoscale nitride multilayer triggered by nanoindentation. *Acta Materialia* [online]. 2021, 214 [cit. 2022-05-09]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi: 10.1016/j.actamat.2021.117004.
- [35] QI, Weiliang, Ying ZHOU, Siqu LIU, Honghong LIU, Lok Shu HUI, Ayse TURAK, Jun WANG a Minghui YANG. Oxidized impurity in transition metal nitride for improving the hydrogen evolution efficiency of transition metal nitride-based catalyst. *Applied Materials Today* [online]. 2020, 18 [cit. 2022-05-09]. ISSN 23529407. Dostupné z: doi: 10.1016/j.apmt.2019.100476.
- [36] TAKEYAMA, Mayumi B., Takaomi ITOI, Eiji AOYAGI a Atsushi NOYA. High performance of thin nano-crystalline ZrN diffusion barriers in Cu/Si contact systems. *Applied Surface Science* [online]. 2002, 190(1-4), 450-454 [cit. 2022-05-09]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi: 10.1016/S0169-4332(01)00916-3.
- [37] TSETSERIS, L., S. LOGOTHETIDIS a S.T. PANTELIDES. Atomic-scale mechanisms for diffusion of impurities in transition-metal nitrides. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2010, 204(12-13), 2089-2094 [cit. 2022-05-09]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.09.002.
- [38] KUMAR, Rajendra, Sanjay NAYAK, Magnus GARBRECHT, Vijay BHATIA, Ashalatha INDIRADEVI KAMALASANAN PILLAI, Mukul GUPTA, S. M. SHIVAPRASAD a Bivas SAHA. Clustering of oxygen point defects in transition metal nitrides. *Journal of Applied Physics* [online]. 2021, 129(5) [cit. 2022-05-09]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi: 10.1063/5.0038459.
- [39] LANGHOFF, Stephen R., Charles W. BAUSCHLICHER a Peter R. TAYLOR. Accurate ab initio calculations for the ground states of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and F<sub>2</sub>. *Chemical Physics Letters* [online]. 1987, 135(6), 543-548 [cit. 2022-04-22]. ISSN 00092614. Dostupné z: doi: 10.1016/0009-2614(87)85208-9.
- [40] HULVA, Jan, Matthias MEIER, Roland BLIEM, et al. Unraveling CO adsorption on model single-atom catalysts. *Science* [online]. 2021, 371(6527), 375-379 [cit. 2022-05-10]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi: 10.1126/science.abe5757.
- [41] CELÝ, Jan. *Kvazičástice v pevných látkách*. V Brně: Vysoké učení technické v Brně, Nakladatelství VUTIUM, 2004. ISBN 80-214-2611-X.

## LITERATURA

- [42] POKLUDA, J., M. ČERNÝ, M. ŠOB a Y. UMENO. Ab initio calculations of mechanical properties: Methods and applications. *Progress in Materials Science* [online]. 2015, 73, 127-158 [cit. 2022-05-10]. ISSN 00796425. Dostupné z: doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.04.001.
- [43] HOHENBERG, P. a W. KOHN. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* [online]. 1964, 136(3B), B864-B871 [cit. 2022-05-10]. ISSN 0031-899X. Dostupné z: doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [44] KOHN, W. a L. J. SHAM. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* [online]. 1965, 140(4A), A1133-A1138 [cit. 2022-05-10]. ISSN 0031-899X. Dostupné z: doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [45] ZIESCHE, Paul, Stefan KURTH a John P. PERDEW. Density functionals from LDA to GGA. *Computational Materials Science* [online]. 1998, 11(2), 122-127 [cit. 2022-05-10]. ISSN 09270256. Dostupné z: doi: 10.1016/S0927-0256(97)00206-1.
- [46] HAFNER, Jürgen. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *Journal of Computational Chemistry* [online]. 2008, 29(13), 2044-2078 [cit. 2022-05-11]. ISSN 01928651. Dostupné z: doi: 10.1002/jcc.21057.
- [47] BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B* [online]. 1994, 50(24), 17953-17979 [cit. 2022-04-22]. ISSN 0163-1829. Dostupné z: doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [48] BARTLETT, Rodney J. a Monika MUSIAŁ. Coupled-cluster theory in quantum chemistry. *Reviews of Modern Physics* [online]. 2007, 79(1), 291-352 [cit. 2022-05-11]. ISSN 0034-6861. Dostupné z: doi: 10.1103/RevModPhys.79.291.
- [49] SCHÄFER, Tobias, Florian LIBISCH, Georg KRESSE a Andreas GRÜNEIS. Local embedding of coupled cluster theory into the random phase approximation using plane waves. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 2021, 154(1) [cit. 2022-05-11]. ISSN 0021-9606. Dostupné z: doi: 10.1063/5.0036363.
- [50] VASP Software GmbH. The VASP Manual. Vasp.at. [cit. 2022-05-03]. Dostupné z: [https://www.vasp.at/wiki/index.php/The\\_VASP\\_Manual](https://www.vasp.at/wiki/index.php/The_VASP_Manual).
- [51] OLSSON, P. A. T., K. KESE, M. KROON a A-M Alvarez HOLSTON. Ab initio-based fracture toughness estimates and transgranular traction-separation modelling of zirconium hydrides. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* [online]. 2015, 23(4) [cit. 2022-05-17]. ISSN 0965-0393. Dostupné z: doi: 10.1088/0965-0393/23/4/045015.
- [52] CHEN, Kuiying a Mariusz BIELAWSKI. Interfacial fracture toughness of transition metal nitrides. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2008, 203(5-7), 598-601 [cit. 2022-05-11]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.05.040.
- [53] ROSE, James H., John R. SMITH a John FERRANTE. Universal features of bonding in metals. *Physical Review B* [online]. 1983, 28(4), 1835-1845 [cit. 2022-04-26]. ISSN 0163-1829. Dostupné z: doi: 10.1103/PhysRevB.28.1835.

- [54] VASP Software GmbH. VASP wiki - ENCUT. Vasp.at. [cit. 2022-04-22]. Dostupné z: <https://www.vasp.at/wiki/index.php?title=ENCUT&oldid=16734>.
- [55] PERDEW, John P., Kieron BURKE a Matthias ERNZERHOF. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* [online]. 1996, 77(18), 3865-3868 [cit. 2022-04-22]. ISSN 0031-9007. Dostupné z: doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.