



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

ELEKTRONOVÁ STRUKTURA A MECHANICKÉ VLASTNOSTI ROZHHRANÍ V PEVNÝCH LÁTKÁCH

ELECTRONIC STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF INTERFACES IN SOLIDS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JAKUB ČEŠKA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Mgr. MIROSLAV ČERNÝ, PhD.

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Jakub Češka**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **doc. Mgr. Miroslav Černý, Ph.D.**
Akademický rok: 2019/20

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 bakalářské práce:

Elektronová struktura a mechanické vlastnosti rozhraní v pevných látkách

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 pomocí metod, které počítají elektronovou strukturu. Zvláště zajímavý je pak vliv segregovaných atomů příměsí na chemické vazby a mechanické charakteristiky rozhraní v krystalech.

Cíle bakalářské práce:

Student se naučí vytvářet modely rozhraní v krystalech pevných látek, zejména nitridů tranzitivních kovů (čistých i se segregovanými atomy vybraných příměsí). Jejich elektronovou strukturu bude studovat některým z výpočetních programů, které jsou k dispozici u garanta zadání. Výsledkem by měl být popis vlivu příměsí na lokální elektronovou strukturu a kohezi (pevnost) těchto rozhraní.

Seznam doporučené literatury:

KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics John Wiley & Sons, 2005.

STAMPFL, C. a A. J. FREEMAN. Structure and stability of transition metal nitride interfaces from first-principles: AlN/VN, AlN/TiN, and VN/TiN. Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 5638.

ZHANG, R. F. et al. Understanding why the thinnest SiNx interface in transition-metal nitrides is stronger than the ideal bulk crystal, Phys. Rev. B, 81 (2010) 245418.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

V této práci se zabývám teoretickým studiem vlastností nitridů tranzitivních kovů (TiN, AlN a VN ve struktuře kamenné soli). Kromě nitridů samotných se zabývám rozhraním v systému tvořeném multivrstvami dvojic těchto nitridů. Pro samotné nitridy pomocí prvoprincipiálních výpočtů predikuji rovnovážný mřížkový parametr a lomovou energii. Pro rozhraní je hlavním cílem predikce lomové energie rozhraní a také predikce vlivu, který má na hodnotu lomové energie substituční atom v jedné z rovin na rozhraní nitridů. Podle provedených výpočtů má substituční atom kyslíku v rozhraní významný vliv na hodnotu lomové energie. Hodnota lomové energie pro rozhraní s kyslíkem se od hodnoty pro čisté rozhraní významně lišila. Zda došlo k poklesu nebo k nárůstu záviselo na tom, do které z rovin na rozhraní byl atom kyslíku substituován.

Summary

In this work I focus on a theoretical study of the properties of transition metal nitrides (TiN, AlN and VN in the rock-salt structure). In addition to the nitrides themselves, I focus on the interface in systems of multilayers consisting of pairs of these nitrides. For nitrides, I predict the lattice parameter and cleavage energy using ab initio calculations. For the interface, the main goal is to predict the cleavage energy of the interface and to predict the influence that an atom substituted in one of layers on the interface has on the value of cleavage energy. According to the calculations performed, an oxygen atom substituted in the interface has a significant influence on the value of cleavage energy. The value of cleavage energy for the interface with an oxygen atom differs significantly from that for the pure interface. Whether there was a decrease or an increase depended on which of the layers at the interface the oxygen atom was substituted in.

Klíčová slova

Multivrstvy nitridů, Prvoprincipiální výpočty, Lom, VASP.

Keywords

Nitride multilayers, Ab initio calculations, Cleavage, VASP.

Elektronová struktura a mechanické vlastnosti rozhraní v pevných látkách. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2020. 29 s. Vedoucí diplomové práce doc. Mgr. Miroslav Černý, PhD.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci s názvem *Elektronová struktura a mechanické vlastnosti rozhraní v pevných látkách* vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s využitím uvedené literatury.

Jakub Češka

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

Jakub Češka

Obsah

1	Úvod	2
2	Multivrstvy tranzitivních kovů	3
2.1	Nitridy	3
2.2	Multivrstvy	3
3	Prvoprincipiální metody	5
3.1	Bornova-Oppenheimerova aproximace	6
3.2	Hartreeho a Hartreeho-Fockova aproximace	6
3.3	Teorie funkcionálu elektronové hustoty	7
3.3.1	Hohenbergovy-Kohnovy teoremy	7
3.3.2	Kohnova-Shamova metoda	8
3.4	Pseudopotenciály	8
4	VASP	9
4.1	Vstupní data pro výpočty	9
5	Primitivní buňky nitridů	11
6	Výpočet mřížkových parametrů multivrstev nitridů	14
6.1	Nitridy titanu a hliníku	14
6.2	Nitridy titanu a vanadu	17
6.3	Nitrid vanadu a hliníku	18
7	Výpočet lomové energie	20
7.1	Lomová energie čistých nitridů	20
7.2	Lomová energie rozhraní	22
7.3	Vliv substitučního atomu	24
8	Závěr	26

1. Úvod

Při volbě materiálu pro konkrétní použití jsou nejdůležitějším faktorem jeho vlastnosti. Vybraný materiál musí mít takovou pevnost, tepelnou odolnost, elektrickou a tepelnou vodivost a další řadu vlastností, které vyžaduje daná aplikace. Hlavním úkolem materiálových věd je vytvářet takové systémy, aby tyto podmínky splňovaly.

Pro zjišťování a kvantifikování vlastností různých materiálů je stále jeden z nejběžnějších způsobů experiment. Je-li pro daný materiál změřen několikrát například modul pružnosti, lze očekávat, že pro stejně vyrobený materiál bude identický. Experimentem získané výsledky jsou velmi spolehlivé, někdy ale může být realizace takových experimentů časově náročná, příliš nákladná nebo obtížně realizovatelná z technologického hlediska.

Alternativou k experimentálnímu zjišťování pevnosti materiálů může být využití počítačových simulací. Pomocí nich jsme schopni reprodukovat některá data naměřená experimentem a předpovídat výsledky experimentů, které ještě provedeny nebyly. Tyto simulace vycházejí z různých principů a užívají širokou škálu metod. Významnou skupinou těchto simulací jsou výpočty vycházející z prvoprincipiálních metod. Jinak se tyto metody nazývají ab initio metody. Díky těmto metodám, jsme schopni z vnitřní struktury látky spolehlivě předpovědět některé její makroskopické vlastnosti. Pro takové výpočty nepotřebujeme znát žádná vstupní empirická data. Zvolením vhodných aproximací a výpočetních postupů jsme v mnoha případech schopni dostatečně přesně predikovat vlastnosti daného materiálu. Velkou výhodou tohoto přístupu je schopnost provádění simulací materiálů, které ještě nebyly vyrobeny.

V této práci se zabývám TiN, AlN a VN ve struktuře typu NaCl (B1). Ačkoli AlN běžně krystalizuje v hexagonální wurtzitové struktuře, na substrátech s kubickou symetrií může být připraven i v kubické struktuře typu NaCl.[12] Věnuji se čistým nitridům a supermřížím tvořeným dvojicemi těchto nitridů. Mechanické vlastnosti těchto supermříží budou kromě mechanických vlastností nitridů nepochybně ovlivněny také mechanickými vlastnostmi rozhraní. Zabývám se také vlivem substituční nečistoty na lomovou energii rozhraní. Jako substituční atom byl zvolen kyslík, který na rozhraní nahradí v mřížce nitridu atom dusíku. Výpočty v této práci byly provedeny v programu VASP.[24] Pro zobrazování buněk byl používán program VESTA.[14]

Kapitola 2 je věnována stručnému popisu problematiky systémů multivrstev, zejména multivrstev nitridů tranzitivních kovů. V následující kapitole jsou rozebrány teoretické základy prvoprincipiálních metod. Čtvrtá kapitola obsahuje stručný popis programu VASP. Samotné výpočty a získané výsledky jsou v kapitolách 5 - 7, přičemž kapitola 5 je věnována primitivním buňkám nitridů Ti, Al, V a kapitola 7 lomové energii. Sedmá kapitola je rozdělena na tři části. V první se zabírám lomovou energií čistých nitridů, ve druhé se soustředím na lomovou energii rozhraní a třetí část pojednává o vlivu substitučního atomu na lomovou energii rozhraní.

2. Multivrstvy tranzitivních kovů

2.1. Nitridy

Binární sloučeniny dusíku a kovu, zvané nitridy, mají mnoho užitečných vlastností. Nitridy mají široké zastoupení například v elektronice. Významným zástupcem v této oblasti využití je GaN, který se díky svému širokému zakázanému pásu a dalším vlastnostem využívá mimo jiné k výrobě LED. V polovodičovém průmyslu je užitečný také InN, jehož zakázaný pás je naopak malý. Tyto nitridy se také využívají ve formě slitin InGaN. Velikost jejího zakázaného pásu lze v rámci určitého intervalu regulovat poměrem zastoupení obou nitridů. Významnou slitinou GaN je také slitina s AlN. [16, 15] Mimo oblast elektroniky mají nitridy využití také jako ochranné povlaky materiálů. Při takových aplikacích je využíváno vysoké tvrdosti a dobré odolnosti vůči otěru některých nitridů. Podstatnou skupinou nitridů jsou nitridy tranzitivních kovů. Ty jsou až na výjimky stabilní s vysokým bodem tání a některé z nich vykazují vysokou tvrdost a pevnost. Příkladem nitridu využívaného pro jeho tvrdost a pevnost je TiN [11], který se užívá k povrchové úpravě nástrojů. Jeho tvrdost lze ještě zvýšit přidáním Al. Al má navíc schopnost pasivovat materiál, která je důležitá pro celkovou odolnost a šíří aplikací materiálu. [13, 18] Kromě Al vykazuje zlepšení vlastností také přidání Zr [8], který zvyšuje odolnost proti opotřebení, je-li vrstva Ti-Al-N využita například k povrchové úpravě rezného nástroje. Vysokou hodnotou kritického napětí a lomové energie, která jistě souvisí s pevností, disponují také jiné nitridy tranzitivních kovů. Spolu s TiN jsou velmi slibné například sloučeniny CrN a AlN. [22]

Některé nitridy se ukázaly jako vhodné pro tvorbu systémů multivrstev, které vykazují vysokou tvrdost. Systémy, zvané supermříže, se skládají z několika opakujících se vrstev různých materiálů, v tomto případě tedy nitridů. Tloušťka těchto vrstev je v řádech nanometrů a její hodnota má vliv na celkové vlastnosti systému. Například systémy CrN/AlN mají vysokou tvrdost vůči jednotlivým nitridům použitým samostatně. [22] Vytváření supermříží nitridů může být dobrým způsobem, jak získat materiál s vysokou tvrdostí a vyhovět tak zvyšujícím se požadavkům pro aplikaci. Nitridy jsou tedy nepochybně velice užitečnou skupinou látek a lze očekávat jejich užitečnost při tvorbě nových moderních materiálů.

2.2. Multivrstvy

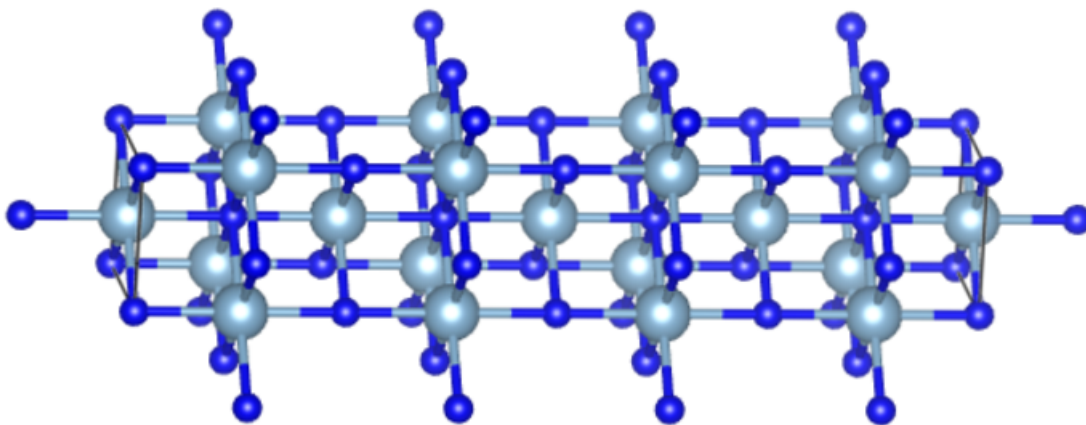
Pro uspokojení stále rostoucích požadavků na vlastnosti materiálu je třeba vymýšlet nové materiály, které takovým požadavkům vyhovují. U kovů lze takové materiály vytvářet jako nové slitiny nebo vytvářením specifické vnitřní struktury. Dobrých vlastností materiálů se dá docílit vytvářením multivrstev. Tento přístup je daleko méně probádanou možností než zmíněné metody. Systém, ve kterém se střídají dvě tenké vrstvy dvou odlišných semi-koherentních materiálů, může dosahovat lepších vlastností než jednotlivé materiály samostatně. Takové systémy nazýváme supermříže. Například dvoj.vrstva TiN/VN, kterou se v této práci také zabývám, dosahuje při vhodně zvolené periodě výrazně vyšší tvrdosti, než samotný TiN či VN. [5] Metoda vytváření multivrstev s tloušťkou v řádech nanometrů přináší zajímavé výsledky i mimo oblast nitridů. K vylepšení teoretické tvrdosti dochází i v případě několika dalších dvojic kovů. [9]

2.2. MULTIVRSTVY

Vlastnosti systému složeného z multivrstev nezáleží pouze na vlastnostech jednotlivých komponent. Ukázalo se, že tvrdost materiálu může být závislá na periodě supermříže.[22] Tedy na tloušťce vrstev, které se v systému opakují. Maximální tvrdosti pak tyto systémy dosahují při optimální tloušťce. Obvykle se pohybujeme ve škále nanometrů. Takové chování vykazují také systémy s nitridy Al, Ti a V. [5, 22]

Rozhraní fází v pevné látce má jistě vliv na její mechanické vlastnosti. Když v systému multivrstev budeme snižovat tloušťku vrstev až do řádu nanometrů, poměr plochy rozhraní vůči celkovému objemu materiálu výrazně poroste. Lze tedy očekávat, že vliv rozhraní na vlastnosti bude ještě znatelnější. Kromě mechanických vlastností dílčích vrstev jsou důležité také vlastnosti samotného rozhraní, například lomová energie. Vlastnosti rozhraní mohou být ovlivněny poruchami v krystalové mříži.

Pro zkoumání vlastností supermříží jsou dobrým nástrojem ab initio metody. Ty se v této oblasti fyziky pevných látek ukázali jako spolehlivé a v dobré shodě s experimentem. [21] Pomocí ab initio výpočtů lze dobře predikovat rozložení atomů v tenkých vrstvách supermříže a na jejich rozhraní.



Obrázek 2.1: Model mřížky AlN ve struktuře B1.

3. Prvoprincipiální metody

Jak napovídá název, prvoprincipiální metody vycházejí ze základních principů, kterými jsou ve fyzice pevných látek zákony kvantové mechaniky. Systémy jsou modelovány pouze ze znalosti rozmístění atomů a jejich protonových čísel. S pomocí výpočetní techniky jsme díky řadě aproximací a matematických postupů schopni spočítat energie takových systémů a z nich vyvodit, jaké bude mít takový systém vlastnosti.

Makroskopické vlastnosti látek nutně souvisí s jejich vnitřní strukturou. Je známo, že látky se skládají z elementárních částic, které tvoří celek. Jevy v pevných látkách lze téměř vždy vysvětlit tím, že se látka skládá z atomů tvořených jádrem, které obsahuje protony a neutrony, a obalem s elektrony. Pro vysvětlení některých jevů v pevných látkách si tedy pevnou látku představujeme jako soubor vzájemně interagujících kladně nabitých jader a záporně nabitých elektronů. Prvořadou roli hraje elektrostatická interakce, tu popisuje Coulombův zákon.

Stav těchto částic popisuje stacionární Schrödingerova rovnice

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

kde \hat{H} je hamiltonián systému, \mathbf{r}_i reprezentuje polohu i -tého elektronu, \mathbf{R}_I polohu I -tého jádra a E je vlastní hodnota celkové energie souboru částic. Takový hamiltonián lze zapsat ve tvaru

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n + \hat{H}_{e-n}.$$

\hat{H}_e a \hat{H}_n reprezentují kinetickou energii a vzájemnou coulombovskou interakci, \hat{H}_e pro elektrony a \hat{H}_n pro jádra. \hat{H}_{e-n} reprezentuje vzájemnou interakci mezi jádry a elektrony. Pro soubor n elektronů popsaných polohovým vektorem $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ a N jader popsaných $\mathbf{R}_I = (X_I, Y_I, Z_I)$ můžeme psát tyto operátory ve tvaru

$$\begin{aligned} \hat{H}_e &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,k \\ i \neq k}}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} \\ \hat{H}_n &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^N \frac{1}{M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\substack{I,K \\ I \neq K}}^N \frac{Z_I Z_K e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_K|} \\ \hat{H}_{e-n} &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}, \end{aligned}$$

kde m_e je hmotnost elektronu, M_I je hmotnost I -tého jádra, Z_I je protonové číslo I -tého jádra, $\nabla_{\mathbf{r}_i}^2$ a $\nabla_{\mathbf{R}_I}^2$ chápeme jako

$$\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}, \quad \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 = \frac{\partial^2}{\partial X_I^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_I^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_I^2}.$$

Pro zjednodušení dalších výpočtů lze předpokládat, že část elektronů je ve volném atomu vázána k jádru dostatečně pevně, aby se jejich pohyb podstatně nezměnil při sblížení atomů během tvorby pevné fáze. Tyto dostatečně pevně vázané elektrony

3.1. BORNOVA-OPPENHEIMEROVA APROXIMACE

a atomová jádra pak tvoří ionty. Po této aproximaci tedy nahlížíme na problém jako na systém interagujících kladně nabitých iontů a elektronů. [2]

3.1. Bornova-Oppenheimerova aproximace

Základem pro Bornovu Oppenheimerovu (nebo adiabatickou) aproximaci je fakt, že hmotnost iontů je o několik řádů větší než hmotnost elektronu. Ionty se tak pohybují mnohem pomaleji než elektrony a nereagují okamžitě na každou změnu v pohybu elektronů. Lehké elektrony naopak reagují na každou změnu prostorové konfigurace iontů.

Řešení Schrödingerovy rovnice komplikuje provázanost pohybu jader a pohybu elektronů. Kvůli interakční části hamiltoniánu systému \hat{H}_{e-n} nelze ve vlnové funkci separovat proměnné popisující ionty a elektrony, tudíž bez Bornovy-Oppenheimerovy aproximace nelze zcela oddělit pohyb elektronů od pohybu iontů.

Přikročíme-li k této aproximaci, můžeme na problém nahlížet jako na elektrony pohybující se v okamžité statické konfiguraci iontů.

Bornova-Oppenheimerova aproximace umožňuje nahlížet na pohyb iontů a pohyb elektronů odděleně. V hamiltoniánu \hat{H}_n zanedbáme člen kinetické energie iontů a získáme Schrödingerovu rovnici pro soubor elektronů v poli nehybných iontů.

$$\hat{H}_E \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \{\mathbf{R}_I\}) = E(\{\mathbf{R}_I\}) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \{\mathbf{R}_I\}),$$

kde

$$\hat{H}_E = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V(\mathbf{r}_i, \{\mathbf{R}_I\}) \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

Born a Oppenheimer ukázali, že vlnovou funkci Ψ lze zapsat jako

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \{\mathbf{R}_I\}) \Phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N),$$

přičemž vlnová funkce Φ je řešením Schrödingerovy rovnice pro ionty.

Význam této aproximace spočívá v možnosti odděleného zkoumání souboru iontů a souboru elektronů za cenu toho, že jevy vycházející z elektron-iontové interakce se v modelu neobjeví. Příkladem jednoho z takových jevů je elektrický odpor. [2]

3.2. Hartreeho a Hartreeho-Fockova aproximace

Jelikož řešení Schrödingerovy rovnice je kvůli části hamiltoniánu vyjadřující coulombovskou interakci mezi elektrony v \hat{H}_e stále příliš obtížné, využívají se při výpočtech další aproximace. Jednou z myšlenek zjednodušení výpočtu je nahrazení coulombovské interakce v \hat{H}_e efektivním potenciálem, který by nahradil působení ostatních elektronů. Chceme tedy nahradit vzájemnou interakci dvojice elektronů popsanou v \hat{H}_e výrazem pro potenciál jednoho elektronu v systému zbylých $(n - 1)$ elektronů.

Hatree provedl takové zjednodušení coulombovské interakce elektronů efektivním potenciálem, které umožňuje nahradit část hamiltoniánu výrazem

$$U_{ef}(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n e^2 \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}',$$

který vyjadřuje interakční energii j -tého elektronu a nábojem ostatních elektronů rozprostřených v prostoru.

Tento přístup zdokonalil Fock zahrnutím Pauliho principu a přidáním členu výměnného potenciálu

$$U_{ef}(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n e^2 \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' - e^2 \sum_{\substack{i=1 \\ s=s'}}^n \frac{\psi_i(\mathbf{r})}{\psi_j(\mathbf{r})} \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}',$$

kde se druhá sumace provádí pouze přes stavy s paralelními spiny. [2]

3.3. Teorie funkcionálu elektronové hustoty

DFT (teorie funkcionálu elektronové hustoty) je významná metoda pro provádění kvantově mechanických výpočtů ve fyzice pevných látek. Výsledky získané pomocí výpočetních metod souvisejících s DFT již dlouhodobě přinášejí užitečné poznatky v oblasti materiálových věd a kvantové chemie. Nové přístupy a aproximace umožňují zpřesňování a zrychlování řešení problémů, díky čemuž jsme schopni výpočetně řešit stále složitější problémy v této oblasti. [17] Teorie funkcionálu hustoty nabízí odlišný pohled na problematiku pevných látek než přímé pracování s vlnovými funkcemi částic. Jak napovídá název, ústřední veličinou je elektronová hustota, pomocí které popisujeme stav mnohočásticového systému.

3.3.1. Hohenbergovy-Kohnovy teorémy

Důležitou roli hrají v tomto přístupu Hohenbergovy-Kohnovy teorémy. Podle prvního Hohenbergova-Kohnova teorému, lze základní stav systému jednoznačně popsat pomocí elektronové hustoty $\rho(\mathbf{r})$. Externí potenciál je pak přímo určen jako funkcionál elektronové hustoty. Energii systému tedy lze vyjádřit jako funkcionál elektronové hustoty.

$$E = E(\rho(\mathbf{r}))$$

Druhý Hohenbergův-Kohnův teorém hovoří o vztahu elektronové hustoty k základnímu stavu systému elektronů. Pokud platí podmínka

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$$

pak energie, která odpovídá funkcionálu hustoty, dosahuje minima právě tehdy, když hustota $\rho(\mathbf{r})$ popisuje základní stav systému elektronů. Je-li $\rho_0(\mathbf{r})$ elektronová hustota popisující základní stav systému elektronů a E_0 energie základního stavu systému pak platí

$$E_0 = E(\rho_0(\mathbf{r})) = \min\{E(\rho(\mathbf{r}))\}.$$

[6]

3.4. PSEUDOPOTENCIÁLY

3.3.2. Kohnova-Shamova metoda

Energii základního stavu systému interagujících elektronů ve statickém potenciálu $\nu(\mathbf{r})$ lze zapsat ve tvaru

$$E = \int \nu(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G(\rho(\mathbf{r})),$$

kde

$$G(\rho) = T_s(\rho) + E_{xc}(\rho).$$

Jako $T_s(\rho)$ rozumíme kinetickou energii systému neinteragujících elektronů popsaného elektronovou hustotou $\rho(\mathbf{r})$ a $E_{xc}(\rho)$ chápeme jako výměnnou korelační energii. Lze ukázat, že pro dostatečně pomalu měnící se $\rho(\mathbf{r})$ platí

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r},$$

kde ϵ_{xc} je výměnný korelační potenciál jednoho elektronu.

Pro daný systém ve známém vnějším potenciálu určíme $\rho(\mathbf{r})$ řešením jedno-elektronových Schrödingerových rovnic

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{d(\rho\epsilon_{xc}(\rho))}{d\rho} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

s využitím rovnice

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2,$$

kde N je počet elektronů. [10]

3.4. Pseudopotenciály

Pro počítání s funkcemi výpočetní programy převádějí vlnové funkce do prostorů s různými bázemi. Hlavním důvodem zavádění pseudopotenciálů je snížení výpočetní náročnosti problému. Místo skutečného potenciálu a vlnových funkcí elektronů používáme funkce, které jsou bází daného prostoru zapsány snadněji, tedy pomocí menšího množství souřadnic.

Využíváme představu, že elektrony ve vnitřních slupkách obalu jsou pevně vázány k jádru a společně s ním tvoří iont, kolem kterého jsou rozprostřeny valenční elektrony. Valenční elektrony se na vazbě a dějích v pevných látkách podílejí mnohem výrazněji než vnitřní elektrony. Nově zvolený pseudopotenciál se od určité vzdálenosti od středu jádra r_c neliší od skutečného potenciálu. Tímto se sníží výpočetní náročnost řešení problému, přičemž nebude porušena požadovaná přesnost. Stejná myšlenka platí pro nahrazení vlnových funkcí. Místo nich zvolíme kombinaci rovinných vln, která se od r_c nebude lišit od původní vlnové funkce a bude snadněji vyjádřitelná. [23]

4. VASP

Při výpočtech v této práci používám program VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). VASP je program pro modelování systémů na atomové úrovni vycházející z prvoprincipiálních metod. Pomocí něj lze mimo jiné počítat rozložení elektronové hustoty v systému a z něj vyplývající vlastnosti.

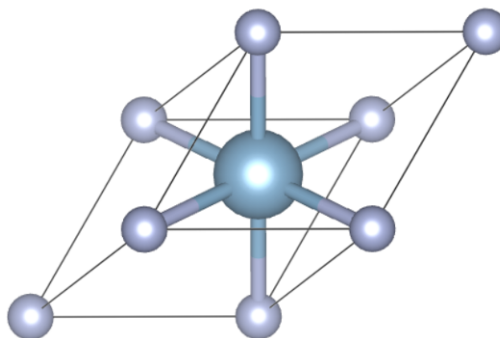
VASP hledá přibližné řešení Schrödingerovy rovnice mnohačasticového systému. K tomu lze využít jeden z několika možných postupů, které program nabízí. Lze vycházet například z Hartreeho-Fockova přístupu nebo z teorie funkcionálu elektronové hustoty. V programu jsou dostupné také hybridní metody, které kombinují různé přístupy. VASP umožňuje vybírat z mnoha aproximací výměnné korelační energie a typů efektivního potenciálu. Vstupem pro výpočty jsou kromě parametrů výpočtu obvykle počáteční polohy atomů a jejich protonová čísla. [24]

4.1. Vstupní data pro výpočty

Při počítání s periodickou strukturou zmíněných nitridů získával program VASP data z několika souborů. Pro iniciaci výpočtu jsem bezprostředně pracoval se čtyřmi soubory.

Základem pro výpočet bylo vytvoření struktury, se kterou program pracoval. Tu jsem výpočtu dodal pomocí souboru POSCAR. Soubor se skládá z hlavičky, škálovacího parametru, translačních vektorů systému a krystalové báze. Báze je popsána pomocí pozic atomů a značek prvků, které v mřížce vystupují. Čísla pod značkami prvků určují, kolik atomů daného prvku se v bázi nachází. Pozice se přiřazují postupně podle pořadí, v jakém jsou prvky zapsány. Na obrázku 4.1 je znázorněn příklad jednoduchého souboru POSCAR.

```
AlN primitive cell
4.10
  0.00000  0.50000  0.50000
  0.50000  0.00000  0.50000
  0.50000  0.50000  0.00000
N Al
1 1
Cartesian
  0.00000  0.00000  0.00000
  0.50000  0.00000  0.00000
```



Obrázek 4.1: Soubor POSCAR pro primitivní buňku (nalevo) AlN a její model (napravo).

Pseudopotenciály využívaných prvků jsou popsány v souboru POTCAR. Pro výpočty v této práci jsem použil potenciál typu PAW (Projector augmented wave method). [1]

Soubor KPOINTS obsahuje informace o vzorkování první Brillouinovy zóny, které program při výpočtu použije. To je potřeba přizpůsobit tvaru buňky, se kterou počítáme. Pro přesnost výsledků je dobré, aby byla hustota vzorkování ve všech třech směrech co nejshodnější. VASP umožňuje automatické generování tohoto souboru. Ve výpočtech jsem využil vzorkování podle Monkhorsta a Packa. Pro primitivní buňky

4.1. VSTUPNÍ DATA PRO VÝPOČTY

nitridů to bylo $15 \times 15 \times 15$. Při modelování rozhraní byla adekvátně pozměněna třetí hodnota, aby byla hustota vzorkování v reciprokém prostoru ve všech směrech stejná.

Co přesně a jakým způsobem bude program počítat určuje soubor INCAR. Ten může obsahovat desítky různých parametrů. Jedním z důležitých je parametr ENCUT, ten určuje hodnotu "cut-off" energie, která říká, jaké maximální energie (v eV) mohou dosahovat rovinné vlny v bázi používané při výpočtech. Vhodné nastavení tohoto parametru závisí na prvcích, se kterými pracujeme. Při výpočtech v této práci bylo nastaveno ENCUT=600. Dalším důležitým parametrem byl ISIF. ISIF určuje, zda bude spočítán tenzor napětí a jaké stupně volnosti budou při relaxaci molekuly zafixovány. Pro počítání se samotnými nitridy jsem ponechal základní hodnotu ISIF=2, to znamená, že tenzor napětí bude vypočítán a při relaxaci buňky bude zafixován její tvar a objem. Při výpočtech se supermřížemi jsem parametr změnil na ISIF=4. To umožnilo změnu tvaru buněk potřebnou pro správné odrelaxování mřížky, což značně prodloužilo dobu trvání výpočtu. Ukázka souboru INCAR je na obrázku 4.2.

Prováděné výpočty, jako je tomu u standardních metod vycházejících z DFT, odpovídají stavům při teplotě 0 K.

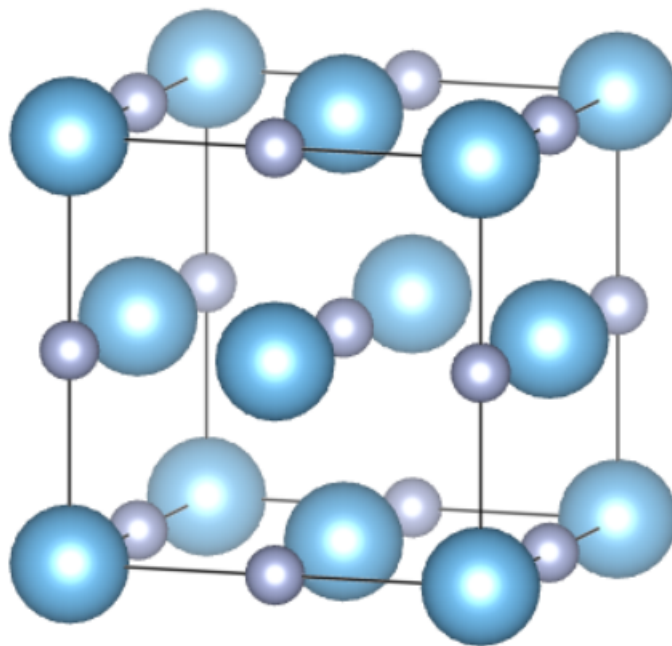
```
#nitrides supercell
EDIFF= 1E-07
ISMEAR= 2
ALGO= Fast
LREAL= Auto
ENCUT= 600
NELM= 150
SIGMA= 0.10
AMIN= 0.02
AMIX= 0.15
#IO
LWAVE= False
LCHARG= False
ISTART= 0
#PARALELIZATION
KPAR= 2
NPAR= 4
NSIM= 1
LPLANE= True
#OPTIMIZATION
NELMIN= 5
IBRION= 2
NSW= 200
ISIF= 4
EDIFFG= -0.004
```

Obrázek 4.2: Soubor INCAR použitý při relaxaci buněk supermříží.

5. Primitivní buňky nitridů

Před zkoumáním struktury a vlastností supermříží složených z nitridů TiN, AlN a VN je nepochybně důležité znát vlastnosti samotných nitridů. Předpoklad typově stejné krystalové struktury je bezpochyby klíčový, chceme-li uvažovat o tvorbě supermříží, kde na sebe navazují krystalové roviny dvou odlišných materiálů - v našem případě nitridů.

Mají-li na sebe na rozhraní v supermříži navazovat dvě vrstvy různých nitridů s odlišnou strukturou, musí být uspořádání atomů v těchto vrstvách dostatečně koherentní. Dobrou představu o tom, zda na sebe budou jednotlivé roviny atomů dvou odlišných materiálů s typově stejnou strukturou navazovat, lze získat porovnáním rovnovážných mřížkových konstant těchto materiálů. Jelikož se v našem případě jedná o kubickou strukturu B1, velikost buňky lze popsat pomocí jediného parametru - mřížkové konstanty a . Pokud není buňka pod napětím, zaujme tvar, kterému odpovídá minimální hodnota energie. V takovém případě bude parametr a odpovídat hodnotě rovnovážné mřížkové konstanty a_0 . V obrázku 5.1 představuje délka hrany krychle mřížkovou konstantu a .



Obrázek 5.1: Elementární buňka TiN ve struktuře B1.

Pro zmíněnou trojici nitridů jsem provedl výpočet jejich rovnovážných mřížkových konstant a_0 . Hodnotu rovnovážného mřížkového parametru jsem zjišťoval dvěma způsoby. Při prvním způsobu jsem počítal závislost celkové energie buňky na mřížkové konstantě a . Hodnotu a_0 jsem zjistil nalezením polohy minima energie E_{min} . Druhým způsobem výpočtu bylo hledání parametru a , pro který bylo mechanické napětí σ buňky rovno nule, takovou hodnotu parametru jsem označil za a_0 . Takto získané hodnoty jsou zapsány v tabulce 5.1.

Hodnoty napětí σ v závislosti na mřížkové konstantě a jsem fitoval lineární funkcí. Průnikem s osou jsem zjistil nulovou hodnotu, kterou jsem ověřil provedením výpočtu pro výslednou hodnotu a_0 . Napětí pro a_0 bylo nulové. Minimum celkové energie jsem našel nafitováním závislosti polynomem druhého stupně. Vypočtené hodnoty napětí a energie pro určení a_0 jsou vyneseny v grafech na obrázcích 5.2 - 5.3.

Zjištěné hodnoty se výrazně neliší od teoretických hodnot z literatury [21], rozdíly v hodnotách a_0 jsou tisíce \AA . Shoda s referenční hodnotou slouží jako kontrola, zda jsou výpočty správně nastavené a získané výsledky směrodatné.

Tabulka 5.1: Vypočtené hodnoty a_0 pomocí nulového napětí $a_{0,\sigma}$, minima energie $a_{0,E}$ a referenční hodnoty $a_{0,ref}$.

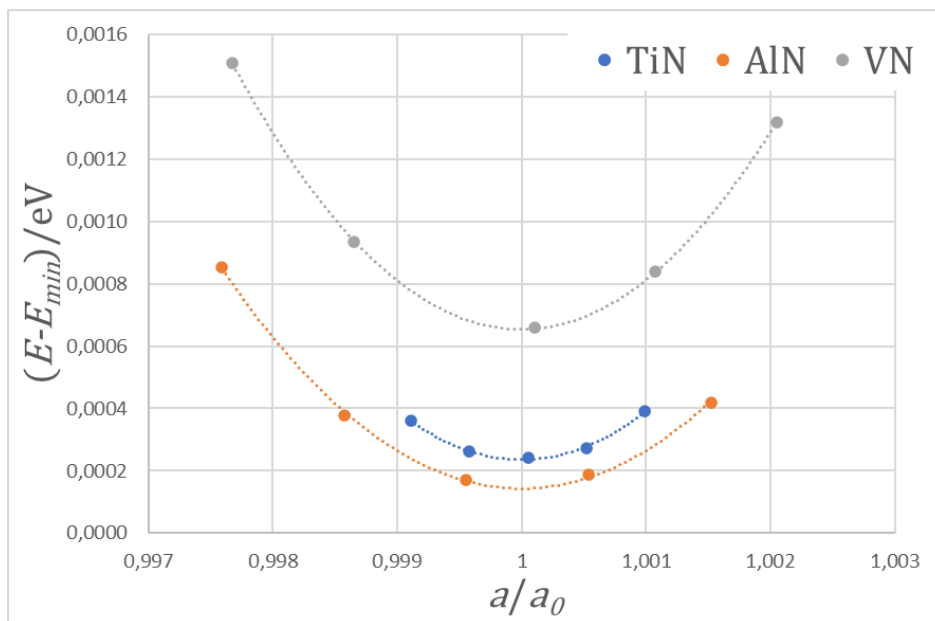
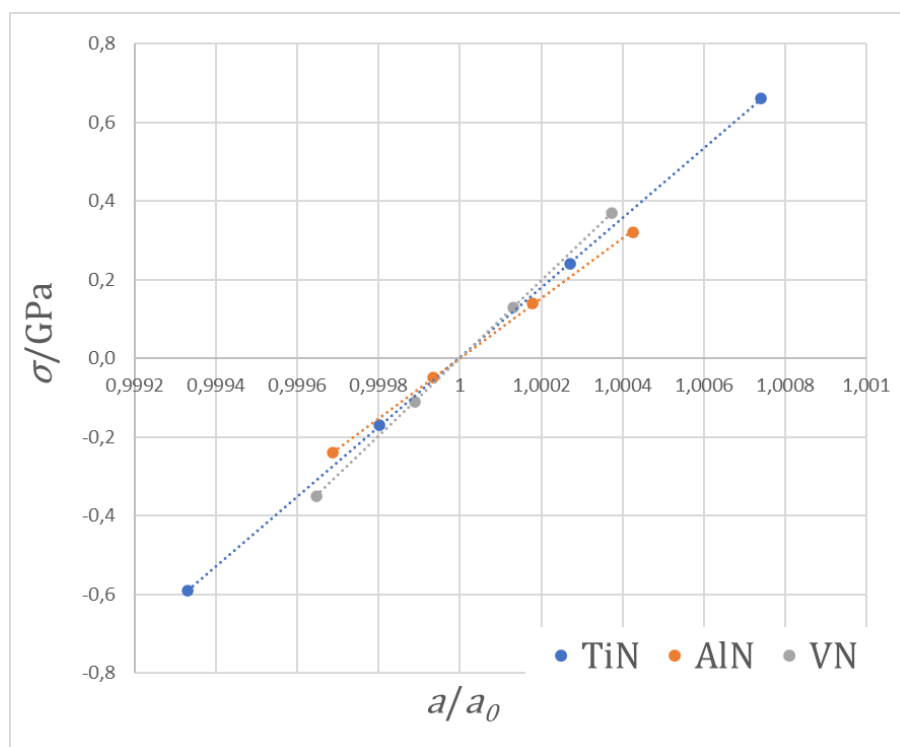
	$a_{0,E}$ (\AA)	$a_{0,\sigma}$ (\AA)	$a_{0,ref}$ (\AA) [21]
TiN	4,256	4,255	4,256
AlN	4,070	4,068	4,069
VN	4,119	4,118	4,121

Z výsledků je patrné, že rovnovážně mřížkové konstanty jednotlivých zkoumaných nitridů se výrazně neliší. Největší rozdíl a_0 je pro nitridy titanu a hliníku. Rozdíl jejich mřížkových konstant odpovídá 4,6 % a_0 pro AlN. Pro zbylé dvojice nitridů jsou rozdíly hodnot a_0 podstatně méně výrazné. Tyto výsledky naznačují dobrou koherenci párů nitridů pro tvorbu supermříží.

Z naměřených hodnot byl pro ověření relevance výsledků vypočten modul objemové pružnosti (B) pro zmíněné nitridy. Modul objemové pružnosti byl zjištěn nafitováním závislosti $\sigma(v_{rel})$, kde relativní objem $v_{rel} = \frac{V}{V_0}$, lineární funkcí. B byl určen jako směrnice této lineární závislosti. Následně byl porovnán s teoretickými hodnotami z literatury. Hodnoty jsou uvedené v tabulce 5.2. Referenční experimentální hodnoty byly vypočítány z elastických konstant, které byly naměřeny v práci [7], jako $B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3}$. Experimentálně zjištěná hodnota B pro AlN není uvedena, jelikož AlN ve struktuře B1 není stabilní. Z hodnot v tabulce je patrné, že vypočítaný B se s teoretickými hodnotami z literatury shoduje poměrně dobře. Co se týče shody predikovaných a experimentálně získaných hodnot, u TiN se predikovaná hodnota B liší zhruba o 8%. Vzhledem k tomu, že se jedná o čistě teoretickou hodnotu při teplotě 0 K a přímo měřenou hodnotu, je 8% rozdíl poměrně dobrá shoda. V případě VN je rozdíl predikované a experimentálně měřené hodnoty B podstatně větší.

Tabulka 5.2: Vypočtené hodnoty B , referenční teoretické hodnoty B_{teor} a referenční experimentální hodnoty B_{exp} .

	B/GPa	B_{teor}/GPa	B_{exp}/GPa
TiN	294	294 [4], 280 [3]	318 [7]
AlN	254	251 [4]	
VN	329	330 [19]	268 [7]

Obrázek 5.2: Vypočtená závislost $E - E_{min}$ na a/a_0 pro TiN, AlN, VN.Obrázek 5.3: Vypočtená závislost σ na a/a_0 pro TiN, AlN, VN.

6. Výpočet mřížkových parametrů multivrstev nitridů

Před výpočtem lomové energie je nutné nalézt rovnovážný mřížkový parametr buňky rozhraní.

Buňka, kterou jsem použil pro modelování struktury multivrstev nitridů se skládá ze dvou stejně širokých vrstev vybraných nitridů. S omezením na tři nitridy připadají v úvahu 3 kombinace. Orientace rozhraní mezi nitridy odpovídá rovině (100). Pro získání lepší představy o chování multivrstev jsem výpočet provedl pro různé mřížové periody λ , tedy tloušťky vrstev, které se v systému střídají. Volil jsem takové λ , aby se vrstvy skládali ze 4, 6 a 8 atomových rovin. Takové buňky se pak skládají z $2n$ atomů dusíku a n atomů každého z příslušných tranzitivních kovů, kde n značí počet atomových rovin ve vrstvě. Pro jednu z dvojic nitridů jsou mřížky před relaxací zobrazeny na obrázku 6.1.

Struktura modelovaného systému byla zadána pomocí translačních vektorů

$$(0.5, -0.5, 0.0)$$

$$(0.5, 0.5, 0.0)$$

$$(0.0, 0.0, n).$$

Protože zkoumané nitridy nemají stejné mřížkové parametry a jejich ionty nevytvářejí stejný potenciál, takováto idealizovaná dvojvrstva není stavem s nejnižší energií. V buňce je tedy stále napětí, které způsobí změnu uspořádání iontů. Pro úplné odrelaxování buněk používám ve vstupním souboru INCAR parametry ISIF=4 a IBRION=2. Prostorové uspořádání iontů při výpočtu tak není statické a souřadnice polohy iontů se mohou měnit. Tyto změny polohy byly až v řádu desetin Å. Deformaci struktury při relaxaci lze pozorovat na modelu v obrázku 6.2. Posun iontů je dobře pozorovatelný ve vrstvě VN, jehož a_0 primitivní buňky je větší, než je tomu u AlN.

Rovnovážný mřížkový parametr buněk dvojvrstvy jsem hledal jako stav, ve kterém je po odrelaxování nulové napětí ve směrech X a Y , tedy ve směrech ležících v rovině rozhraní. Výslednou hodnotu jsem očekával v intervalu mezi hodnotami a_0 jednotlivých nitridů. Napětí ve směru X a Y , které se kvůli symetrii buňky neliší, vypočítané pro hodnoty a jsem v oblasti blízké a_0 fitoval lineární funkcí.

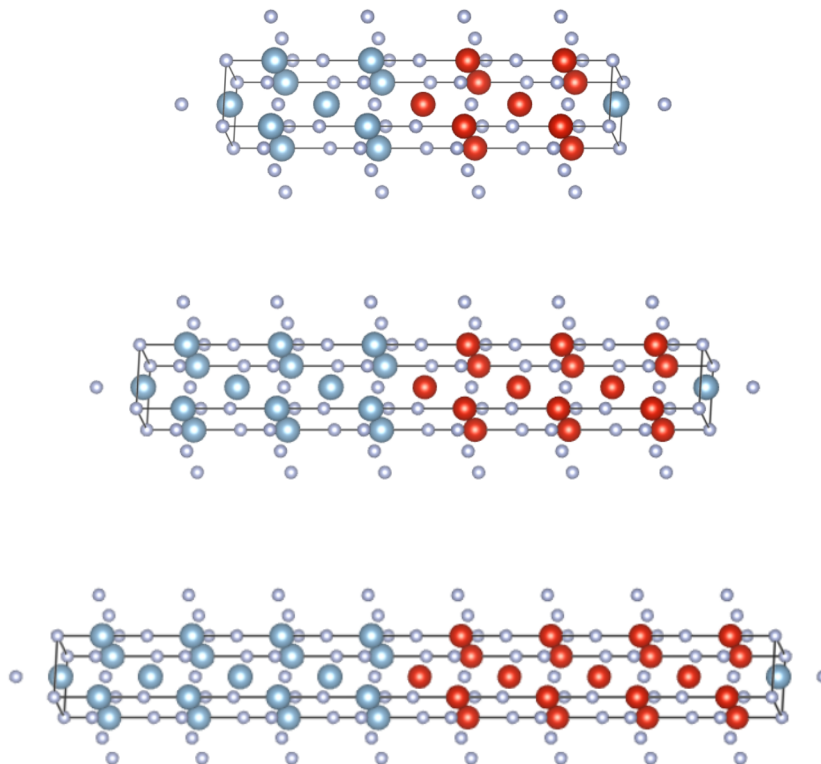
Pro ověření výsledků jsem počítal také celkovou energii a našel hodnotu a , které odpovídá minimum energie. Oba výsledky se dobře shodovaly. Rozdíl v řádech tisícín Å je pro výpočty téměř nepodstatná.

Pro počítání s různě velkými buňkami jsem pro zachování přesnosti výpočtu používal odlišné vzorkování v souboru KPOINTS. Pro buňky, ve kterých tloušťka vrstev odpovídala čtyřem atomovým rovinám jsem použil Monkhorsta a Packa $15 \times 15 \times 3$. U variant se 6 a 8 atomovými rovinami ve vrstvách jsem pak použil $15 \times 15 \times 2$.

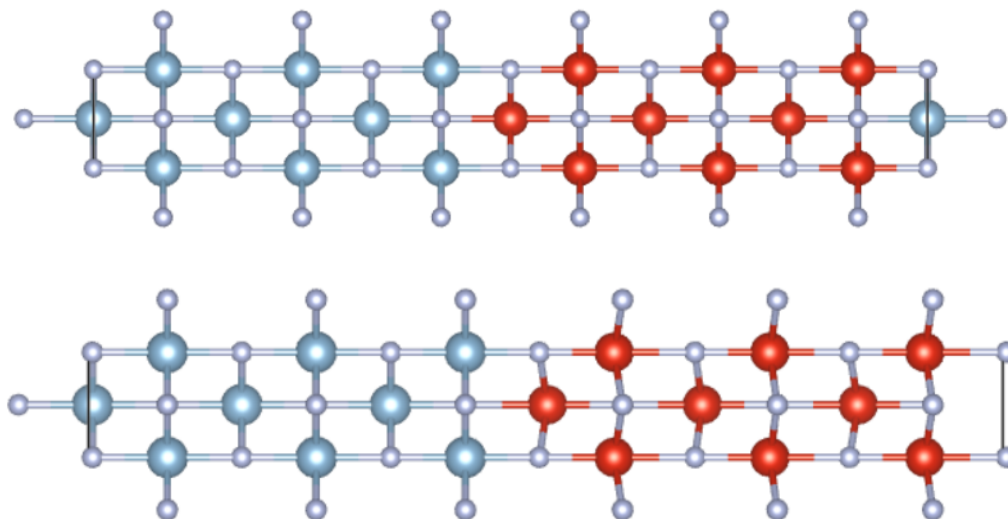
6.1. Nitridy titanu a hliníku

Vypočítané rovnovážné parametry buňky multivrstvy TiN/AlN jsou zapsány v tabulce 6.1. Vypočítaná hodnota a_0 pro 4, 6 a 8 atomových rovin ve vrstvách pomalu klesá s rostoucím počtem vrstev. Stejný pokles vykazuje i hodnota a s minimální energií.

6. VÝPOČET MŘÍŽKOVÝCH PARAMETRŮ MULTIVRSTEV NITRIDŮ



Obrázek 6.1: Model buňky použité při výpočtech rovnovážného parametru a_0 pro rozhraní AlN/VN s mřížkovou periodou 4, 6 a 8 atomových vrstev.



Obrázek 6.2: Ideální buňka bez deformace pro výpočet rovnovážného parametru a_0 (nahore) a odrelaxovaná buňka s rovnovážným parametrem a_0 (dole) dvojrstvy AlN/VN.

6.1. NITRIDY TITANU A HLINÍKU

Pokles hodnoty tohoto parametru je však velmi malý. Změna v řádech tisícín Å je pro další výpočty v této práci, ve kterých tyto výsledky využívám nepodstatná.

Vypočtené hodnoty napětí ve směrech X a Y jsou vyneseny v grafu na obrázku 6.4. Z grafu je patrné, že vypočítané hodnoty napětí odpovídají očekávané lineární závislosti.

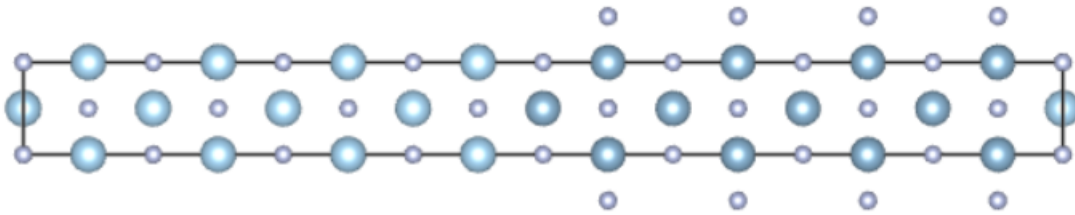
Výsledné hodnoty a_0 leží podle očekávání v rozmezí hodnot a_0 vypočítaných pro samotné nitridy uvedené v tabulce 5.1.

Po odrelaxování buňky se 4 atomovými rovinami ve vrstvách a najití a_0 , pro které je napětí ve směrech X a Y co nejbližší nule, byla buňka stále napínána ve směru Z , tedy ve směru kolmém k rozhraní. Pro tlustší vrstvy už byla velikost napětí ve směru osy Z téměř nepodstatná. Hodnoty vypočítané podle napětí a energie si výborně odpovídají. Přesnost shody a_0 a $a(E_{min})$, jak lze vidět v tabulce 6.1, roste se zvyšujícím se počtem atomových rovin ve vrstvách. Zdálo by se tedy, že tento způsob výpočtu a_0 je vhodnější spíše pro systémy s vyšší periodou λ .

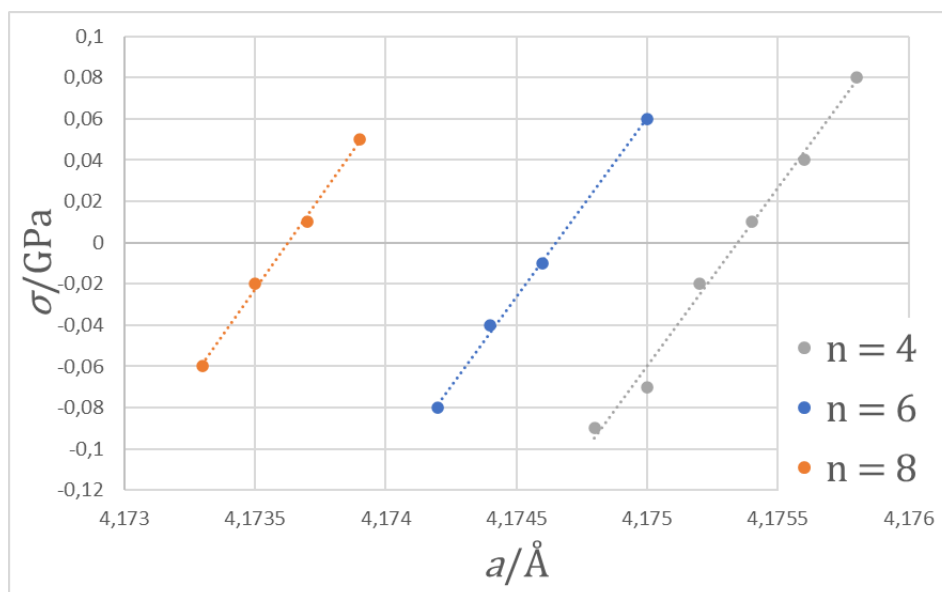
Pro výpočet lomové energie byla vybrána buňka s 6 atomovými rovinami ve vrstvách. Napětí ve směru osy Z je dostatečně malé a výpočet jednodušší, než pro větší buňky. Výpočetní náročnost zapříčiňuje hlavně způsob relaxování buněk.

Tabulka 6.1: Rovnovázný mřížkový parametr dvojvrstvy **TiN/AlN** vypočtený nalezením nulového napětí ve směrech X, Y a_0 , mřížkový parametr $a(E_{min})$ s minimální energií a rozdíl obou hodnot pro n atomových rovin ve vrstvě.

λ (n)	$a_o/\text{Å}$	$a(E_{min})/\text{Å}$	$\Delta a_0/\text{Å}$
4	4,175	4,178	0,003
6	4,175	4,176	0,001
8	4,174	4,174	$< 10^{-3}$



Obrázek 6.3: Buňka využitá pro výpočet a_0 multivrstvy **TiN/AlN**.

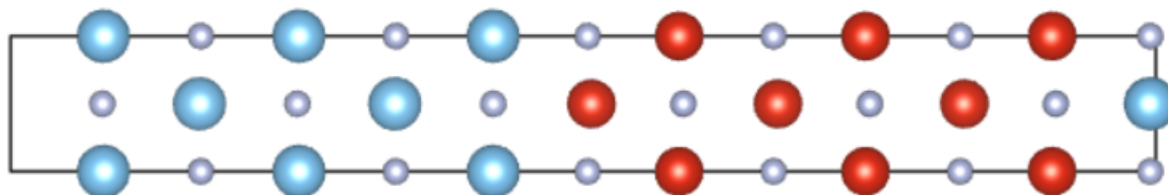


Obrázek 6.4: Vypočtená závislost napětí σ na mřížkovém parametru a v blízkosti a_0 pro n atomových roviny ve vrstvách TiN/AlN.

6.2. Nitridy titanu a vanadu

Pro multivrstvu TiN a VN se vypočtené hodnoty a_0 pro různé tloušťky vrstev opět výrazně neliší. Jsou v dobré shodě s $a(E_{min})$ a nacházejí se dle očekávání v rozmezí mřížkových konstant samotných nitridů. Vypočtené parametry a_0 jsou uvedené v tabulce 6.2. Hodnota a_0 dobře odpovídá stavu s minimální energií pro všechny tři počítané případy. Lepší shoda těchto hodnot, než jaká byla u TiN/AlN, může souviset s napětím způsobeným rozdílem mřížkových konstant samotných nitridů. V tomto případě je totiž rozdíl a_0 samotných nitridů menší a tím pádem je nižší i napětí, které je rozdílem a_0 způsobeno. Vypočítané hodnoty σ pro hledání a_0 jsou vyneseny v grafu na obrázku 6.6. Lepší shoda s fitovanou lineární funkcí vychází pro tlustší vrstvy, tedy se 6 a 8 atomovými rovinami. Nejlepší shoda výsledného a_0 počítaného podle napětí a podle energie byla pro buňku s atomovými rovinami 6/6. Výsledky se shodují na 4 platné číslice.

Ze stejného důvodu jako u TiN/AlN jsem se rozhodl použít pro výpočet lomové energie buňku se šesti atomovými rovinami ve vrstvě. Taková buňka je na obrázku 6.5.



Obrázek 6.5: Odrelaxovaná buňka multivrstvy TiN/VN

6.3. NITRID VANADU A HLINÍKU

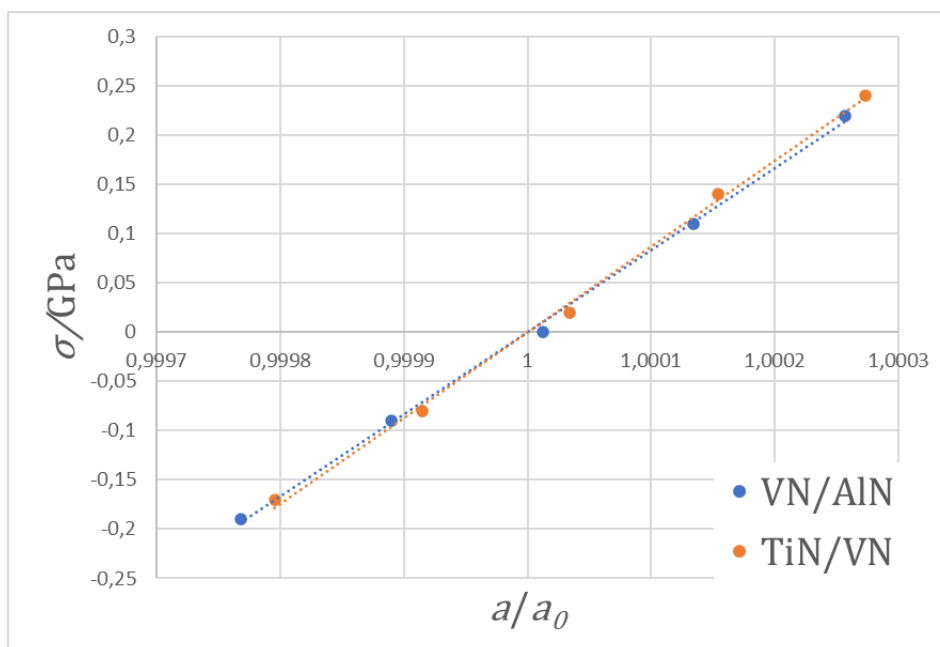
Tabulka 6.2: Rovnovážný mřížkový parametr dvojvrstvy **TiN/VN** vypočtený nalezením nulového napětí ve směrech X, Y a_0 , mřížkový parametr $a(E_{min})$ s minimální energií a rozdíl obou hodnot pro n atomových rovin ve vrstvě.

λ (n)	$a_o/\text{Å}$	$a(E_{min})/\text{Å}$	$\Delta a_0/\text{Å}$
4	4,191	4,192	0,001
6	4,190	4,190	$< 10^{-3}$
8	4,189	4,191	0,001

6.3. Nitrid vanadu a hliníku

Poslední kombinací trojice nitridů je multivrstva VN/AlN. Pro všechny řešené tloušťky vrstev vychází po zaokrouhlení vypočtený rovnovážný mřížkový parametr stejný $a_0 = 4,096 \text{ Å}$. Vypočítané hodnoty σ pro různé a buňky rozhraní s 6 atomovými rovinami ve vrstvách je v grafu na obrázku 6.6. Vypočtené hodnoty a_0 jsou vypsány v tabulce 6.3. Hodnoty a_0 vypočtené pomocí dvou zmíněných metod se pro uvažované tloušťky liší o tisícinu Å. To je pro další výpočty dostatečně malý rozdíl.

Rozdíl rovnovážných mřížkových konstant pro samotné nitridy je ze tří kombinací nitridů, kterými se zabývám, zdaleka nejmenší. Rozdíl činí pouhých 1,2 % mřížkové konstanty, díky tomu mohou na rozhraní nitridy navazovat bez tak rozsáhlých deformací vůči původní struktuře. Napětí, které u kombinací AlN/TiN a TiN/VN zůstávalo v buňkách 4/4 po zrelaxování ve směru osy Z je pro všechny zkoumané vrstvy



Obrázek 6.6: Vypočtená σ v blízkosti a_0 pro 6 atomových rovin ve vrstvách **TiN/VN** a **VN/AlN**.

6. VÝPOČET MŘÍŽKOVÝCH PARAMETRŮ MULTIVRSTEV NITRIDŮ

VN/AlN menší než 10^{-2} GPa. Zrelaxovaná buňka této multivrstvy je zobrazena na obrázku 6.2. Modely ideálního rozhraní před zrelaxováním jsou na obrázku 6.1.

Tabulka 6.3: Rovnovážený mřížkový parametr dvojevrstvy VN/AlN vypočtený nalezením nulového napětí ve směrech X, Y a_0 , mřížkový parametr $a(E_{min})$ s minimální energií a rozdíl obou hodnot pro n atomových rovin ve vrstvě.

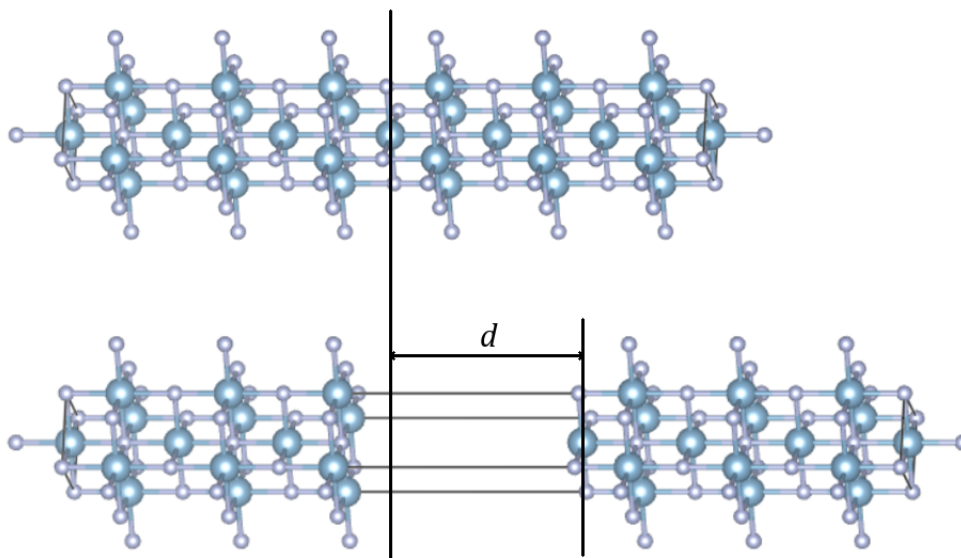
$\lambda (n)$	$a_o/\text{Å}$	$a(E_{min})/\text{Å}$	$\Delta a_0/\text{Å}$
4	4,096	4,097	0,001
..			
6	4,096	4,097	0,001
8	4,096	4,097	0,001

7. Výpočet lomové energie

Některé vlastnosti pevných látek se dají popisovat pomocí lomové energie. Ta vypovídá o pevnosti dané látky. Lomová energie E_c je definována jako práce potřebná pro rozdělení krystalu podle určité roviny.

V této práci provádím simulace lomu v rovině (100). Počítám celkovou energii buňky krystalu, ve kterém od sebe postupně vzdalují atomové roviny ve směru [001], mezi kterými chci simulovat lom. Vzdálenost tohoto vzdálení značím d . Oddělování rovin je znázorněno na obrázku 7.1. Po dostatečně velkém oddálení atomových rovin se již s dalším zvětšováním vzniklé mezery energie nemění. Rozdíl hodnoty energie v základním stavu a hodnoty, ke které konverguje energie po oddělení pak vztahují na průřez buňky ve směru kolmém k posunu.

Zvětšování mezery jsem prováděl změnou souřadnice v ose Z o d u některých atomů v bázi. Takto jsem posouval jen atomy, jejichž souřadnice v ose Z byla větší, než souřadnice lomové roviny. Změna souřadnice byla v každém kroku pro všechny posouvané atomy stejná.



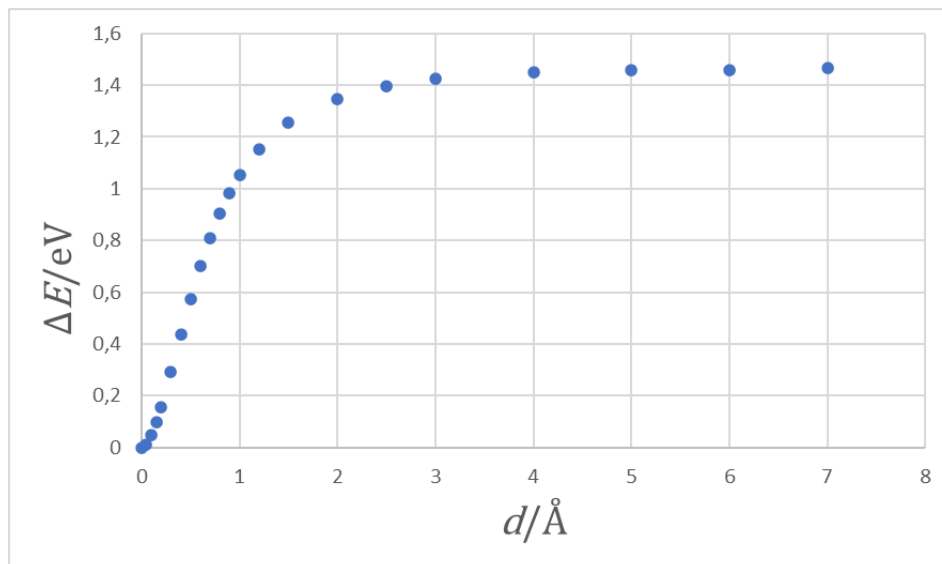
Obrázek 7.1: Rozdělení krystalu AlN pro výpočet lomové energie.

7.1. Lomová energie čistých nitridů

Pro výpočet lomové energie čistých nitridů jsem vytvořil supercelu s dvanácti atomovými rovinami daného nitridu, rozdělil ji v polovině a postupně zvětšoval mezeru mezi vzniklými částmi. To je znázorněno na obrázku 7.1. Celkovou energii jsem počítal pro oddálení d do hodnoty 7 Å. Výsledné predikované hodnoty lomové energie nitridů jsou uvedeny v tabulce 7.1. Nejvyšší hodnotu lomové energie vykazoval podle výpočtů TiN, jehož hodnota lomové energie výrazně převýšila hodnoty lomových energií AlN a VN. Rozdíl lomových energií pro VN a AlN příliš výrazný nebyl.

Změna celkové energie buňky ΔE nitridu titanu pro postupné oddalování rovin je v závislosti na vzdálenost posunutí d vynesena v grafu 7.2. Z grafu je patrná konvergence ΔE . Pro hodnoty $d \geq 5$ Å se ΔE s dalším oddalováním téměř nemění.

Vzniklá mezera je tak dostatečně velká a silové působení mezi jednotlivými bloky téměř nulové. Přepočítáním změny celkové energie ΔE pro $d = 7 \text{ \AA}$ na J a vydělením obsahem plochy lomové roviny jsem získal hodnotu lomové energie TiN $E_c = 3,13 \text{ J/m}^2$. Vypočtená hodnota se liší od hodnoty z literatury o zhruba 4%. Lze tak prohlásit, že teoretické výsledky si v tomto případě dobře odpovídají.



Obrázek 7.2: Změna celkové energie buňky při vzdálení o d pro TiN.

Výsledná lomová energie AlN byla $2,78 \text{ J/m}^2$. Průběh rozdílu celkové energie při simulaci lomu měla typově stejný průběh, jako tomu bylo u nitridu titanu. Vypočtená hodnota se od referenční liší mnohem výrazněji, než je tomu u AlN. Hodnoty z literatury [21] byly vypočítány pro nitrid fixovaný na MgO, jehož rovnovážný mřížkový parametr je uvažován na základě experimentálních dat $4,22 \text{ \AA}$. To může být příčina rozdílu získaných výsledků. V této práci jsou výpočty prováděny s rovnovážným mřížkovým parametrem vypočítaným pro samotný AlN ($4,068 \text{ \AA}$).

Průběh rozdílu energie vypočítaný při simulaci lomu VN opět jasně konvergoval a pro $d \geq 5 \text{ \AA}$ byla změna ΔE zanedbatelná. Vypočtená hodnota lomové energie se v případě VN opět liší od referenční hodnoty. Důvod nižší výsledné E_c , než je referenční, může jako v případě AlN souviset s odlišnou hodnotou uvažovaného rovnovážného mřížkového parametru.

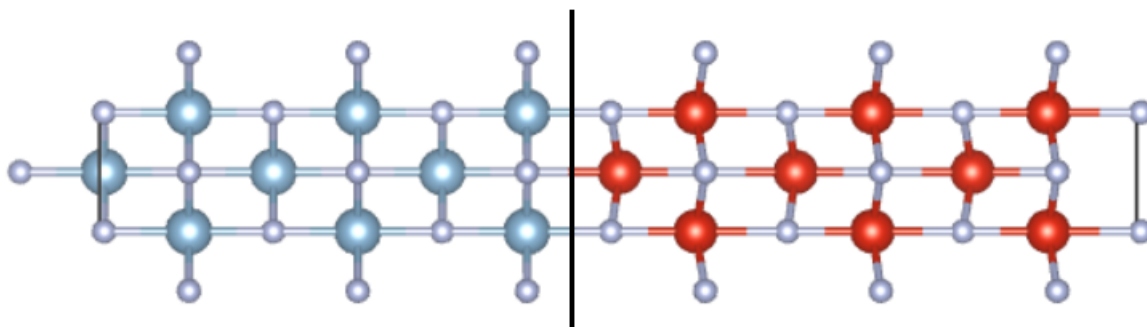
Tabulka 7.1: Predikované hodnoty lomové energie E_c nitridů a referenční hodnota $E_{c,ref}$.

	$E_c/(\text{J/m}^2)$	$E_{c,ref}/(\text{J/m}^2)$ [21]
TiN	3,12	3,0
AlN	2,78	3,4
VN	2,68	3,2

7.2. Lomová energie rozhraní

Důležitým výsledkem této práce je predikce lomové energie rozhraní. Z předchozích výpočtů jsou k dispozici odrelaxované buňky modelující rozhraní, které byly pro predikci hodnoty lomové energie využity. Využívám buňky se šesti atomovými rovinami ve vrstvě. V případě systému TiN/AlN byl proveden výpočet také pro vrstvy se 4 a 8 atomovými rovinami, pro získání představy o vlivu, který má na výslednou lomovou energii tloušťka vrstvy. Vypočítané lomové energie pro vrstvy se 4 a 8 atomovými rovinami jsou $2,52 \text{ J/m}^2$ a $2,54 \text{ J/m}^2$. Tyto hodnoty se výrazně neliší od hodnoty vypočtené pro buňku se 6 atomovými rovinami na vrstvu uvedené v tabulce 7.2, pro ostatní kombinace nitridů byly tedy výpočty prováděny jen pro buňky se 6 atomovými rovinami na vrstvu.

Postup výpočtu je pro rozhraní stejný, jako pro čisté nitridy. Lomovou rovinu volím někde mezi krajními atomovými rovinami, jako je černou čarou znázorněno na obrázku 7.3. Konvergující průběh rozdílu celkové energie při postupném zvyšování d je vyneseno v grafu na obrázku 7.4. Pro tři možné případy kombinací nitridů, jejichž vlastnostmi se v této práci zabývám, jsem vypočítal hodnotu lomové energie rozhraní. Tyto predikované hodnoty jsou v tabulce 7.2.



Obrázek 7.3: Lomová rovina pro výpočet lomové energie rozhraní pro AlN/VN.

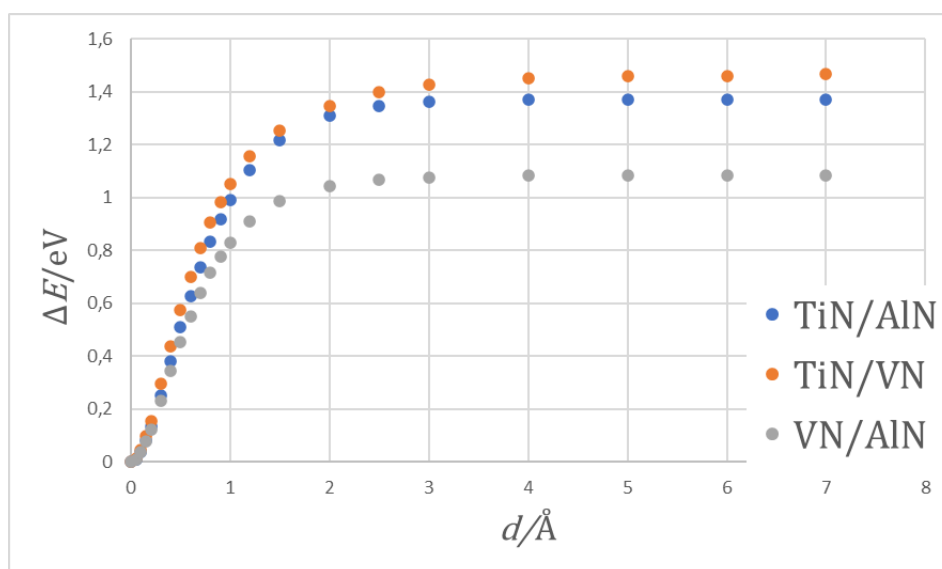
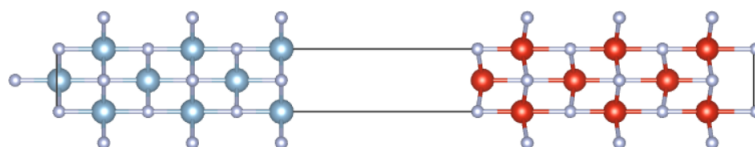
Podobné hodnoty E_c byly predikovány v práci [21]. Nutno podotknout, že ve zmíněné práci se uvažovaly buňky fixované na mřížku MgO. Zjištěné výsledky si i přesto odpovídají. Rozdíly jsou v řádech desetin J/m^2 .

Ze trojice uvažovaných rozhraní vychází větší lomové energie pro systémy s multivrstvou TiN/AlN a TiN/VN. V těchto systémech je větší rozdíl mřížkových parametrů jednotlivých nitridů. To může souviset s vysokou hodnotou lomové energie. Pro multivrstvu VN/AlN, kde je z uvažovaných rozhraní nejmenší rozdíl v a_0 použitých nitridů, je vypočítaná hodnota E_c nižší. Vzájemná fixace nitridů s odlišným a_0 na rozhraní způsobuje v buňce napětí a deformaci. Změna uspořádání atomů v buňce může ovlivňovat hodnotu lomové energie. Obrázek 7.5 ukazuje deformovanou buňku po oddělení rovin ve směru [001] o 7 \AA . V obrázku je patrná deformace atomových rovin. Rozdíl mřížkových parametrů samotných nitridů jistě není jediným faktorem ovlivňujícím hodnotu lomové energie. I přes to, že rozdíl a_0 samotných nitridů je pro TiN/VN menší než pro TiN/AlN, lomová energie vychází větší. V případě multivrstvy TiN/AlN je lomová energie rozhraní nižší, než pro oba nitridy použité samostatně. Teoretická hodnota lomové energie tohoto rozhraní vychází o $0,27 \text{ J/m}^2$ nižší než pro

samotný AlN, jehož E_c je ze dvojice nitridů nižší. Hodnota lomové energie rozhraní TiN/VN sice vychází nižší než pro samotný TiN, nikoli však nižší než pro samotný VN. Po zaokrouhlení na 3 platné číslice se hodnota E_c rozhraní TiN/VN neliší od E_c pro samotný VN. Je ale důležité si uvědomit, že lomová energie pro lomovou rovinu mezi vnitřními rovinami VN v multivrstvě TiN/VN nemusí být stejná, jako v samotném VN. Její hodnotu ovlivňují změny struktury způsobené fixováním rovin různých nitridů na rozhraní. Pro rozhraní multivrstvy VN/AlN vychází hodnota lomové energie nižší než pro oba nitridy použité samostatně. Samostatné nitridy VN a AlN se výrazně neliší jak rovnovážným mřížkovým parametrem a_0 tak hodnotou lomové energie E_c . Protože hodnoty a_0 nitridů VN a AlN jsou si výrazně bližší než pro zbylé uvažované kombinace, nedocházelo vlivem vzájemné fixace vrstev nitridů k takovým deformacím, které často souvisí s hodnotou lomové energie.

Tabulka 7.2: Vypočtené hodnoty E_c pro rozhraní.

	$E_c/(J/m^2)$
TiN/AlN	2,51
TiN/VN	2,68
VN/AlN	2,11

Obrázek 7.4: Vypočítaný průběh rozdílu celkové energie v závislosti na d pro rozhraní.Obrázek 7.5: Rozdělená buňka rozhraní VN/AlN pro výpočet E_c .

7.3. Vliv substitučního atomu

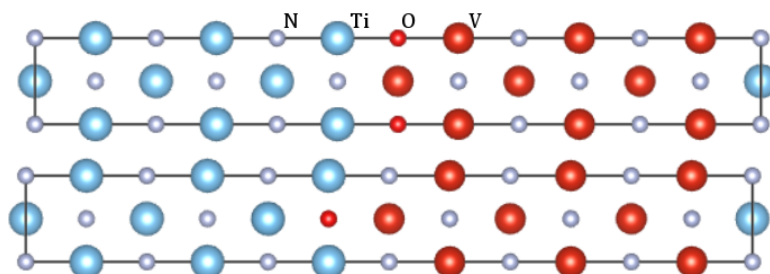
V této kapitole se zabývám vlivem, který má na lomovou energii rozhraní nitridů v multivrstvách TiN/AlN, TiN/VN a VN/AlN substituční atom kyslíku. Protonové číslo kyslíku je o 1 vyšší než protonové dusíku. Kyslík je navíc v přírodě často vyskytující se prvek. Z těchto důvodů byl zvolen O jako možný substituční atom za atom N v systému multivrstev nitridů. Náhradu atomu jsem provedl v atomových rovinách na rozhraní mezi nitridy. Pro každé rozhraní připadají v úvahu dvě možnosti substituce. Kyslík mohu za dusík substituovat do nitridu na jedné nebo druhé straně rozhraní. Lze očekávat, že taková substituce bude mít vliv na lomovou energii tohoto rozhraní.

Výpočet lomové energie se substitučním atomem O jsem provedl pro rozhraní TiN/AlN, TiN/VN a VN/AlN. Substituovaný atom jsem postupně umísťoval do obou vrstev u rozhraní, jako je znázorněno na obrázku 7.6. Před výpočtem lomové energie bylo nutné buňku se substitučním atomem relaxovat. Rovnovážný mřížkový parametr jsem hledal stejným způsobem jako pro výpočty s multivrstvami nitridů bez substitučního atomu.

Průběh změny celkové energie při vytváření lomu se typově nelišil od průběhu získaného pro výpočet lomové energie nitridů bez substitučního atomu. Vypočtená změna celkové energie pro buňku TiN/AlN se substitučním atomem v jedné z lomových rovin je vynesena v grafu na obrázku 7.7. Z grafu je patrný značný rozdíl lomové energie pro odlišné polohy substitučního atomu kyslíku. Průběh rozdílu energie pro ostatní rozhraní byl typově stejný. Lišil se pouze hodnotou, ke které ΔE konvergovala.

Hodnoty lomové energie rozhraní nitridů se substitucí O za N jsou v tabulce 7.3. Vůči hodnotě lomové energie rozhraní bez atomu kyslíku vždy jedna z hodnot lomových energií rozhraní s kyslíkem klesne a druhá vzroste. Z výsledků je zřejmé, že poloha substitučního atomu má zásadní vliv na lomovou energii rozhraní se substitučním atomem. Nahradil-li atom kyslíku dusík v nitridu s menším mřížkovým parametrem, lomová energie rozhraní výrazně vzrostla. To se projevilo u všech řešených kombinací nitridů. Naopak byl-li substituční atom kyslíku na rozhraní v nitridu s vyšším rovnovážným mřížkovým parametrem, lomová energie vůči energii čistého rozhraní poklesla.

Největší nárůst lomové energie vůči čistému rozhraní se projevil v případě rozhraní VN/AlN. Toto rozhraní vykazuje s atomem kyslíku ve vrstvě AlN dvojnásobnou hodnotu lomové energie než rozhraní bez kyslíku. Velký nárůst lomové energie byl predikován také



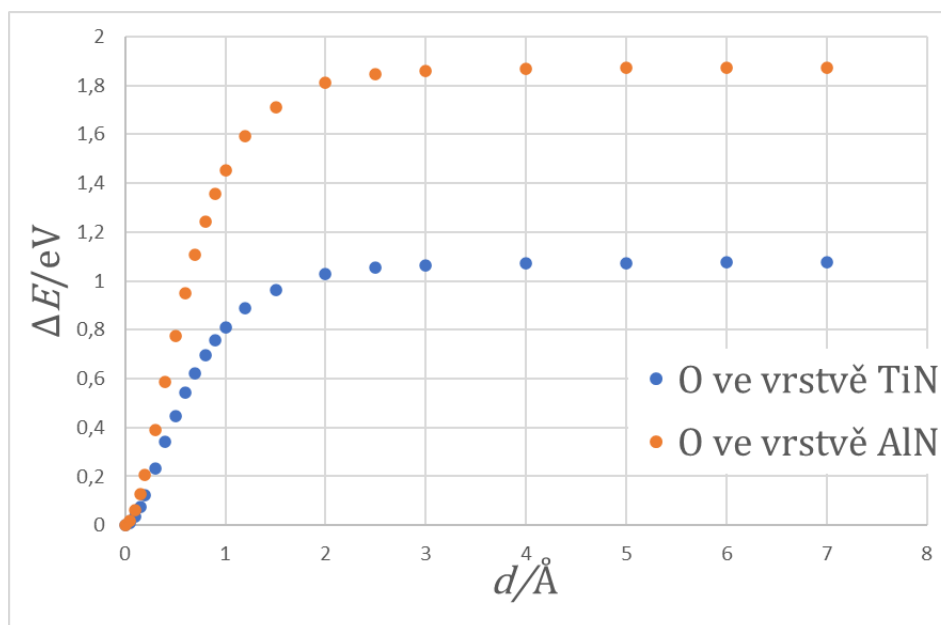
Obrázek 7.6: Buňka multivrstvy TiN/VN se substitučním atomem O v rovině VN a v rovině TiN.

po substituování atomu O do rozhraní TiN/AlN do vrstvy AlN. Vypočtená lomová energie vzrostla o 36 %. Naopak největší pokles byl predikován pro VN/AlN. Lomová energie rozhraní se substitucí atomu kyslíku na rovině nitridu VN klesla o čtvrtinu. U TiN/VN a TiN/Al s kyslíkem v TiN byla predikovaná lomová energie zhruba o 20 % nižší.

Z výsledků vyplývá, že správně umístěný substituční atom kyslíku v hraniční vrstvě může výrazně zvýšit hodnotu lomové energie rozhraní. Vlivem deformace rozložení atomů ale mohou být ovlivněny lomové energie v jiných rovinách - tedy mimo rozhraní. Je tedy vhodné podotknout, že predikované zvýšení lomové energie se týká pouze lomové roviny ležící na rozhraní nitridů a z výsledků nelze vyvozovat jasné závěry o celkové pevnosti multivrstvy.

Tabulka 7.3: Predikované hodnoty lomové energie pro rozhraní nitridů se substitučním atomem O.

	rovina s atomem O	$E_c/(J/m^2)$
TiN/AlN	TiN	1,97
	AlN	3,42
TiN/VN	TiN	2,18
	VN	3,19
VN/AlN	VN	1,58
	AlN	4,27



Obrázek 7.7: Průběh vypočítaného rozdílu celkové energie pro d při lomu rozhraní se substitučním atomem O v buňce TiN/AlN.

8. Závěr

Na predikci vlastností rozhraní (100) v multivrstvách TiN/AlN, TiN/VN a VN/AlN byly využity ab initio výpočty vycházející z teorie funkcionálu hustoty. Multivrstvy byly modelovány ve struktuře B1. Výpočty byly prováděny za účelem zmapování vlastností rozhraní v multivrstvách zmíněných nitridů. Pro porovnání a vyhodnocení výsledků byly kromě lomových energií rozhraní spočítány také rovnovážné mřížkové konstanty samotných nitridů a jejich lomové energie. Pro zjištění vlivu substitučního atomu na vlastnosti rozhraní byla počítána lomová energie rozhraní, ve kterém byl do jedné z vrstev na rozhraní místo atomu dusíku umístěn atom kyslíku.

Vypočítané hodnoty rovnovážných mřížkových parametrů nitridů se dobře shodovali s referenčními hodnotami. Podobně tomu bylo i v případě B , jehož zjištěné hodnoty se od teoretických referenčních lišily o jednotky GPa. Při porovnání s experimentálně zjištěnými daty se vypočtená hodnota B lišila výrazněji.

Byly vypočítány teoretické hodnoty lomových energií zmíněných multivrstev nitridů pro lomovou rovinu na rozhraní. Vůči hodnotám lomové energie vypočítaným pro samotné nitridy byly pro rozhraní TiN/AlN a VN/AlN predikovány nižší hodnoty. Výjimkou byl případ rozhraní TiN/VN, pro který byla predikována stejná hodnota lomové energie jako pro VN, jehož lomová energie byla podle výpočtů nižší z této dvojice nitridů. Pro rozhraní TiN/AlN byla lomová energie spočítána pro různé tlusté vrstvy. Hodnota lomové energie se pro různé tloušťky vrstev téměř neliší.

Substituční atom kyslíku v rozhraní má podstatný vliv na hodnotu lomové energie. Nelze obecně říci, jestli se hodnota lomové energie po nahrazení dusíku kyslíkem zvyšuje, nebo snižuje. Změna hodnoty lomové energie záleží na tom, ve kterém z nitridů na rozhraní je provedena substituce. K výraznému zvýšení lomové energie rozhraní dochází v případě, kdy je nahrazen atom ve vrstvě, jejíž nitrid má v základní struktuře nižší hodnotu rovnovážného mřížkového parametru a_0 . V opačném případě dochází k poklesu hodnoty lomové energie. Největší nárůst lomové energie byl predikován pro multivrstvu VN/AlN s atomem kyslíku ve vrstvě AlN. Hodnota lomové energie se v jejím případě více než zdvojnásobila.

Literatura

- [1] BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B* [online]. 1994, 50(24), 17953-17979 [cit. 2020-06-11]. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953. ISSN 0163-1829. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- [2] CELÝ, Jan. Kvazičástice v pevných látkách. V Brně: Vysoké učení technické v Brně, Nakladatelství VUTIUM, 2004. ISBN 80-214-2611-X.
- [3] 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. 2020-06-19]. DOI: 10.1016/S1006-7191(08)60082-4. ISSN 10067191. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1006719108600824>
- [4] 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. 2020-06-19]. DOI: 10.2478/s13536-013-0184-7. ISSN 2083-134X. Dostupné z: <https://content.sciendo.com/doi/10.2478/s13536-013-0184-7>
- [5] 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. 2020-06-08]. DOI: 10.1063/1.339770. ISSN 0021-8979.
- [6] HOHENBERG, P. a W. KOHN. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* [online]. 1964, 136(3B), B864-B871 [cit. 2020-06-10]. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864. ISSN 0031-899X. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [7] 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. 2020-06-19]. DOI: 10.1063/1.351651. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.351651>
- [8] KNOTEK, O., M. BÖHMER a T. LEYENDECKER. On structure and properties of sputtered Ti and Al based hard compound films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* [online]. 1986, 4(6), 2695-2700 [cit. 2020-06-09]. DOI: 10.1116/1.573708. ISSN 0734-2101. Dostupné z: <http://avs.scitation.org/doi/10.1116/1.573708>.
- [9] KONG, Yi, Luming SHEN, Yaogen SHEN a Zhen CHEN. Interfacial effect on strengthening nanoscale metallic multilayers - a combined Hall-Petch relation and atomistic simulation study. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2016, 663, 29-37 [cit. 2020-06-09]. DOI: 10.1016/j.msea.2016.03.112. ISSN 09215093. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509316303276>.

LITERATURA

- [10] KOHN, W. a L. J. SHAM. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* [online]. 1965, 140(4A), A1133-A1138 [cit. 2020-06-10]. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133. ISSN 0031-899X. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [11] LENGAUER, Walter. Properties of bulk -TiN_{1-x} prepared by nitrogen diffusion into titanium metal. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 1992, 186(2), 293-307 [cit. 2020-06-09]. DOI: 10.1016/0925-8388(92)90016-3. ISSN 09258388. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0925838892900163>.
- [12] MADAN, A., I. W. KIM, S. C. CHENG, P. YASHAR, V. P. DRAVID a S. A. BARNETT. Stabilization of Cubic AlN in Epitaxial AlN/TiN Superlattices. *Physical Review Letters* [online]. 1997, 78(9), 1743-1746 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.1743. ISSN 0031-9007. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.1743>.
- [13] 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. 2020-06-09]. DOI: 10.1063/1.1608464. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1608464>.
- [14] 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>.
- [15] MORKOÇ, H., S. STRITE, G. B. GAO, M. E. LIN, B. SVERDLOV a M. BURNS. Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. *Journal of Applied Physics* [online]. 1994, 76(3), 1363-1398 [cit. 2020-06-08]. DOI: 10.1063/1.358463. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.358463>.
- [16] NANISHI, Yasushi, Yoshiki SAITO a Tomohiro YAMAGUCHI. RF-Molecular Beam Epitaxy Growth and Properties of InN and Related Alloys. *Japanese Journal of Applied Physics* [online]. 2003, 42(Part 1, 5A), 2549-2559 [cit. 2020-06-15]. DOI: 10.1143/JJAP.42.2549. ISSN 0021-4922. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.42.2549>.
- [17] PAIER, Joachim, Robin HIRSCHL, Martijn MARSMAN a Georg KRESSE. The Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional applied to the G2-1 test set using a plane-wave basis set. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 2005, 122(23) [cit. 2020-06-11]. DOI: 10.1063/1.1926272. ISSN 0021-9606. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1926272>.
- [18] 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. 2020-06-09]. DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00259-9. ISSN 09215093. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509302002599>.

- [19] RAVAN, Bahram Abedi, Mahdi FAGHIHNASIRI a Homayoun JAFARI. Ab initio investigation of mechanical and thermodynamic properties of vanadium-nitride. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2019, 228, 237-243 [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.02.082. ISSN 02540584. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058419301774>
- [20] 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. 2020-06-13]. DOI: 10.1103/PhysRevB.28.1835. ISSN 0163-1829. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.28.1835>.
- [21] 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. 2020-06-09]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.06.065. ISSN 02578972. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897217306795>.
- [22] 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. 2020-06-09]. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.07.026. ISSN 00406090. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609013012017>.
- [23] SCHWERDTFEGER, Peter. The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory. *ChemPhysChem* [online]. 2011, 12(17), 3143-3155 [cit. 2020-06-10]. DOI: 10.1002/cphc.201100387. ISSN 14394235. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/cphc.201100387>.
- [24] VASP Software GmbH. About VASP. Vasp.at. [cit. 2020-06-10]. Dostupné z: <https://www.vasp.at/about/#>.