SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A INFORMATIKY

URČENIE PARAMETROV TUHÝCH LÁTOK Z PRVÝCH PRINCÍPOV

BAKALÁRSKA PRÁCA

FEI-5392-50700

Študijný program: elektrotechnika

Číslo a názov študijného odboru: 5.2.9 elektrotechnika

Školiace pracovisko: Katedra fyziky, FEI STU v Bratislave

Vedúci záverečnej práce: prof. Ing. Peter Ballo, PhD.

Bratislava 2010 **Eva Vitkovská**

SEM VLOŽIŤ ZADANIE

ČESTNÉ VYHLÁSENIE

Vyhlasujem, že som túto bakalársku prácu napísala samostatne pod odborným vedením vedúceho bakalárskej práce a použila iba uvedenú literatúru.

V Bratislave dňa ..... Podpis .....

POĎAKOVANIE

Na tomto mieste sa chcem poďakovať vedúcemu bakalárskej práce prof. Ing. Petrovi Ballovi, Phd. za jeho ochotu a čas, ktorý mi venoval a za cenné rady, ktoré mi pomohli pri spracovávaní bakalárskej práce.

Abstrakt

VITKOVSKÁ, Eva: Určenie parametrov tuhých látok z prvých princípov. [Bakalárska práca]. Slovenská technická univerzita v Bratislave. Fakulta elektrotechniky a informatiky; Katedra fyziky. Vedúci práce: prof. Ing. Peter Ballo, PhD.

Pre vývoj nových materiálov a výskum tých súčasných je vhodné poznať účinné metódy na výpočet ich vlastností z prvých princípov. Cieľom práce je ukázať, že takéto metódy existujú a s využitím modernej výpočtovej techniky sme schopní numericky zrátať parametre látok, ktorých hodnoty sú porovnateľné s experimentálne nameranými. Ak chceme takéto metódy používať, musíme v prvom rade poznať kryštálovú a elektrónovú štruktúru látok. V ďalšom kroku je potrebné zvoliť si konkrétnu metódu vhodnú pre náš výpočet. Keďže sa chceme sústrediť hlavne na výpočet základných parametrov kovov, vhodnou metódou je teória hustotového funkcionálu. Popis kryštálovej, elektrónovej štruktúry ako aj teórie hustotového funkcionálu je uvedený v prvej teoretickej časti práce. V praktickej časti sme úspešne vypočítali základné parametre pre hliník, kremík a železo a porovnali ich s experimentálnymi hodnotami. Taktiež sme popísali niektoré dôsledky, ktoré z týchto parametrov vyplývajú. Sú to: rozdiel vo vodivosti hliníka a kremíka, objemová rozťažnosť látok, rast magnetizácie so zväčšujúcim sa objemom pripadajúcim na jeden atóm a energetický rozdiel medzi α- a β-železom.

Kľúčové slová:
Kryštálová štruktúra. Difrakcia. Inverzný priestor. Elektrónová štruktúra. *Ab initio* výpočet. Mriežkový parameter. Kohézna energia. Bulk modulus. Magnetizácia.

Abstract

VITKOVSKÁ, Eva: Determination of solid state matter parameters by first principles. [Bachelor thesis]. Slovak University of Technology in Bratislava. Faculty of Electrical Engineering and Information Technology. Department of Physics. Thesis supervisor: prof. Ing. Peter Ballo, PhD.

For development of new materials and research of the existing ones, it is important to utilize numerical methods computing their properties from first principles. The goal of this thesis is to demonstrate existence of these methods and show the ability to compute (using high performance computing systems) the parameters of materials which comply with experimental results. If we want to use these methods, in the first step we have to know the crystal and electron structure of the material. The next step is to choose the appropriate method. As we are interested in the calculation of the basic metal parameters, the suitable method is the density functional theory. The description of the crystal and electron structure, as well as the density functional theory is in the theoretical part of the thesis. In the practical part, the basic parameters for alumina, silicon and iron are calculated and compared to the experimental values. Some consequences from these parameters were described as well: difference between the aluminum and silicon conductance, volume dilatation of the materials, the magnetization increase with the single atom volume and energetic difference between α- and β-iron.

Key words:
Crystal structure. Diffraction. Inverse space. Electron structure. *Ab initio* calculation. Lattice parameter. Cohesive energy. Bulk modulus. Magnetization.

Obsah

0 Úvod **9**
1 Kryštálová štruktúra **11**
1.1 Kryštálová štruktúra v priamom priestore 11
1.2 Najtesnejšie usporiadanie tuhých gúľ 14
1.3 Kubická sústava 15
1.4 Diamantová štruktúra 18
1.5 Väzby 19
1.5.1 Iónové kryštály 19
1.5.2 Kovalentné kryštály 20
1.5.3 Kovové kryštály 20
1.6 Kryštálová štruktúra v inverznom priestore 20
1.6.1 Braggov zákon 21
1.6.2 Reciproká mriežka 22
1.6.3 Ewaldova konštrukcia 25
1.6.4 Inverzný priestor a kubická sústava 26
2 Elektrónová štruktúra **29**
2.1 Elektrónová štruktúra v priamom priestore 29
2.2 Pásmová štruktúra tuhých látok 30
2.2.1 Vznik zakázaných pásiem 30
2.2.2 Kov, izolant, polovodič 36
3 *Ab initio* výpočet **37**
3.1 Born-Oppenheimerovo priblíženie 38
3.2 Teória hustotového funkcionálu 38
4 Výpočet vlastností kovov **42**
4.1 Definície počítaných vlastností 42
4.2 Výpočet vlastností hliníka pomocou DFT 43
4.2.1 Optimalizácia mriežkového parametra, počtu k-bodov a hodnoty cut-off 46
4.2.2 Výpočet bulk modulu a kohéznej energie 49
4.2.3 Výpočet energie voľného povrchu 51
4.3 Výpočet pásmovej štruktúry kremíka 54
4.4 Rozdiel vo vodivosti kremíka a hliníka 56

4.5 Výpočet vlastností železa pomocou DFT 58
4.5.1 Výpočet mriežkového parametra, kohéznej energie a bulk modulu 60
4.5.2 Závislosť magnetizácie od objemu pripadajúceho na jeden atóm a energetický rozdiel medzi α- a β-železom 63
5 Záver **66**
6 Zoznam bibliografických odkazov **68**

0 Úvod

V súčasnej dobe je potrebné hľadať nové materiály, ktoré by nám umožnili vylepšenie už existujúcich technológií, alebo využitie tých nových. Nie vždy musíme hľadať nové riešenia, niekedy stačí dobre poznať limity tých súčasných. Súčasná výpočtová technika nám umožňuje numericky počítať parametre látok, či už s využitím semiempirických metód alebo metód vychádzajúcich z prvých princípov. V látkach sa prirodzene vyskytujú rôzne defekty, ktoré majú vplyv na ich vlastnosti. Výroba ideálnych materiálov bez defektov je nákladná a vyžaduje si náročné technologické postupy. Používaním a opotrebovaním materiálov dochádza k vzniku nových defektov a mnohokrát je pre prax nesmierne dôležité poznať ich dopad na zmenu vlastností materiálu. Ak sa chceme venovať štúdiu defektov, je vhodné najprv dobre poznať a naučiť sa určovať parametre látok pri ideálnych podmienkach bez defektov.

Táto práca sa venuje najmä tuhým látkam, pre ktoré je charakteristická usporiadanosť na veľkú vzdialenosť, čiže kryštálová štruktúra. Podľa tej sú látky rozdelené do siedmich kryštalografických sústav, z ktorých je odvodených štrnásť Bravaisových elementárnych buniek. Atómy jednotlivých kryštálov môžu byť spolu viazané rôznymi typmi väzieb. Vďaka tomu poznáme napríklad iónové, kovalentné či kovové kryštály. Kryštálovú štruktúru môžeme experimentálne zistiť pomocou röntgenového žiarenia z difrakčného obrazca. Na to je potrebné si zadefinovať túto štruktúru aj v inverznom priestore.

Z hľadiska správania sa tuhých látok v elektrickom poli ich delíme do troch hlavných skupín: vodiče, polovodiče a izolanty. Príslušnosť kryštálov do jednotlivých skupín je daná ich pásmovou štruktúrou. Pásmová štruktúra je vyjadrením energetickej štruktúry elektrónov. Vznik oblastí zakázanej energie je dôsledkom interakcie vodivostných elektrónov s iónovými zvyškami kryštálu. V práci sa budeme zaoberať najmä kovmi.

Pre výpočet základných parametrov tuhých látok z prvých princípov sme zvolili teóriu hustotového funkcionálu. Táto teória bola vytvorená na riešenie Schrödingerovej rovnice v Born-Oppenheimerovom priblížení, ktoré odstraňuje problém systému dvoch typov častíc tak, že kladné ióny zafixuje do pevných polôh. Ako už bolo spomenuté, sústredíme sa najmä na výpočet vlastností kovov. Teória hustotového funkcionálu je

vhodným riešením, lebo využíva rozvoj do rovinných vĺn a tým sa dajú voľné elektróny kovov veľmi dobre popísať.

Konkrétnu realizáciu výpočtu sme robili pomocou programu Abinit, ktorý využíva teóriu hustotového funkcionálu. Praktická časť práce pozostáva z podrobného popisu výpočtu základných parametrov pre hliník, a to: mriežkového parametra, bulk modulu, kohéznej energie a energie voľného povrchu. Ďalej bola spočítaná pásmová štruktúra kremíka. Na základe rôzneho rozloženia elektrónovej hustoty pre kremík a hliník sme si overili príčinu ich rozdielneho správania sa v elektrickom poli. Zatiaľ čo hliník je vodič, hneď za ním nasledujúci kremík, ktorý má len o jeden elektrón viac, je polovodič. Rovnaké parametre ako pre hliník sme spočítali aj pre magnetické α-železo s výnimkou energie voľného povrchu. Pri železe sme namiesto toho overovali rastúcu magnetizáciu s rastúcim objemom na jeden atóm a energetický rozdiel medzi α- a β-železom.

1 Kryštálová štruktúra

1.1 Kryštálová štruktúra v priamom priestore

Kryštalické látky sa vyznačujú usporiadanosťou na veľkú vzdialenosť v troch rozmeroch. Hovoríme, že majú kryštálovú štruktúru. Operácie, ktoré zobrazujú danú štruktúru samu do seba, nazývame operácie symetrie. Základným typom je translácia. Ďalšie sú: rotácia, inverzia stredom súmernosti, zrkadlenie a ich kombinácie.

Translácia sa uplatňuje v každom kryštáli. Nech **a**,**b**,**c** sú translačné vektory a **r** a **r´** sú polohové vektory ľubovoľných dvoch bodov, z ktorých zoskupenie atómov vyzerá rovnako. Potom platí: **r´** = **r** + u**a** + v**b** + w**c**. Ak u, v, w sú vhodne zvolené celé čísla, vektory **a**, **b**, **c** nazývame primitívne mriežkové vektory. Pri takomto posunutí dochádza k symetrii nielen v usporiadaní atómov ale aj fyzikálnych vlastností. Koncové body operácie translácie nazývame mriežkové alebo uzlové body. Sústava priamok prechádzajúca týmito bodmi sa nazýva mriežka. Kryštálová mriežka je len geometrickou abstrakciou. Platí

kryštálová štruktúra = kryštálová mriežka + báza

Báza je atóm, alebo skupina atómov, ktorú keď priradíme k mriežkovému bodu dostaneme konkrétnu kryštálovú štruktúru. Polohu j-teho atómu vzhľadom k uzlovému bodu vyjadríme ako $\mathbf{r}_j = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$ tak, aby: $0 \leq x, y, z \leq 1$.

Každý kryštál je invariantný voči rotácii o 360°. Existujú kryštály, ktoré sa zobrazia sami do seba aj pri otočení okolo osi o 180°, 120°, 90°, 60° a ich celočíselné násobky. Vtedy hovoríme o 2-, 3-, 4- a 6- početnej osi súmernosti.

Keď je kryštál súmerný podľa roviny vedenej jeho stredom, hovoríme o zrkadlení.

Kombináciou 2- početnej rotácie a zrkadlenia dostaneme operáciu inverzie.

Inverzia bodom alebo stredom súmernosti nastáva, keď môžeme bodom S (stred súmernosti) viesť priamku a každému bodu X polpriamky $\overline{SX}$ zodpovedá na opačnej polpriamke bod X´, pričom vzdialenosti oboch bodov od stredu súmernosti S sú totožné.

Kombináciou inverzie bodom a rotácie vzniká inverzná os súmernosti. [1, 2]

Množina operácií symetrie použitých v mriežkovom bode, voči ktorým je mriežka invariantná, tvorí bodovú grupu symetrie. Vzhľadom na tieto bodové grupy máme štrnásť rôznych typov mriežok, ktoré sú zoskupené v siedmich kryštalografických sústavách podľa siedmich typov elementárnych buniek. Prehľad kryštalografických sústav je uvedený v tabuľke 1.1. Elementárne bunky nazývame Bravaisove elementárne bunky. Dokážu vyplniť celý priestor vhodnými operáciami kryštálových translácií. Nie sú vždy totožné s primitívnymi bunkami. Primitívna bunka je elementárna bunka s minimálnym objemom a je definovaná primitívnymi translačnými vektormi. Pripadá na ňu jeden mriežkový bod.

Tab. 1.1 Prehľad kryštalografických sústav.

Kubická (kocková)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Tertagonálna (štvorcová)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Ortorombická (kosoštvorcová)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Monoklinická (jednoklonná)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$
Triklinická (trojklonná)	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Trigonálna (romboendrická)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90° < 120°$
Hexagonálna	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$

Uzlové body môžeme okrem vrcholov buniek umiestniť aj do ich stredu (stredovo centrovaná bunka), do stien (plošne centrovaná bunka) a do hornej a dolnej podstavy (bazálne centrovaná bunka). Bunky majúce uzlové body len vo vrcholoch mriežky nazývame prosté.

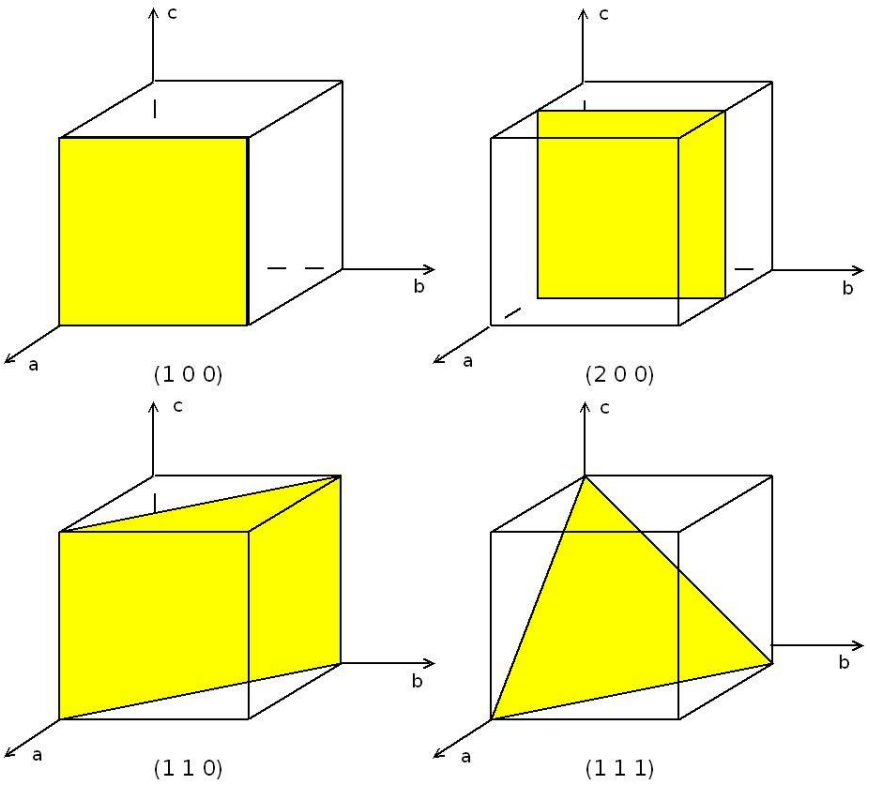
Prehľad štrnástich Bravaisových elementárnych buniek: *kubická* – prostá, stredovo centrovaná, plošne centrovaná, *tetragonálna* – prostá, stredovo centrovaná, *ortorombická* – prostá, stredovo centrovaná, bazálne centrovaná, plošne centrovaná, *trigonálna*, *hexagonálna*, *monoklinická* – prostá, bazálne centrovaná, *triklinická.* [1, 2, 3, 4]

Z praktického hľadiska je vhodné zaviesť spôsob, akým by sme vedeli jednoznačne určiť orientáciu kryštalických rovín, bez potreby udania ich polohy. Na toto slúžia indexy kryštálových rovín, nazývané tiež Millerove indexy. Postup pre stanovenie Millerových indexov:

1. Nájdeme priesečníky roviny s osami **a**, **b**, **c** a vyjadríme ich polohy v relatívnych súradniciach vzhľadom k dĺžkam jednotlivých translačných vektorov. Osi **a**, **b**, **c** sú translačné vektory.
2. Urobíme prevrátené hodnoty týchto čísel.
3. Tieto hodnoty prevedieme na najmenšieho spoločného menovateľa a vynásobíme týmto menovateľom.

Indexy píšeme do okrúhlych zátvoriek. Ak je index záporný, označujeme to znamienkom mínus nad týmto indexom. Napr. $(1\ \bar{1}\ 0)$ – rovina rovnobežná s osou **c** pretínajúca os **b** v zápornom smere. Rovina (2,0,0) je rovnobežná s rovinou (1,0,0), ale na osi **a** vytína polovičnú vzdialenosť. Príklady znázornenia niektorých rovín v kubickom kryštáli sú na obrázku 1.1.

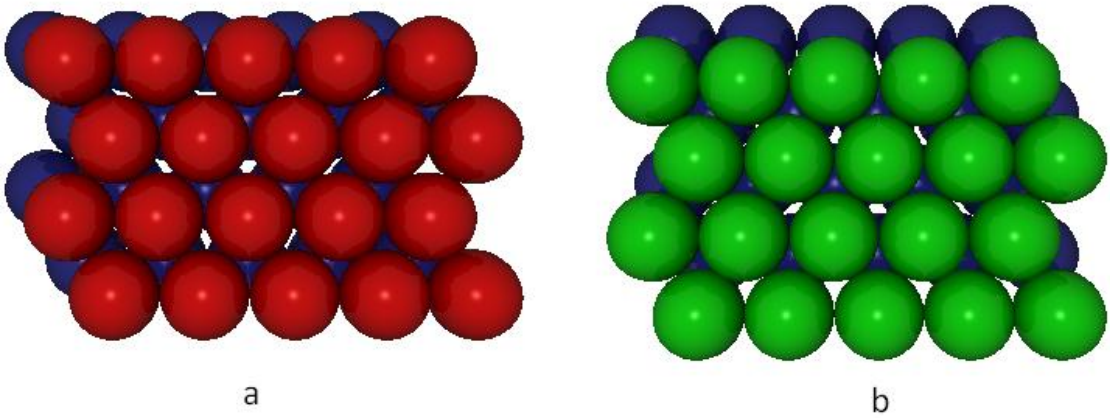
Na určenie smerov slúžia smerové indexy. Chceme posunúť bod A do bodu A´. Smer posunu udáva vektor **s** = u**a** + v**b** + w**c,** kde **a**, **b**, **c** sú mriežkové vektory. Trojicu najmenších možných celých čísel u, v, w označujeme ako smerové indexy a zapisujeme ich do hranatej zátvorky [u v w]. Spôsob označovania záporných indexov je rovnaký ako v prípade rovín. Napr.: $[u\ v\ \bar{w}]$. Pre kubické kryštály je vektor určený smerovými indexmi [u v w] kolmý na rovinu (u v w). V iných sústavách toto tvrdenie neplatí. [1, 2, 3]



Obr.1.1 Príklady znázornenia niektorých rovín v kubickom kryštáli.

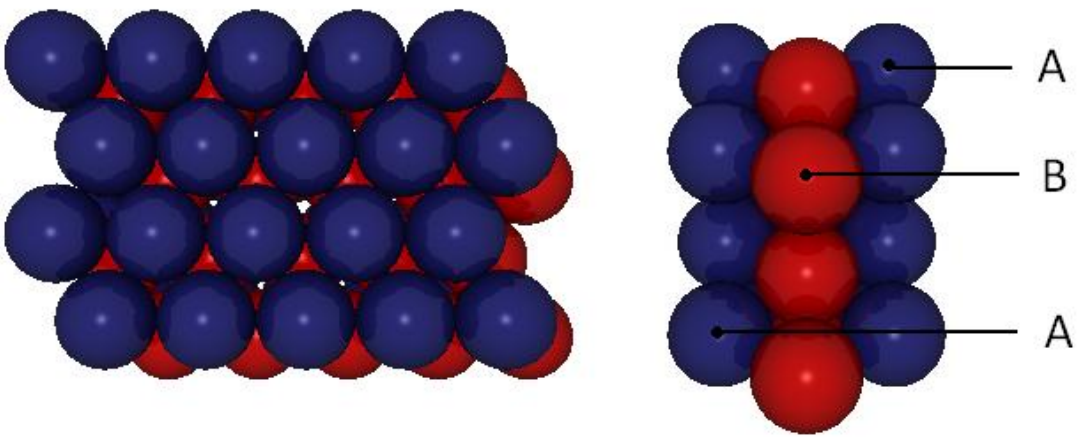
1.2 Najtesnejšie usporiadanie tuhých gúľ

Sú dve možnosti ako usporiadať rovnaké tuhé gule, aby zaplnili maximálny priestor. Na prvú vrstvu gúľ môžeme uložiť druhú vrstvu dvomi rozličnými spôsobmi znázornenými na obrázku 1.2.

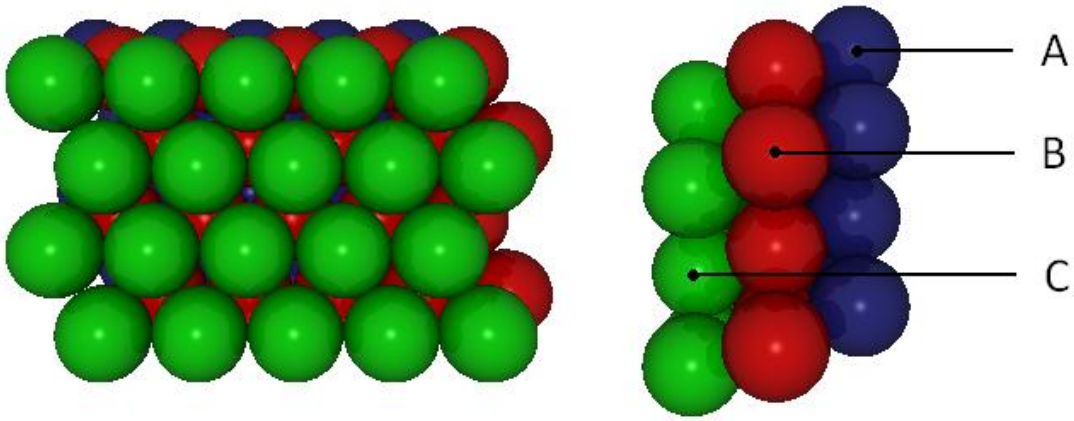


Obr. 1.2 Dva spôsoby kladenia druhej vrstvy pri najtesnejšom usporiadaní tuhých gúľ.

Prvú vrstvu označme ako vrstvu A (modrá). Druhú vrstvu kladenú ako na obrázku 1.2a označme ako vrstvu B (červená) a vrstvu uloženú ako na obrázku 1.2b nazvime vrstva C (zelená). Usporiadanie ABCABC... tvorí štruktúru s kubickou plošne centrovanou mriežkou (FCC) (Obr. 1.4) a usporiadanie ABAB... tvorí hexagonálnu štruktúru s najtesnejším usporiadaním (HCP) (Obr. 1.3). Obidve majú koeficient zaplnenia 0,740. Zhodujú sa aj v koordinačnom čísle 12. Ak chceme rozlíšiť kubickú štruktúru od hexagonálnej, musíme sa pozrieť na usporiadanie druhých najbližších susedov. Nakoľko väzobná energia nezávisí len na počte väzieb s najbližšími susedmi, medzi štruktúrami je energetický rozdiel. Báza hexagonálnej primitívnej bunky obsahuje dva atómy a primitívna bunka štruktúry FCC obsahuje jeden atóm.



Obr. 1.3 Usporiadanie vrstiev tuhých gúľ pri hexagonálnej štruktúre s najtesnejším usporiadaním.

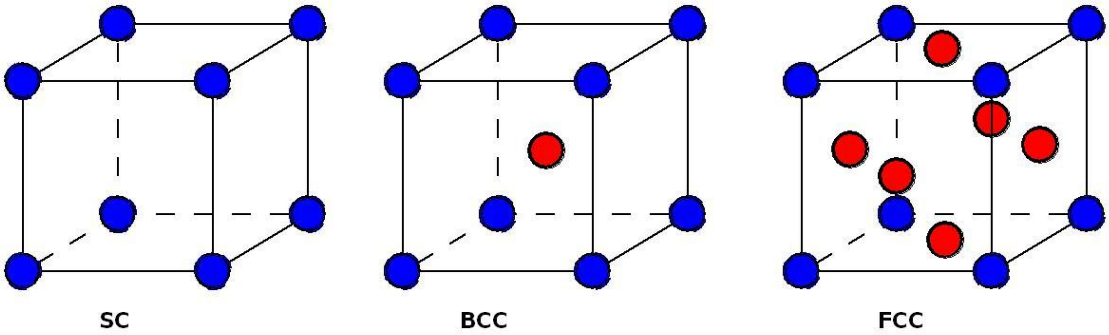


Obr. 1.4 Usporiadanie vrstiev tuhých gúľ pri štruktúre s kubickou plošne centrovanou mriežkou.

Tesné usporiadanie je typické pre kovy. Pri vhodnej teplote mnoho z nich ľahko prechádza medzi FCC a HCP. [1, 4]

1.3 Kubická sústava

Kubická sústava obsahuje tri typy mriežok. Kubickú mriežku prostú (SC), stredovo centrovanú (BCC) a plošne centrovanú (FCC). Sú znázornené na obrázku 1.5. Porovnanie ich základných parametrov je uvedené v tabuľke 1.2.



Obr. 1.5 Kubická mriežka prostá (SC), stredovo centrovaná (BCC) a plošne centrovaná (FCC).

Elementárnou bunkou SC je kocka s hranou dĺžky a, pričom uzlové body sa nachádzajú vo vrcholoch kocky. V tomto prípade je elementárna bunka súčasne bunkou primitívnou. Primitívne translačné vektory sú:

$$\mathbf{a}=a\mathbf{i} \quad \mathbf{b}=a\mathbf{j} \quad \mathbf{c}=a\mathbf{k}$$

kde **i**, **j**, **k** sú na seba kolmé jednotkové vektory pravotočivej kartézskej súradnicovej sústavy.

Elementárnu bunku BCC dostaneme tak, že jeden uzlový bod umiestnime aj do stredu kocky SC. Ak umiestnime uzlové body do stredov strán kocky SC, dostaneme elementárnu bunku FCC. V týchto dvoch prípadoch už elementárna bunka nie je súčasne bunkou primitívnou. Preto pre primitívne bunky týchto mriežok musíme zadefinovať iné translačné vektory.

Primitívne translačné vektory pre BCC sú:

$$\mathbf{a} = \frac{1}{2}a(\mathbf{i}+\mathbf{j}+\mathbf{k})$$

$$\mathbf{b} = \frac{1}{2}a(-\mathbf{i}+\mathbf{j}+\mathbf{k})$$

$$\mathbf{c} = \frac{1}{2}a(\mathbf{i}-\mathbf{j}+\mathbf{k})$$

Primitívne translačné vektory pre FCC sú:

$$\mathbf{a} = \frac{1}{2}\mathrm{a}(\mathbf{i} + \mathbf{j})$$

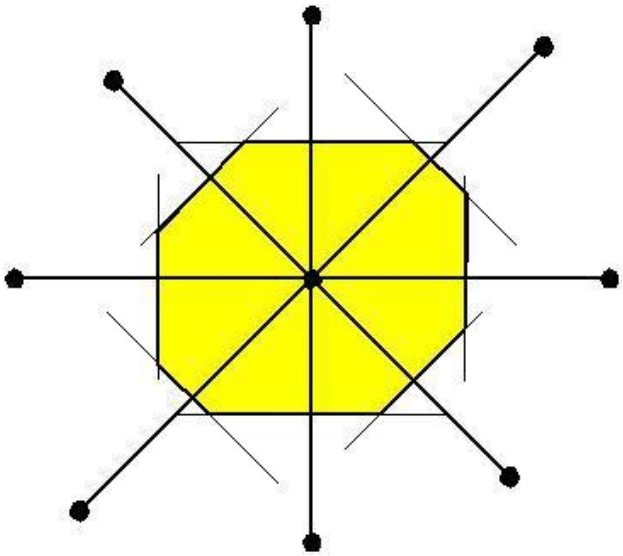
$$\mathbf{b} = \frac{1}{2}\mathrm{a}(\mathbf{j} + \mathbf{k})$$

$$\mathbf{c} = \frac{1}{2}\mathrm{a}(\mathbf{i} + \mathbf{k})$$

Voľba primitívnej bunky a primitívnych mriežkových vektorov nie je jediná možná. Obyčajne sa však ako primitívna bunka používa Wigner-Seitzova bunka. Pri jej konštrukcii postupujeme nasledovne:

1. Nakreslíme spojnice daného mriežkového bodu so všetkými blízkymi mriežkovými bodmi.
2. Stredmi týchto spojníc vedieme plochy na ne kolmé. Tieto plochy ohraničujú primitívnu bunku. Každá takáto primitívna bunka obsahuje práve jeden mriežkový bod.

Pre lepšiu názornosť je na obrázku 1.6 nakreslená Wigner-Seitzova bunka v 2D priestore. [1, 3]



Obr. 1.6 Wigner-Seitzova bunka v 2D priestore.

Tab. 1.2 Porovnanie základných parametrov kubickej mriežky prostej (SC), stredovo centrovanej (BCC) a plošne centrovanej (FCC). [1]

	SC	BCC	FCC
Objem elementárnej bunky	a^3	a^3	a^3
Počet mriežkových bodov pripadajúcich na 1 bunku	1	2	4
Objem primitívnej bunky	a^3	$\frac{1}{2}a^3$	$\frac{1}{4}a^3$
Počet najbližších susedov[a]	6	8	12
Vzdialenosť najbližších susedov	a	0,866a	0,707a
Počet 2. susedov	12	6	6
Vzdialenosť 2. susedov	1,414a	a	a
Koeficient zaplnenia[b]	0,524	0,680	0,740

[a]Označuje sa tiež ako koordinačné číslo.

[b]Podiel objemu, ktorý môžeme vyplniť tuhými guľami a celkového objemu.

1.4 Diamantová štruktúra

Elementárnou bunkou diamantovej štruktúry je bunka FCC, ktorej báza obsahuje dva identické atómy. Môžeme si ju predstaviť ako dve FCC mriežky v sebe, pričom jedna je posunutá o štvrtinu telesovej uhlopriečky. Elementárna bunka obsahuje osem atómov a primitívna dva. Každý atóm má štyroch najbližších a dvanásť druhých najbližších susedov. Koeficient zaplnenia je nízky, iba 0,34. Atómy sú pospájané kovalentnou väzbou so štyrmi najbližšími susedmi. V tejto štruktúre kryštalizuje uhlík, kremík alebo germánium. [1, 3, 5]

1.5 Väzby

1.5.1 Iónové kryštály

Iónová väzba je dôsledkom elektrostatickej interakcie rôzne nabitých iónov. Takúto väzbu tvoria kryštály tvorené kombináciou prvkov, ktoré majú takmer zaplnené valenčné pásmo (6. a 7. skupina periodickej sústavy prvkov - PSP) s prvkami, ktoré majú vo valenčnej sfére len jeden alebo dva elektróny (1. a 2. skupina v PSP). Predpokladom pre vytvorenie väzby je nízka ionizačná energia atómov 1. a 2. skupiny. Atóm s takmer plným valenčným pásom preberie elektróny atómu s menším počtom valenčných elektrónov. Vznikne kladný a záporný ión. Elektrónové konfigurácie obidvoch iónov odpovedajú elektrónovým konfiguráciám inertných plynov, kde rozloženie náboja má približne guľovú symetriu. Medzi kladným a záporným iónom pôsobí príťažlivá elektrostatická sila. Aby sa ióny nezrazili, musí pôsobiť aj sila odpudivá. Tá je dôsledkom elektrostatického odpudzovania kladných jadier iónov, keď sa k sebe priblížia na malú vzdialenosť. Väzba vzniká pri rovnováhe týchto síl. Príťažlivej interakcii môžeme pripísať zápornú energiu a odpudivej kladnú. Ióny sa usporiadajú takým spôsobom, aby minimalizovali celkovú energiu. Typická je kubická mriežka prostá, v ktorej kryštalizuje napríklad chlorid sodný NaCl. Iónová väzba je veľmi silná. [1, 3, 6, 7]

1.5.2 Kovalentné kryštály

Kovalentná väzba pôsobí medzi neutrálnymi atómami. Je typická pre prvky 3.-5. skupiny PSP. Keďže atómy nemajú úplne zaplnené valenčné sféry, pri prekryve orbitálov môžu elektróny atómu A obsadzovať stavy atómu B a naopak bez excitácie. Atómy zdieľajú svoje elektróny. Každý prispeje do väzby jedným elektrónom a nedá sa rozlíšiť, ktorý elektrón patrí ktorému atómu. Spin zdieľaných elektrónov je antiparalelný. Elektróny tvoriace väzbu sú prevažne lokalizované medzi viazanými atómami. Kovalentná väzba je silne smerová. Je to zároveň pevná väzba, až porovnateľná s iónovou. Môže nastať situácia, kedy síce sú dva atómy viazané kovalentnou väzbou, ale ich spoločné elektróny viacej preferujú jeden atóm pred druhým. Vtedy dochádza k vzniku tzv. indukovanej iónovej väzby. Existuje spojitý prechod od kryštálov s kovalentnou väzbou ku výlučne iónovým kryštálom.

V prechodných prípadoch sa určuje percentuálny podiel iónovej väzby. Typickým príkladom kovalentnej väzby je diamantová štruktúra uhlíka či kremíka. Obidva majú štyri valenčné elektróny, ktoré poskytnú do väzieb so štyrmi najbližšími susedmi. [1, 3, 6, 7]

1.5.3 Kovové kryštály

Pri kovalentných kryštáloch boli elektróny spoločné pre dva atómy. Pri kovovej väzbe poskytne každý atóm jeden alebo dva elektróny, ktoré sú spoločné pre všetky atómy. Tieto elektróny sa môžu voľne pohybovať po celom kryštáli. Nazývame ich aj vodivostné elektróny, lebo sú schopné viesť elektrický prúd. Kovová väzba je pomerne slabá. Môžeme si ju predstaviť ako skupinu kladných nábojov, ktoré sa navzájom síce odpudzujú, ale drží ich pohromade takmer homogénny elektrónový plyn majúci záporný náboj. K väzbe prispieva aj fakt, že vodivostný elektrón má nižšiu kinetickú energiu ako elektrón viazaný v samostatnom atóme. Väzbou sa znižuje energia valenčných elektrónov. Pri prechodných kovoch a tesne za nimi nasledujúcich kovoch k väzobnej energii čiastočne prispievajú aj elektróny d orbitálov. Kovy kryštalizujú najmä v tesne usporiadaných štruktúrach ako FCC (hliník, zlato, striebro), HCP (zinok, kadmium, kobalt) a BCC (chróm, volfrám, α-železo). [1, 3, 6, 7]

1.6 Kryštálová štruktúra v inverznom priestore

Kryštálovú štruktúru môžeme experimentálne zistiť pomocou röntgenového (RTG) žiarenia. Keď ožiarime kryštál RTG žiarením, každý atóm rozptýli časť žiarenia. Rozptýlené vlny spolu interferujú. Pre isté uhly je táto interferencia konštruktívna a my môžeme na tienidle pozorovať skupinu jasných bodov. RTG žiarenie používame preto, lebo jeho vlnová dĺžka je porovnateľná s medziatomárnou vzdialenosťou. Keby sme použili väčšie vlnové dĺžky, nedošlo by k interferencii. Takéto žiarenie by mriežku obišlo bez povšimnutia. Príliš krátke vlnové dĺžky nie je vhodné používať, pretože dostaneme veľmi husto usporiadané body, v ktorých sa nám zle orientuje. K interferencii dochádza v rámci jednej atomárnej vrstvy ale aj medzi jednotlivými vrstvami. Difrakčný obrazec je obrazom nie priamej ale inverznej mriežky. Ak chceme pomocou neho určiť štruktúru kryštálu potrebujeme túto mriežku, nazývanú tiež reciproká, poznať. [1, 3]

1.6.1 Braggov zákon

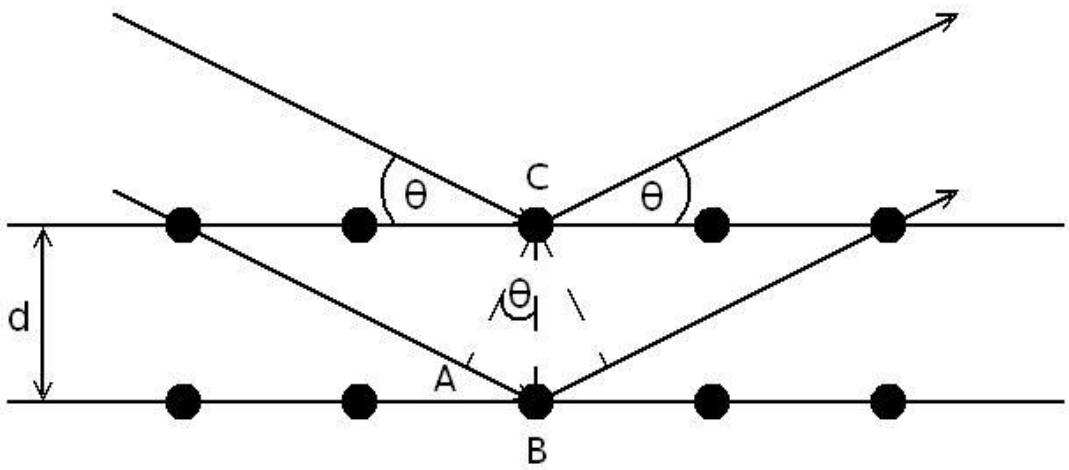
Každý kryštál môžeme považovať za systém rovnobežných rovín atómov, ktoré sú od seba rovnako vzdialené. Nechajme na takýto systém rovín dopadať RTG žiarenie pod uhlom θ. Každá rovina odráža malú časť žiarenia. Uvažujeme iba o pružnom rozptyle, čo znamená, že sa vlnové dĺžky dopadajúceho a odrazeného žiarenia rovnajú. Lúče odrazené od susedných rovín majú dráhový rozdiel Δ, ktorý určíme z trojuholníka ABC na obrázku 1.7.

$$\Delta = 2|AB| = 2d\sin\theta$$

kde d je vzájomná vzdialenosť dvoch rovín.
Aby spolu odrazené lúče konštruktívne interferovali, musí byť splnená podmienka

$$\Delta = 2d\sin\theta = n\lambda \qquad (1\text{-}1)$$

kde n je celé číslo a λ je vlnová dĺžka dopadajúceho žiarenia.
Rovnicu (1-1) nazývame Braggov zákon. Je dôsledkom periodicity mriežky a podáva jednoduché vysvetlenie difrakcie na kryštáli. Uhly spĺňajúce rovnicu (1-1) nazývame Braggove uhly. Určujú smery, v ktorých môžeme pozorovať odrazené RTG žiarenie.



Obr. 1.7 Odraz RTG žiarenia na dvoch rovnobežných rovinách atómov vzdialených d.

V skutočnosti je však situácia zložitejšia. Braggov zákon, ako sme ho uviedli, je aplikovateľný ani nie tak na jednotlivé atómy kryštálov, ako na uzlové body ich mriežok. Ak báza daného kryštálu obsahuje len jeden atóm, pozície uzlových bodov a atómov sú rovnaké. Odrazené RTG žiarenie pozorujeme v smeroch určených Braggovým zákonom. Ak báza obsahuje viac atómov, nemôžeme ich stotožniť s uzlovými bodmi. Môže sa stať, že hoci Braggov zákon reflexiu pod daným uhlom povoľuje, my ju nepozorujeme kvôli deštruktívnej interferencii medzi atómami v báze. Odrazené žiarenie mimo Braggových uhlov pozorovať nemôžeme. [1, 3]

1.6.2 Reciproká mriežka

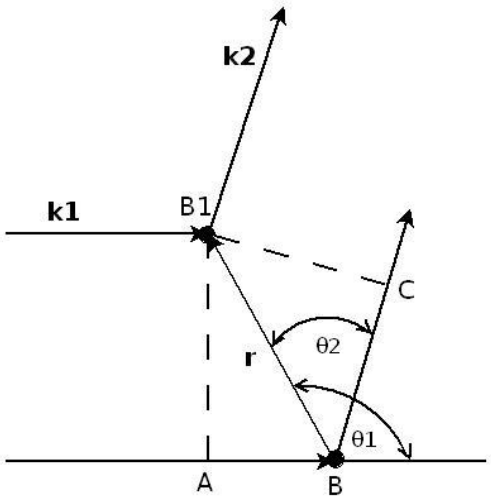
Majme bod priamej mriežky B a bod B1 ktorý dostaneme transláciou **r**. Nech uhly θ_1 a θ_2 sú uhly, ktoré zviera vektor **r** s vlnovými vektormi dopadajúceho a rozptýleného RTG žiarenia (Obr.1.8). Potom pre dráhový posun rozptýlených vĺn dostaneme

$$\Delta = |AB| + |BC| = r\cos(\pi - \theta_1) + r\cos(\theta_2) \qquad (1\text{-}1)$$

Aby bola splnená podmienka konštruktívnej interferencie, musí platiť

$$\Delta = r\cos(\pi - \theta_1) + r\cos(\theta_2) = n\lambda \qquad (1\text{-}2)$$

kde n je celé číslo.



Obr. 1.8 Interferencia dvoch vĺn na dvoch bodoch mriežky.

Nech $\mathbf{k_1}$ je vlnový vektor dopadajúceho a $\mathbf{k_2}$ rozptýleného žiarenia. Keďže uvažujeme o pružnom rozptyle, ich veľkosti sa rovnajú. $\mathbf{\Delta k} = \mathbf{k_2} - \mathbf{k_1}$ označme vektor, ktorý udáva zmenu vlnového vektora pri rozptyle. Platí:

$$\mathbf{r}.\mathbf{k_1} = rk\cos(\theta_1) \tag{1-3}$$

$$\mathbf{r}.\mathbf{k_2} = rk\cos(\theta_2) \tag{1-4}$$

Kombináciou rovníc (1-2), (1-3) a (1-4) dostaneme

$$\mathbf{r}.\mathbf{\Delta k} = rk\cos(\theta_2) + rk\cos(\theta_1) = \Delta \tag{1-5}$$

Aby sme splnili podmienku konštruktívnej interferencie, zmena vlnového vektora $\mathbf{\Delta k}$ musí byť taká, aby sa rovnica (1-5) rovnala celočíselnému násobku vlnovej dĺžky dopadajúceho RTG žiarenia. Musíme nájsť vektor **G**, ktorý pre všetky vektory **r** spájajúce dvojice mriežkových bodov Bravaisovej mriežky spĺňa rovnicu

$$\mathbf{r}.\mathbf{G} = \Delta = n\lambda \tag{1-6}$$

Vektor **r** je definovaný nasledovne

.

$$\mathbf{r} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$$

kde **a**, **b**, **c** sú primitívne vektory Bravaisovej mriežky a n_1, n_2, n_3 sú celé čísla.
Rovnica (1-6) bude splnená pre ľubovoľné **G** spĺňajúce tieto tri rovnice:

$$\mathbf{a}.\mathbf{G} = 2\pi m_1$$
$$\mathbf{b}.\mathbf{G} = 2\pi m_2$$
$$\mathbf{c}.\mathbf{G} = 2\pi m_3$$

kde m_1, m_2, m_3 sú celé čísla.

Vektor **G** môžeme napísať ako

$$\mathbf{G} = m_1\mathbf{A} + m_2\mathbf{B} + m_3\mathbf{C}$$

kde **A**, **B**, **C** sú primitívne vektory reciprokej mriežky definované nasledovne:

$$\mathbf{A} = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a}.(\mathbf{b} \times \mathbf{c})}$$

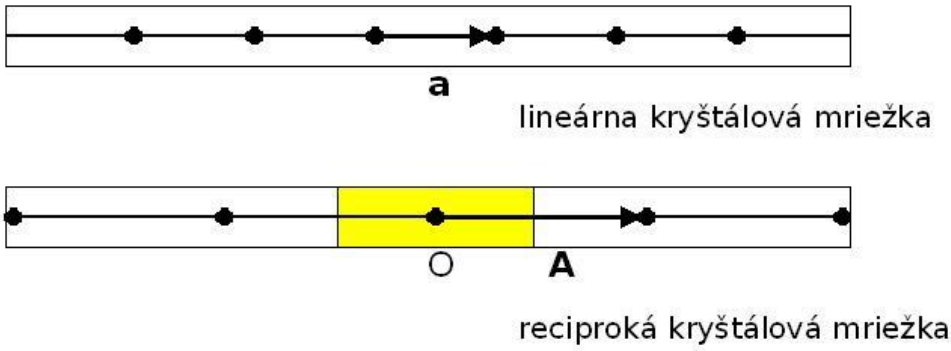
$$\mathbf{B} = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a}.(\mathbf{b} \times \mathbf{c})}$$

$$\mathbf{C} = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a}.(\mathbf{b} \times \mathbf{c})}$$

Koncové body vektora **G** sú uzlové body reciprokej mriežky. Ku každej mriežke v priamom reálnom priestore existuje aj mriežka v inverznom priestore. Táto mriežka je veľmi dôležitá pre röntgenografiu. Množina vektorov **G** určuje možné reflexie RTG žiarenia. Ku konštruktívnej interferencii rozptýlených vĺn dochádza vtedy, ak sa zmena vlnového vektoru **Δk** rovná niektorému z vektorov **G**. Toto ale nie je jediný význam inverznej mriežky. Používa sa napríklad aj v mnohých počítačových simuláciách. Aby sme mohli porovnávať vektory **G** a **Δk**, musia mať rovnaký rozmer. Z toho vyplýva, že veľkosť reciprokých primitívnych vektorov má rozmer m^{-1}.

Vektor **G** je kolmý na rovinu určenú Millerovými indexmi (m_1 m_2 m_3) a jeho veľkosť sa rovná 2π-násobku prevrátenej hodnoty vzdialenosti dvoch takýchto rovnobežných rovín prechádzajúcich začiatkom a koncom tohto vektora.

Zvláštnu dôležitosť v teórii šírenia vĺn majú Brillouinove zóny. Sú to útvary ohraničené rovinami, ktoré prechádzajú stredmi vektorov reciprokej mriežky vedených z počiatku a sú na ne kolmé. Vlna, ktorej vlnový vektor je vedený z počiatku a končí na niektorej z týchto rovín, spĺňa difrakčnú podmienku. Najmenší útvar úplne ohraničený rovinami sa nazýva prvá Brillouinova zóna. Prvá Brillouinova zóna pre jednorozmernú mriežku je na obrázku 1.9. [1, 2, 3]



Obr. 1.9 Kryštálová mriežka a k nej inverzná mriežka v jednom rozmere. Žltou farbou je vyznačená 1. Brillouinova zóna.

1.6.3 Ewaldova konštrukcia

Ewaldova konštrukcia nám umožňuje určiť, ktoré body reciprokej mriežky (resp. roviny priamej mriežky) a v akom smere odrazia dopadajúci RTG zväzok, ak poznáme jeho vlnovú dĺžku, smer dopadu a orientáciu vzorky. Tiež môžeme predpovedať, ako orientovať vzorku kryštálu, aby sme zmapovali príslušné body reciprokej mriežky. Ewaldovu konštrukciu môžeme chápať aj ako geometrickú interpretáciu Braggovej difrakčnej podmienky.

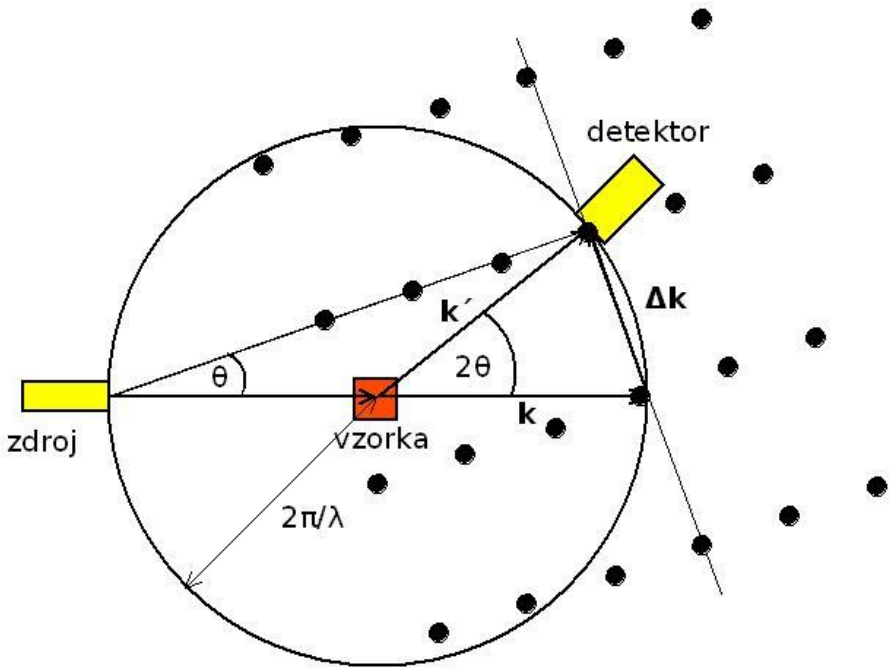
Postup tvorby Ewaldovej konštrukcie:

1. Nakreslíme vlnový vektor dopadajúceho žiarenia **k** od detektora ku vzorke kryštálu.
2. Nakreslíme guľovú plochu (Ewaldova sféra) s polomerom $\frac{2\pi}{\lambda}$, kde λ je vlnová dĺžka dopadajúceho žiarenia. Jej stred umiestnime tam, kde si predstavujeme vzorku kryštálu.
3. Nakreslíme vektor rozptýleného žiarenia **k´** smerujúci od vzorky kryštálu k detektoru.
4. Vlnový vektor **k** posunieme tak, aby mal s vektorom **k´** spoločný počiatok.
5. Zakreslíme reciprokú mriežku. Jej počiatok umiestnime do koncového bodu vektora **k**.
5. Nakreslíme rozptylový vektor **Δk**.

Na obrázku 1.10 je pre lepšiu názornosť nakreslená Ewaldova konštrukcia v dvoch rozmeroch.

Braggova podmienka difrakcie je splnená len pre dvojice bodov ležiacich na Ewaldovej sfére. K difrakcii v smere **k´** dochádza práve vtedy, keď vektor **k´** končí

na niektorom uzle reciprokej mriežky. (Vektor **k** musí končiť na uzle reciprokej mriežky, pretože sme tam umiestnili jej počiatok.) Ak nie, tak detektor nebude v danom smere zaznamenávať nič. Ewaldova sféra môže pretínať viac ako dva body. Znamená to, že lúč je odrazený viacerými rovinami. Ak pretína len počiatočný bod, indikuje to, že pri danej orientácii kryštálu k difrakcii nedochádza. Pre vlnové vektory kratšie ako $\frac{1}{2}\frac{2\pi}{a}$, kde a je mriežkový parameter, neexistuje priesečník Ewaldovej sféry s uzlami reciprokej mriežky. To je príčinou existencie maximálnej povolenej vlnovej dĺžky pre skúmanie difrakcie na kryštáli. Vlnová dĺžka sa vo vlnovom vektore vyskytuje v prevrátenej hodnote. Ak je väčšia ako dvojnásobok mriežkového parametra, k difrakcii nemôže dôjsť. Zároveň vidíme, že pravdepodobnosť prieniku guľovej plochy s uzlom a zároveň aj pravdepodobnosť difrakcie vzrastá so zväčšujúcou sa dĺžkou vektora **k,** čo zodpovedá kratším vlnovým dĺžkam dopadajúceho žiarenia. [8, 9, 10, 11]



Obr. 1.10 Ewaldova konštrukcia v 2D priestore.

1.6.4 Inverzný priestor a kubická sústava

Inverzný priestor nazývame aj k-priestor. Body v tomto priestore označujeme ako k-body. Označenie inverzný je výstižné. Veličiny majúce v priamom priestore rozmer metra, majú v tom inverznom rozmer m^{-1}. Čím dlhšia vzdialenosť a väčší objem

v priamom priestore, tým kratšia vzdialenosť a menší objem v priestore inverznom. Pekne sa do dá ukázať na kubickej sústave.

Reciproká mriežka k SC mriežke je taktiež kubická mriežka prostá a jej primitívne translačné vektory sú:

$$\mathbf{A} = \frac{2\pi}{a}\mathbf{i}$$

$$\mathbf{B} = \frac{2\pi}{a}\mathbf{j}$$

$$\mathbf{C} = \frac{2\pi}{a}\mathbf{k}$$

Hranice 1. Brillouinovej zóny tvorí šesť rovín, ktoré prechádzajú stredmi vektorov ±**A**, ±**B**, ±**C** a sú na ne kolmé.

Reciprokou mriežkou k mriežke BCC je mriežka FCC s primitívnymi translačnými vektormi:

$$\mathbf{A} = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} + \mathbf{j})$$

$$\mathbf{B} = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{j} + \mathbf{k})$$

$$\mathbf{C} = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} + \mathbf{k})$$

Reciprokou mriežkou k mriežke FCC je mriežka BCC, ktorá má primitívne translačné vektory:

$$\mathbf{A} = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k})$$

$$\mathbf{B} = \frac{2\pi}{a}(-\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k})$$

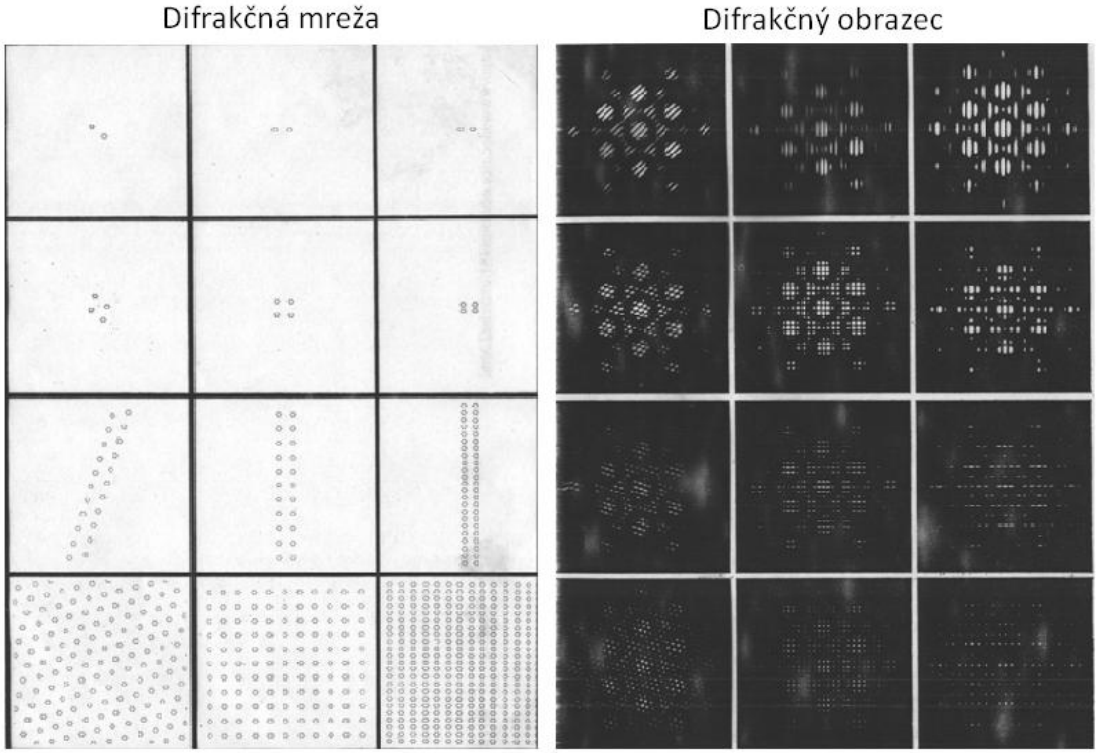
$$\mathbf{C} = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k})$$

V inverzných translačných vektoroch sa mriežkový parameter a vyskytuje v menovateli. So vzrastajúcim mriežkovým parametrom teda dĺžka translačných vektorov v k-priestore klesá. Zatiaľ čo v priamom priestore má najväčší objem prostá mriežka a najmenší plošne centrovaná, v k-priestore je to naopak. Viď. tabuľka 1.3.

Tab. 1.3 Porovnanie objemov priamej a inverznej kubickej mriežky prostej (SC), stredovo centrovanej (BCC) a plošne centrovanej (FCC).

	SC	BCC	FCC
Objem primitívnej bunky priamej mriežky	a^3	$\frac{1}{2}a^3$	$\frac{1}{4}a^3$
Objem primitívnej bunky reciprokej mriežky	$\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$	$2\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$	$4\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$

Zložité štruktúry majú pomerne jednoduché difrakčné obrazce. Príčinou je zvýšená prítomnosť deštruktívnej interferencie. Je pre ne menšia pravdepodobnosť, že bude splnená Braggova difrakčná podmienka. Tento jav si môžeme všimnúť na obrázku 1.11. [1, 3, 12]



Obr. 1.11 Difrakčné mreže rôznej zložitosti a k nim prislúchajúce difrakčné obrazce. S nárastom počtu bodov mreže dochádza k zmenšovaniu difrakčnej stopy v smere ich nárastu. [12]

2 Elektrónová štruktúra

2.1 Elektrónová štruktúra v priamom priestore

Základnou pohybovou rovnicou kvantovej fyziky je Schrödingerova rovnica. Jej stacionárna forma pre elektrón pohybujúci sa v potenciáli U má tvar

$$-\frac{\hbar^2}{2\mathrm{m_e}}\frac{\partial^2\psi(\mathrm{r})}{\partial\mathrm{r}^2}+U(\mathrm{r})\psi(\mathrm{r})=E\psi(\mathrm{r}) \qquad (2\text{-}1)$$

kde $-\frac{\hbar^2}{2\mathrm{m_e}}\frac{\partial^2}{\partial\mathrm{r}^2}$ je kinetická energia elektrónu. Stacionárny stav je stav s presne definovanou energiou E. Každej takejto energii prislúcha vlnová funkcia ψ. Vlnové funkcie označujeme tiež ako orbitály alebo elektrónové vlnové stavy. Jej kvadrát zodpovedá pravdepodobnosti, že elektrón sa nachádza v bode danom polohovým vektorom **r.**

Pre názornosť uvažujme o atóme vodíka. Schrödingerova rovnica pre elektrón v atóme vodíka je totožná s rovnicou (2-1). Potenciál U v tomto prípade zodpovedá coulombickému potenciálu

$$\mathrm{U(r)}=-\frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0\mathrm{r}}$$

kde e je náboj elektrónu a ε_0 permitivita vákua. Riešenie Schrödingerovej rovnice s takto zadaným potenciálom vedie na kvantové čísla n, l a m. Sú to celé čísla a je nimi daná výsledná vlnová funkcia elektrónu.

Číslo n nazývame hlavné kvantové číslo. Udáva, na ktorej energetickej hladine sa elektrón nachádza. Nadobúda hodnoty n = 1, 2, 3, …

Číslo l je vedľajšie kvantové číslo. Udáva moment hybnosti elektrónu, t. j. či existuje smer, v ktorom je preferenčne lokalizovaný. Musí spĺňať podmienku $l + 1 \leq n$. Hodnotám l = 0, 1, 2, 3 zodpovedajú typy orbitálov s, p, d, f.

Magnetické kvantové číslo m vyjadruje priemet momentu hybnosti do osi z. Môže mať hodnoty $-l \leq m \leq +1$. Súvisí so Zeemanovým javom. Po umiestnení atómov do silného magnetického poľa pozorujeme rozštiepenie spektrálnych čiar. V magnetickom poli sa energia elektrónov v danom orbitáli líši.

Uveďme si príklad. Majme druhú energetickú hladinu charakterizovanú energiou E_2. Hlavnému kvantovému číslu n = 2 zodpovedajú dve vedľajšie kvantové čísla, a to l = 0 a l = 1. Nulové vedľajšie kvantové číslo znamená, že elektrón nemá preferenčný smer lokalizácie a vlnová funkcia je sféricky symetrická. Pre l = 1 elektrón už má preferenčný smer, čiže aj moment hybnosti. Jeho z-tová zložka môže byť nulová pre m = 0, v smere osi z pre m = 1 a proti smeru osi z pre m = -1.

Elektróny nemajú len moment hybnosti daný preferenčným smerom ich lokalizácie, ale každý elektrón má aj svoj vlastný moment hybnosti. Tento moment popisuje spinové číslo s. Pre elektróny nadobúda hodnoty $\pm\frac{1}{2}$. [13, 14]

2.2 Pásmová štruktúra tuhých látok

2.2.1 Vznik zakázaných pásiem

Pásmová štruktúra je vyjadrením energetickej štruktúry elektrónov. Sú energie, ktorým nezodpovedajú žiadne vlnové stavy. Tieto energie tvoria zakázané pásma. Ich existencia má rozhodujúci vplyv na to, či je pevná látka kov, polovodič alebo izolant.

Schrödingerova rovnica pre voľný elektrón neinteragujúci s kladnými iónmi ani ostatnými elektrónmi v jednom rozmere má tvar

$$\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} = E\psi(x) \tag{2-2}$$

Vlnovú funkciu elektrónu napíšeme ako superpozíciu rovinnej vlny postupujúcej v smere osi x a v smere –x

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \tag{2-3}$$

Dosadením rovnice (2-3) do rovnice (2-2) dostaneme vzťah pre energiu

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e}k^2$$

Energia elektrónu závisí od vlnového vektora kvadraticky. Závislosť má tvar paraboly (Obr. 2.2a). Nevznikli žiadne zakázané energie.

Zakázané pásma sú dôsledkom interakcie vodivostných elektrónov s iónovými zvyškami kryštálu. V našom výpočte sme túto interakciu zanedbali, preto žiadne zakázané pásma nevznikli.

Skúsime zahrnúť interakciu elektrónov s iónmi. Táto interakcia ovplyvní vzťah medzi energiou a vlnovým vektorom. Vlnovú funkciu elektrónu napíšme ako

$$\psi(x) = Ae^{ikx} \tag{2-4}$$

Na hraniciach 1. Brillouinovej zóny má vlnový vektor hodnotu $k = \pm\frac{\pi}{a}$. Dosadíme ho do vlnovej funkcie elektrónu (2-4) a dostaneme

$$\psi_1(x) = Ae^{i\frac{\pi}{a}x}$$

$$\psi_2(x) = Ae^{-i\frac{\pi}{a}x}$$

kde $\psi_1(x)$ je elektrón postupujúci v smere osi x a $\psi_2(x)$ je elektrón postupujúci v smere –x.

Vieme, že pre vlnové vektory končiace na 1. Brillouinovej zóne je splnená Braggova difrakčná podmienka. Elektrón charakterizovaný takýmto vlnovým vektorom je odrazený od mriežky v jednom i druhom smere a nemôže sa voľne šíriť po mriežke. Pre popis tohto elektrónu použijeme vlnové funkcie zodpovedajúce stojatému vlneniu vytvorené sčítaním a odčítaním vlnových funkcií $\psi_1(x)$ a $\psi_2(x)$.

$$\psi_I(x) = 2A\cos\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

$$\psi_{II}(x) = 2iA\sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

Pre druhé mocniny platí:

$$|\psi_I(x)|^2 = 4A^2\cos^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

$$|\psi_{II}(x)|^2 = 4A^2\sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

Elektróny popísané vlnovou funkciou $\psi_I(x)$ sa zdržiavajú prevažne v oblasti iónov, zatiaľ čo elektróny zodpovedajúce $\psi_{II}(x)$ sú lokalizované najmä medzi iónmi. Medzi kladnými iónmi a elektrónmi pôsobí príťažlivá coulombická sila. Táto sila je samozrejme väčšia pre elektróny lokalizované pri jadrách. Nakoľko táto príťažlivá potenciálna energia je záporná, elektróny vlnovej funkcie $\psi_I(x)$ majú celkovú energiu nižšiu ako elektróny funkcie $\psi_2(x)$. Prítomnosť iónov štiepi energie na hraniciach Brillouinových zón na dva stavy E_1 a E_2. Rozdiel týchto energií udáva šírku zakázaného pásu.

Bloch dokázal, že riešenie Schrödingerovej rovnice pre elektróny v ľubovoľnom kryštáli môžeme napísať ako súčin funkcie $u_k(x)$ a rovinnej vlny.

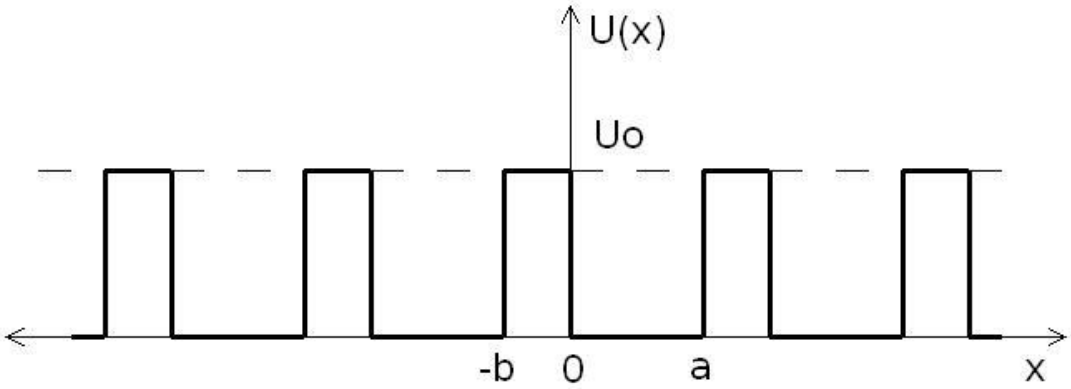
$$\psi(x) = u_k(x)e^{ikx - i\omega t} \tag{2-5}$$

kde $u_k(x)$ je periodická funkcia s periódou mriežkového parametra a, a mení sa v závislosti od vlnového vektora **k**. Platí

$$u_k(x + a) = u_k(x)$$

Vlnové funkcie zapísané ako (2-5) nazývame Blochove vlnové funkcie. [1, 3]

Jedným z typov periodických potenciálov, pre ktorý vieme analyticky vyriešiť Schrödingerovu rovnicu (2-1), sú periodicky usporiadané konečné obdĺžnikové potenciálové jamy. Takýto model potenciálu nazývame Kronig-Penneyov model (Obr. 2.1).



Obr. 2.1 Kronig-Penneyov model potenciálu.

Potenciál má tvar

$$U(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a \\ U_0, & a < x < a + b \end{cases}$$

V oblasti 0 < x < a, je vlnová funkcia daná lineárnou kombináciou funkcií popisujúcich rovinné vlny šíriace sa v smere x a –x.

$$\psi(x) = Ae^{iqx} + Be^{-iqx}$$

V oblasti bariéry pre a < x < a + b, má vlnová funkcia tvar

$$\psi(x) = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x}$$

Vlnová funkcia a jej prvá derivácia musia byť spojité. Aplikovaním tejto podmienky v bodoch x = 0 a x = a dostaneme nasledovné rovnice:

$$A + B = C + D \tag{2-6}$$

$$iqA - iqB = \kappa C - \kappa D \tag{2-7}$$

$$Ae^{iqa} + Be^{-iqa} = Ce^{\kappa a} + De^{-\kappa a} \tag{2-8}$$

$$iqAe^{iqa} - iqBe^{-iqa} = \kappa Ce^{\kappa a} - \kappa De^{-\kappa a} \tag{2-9}$$

V dôsledku Blochovho teorému sa vlnová funkcia v bode a a bode –b líši o fázový faktor $e^{ik(a+b)}$. Rovnice (2-8) a (2-9) prejdú na tvar

$$Ae^{iqa-ik(a+b)} + Be^{-iqa-ik(a+b)} = Ce^{\kappa a} + De^{-\kappa a} \qquad (2\text{-}10)$$

$$iqAe^{iqa-ik(a+b)} - iqBe^{-iqa-ik(a+b)} = \kappa Ce^{\kappa a} - \kappa De^{-\kappa a} \qquad (2\text{-}11)$$

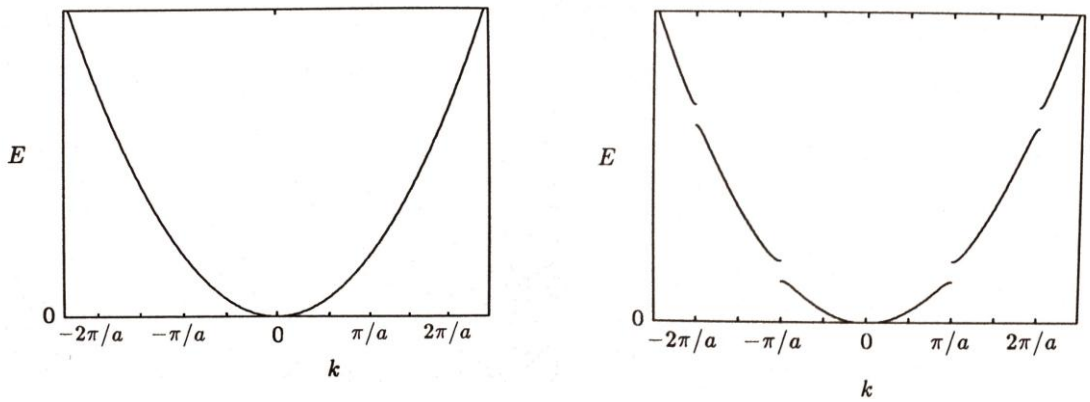
Sústava štyroch rovníc (2-6), (2-7), (2-10) a (2-11) má riešenie práve vtedy, keď determinant zostavený z koeficientov A, B, C a D je rovný nule. Jeho riešenie je náročné a vedie na rovnicu

$$\frac{\kappa^2-q^2}{2\kappa q}\sinh(\kappa b)\sin(qa) + \cosh(\kappa b)\cos(qa) = \cos[k(a+b)] \qquad (2\text{-}12)$$

Pre limitný prípad b → 0 a $U_0 \to \infty$, čo zodpovedá periodicky sa opakujúcim delta funkciám, sa rovnica (2-12) zjednoduší na tvar

$$\frac{P}{qa}\sin(qa) + \cos(qa) = \cos(ka) \qquad (2\text{-}13)$$

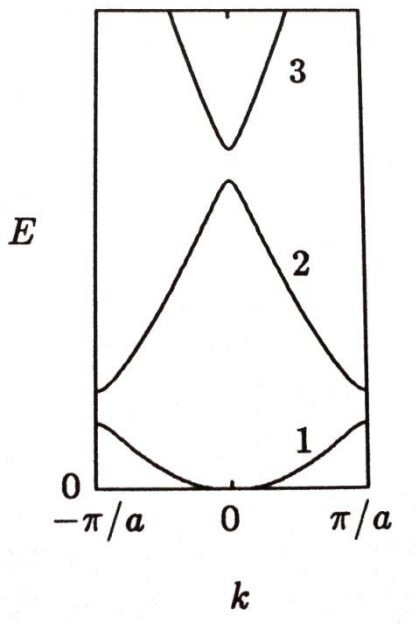
kde $P = \frac{\kappa^2 ba}{2}$ je konštanta. Závislosť energie od vlnového čísla pre Kronig-Penneyov potenciál je znázornená na obrázku 2.2b.



a) b)

Obr. 2.2 Závislosť energie od vlnového vektora: a) pre voľný elektrón b) pre Kronig-Penneyov potenciál. [3]

Všimnime si zakázané pásy, ktoré vznikli na hraniciach jednotlivých Brillouinových zón pre $k = \pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{2\pi}{a}, \ldots$. Každú Blochovu funkciu mimo 1. Brillouinovej zóny môžeme prepísať ako vlnovú funkciu v 1. Brillouinovej zóne. Táto skutočnosť sa často využíva. Umožňuje nám prekresliť graf z obrázka 2.2b na graf na obrázku 2.3.



Obr. 2.3 Závislosť energie od vlnového vektora pre Kronig-Penneyov model prekreslená do 1. Brillouinovej zóny. [3]

Závislosť z obrázka 2.2b zvykneme aproximovať parabolou. Elektrónom charakterizovaným vlnovým vektorom priradíme efektívnu hmotnosť, definovanú nasledovne:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2}$$

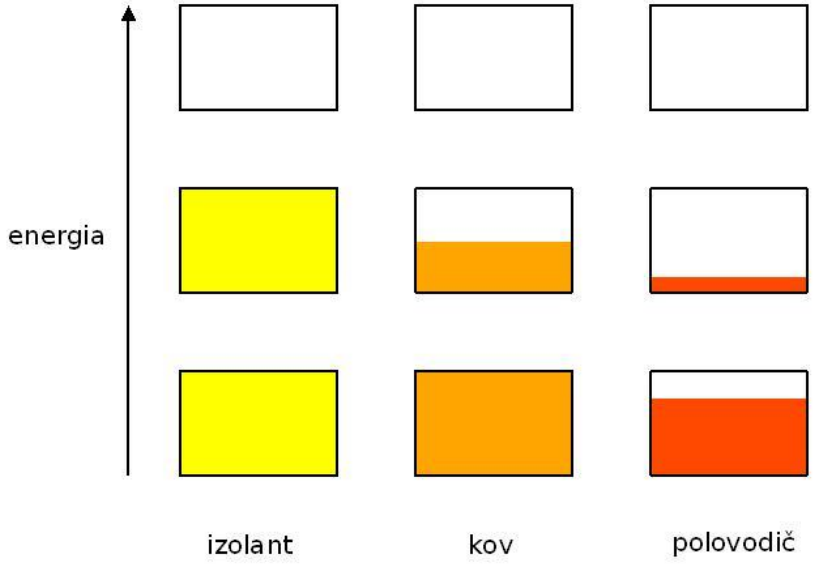
kde m^* je efektívna hmotnosť a E(k) je závislosť energie od veľkosti vlnového vektora k. Elektróny s vlnovým vektorom v oblasti zakázaného pásu majú nekonečnú efektívnu hmotnosť. Túto aproximáciu nazývame priblíženie kvázivoľných elektrónov. [1, 14]

2.2.2 Kov, izolant, polovodič

Či je daný kryštál kov, polovodič alebo izolant závisí od pásmovej štruktúry. Ak sú povolené pásy úplne plné alebo prázdne, kryštál sa správa ako izolant. Ak je jeden alebo viac pásov zaplnených čiastočne, je to kov. Polovodiče majú pásy úplne zaplnené až na jeden alebo dva, ktoré sú málo zaplnené alebo takmer zaplnené. Zjednodušené pásmové štruktúry sú na obrázku 2.4.

Izolanty elektrický prúd nevedú. Dôvodom je, že hybnosť elektrónov nemôžeme meniť spojite, nakoľko najbližší dostupný stav je oddelený energetickou bariérou zakázaného pásu. V prípade kovov neúplne zaplnené pásy poskytujú dostatok voľných stavov neoddelených energetickou medzerou.

Počet stavov vo vodivostnom páse je totožný s počtom primitívnych buniek. V každom stave sa môžu nachádzať dva elektróny s opačným spinom. Takže ak má kryštál N primitívnych buniek, vodivostný pás poskytuje 2N stavov pre elektróny. Z tejto skutočnosti vyplýva, že izolantom môže byť jedine kryštál, v ktorom pripadajú dva valenčné elektróny na primitívnu bunku. Inak nemôže byť vodivostný pás plný. Nesmierne dôležitý je aj fakt, či sa niektoré vodivostné pásma prekrývajú. Ak áno, namiesto jedného plného a jedného prázdneho pásu, čo je stav zodpovedajúci izolantu, môžeme dostať dva poloplné zodpovedajúce kovu. Takúto pásmovú štruktúru majú alkalické kovy. [1, 3]



Obr. 2.4 Zjednodušená pásmová štruktúra izolantu, kovu a polovodiča.

3 *Ab initio* výpočet

Pre numerický výpočet vlastností tuhých látok môžeme použiť semiempirické metódy, ale aj metódy vychádzajúce z prvých princípov (*ab initio*). Zatiaľ čo *ab initio* metódy dávajú veľmi presné výsledky, sú výpočtovo drahé, a preto sa pri výpočtoch musíme obmedziť len na systémy s niekoľko sto atómami. Semiempirické metódy sú jednoduchšie a umožňujú nám simulovať aj veľké súbory atómov. Jednou z *ab initio* metód je DFT (Density Functional Theory), teória hustotového funkcionálu. [15]

Ak chceme počítať vlastnosti materiálov z prvých princípov, musíme riešiť Schrödingerovu rovnicu, v ktorej vystupuje veľké množstvo častíc - N, ktoré sú navyše dvoch druhov – elektróny a kladné ióny jadier. Má nasledujúci tvar:

$$\widehat{\mathcal{H}}\psi(\mathrm{r},\mathrm{R}) = \mathrm{E}\psi(\mathrm{r},\mathrm{R})$$

kde $\psi(\mathrm{r},\mathrm{R})$ je vlnová funkcia závislá od polohových vektorov N elektrónov a N jadier. E je energia a $\widehat{\mathcal{H}}$ je hamiltonián.

$$\widehat{\mathcal{H}} = -\sum_{\mathrm{i}} \frac{\hbar^2}{2\mathrm{m_e}}\nabla_{\mathrm{i}}^2 - \sum_{\mathrm{i,I}} \frac{\mathrm{Z_I e^2}}{(\mathrm{r_i} - \mathrm{R_I})} + \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{i}\neq\mathrm{j}} \frac{\mathrm{e}^2}{(\mathrm{r_i} - \mathrm{r_j})} - \sum_{\mathrm{I}} \frac{\hbar^2}{2\mathrm{M_I}}\nabla_{\mathrm{i}}^2 + \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{I}\neq\mathrm{J}} \frac{\mathrm{Z_I Z_J e^2}}{(\mathrm{R_I} - \mathrm{R_J})}$$

V zjednodušenej forme ho môžeme prepísať ako

$$\widehat{\mathcal{H}} = \mathrm{T_e} + \mathrm{V_{ext}} + \mathrm{V_{ee}} + \mathrm{T_N} + \mathrm{V_{NN}}$$

kde T_e je kinetická energia elektrónov, V_{ext} je externý potenciál od jadier zahŕňajúci elektrostatickú interakciu elektrónov s jadrami, V_{ee} je elektrostatická interakcia medzi elektrónmi, T_N je kinetická energia jadier a V_{NN} je elektrostatická interakcia medzi jadrami. [15, 16]

3.1 Born-Oppenheimerovo priblíženie

Výpočet budeme robiť pri Born-Oppenheimerovom priblížení. Elektrón je asi 1800-krát ľahší ako protón či neutrón. Je samozrejmé, že hmotnosť jadier je oproti hmotnosti elektrónov obrovská. Vzhľadom na túto skutočnosť je ich pohyb veľmi malý oproti pohybu elektrónov. Kinetickú energiu jadier T_N preto môžeme zanedbať. Polohu jadier pevne stanovíme vektorom R_{fix} a uvažujeme o nich ako o fixných externých potenciáloch. Vo vlnovej funkcii už ich poloha vystupuje len ako parameter. Takto sme rozdelili pohyb jadier a elektrónov. Hodnota elektrostatickej interakcie jadier V_{NN} závisí od polohových vektorov jednotlivých jadier. Keďže tieto sú pevne dané, hodnotu V_{NN} môžeme brať ako konštantu, ktorá výsledné funkcie nemení, iba posúva ich hodnoty. Týmto priblížením sme problém dvoch typov častíc nahradili problémom len jedného typu častíc, a to elektrónov. Napriek tomu máme ešte mnohoelektrónový problém, ktorý potrebujeme vyriešiť. [16, 17, 18]

3.2 Teória hustotového funkcionálu

Teória hustotového funkcionálu bola vytvorená na riešenie Schrödingerovej rovnice v Born-Oppenheimerovom priblížení. Opiera sa o dve teorémy:

1. Hohenberg-Kohnova teoréma hovorí, že pre akýkoľvek systém interagujúcich častíc v externom potenciáli je ich hustota rozdelenia jedinečne určená. To znamená, že externý potenciál V_{ext} a súčasne všetky vlastnosti zloženého systému sú funkcionálom základného stavu hustoty $n_0(r)$. Pre hustotu rozdelenia častíc platí

$$n(r) = N \int_{\Delta V} \psi(r)^* \psi(r) d^3 r$$

kde N je počet všetkých častíc v celom objeme V.

Funkcionál energie E[n] môžeme napísať ako

$$E[n] = F[n] + \int V_{ext}(r) n(r)\, d^3 r$$

kde F[n] je síce neznámy ale univerzálny funkcionál elektrónovej hustoty. Závisí iba od nej. Zahŕňa v sebe kinetickú energiu elektrónov a ich coulombickú interakciu.

$$F[n] = T_e[n] + V_{ee}[n]$$

Hamiltonián je teda definovaný počtom elektrónov a externým potenciálom.

$$\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{F} + \widehat{V}_{ext}$$

2. teoréma hovorí, že základný stav energie získame variačným princípom, kde variujeme funkcionál energie E[n] podľa n(r). Hustota, ktorá minimalizuje energiu, je skutočnou hustotou základného stavu. Avšak mnohočasticový problém sme ešte stále neodstránili. Jeho riešenie navrhol Walter Kohn spolu s Lu Jeu Shamom [19].

Kohn a Sham nahradili systém interagujúcich častíc s reálnym potenciálom fiktívnym systémom neinteragujúcich pseudočastíc (Obr. 3.1), kde sa elektróny pohybujú v efektívnom (Kohn-Shamovom) potenciáli. Podmienkou je, aby zostala zachovaná energia a hustota základného stavu. Mnohoelektrónovú vlnovú funkciu ψ(r) poskladali z jednoelektrónových vlnových funkcií.

$$\psi(r) = \sum_{n=1}^{N} c_k \varphi_k$$

kde φ_k sú Kohn-Shamove orbitály. Nie sú totožné s chemickými orbitálmi, ale keď ich poskladáme, dostaneme rovnaké n(r). Univerzálny funkcionál má tri časti:

$$F[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{XC}[n]$$

T_s je kinetická energia cez N neinteragujúcich elektrónov, E_H je klasická elektrostatická energia medzi elektrónmi a E_{XC} je výmenná energia (exchange-correlation energy), ktorá zahŕňa rozdiel medzi interagujúcimi a neinteragujúcimi časticami.

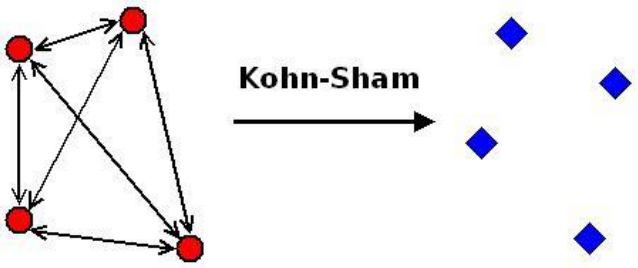
$$E_H[n] = \frac{1}{2}\iint \frac{n(r)n(r')}{(r - r')} dr dr'$$

Funkcionál energie teraz môžeme napísať ako

$$E_{KS}[n] = T_S[n] + E_H[n] + E_{XC}[n] + \int V_{ext}\, n(r)\, d^3r$$

$$E_{KS}[n] = T_S[n] + \int V_{KS}(r) n(r)\, d^3r$$

V_{KS} je potenciál, keď sa elektrón pohybuje v poli ostatných pseudočastíc.



Obr. 3.1 Nahradenie systému interagujúcich častíc systémom pseudočastíc, ktoré medzi sebou neinteragujú.

Úspech a presnosť výpočtu závisia od vhodne zvolenej výmennej energie E_{XC}. Jej forma je dobre známa pre homogénny plyn. Nehomogénny elektrónový plyn nahradíme malými homogénnymi objemami ΔV. Pre tieto objemy hodnotu E_{XC} vieme nájsť. Takáto forma určenia E_{XC} sa nazýva LDA (Local Density Approximation). Novšia a presnejšia forma je GGA (Generalized Gradient Approximation). Opäť rozdelíme objem na malé objemy ΔV, ale tentoraz uvažujeme o gradiente hustoty elektrónového plynu v rámci týchto objemov. GGA dáva menší mriežkový parameter a LDA väčší.

Po uvážení všetkých aproximácií máme za úlohu vyriešiť Schrödingerovu rovnicu v tvare

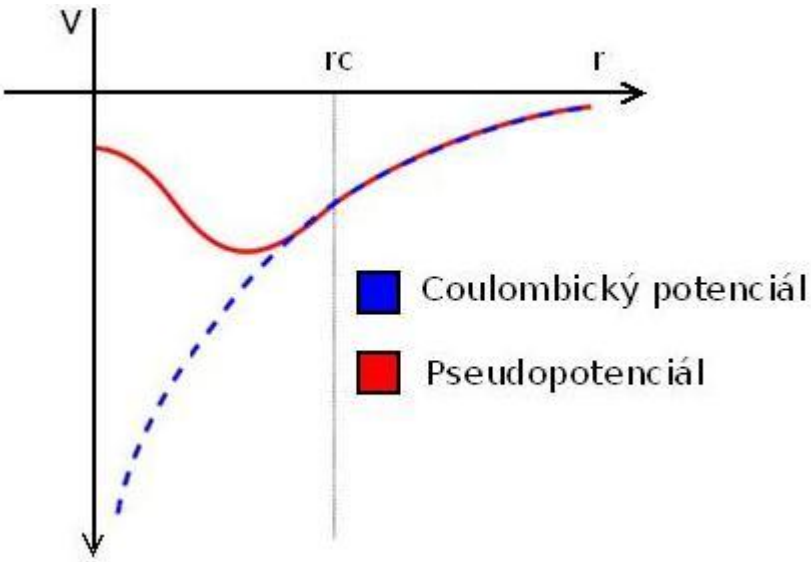
$$\{T_i(r_i) + V_{KSi}(r_i)\}\Phi_{KSi}(r_i) = E_{KS}\Phi_{KSi}(r_i)$$

kde $T_i(r_i)$ je kinetická energia i-tej pseudočastice, $V_{KSi}(r_i)$ je potenciál, v ktorom sa pohybuje pseudočastica, $\Phi_{KSi}(r_i)$ sú Kohn-Shamove orbitály a E_{KS} je Kohn-Shamova energia, ktorej hodnota sa blíži ku skutočnej energii.

Problémom je kinetická energia, ktorá v sebe obsahuje druhú deriváciu. Prechodom do inverzného priestoru sa derivácia premení na násobenie a namiesto riešenia diferenciálnej rovnice riešime sústavu algebrických rovníc. Potenciály rozvinieme do fourierovho radu.

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{N} C_n e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}$$

Coulombický potenciál je úmerný $\frac{1}{r}$. Pre jeho rozvoj je potrebných veľa rovinných vĺn, čo je výpočtovo veľmi drahé. Riešime to tak, že ho nahradíme pseudopotenciálom (Obr. 3.2).



Obr. 3.2 Coulombický potenciál nahradený pseudopotenciálom, r_c je hraničný polomer.

Pre vzdialenosť elektrónu od jadra $r > r_c$ (hraničný polomer) je pseudopotenciál totožný so skutočným potenciálom. Pseudopotenciály s malým r_c nazývame tvrdé. Dávajú presnejšie výsledky ale potrebujeme veľa rovinných vĺn, čím narastá doba výpočtu a potrebná pamäť. Potenciály s veľkým r_c označujeme ako mäkké.

Robiť výpočet pre každý bod priestoru, čo znamená nekonečné množstvo bodov, nie je reálne. Vlnová funkcia sa na malé vzdialenosti nemení, a preto môžeme uvažovať len o konečnom počte k-bodov. Veľmi často používanou metódou vzorkovania

priestoru je Monkhorst-Packova metóda. K-body sú rozmiestnené homogénne v radoch a stĺpcoch sledujúc tvar prvej Brillouinovej zóny. Poloha j-teho k-bodu je určená nasledovne:

$$\mathbf{k_j} = x_{1j}\mathbf{b_1} + x_{2j}\mathbf{b_2} + x_{3j}\mathbf{b_3}$$

kde $\mathbf{b_1}$, $\mathbf{b_2}$, $\mathbf{b_3}$ sú vektory reciprokej mriežky a

$$x_{ij} = \frac{l_i}{n_j}, n = 1, \dots, n_j \qquad (3\text{-}1)$$

kde n_j je počet k-bodov v sete a l_j je dĺžka reciprokého vektora. Hoci to znie paradoxne, pri mapovaní zložitých štruktúr stačí použiť menší počet k-bodov než pre štruktúry jednoduché. Vyplýva to z vlastností inverzného priestoru bližšie popísaného v kapitole 1.6.4.

DFT je teória, ktorá nám dovoľuje spočítať elektrónovú štruktúru. Väzby nemusíme predpisovať, vznikajú lineárnou kombináciou Kohn-Shamových orbitálov. Sústavu minimalizuje ako celok, takže nevieme určiť energiu konkrétneho atómu. Preceňuje koreláciu a dáva užší zakázaný pás. Využíva rozvoj do rovinných vĺn, a preto je vhodná najmä pre periodické štruktúry a kovy. Voľné elektróny vieme veľmi dobre popísať rovinnými vlnami. Pre jednotlivé molekuly sa snažíme používať iné metódy, založené na lokálnych orbitáloch. [15, 20, 21]

4 Výpočet vlastností kovov

4.1 Definície počítaných vlastností

Ako *mriežkové parametre* označujeme veľkosti translačných vektorov Bravaisových elementárnych buniek **a**, **b**, **c**. Látky kryštalizujúce v kubickej sústave majú len jeden mriežkový parameter, lebo pre veľkosti translačných vektorov platí a=b=c. [1]

Bulk modulus alebo koeficient pružnej deformácie je definovaný rovnicou

$$\mathrm{B} = \mathrm{V}_0 \frac{\partial^2 \mathrm{E}}{\partial \mathrm{V}^2} = -V_0 \frac{\partial \mathrm{p}}{\partial \mathrm{V}}$$

kde V_0 je objem bunky pri minimálnej energii, E je energia kryštálu závislá od objemu V a p je tlak pôsobiaci na kryštál rovnomerne zo všetkých strán. Udáva odolnosť kryštálu voči stlačeniu. Čím vyššia je hodnota bulk modulu, tým menšia je stlačiteľnosť danej látky. Bulk modulus je daný zakrivením závislosti E(V) v oblasti minima. Má tým vyššiu hodnotu, čím je zakrivenie väčšie. [1, 22]

Kryštál je stabilný vtedy, ak je jeho celková energia menšia ako celková energia voľných atómov. *Kohézna energia* zodpovedá energii, ktorá drží daný kryštál pohromade. Rovná sa rozdielu energie na jeden atóm v kryštáli a energie voľného atómu v základnom stave. [1, 7, 22]

Voľný povrch je rozhranie medzi kryštálom a okolím. Jeho prítomnosť zvyšuje celkovú energiu kryštálu, napríklad v dôsledku nevykompenzovaných väzieb. Táto energia závisí od typu okolia a tiež od orientácie atómov na povrchu. Keďže povrchy môžu mať rôzne rozmery, udávame jej veľkosť vztiahnutú na jednotku plochy. [2]

4.2 Výpočet vlastností hliníka pomocou DFT

Pre výpočet vlastností hliníka metódou hustotového funkcionálu použijeme program Abinit [23, 24]. Najprv popíšeme základné vstupné premenné, ktoré je potrebné zadať pre akýkoľvek výpočet.

Zadáme typ mriežky (vstupné premenné `acell` a `rprim`), druh použitých atómov (vstupné premenné `ntypat` a `znucl`) a bázu (vstupné premenné `natom`, `typat` a `xred`). Hliník kryštalizuje v FCC štruktúre. Pre zadávanie súradníc budeme používať redukované súradnice. Dostaneme ich tak, že absolútnu hodnotu súradnice predelíme zadaným mriežkovým parametrom.

Definícia mriežky:

```
acell 3*7.60            # mriežkový parameter v bohroch
rprim  0.0  0.5  0.5    # primitívne translačné mriežkové vektory pre mriežku
       0.5  0.0  0.5    # FCC zadané v redukovaných súradniciach
       0.5  0.5  0.0
```

Definícia typu použitých atómov:

```
ntypat 1  # používame len jeden typ atómu
znucl 13  # odkazuje na atómové číslo použitého atómu – v prípade hliníka je to 13
```

Definícia bázy:

```
natom 1  # v báze je iba jeden typ atómu
typat 1  # tento atóm je typu 1, čiže hliník
xred  0.0  0.0  0.0 # redukované súradnice pozície atómu
```

V tomto prípade bola použitá primitívna bunka. Ak chceme použiť bunku elementárnu, musíme:

1. Zmeniť translačné vektory.
2. Zadať vstupnú premennú `chkprim 0`, čo znamená, že nepoužívame primitívnu bunku.
3. Báza musí obsahovať 4 atómy.
4. Do vstupnej premennej `xred` musíme zadať relatívne súradnice týchto štyroch atómov.

Ďalej je potrebné určiť mriežku k-bodov, v ktorých sa bude robiť výpočet. Pre FCC mriežky je vhodná nasledovne zadaná inverzná mriežka

```
ngkpt 10 10 10
nshiftk 4
shiftk 0.5 0.5 0.5
       0.5 0.0 0.0
       0.0 0.5 0.0
       0.0 0.0 0.5
```

Vstupná premenná `ngkpt` udáva počet k-bodov Monkhorst-Packovej mriežky vzhľadom na translačné vektory reciprokej mriežky. Zodpovedá hodnote n_j v rovnici (3 -1). Premenná `nshiftk` udáva počet posunov mriežky vygenerovanej pomocou

premennej `ngkpt`. Smery, ktorými sa bude mriežka posúvať, udáva `shiftk`. Musí obsahovať toľko smerových vektorov, koľko udáva premenná `nshiftk`.

Počet rovinných vĺn ohraničujeme premennou `ecut`. Udáva maximálnu kinetickú energiu rovinnej vlny, nazývanú tiež cut-off, v jednotkách hartree.

V kapitole 3.1 už bola spomenutá nesmierna dôležitosť vhodnej voľby výmennej energie E_{XC}. Hodnotám vstupnej premennej `ixc` 1 až 10 sú priradené LDA funkcionály a hodnotám 11 až 17 GGA funkcionály. Typ použitého výmenného člena sa musí zhodovať s použitým potenciálom. V záhlaví každého potenciálu je zadaná hodnota výmenného člena, ktorý by sa mal použiť. Môžeme využiť aj iný, ale len v rámci skupiny LDA alebo GGA členov.

Pre výpočet je potrebné určiť obsadenie pásiem elektrónmi. Slúži na to premenná `occopt`. Je nutné zadať aj premennú `tsmear` zodpovedajúcu teplote. Musíme trochu zvýšiť teplotu elektrónového plynu, aby nejaké elektróny vyskočili nad Fermiho hladinu.

Ešte potrebujeme charakterizovať self-konzistentný (SCF) cyklus. Rovnomerne sme si už zmapovali 1.Brillouinovu zónu k-bodmi a teraz chceme vypočítať vlnovú funkciu ψ. Na to však potrebujeme hustotu rozloženia elektrónov, aby sme vedeli určiť externé pole, v ktorom sa jednotlivé elektróny pohybujú. Táto hustota je ale zadaná pomocou hľadanej vlnovej funkcie ψ. Z toho vyplýva pomenovanie self-konzistentný. Máme lepšiu predstavu o tom, ako vyzerá vlnová funkcia než externé pole. Odhadneme vlnovú funkciu ψ_0 a vypočítame hustotu ρ_0 (nulté priblíženie). Z nej vypočítame vlnovú funkciu ψ_1, a potom hustotu ρ_1 (prvé priblíženie). Takto pokračujeme, až kým rozdiel medzi n-tým a (n+1) priblížením nie je menší ako nami zadaná presnosť.

Definícia SCF cyklu:

```
nstep 10          # maximálny počet cyklov - iterácií
toldfe 1.0d-6     # výpočet skončí ak rozdiel medzi celkovými energiami je menší
                  # ako 1.0d-6  hartree
```

4.2.1 Optimalizácia mriežkového parametra, počtu k-bodov a hodnoty cut-off.

Jedným zo spôsobov, ako vypočítať mriežkový parameter, je použiť nasledujúce vstupné premenné:

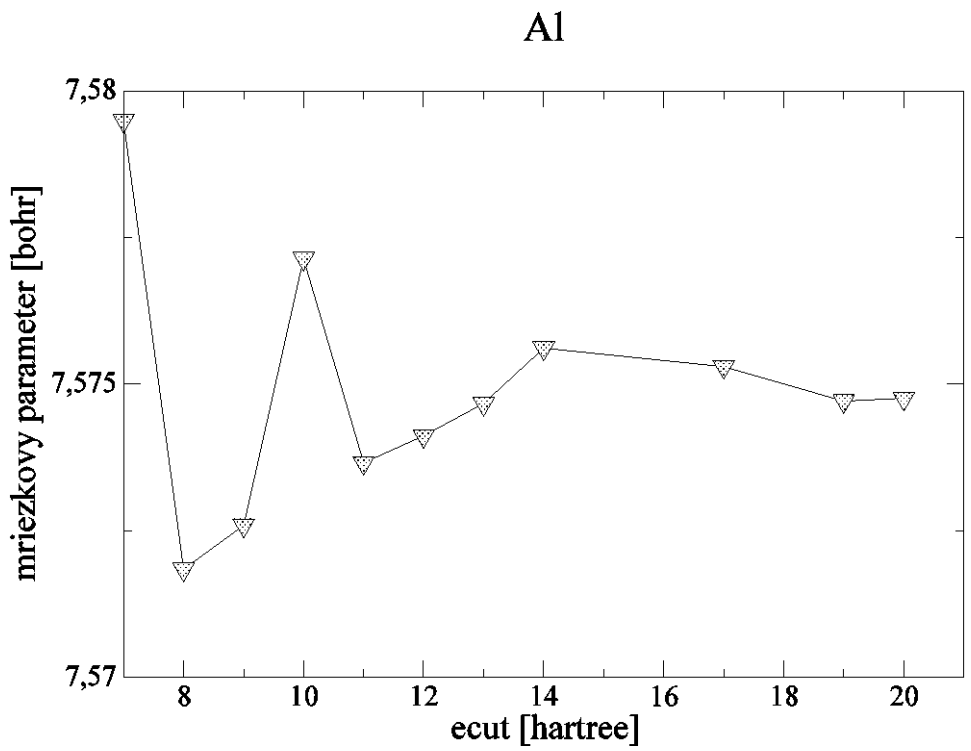
```
optcell 1      # optimalizácia objemu, nemení sa rprim a homogénne
               # sa rozťahujú všetky tri komponenty acell
ionmov  3      # kontroluje pohyb iónov
ntime  10      # počet optimalizačných krokov
dilatmx 1.05   # maximálna povolená úprava mierky
ecutsm  0.5    # modifikuje kinetickú energiu pri optimalizácii
```

Presnosť výpočtu môžeme zvýšiť zvýšením počtu k-bodov a zvýšením `ecut`. S tým je ale spojený aj nárast výpočtového času a použitej pamäte. My sa snažíme nájsť také hodnoty, aby bol výpočet presný, ale zároveň výpočtovo lacný. Optimalizáciu počtu k-bodov a hodnoty cut-off robíme nasledovne:

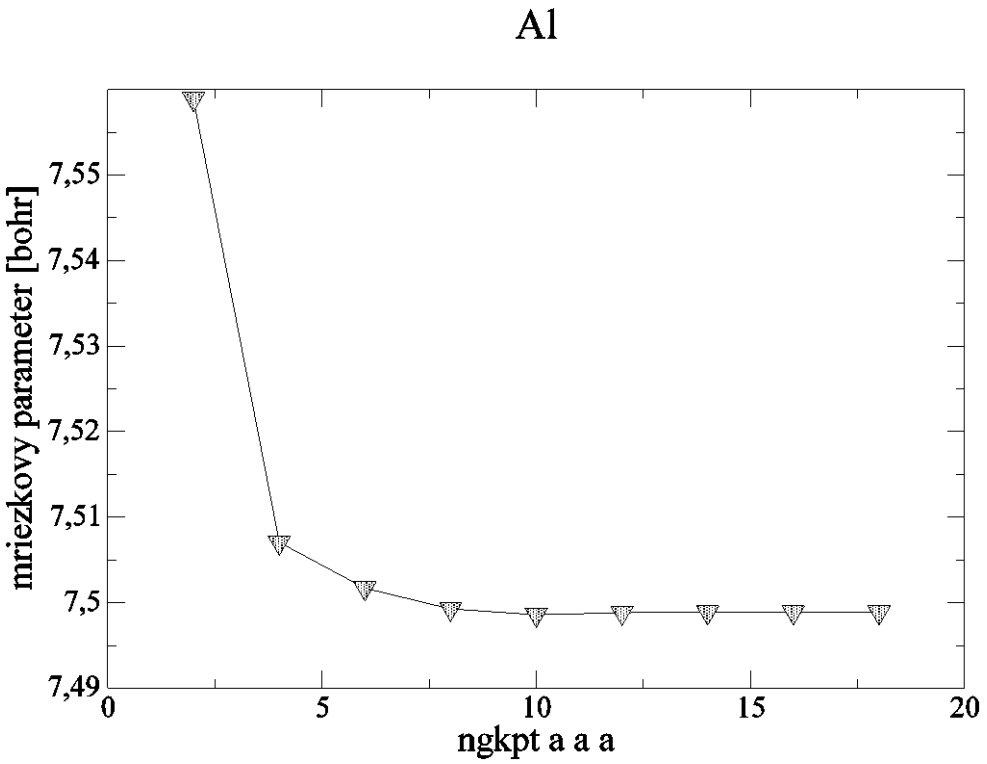
1. Do grafu si vynesieme závislosť optimalizovaného mriežkového parametra od počtu k-bodov a hodnoty `ecut`.
2. Nájdeme oblasť nasýtenia – mriežkový parameter sa už výrazne nemení.
3. Vyberieme najnižšie hodnoty `ecut` a počtu k-bodov z oblasti nasýtenia.

Počet k-bodov môžeme zvýšiť dvomi spôsobmi. Buď zvýšime počet k-bodov Monkhorst-Packovej inverznej mriežky (pomocou `ngkpt`), alebo zvýšime počet posunov mriežky (pomocou `nshiftk` a `shiftk`). Rozhodla som sa pre prvú možnosť. Z grafov na obrázkoch 4.1 a 4.2 som určila optimálnu voľbu vstupných premenných `ecut` a `ngkpt` na:

```
ecut 15
ngkpt 10 10 10
```



Obr. 4.1 Závislosť optimalizovaného mriežkového parametra hliníka od hodnoty cut-off.

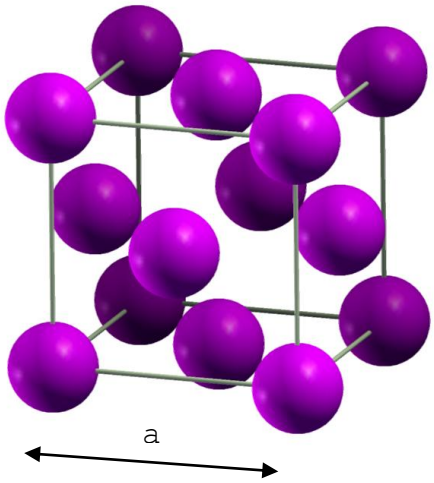


Obr. 4.2 Závislosť optimalizovaného mriežkového parametra hliníka od počtu bodov Monkhorst-Packovej mriežky k-bodov.

Pre výpočet som použila elementárnu bunku so štyrmi atómami hliníka v báze. Túto bunku som si aj nakreslila pomocou programu XCrySDen [25] (Obr 4.3). Vypočítané hodnoty sú uvedené v tabuľke 4.1.

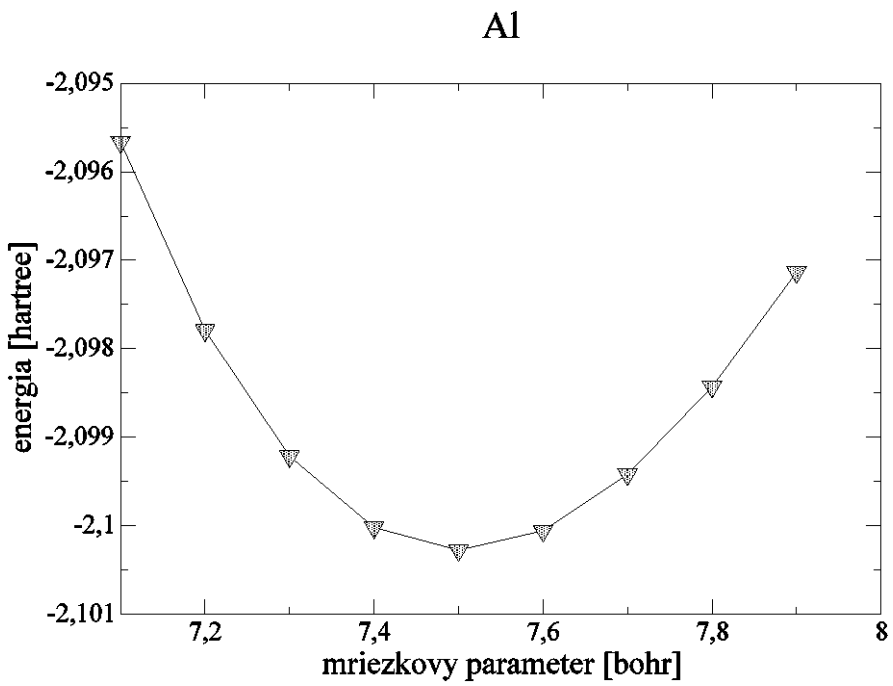
Tab. 4.1 Vypočítané hodnoty mriežkového parametra hliníka a energie pre optimalizovaný počet k- bodov a hodnotu cut-off.

Vypočítaný mriežkový parameter	a = 7,5018 bohr
	a = 3,97 Å
Experimentálna hodnota mriežkového parametra [1]	a_t = 4,05 Å
Chyba	1,98%
Vypočítaná energia	E = -8,401 hartree



Obr. 4.3 Elementárna bunka hliníka (FCC), kde a je mriežkový parameter.

Zrušila som mriežkovú optimalizáciu a vypočítala som energie pre mnou zvolené mriežkové parametre. Jednotlivé body som vyniesla do grafu (Obr. 4.4). Je jasne viditeľné, že minimum energie sa skutočne nachádza v oblasti mriežkového parametra a = 7,5 bohr.



Obr. 4.4 Závislosť celkovej energie od mriežkového parametra pre hliník.

4.2.2 Výpočet bulk modulu a kohéznej energie

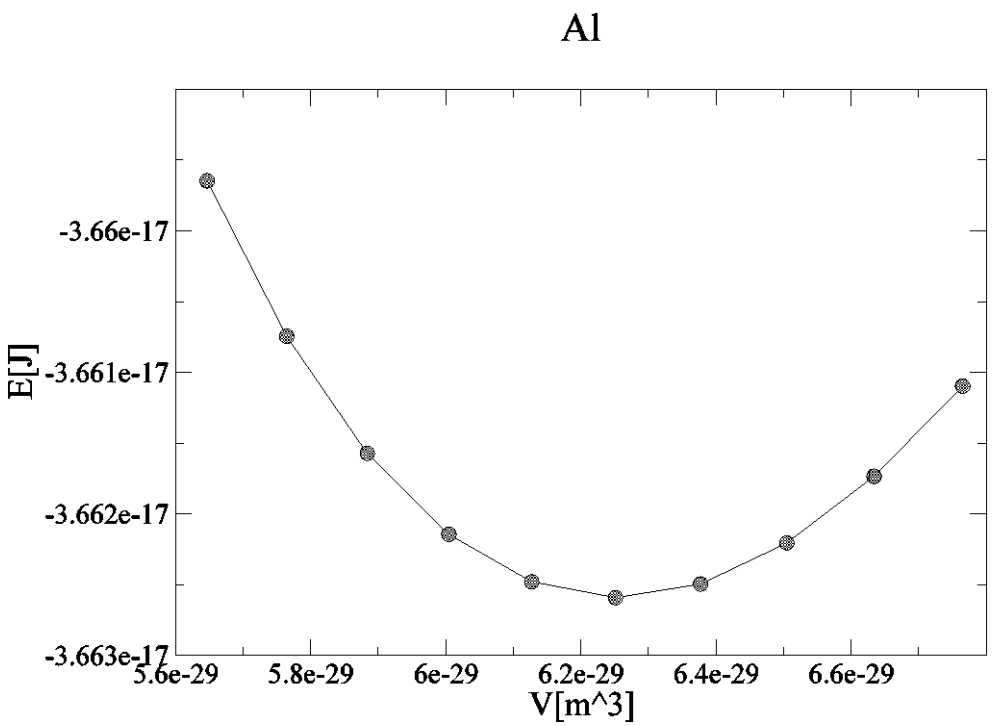
Pri výpočte bulk modulu som postupovala nasledovne:

1. Do grafu som vyniesla závislosť energie od objemu elementárnej bunky (Obr. 4.5). Energiu v jouloch a objem v m^3.
2. Danými bodmi som preložila parabolu ($y = ax^2 + bx + c$) a zistila jej koeficienty a, b, c.
3. Položila som prvú deriváciu rovnú nule a určila som hodnotu objemu pri minimálnej energii $V_0 = \frac{-b}{2a}$.
4. Druhá derivácia vynásobená objemom V_0 zodpovedá bulk modulu v pascaloch. $B = V_0 2a = -b$.

Vypočítané hodnoty a ich porovnanie s experimentálnymi sú v tabuľke 4.2.

Tab. 4.2 Vypočítané hodnoty bulk modulu a objemu bunky pri minimálnej energii pre hliník.

Objem pri minimálnej energii	$V_0 = 6{,}2855\ 10^{-29}\ m^3$
Bulk modulus	B = 88,66 GPa
Experimentálna hodnota bulk modulu [1]	B_t = 72,2 GPa
Chyba	22,8%



Obr. 4.5 Závislosť energie od objemu elementárnej bunky hliníka.

Pre výpočet kohéznej energie som zvolila nasledujúci postup:

1. Ako energiu ideálneho kryštálu (E_{id}) vezmem hodnotu vypočítanú v kapitole 4.2.1. Keďže táto energia bola počítaná pre elementárnu bunku, ktorej báza obsahuje štyri atómy, nesmiem zabudnúť, že aj vypočítaná energia je vzťahovaná na štyri atómy.
2. Ponechala som translačné vektory elementárnej bunky, ale do bázy som dala len jeden atóm. Mriežkovú konštantu som zväčšila štvornásobne oproti optimálnej. Takto som získala energiu zodpovedajúcu osamoteným atómom (E_v). Táto už zodpovedá jedinému atómu.
3. Vypočítala som kohéznu energiu: $E_c = E_{id} / 4 - E_v$

Jednotlivé hodnoty energií sú uvedené v tabuľke 4.3.

Tab. 4.3 Vypočítaná kohézna energia hliníka a jej porovnanie s tabuľkovou hodnotou.

Energia ideálneho kryštálu	E_{id} = -8,401 hartree
Energia osamotených atómov	E_v = -1,9703 hartree
Kohézna energia	E_c = -0,13 hartree
	E_c = -3,54 eV
Experimentálna hodnota kohéznej energie [1]	E_{ct} = -3,39 eV
Chyba	4,42%

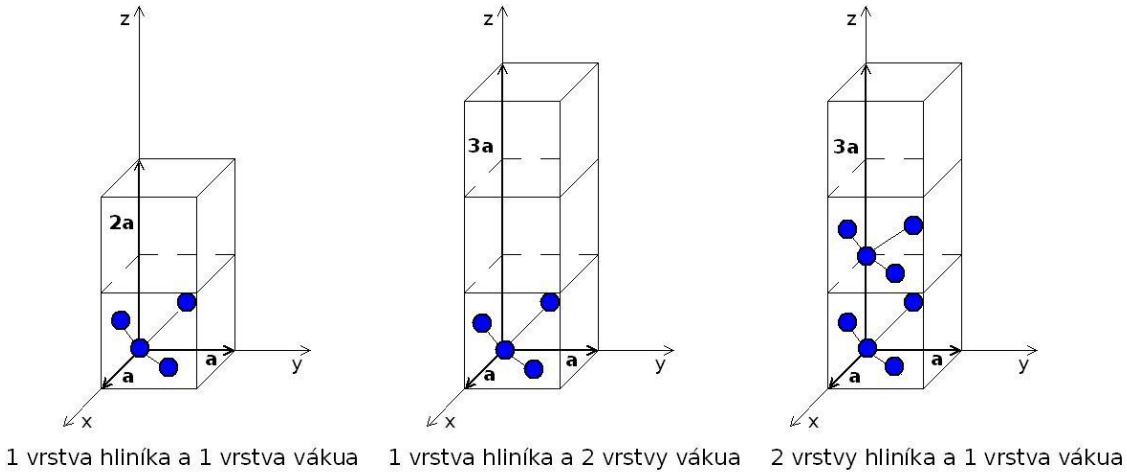
4.2.3 Výpočet energie voľného povrchu

Pri výpočte energie voľného povrchu je potrebné najprv si vypočítať energiu ideálneho kryštálu E_{id}. Následne je nutné do tohto ideálneho kryštálu nejakým spôsobom zakomponovať voľný povrch. Ja som to urobila nasledovne: pri zadanej elementárnej bunke so štyrmi atómami v báze som zdvojnásobila veľkosť translačného vektora v smere osi z. Takto som vytvorila štruktúru, kde sa v smere osi z pravidelne striedala vrstva hliníka s vrstvou vákua, pričom hrúbka jednej vrstvy je mriežkový parameter. Ak som translačný vektor strojnásobila, dostala som jednu vrstvu hliníka striedajúcu sa s dvoma vrstvami vákua. Keď chcem zvýšiť počet vrstiev hliníka, nezadám len štyri atómy ale 4x atómov, kde x udáva počet požadovaných vrstiev hliníka. Pre lepšie pochopenie viď. obr. 4.6.

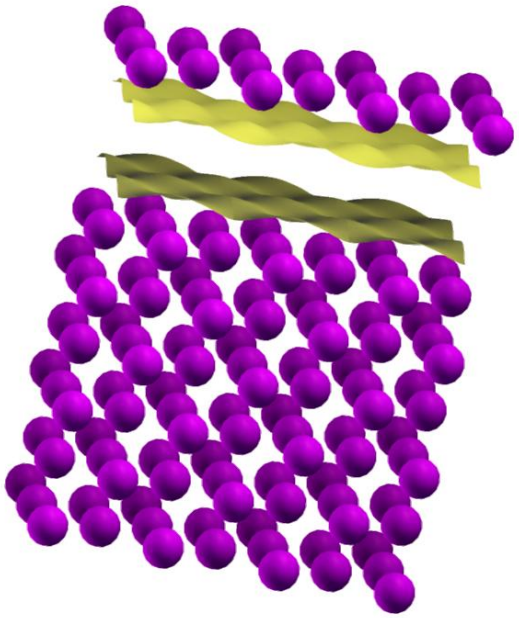
Príklad zadaných vstupných parametrov pre tri vrstvy hliníka striedajúce sa s vrstvou vákua.

```
acell  3*7.5
chkprim 0
rprim 1.0  0.0  0.0
      0.0  1.0  0.0
      0.0  0.0  4.0  # v smere osi z posúvam o štvornásobok mriežkového
                     # parametra
natom 12             # zadávam 12 atómov
typat 12*1
xred 0.0  0.0  0.0   # redukované koordináty prvého atómu
     0.5  0.5  0.0
     0.5  0.0  1/8
     0.0  0.5  1/8

     0.0  0.0  1/4
     0.5  0.5  1/4
     0.5  0.0  3/8
     0.0  0.5  3/8

     0.0  0.0  1/2
     0.5  0.5  1/2
     0.5  0.0  5/8
     0.0  0.5  5/8
```

Konfiguráciu troch vrstiev hliníka striedajúcich sa s jednou vrstvou vákua si môžete pozrieť na obrázku 4.7.



Obr. 4.6 Princíp tvorby voľného povrchu, pre výpočet energie voľného povrchu.



Obr. 4.7 Tri vrstvy hliníka striedajúce sa s jednou vrstvou vákua. Žltou farbou je znázornená konštantná elektrónová hustota.

Musíme si uvedomiť, že energia vypočítaná programom Abinit sa vzťahuje na taký počet atómov, koľko sme zadali. Výpočet s elementárnou bunkou dá štvornásobok energie vypočítanej s bunkou primitívnou. Je to preto, že pri elementárnej bunke musíme zadať štyri atómy, zatiaľ čo pri primitívnej stačí jeden. Keď zaradíme aj vákuovú vrstvu, táto energia sa ešte navýši o hodnotu dvoch voľných povrchov. Energiu voľného povrchu potom dostaneme nasledovne: $E_s = (E - xE_{id}) / 2$, kde x je počet vrstiev hliníka, E_{id} je energia ideálneho kryštálu vypočítaná pre elementárnu bunku a E je energia vypočítaná pre kryštál obsahujúci voľný povrch. Energia voľného povrchu sa udáva v jednotkách Jm^{-2}. Preto hodnotu E_s je potrebné premeniť na jouly a podeliť plochou. Plochu získame umocnením mriežkového parametra na druhú. Ako z uvedeného postupu vyplýva, moja energia bola rátaná pre povrch (0 0 1), ktorý je v tomto prípade totožný s povrchom (1 0 0). Výsledky sú uvedené v tabuľke 4.4. Vypočítané hodnoty energie voľného povrchu sú trochu vyššie ako energia 943 mJ/m^2, ktorú uvádzajú Mishin, Farkas, Mehl a Papaconstantopoulos [26].

Tab. 4.4 Vypočítané energie voľného povrchu hliníka pre rôzny počet vrstiev hliníka a vákua.

Počet vrstiev hliníka	Počet vrstiev vákua	Energia voľného povrchu
1	1	1,1515 Jm^{-2}
1	2	1,1646 Jm^{-2}
2	1	1,1093 Jm^{-2}
3	1	1,0808 Jm^{-2}
5	1	1,1162 Jm^{-2}
5	2	1,1272 Jm^{-2}
5	3	1,1295 Jm^{-2}

Pri výpočtoch s piatimi vrstvami hliníka je nutné zadávať až 20 atómov. To nesmierne predlžuje dobu výpočtu. Preto som prešla na paralelné počítanie. Aby bol paralelný výpočet efektívny, je vhodné použiť taký počet procesorov, ktorého celočíselný násobok nám dá počet použitých k-bodov.

Hoci kovy veľmi rýchlo „zabúdajú“, použitie len jednej vrstvy vákua môže byť predsa len málo. Atómy protiľahlých vrstiev sa ešte môžu cítiť. Taktiež je vhodné použiť viac, než iba jednu vrstvu hliníka. Pri použití iba jednej vrstvy vznikne v smere kladenia vrstiev (v mojom prípade v smere osi z) neprirodzená riedka štruktúra, ktorá nie je predmetom nášho výpočtu.

4.3 Výpočet pásmovej štruktúry kremíka

Kremík je polovodič, ktorý kryštalizuje v diamantovej štruktúre. Pri výpočte pásmovej štruktúry musíme najprv nechať prebehnúť jeden klasický self-konzistentný výpočet (dataset 1). Potom spustíme druhý výpočet, ktorý bude riešiť Kohn-Shamovu rovnicu v niekoľkých k-bodoch pozdĺž nami stanovených línií v 1. Brillouinovej zóne (dataset 2). Potenciál, ktorý vstupuje do tejto rovnice preberieme z predošlého self-konzistentného riešenia. Mriežku zadefinujeme rovnako ako pri hliníku. Ak používame primitívnu bunku, do bázy zadáme dva atómy kremíka. Takto získame diamantovú štruktúru.

```
natom 2                # v báze máme dva atómy
typat 1 1              # obidva atómy sú typu 1, čiže kremík
xred 0.0  0.0  0.0
     1/4  1/4  1/4     # druhý atóm je posunutý o štvrť telesovej uhlopriečky
```

Po optimalizovaní vstupných parametrov necháme prebehnúť prvý self-konzizstentný výpočet, pri ktorom je 1. Brillouinova zóna rovnomerne ovzorkovaná k-bodmi.

Definícia mriežky k-bodov pre SCF výpočet:

```
kptop1 1               # generovanie k-bodov v 1. Brillouinovej zóne, ktoré
                       # berie do úvahy symetriu
ngkpt1  4 4 4
nshiftk1 4
shiftk1  0.5 0.5 0.5
         0.5 0.0 0.0
         0.0 0.5 0.0
         0.0 0.0 0.5
```

Číslo jedna za vstupnými premennými znamená, že sú definované pre prvý dataset. Počet použitých datasetov zadáme premennou `ndtset`. Pre druhý neself-konzistentný (NSCF) výpočet je potrebné zadať nasledovné vstupné parametre:

```
iscf2     -2   # jedná sa o NSCF výpočet
getden2   -1   # elektrónová hustota sa berie z predošlého datasetu
nband2     8   # počet pásiem, pre ktoré sa budú počítať vlnové funkcie
               # s vlastnými hodnotami
```

Definícia k-bodov pre výpočet pásmovej štruktúry:

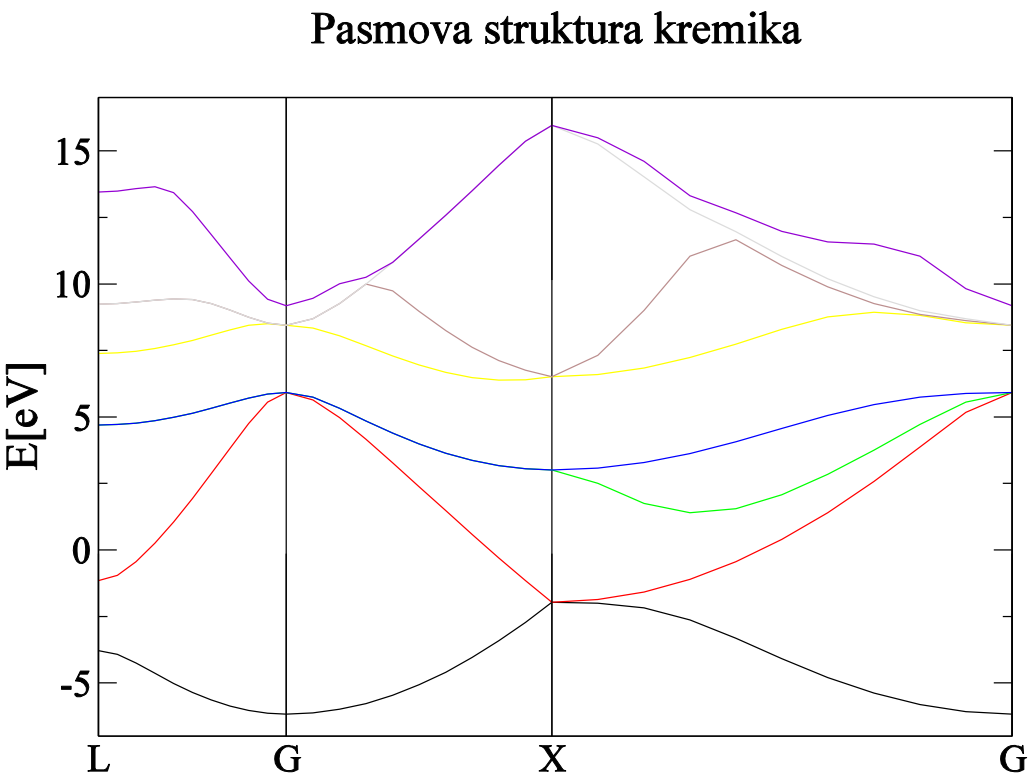
```
kptopt2   -3    # záporná hodnota slúži na výpočet pásmovej štruktúry pozdĺž
                # rôznych línií, absolútna hodnota udáva počet segmentov
                # v 1. Brillouinovej  zóne
ndivk2 10 10 10   # udáva počet úsekov v rámci jednotlivých segmentov
kptbounds2  0.5  0.0  0.0   # L bod
            0.0  0.0  0.0   # Gama bod
            0.0  0.5  0.5   # X bod
            1.0  1.0  1.0   # Gama bod v inej bunke
```

Tri segmenty znamenajú, že budeme pásmovú štruktúru počítať pozdĺž troch línií. Od bodu L po bod Gama, od bodu Gama po bod X a od bodu X po bod Gama v inej bunke. Body L, Gama a X sú body vysokej symetrie v prvej Brillouinovej zóne. Každý z týchto segmentov sa ovzorkuje k-bodmi tak, aby ho rozdelili na toľko rovnakých úsekov, koľko udáva premenná `ndivk`.

Pri kreslení grafu si treba dať pozor. Jednotlivé segmenty sú síce rozdelené na rovnaký počet častí, ale celkové dĺžky týchto segmentov sú rôzne. Preto je to potrebné prepočítať a úsekom jednotlivých segmentov priradiť patričnú dĺžku. Dĺžka úsekov jednotlivých segmentov je uvedená v tabuľke 4.5. Výsledná pásmová štruktúra je vyobrazená na obrázku 4.8.

Tab. 4.5 Dĺžky prislúchajúce úsekom jednotlivých segmentov.

Segment	Dĺžka úseku
L → G	1
G → X	$\sqrt{2}$
X → nové G	$\sqrt{6}$



Obr. 4.8 Pásmová štruktúra kremíka

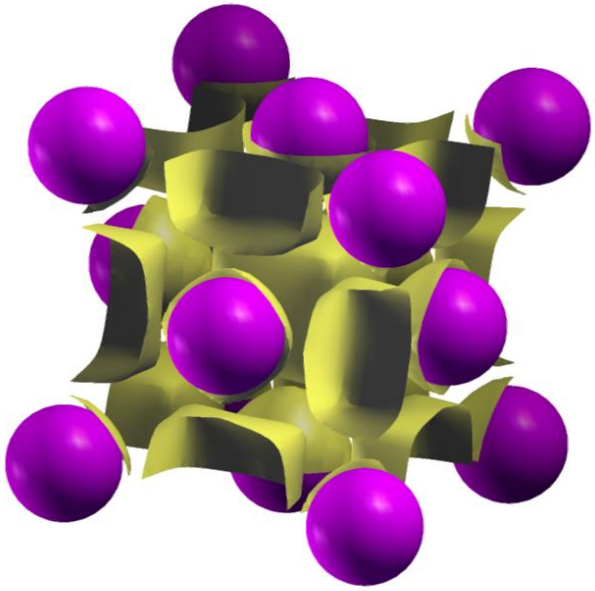
Mnou vypočítaná pásmová štruktúra sa zhoduje aj s inými publikovanými výpočtami [27, 28]. Polovodiče zvyknú mať dno vodivostného pásu v Gama bode, alebo inom bode vysokej symetrie. Z obrázku 4.8 je zreteľné, že minimum vodivostného pásu sa nachádza v blízkosti X bodu, čo je pre kremík typické.

4.4 Rozdiel vo vodivosti kremíka a hliníka

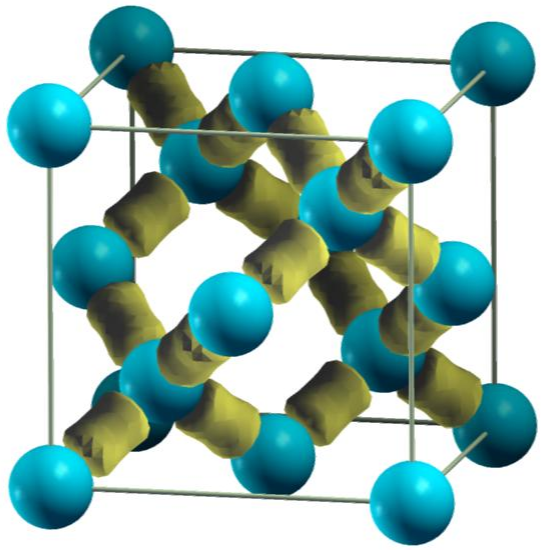
Hliník má atómové číslo 13. Jeho atómy sú viazané kovovou väzbou. Každý atóm poskytne elektrón, ktorý sa stáva spoločný pre všetky atómy. To mu umožňuje voľne sa pohybovať po kryštáli, a teda aj viesť elektrický prúd.

Kremík má atómové číslo 14. V periodickej sústave prvkov sa nachádza hneď za hliníkom. Pri teplote nula kelvinov je to izolant. Pri izbovej teplote sa správa ako polovodič v dôsledku prechodu niektorých elektrónov na vyššie hladiny vplyvom tejto teploty. Prečo sú tieto dva susediace prvky také rôzne? Ako som už uviedla v kapitole 2.2.2, izolantom môže byť len prvok s párnym počtom elektrónov vo valenčnom pásme. Kremík túto podmienku spĺňa, hliník samozrejme nie, keďže má o jeden elektrón

menej. Atómom hliníka umožňuje kovová väzba voľný pohyb po kryštáli. V atóme kremíka dochádza k sp3 hybridizácii, čo znamená, že jeden elektrón z orbitálu s preskočí do orbitálu p. Vďaka tomu môže kremík vytvoriť diamantovú štruktúru, v ktorej je každý atóm viazaný pevnou kovalentnou väzbou so svojimi štyrmi najbližšími susedmi. Táto väzba je, ako som už spomínala v kapitole 1.5.2, silne smerová. Elektróny sú veľmi dobre lokalizované v oblasti medzi viazanými atómami, a to im neumožňuje voľný pohyb, čiže ani schopnosť viesť elektrický prúd. Na obrázkoch 4.9 a 4.10 je vykreslená elementárna bunka hliníka a kremíka. Žltou farbou je vyznačená konštantná elektrónová hustota. Krásne vidieť lokalizáciu elektrónov v kremíku medzi atómami najbližších susedov a zároveň rovnomerné rozdelenie elektrónov hliníka po celej bunke.



Obr. 4.9 Elementárna bunka hliníka. Žltou farbou je zakreslená konštantná elektrónová hustota.



Obr. 4.10 Elementárna bunka kremíka. Žltou farbou je zakreslená konštantná elektrónová hustota.

4.5 Výpočet vlastností železa pomocou DFT

Železo sa vyskytuje v štyroch rôznych modifikáciách. Do 770°C kryštalizuje v kubickej stredovo centrovanej mriežke a je magnetické. Túto modifikáciu označujeme ako α-železo. V rozmedzí teplôt 770-910°C zanikajú jeho magnetické vlastnosti, avšak svoju kryštalickú štruktúru si zachováva. Táto modifikácia sa nazýva β-železo. Pri teplote väčšej ako 910°C dochádza už aj k zmene kryštalografického usporiadania. Mriežka BCC prechádza na mriežku FCC. Táto forma má označenie γ-železo. Svoju pôvodnú BCC štruktúru nadobudne opäť pri 1390°C a udrží si ju až do teploty tavenia, ktorá má hodnotu 1535°C. Táto posledná modifikácia nesie názov δ-železo. Pri výpočte sa sústredím najmä na základné parametre α-železa. Navyše ešte určím energetický rozdiel medzi α- a β-železom ako aj závislosť magnetizácie od veľkosti objemu pripadajúceho na jeden atóm. [29]

Podrobný popis základných vstupných premenných programu Abinit [23, 24], ktoré je potrebné zadať už bol uvedený v kapitole 4.2. Pre výpočet základných

parametrov α-železa som použila primitívnu bunku k BCC s jedným atómom železa v báze. Pozor si treba dať pri vzorkovaní k-bodmi. Inverzná mriežka k-bodov vhodná pre FCC štruktúru nemusí byť vhodná aj pre BCC. V tomto prípade som použila nasledovne zadanú inverznú mriežku:

```
kptopt  1            # pri generovaní k-bodov v 1. Brillouinovej zóne sa berie
                     # do úvahy symetria kryštálu
ngkpt   5 5 5
nshiftk 2
shiftk  0.25  0.25  0.25
       -0.25 -0.25 -0.25
```

Najväčší rozdiel pri výpočte základných parametrov pre hliník a α-železo je v tom, že železo je magnetické. Preto je potrebné okrem už nám známych základných vstupných premenných zadať ešte premenné súvisiace s touto vlastnosťou a upozorniť na úskalia niektorých premenných, vyplývajúcich z tejto skutočnosti.

Magnetizmus zadáme vstupnými premennými `nsppol` a `spinat`. Premenná `nsppol` môže nadobúdať hodnotu 1 – pre nemagnetický alebo antiferomagnetický systém a 2 – pre magnetický systém. V druhom prípade sa systém elektrónov rozdelí na dve časti. Budú sa počítať vlnové funkcie zvlášť pre elektróny s kladným a záporným spinom. Taktiež elektrónová hustota bude rozdelená na dve časti. Do premennej `spinat` zadávame počiatočnú spinovú magnetizáciu elektrónov v jednotkách ħ/2. Pre každý atóm bázy musíme udať vektor (0 0 Z), kde Z je priemet celkového magnetického momentu vytvoreného spinmi elektrónov daného atómu do osi z. Vstupnú magnetizáciu som zadala nasledovne:

```
nsppol 2
spinat 0.0 0.0 4.0
```

Veľmi opatrne treba zadávať obsadenie pásiem elektrónmi a najmä teplotu elektrónového plynu (premenná `tsmear`). Ak pri magnetických materiáloch zadáme príliš vysokú teplotu, môžu vzniknúť minimá energie tam, kde v skutočnosti nie sú. Taktiež je nutné skontrolovať, či je nami zadaný výmenný člen `ixc` vhodný pre počítanie s magnetickými vlastnosťami. Nie všetky to dovoľujú. Budeme potrebovať aj dostatočne veľkú hodnotu `ecut`, rozhodne vyššiu ako pri nemagnetických materiáloch.

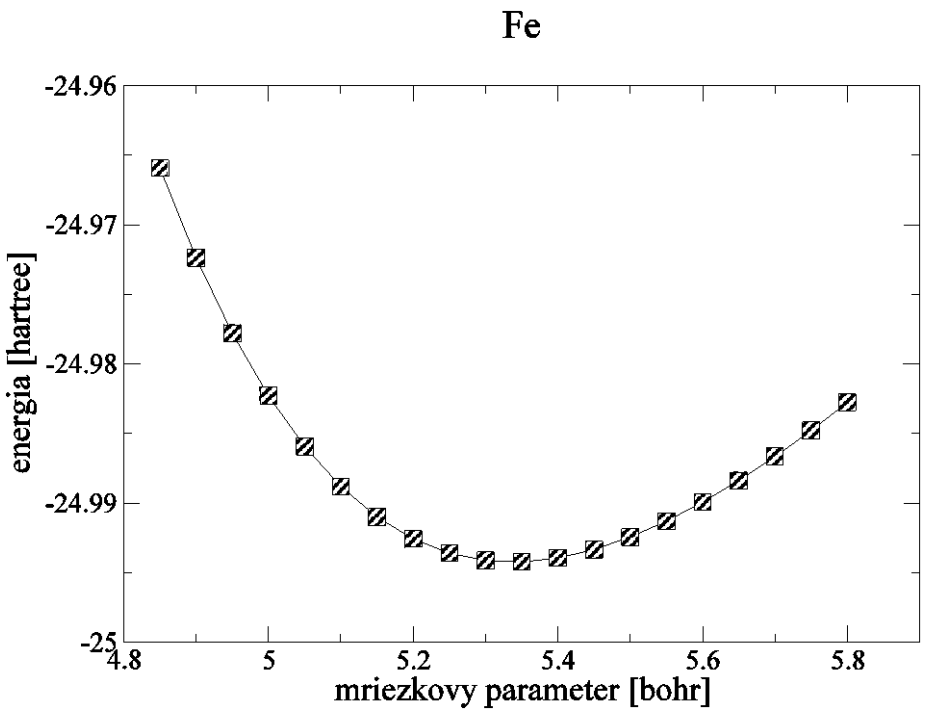
Po nastavení všetkých základných vstupných premenných a optimalizácii hodnoty `ecut` a počtu k-bodov som prešla k výpočtu mriežkového parametra, bulk modulu a kohéznej energie magnetického železa.

4.5.1 Výpočet mriežkového parametra, kohéznej energie a bulk modulu

Pri optimalizácii mriežkového parametra železa som zvolila iný postup ako pri hliníku. Programu som zadala, aby menil mriežkový parameter od 4,85 po 5,80 bohr s krokom 0,05.

```
ndtset 20 acell:  3*4.85  acell+ 0.05 0.05 0.05
```

Do grafu som vyniesla závislosť energie od veľkosti mriežkového parametra (Obr.4.11). Všetkými dvadsiatimi bodmi som preložila parabolu: $y = ax^2 + bx + c$. Položila som prvú deriváciu rovnú nule a určila optimálny mriežkový parameter: $a_0 = -b / 2a$. Takýto spôsob výpočtu sa označuje ako harmonické priblíženie.



Obr. 4.11 Závislosť energie od veľkosti mriežkového parametra pre α-železo.

Pre porovnanie som nechala prebehnúť aj optimalizáciu mriežkového parametra použitú pri hliníku. Porovnanie hodnôt navzájom a s experimentálnou hodnotou je uvedené v tabuľke 4.6. Lepší výsledok som dostala prekladaním paraboly.

Tab. 4.6 Porovnanie mriežkových parametrov získaných optimalizáciou objemu bunky a s využitím harmonického priblíženia s experimentálnou hodnotou.

Experimentálna hodnota mriežkového parametra [30]	a_t = 2,87 Å
Harmonické priblíženie	
Vypočítaný mriežkový parameter	a_0 = 2,86 Å
Chyba	0,35%
Vypočítaná energia	E = -24.9938 hartree
Optimalizácia objemu bunky	
Vypočítaný mriežkový parameter	a_0 = 2,82 Å
Chyba	1,74%
Vypočítaná energia	E = -24.9941 hartree

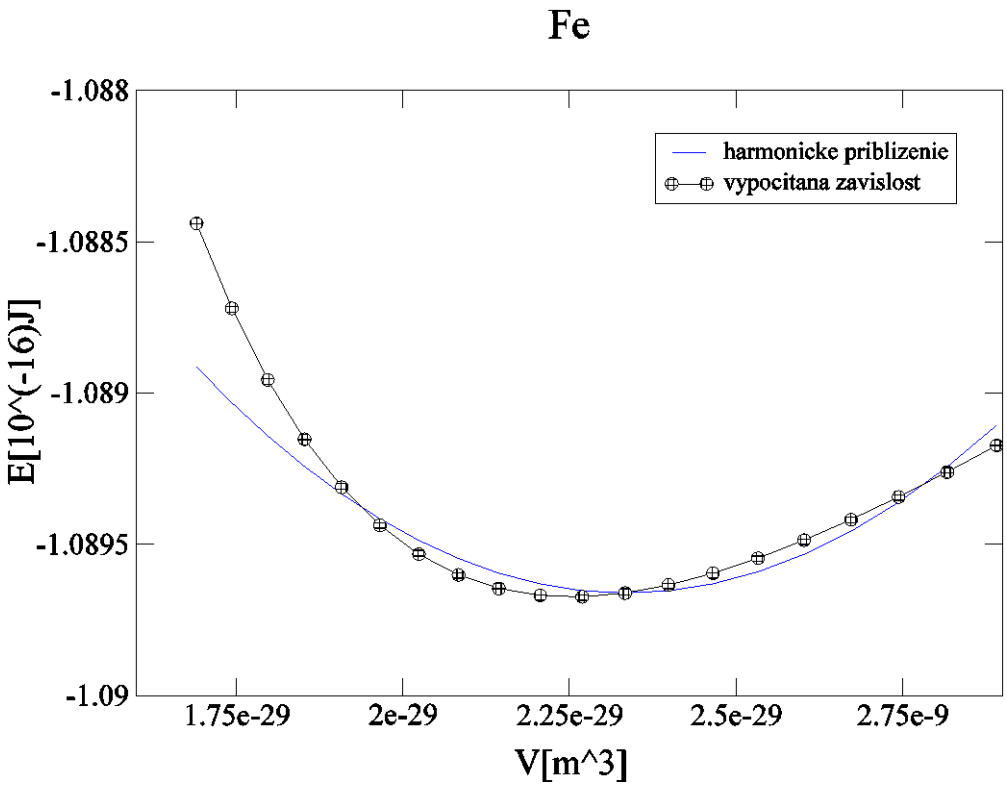
Výpočet bulk modulu nebol až taký bezproblémový ako pri hliníku, avšak veľmi poučný. Závislosť energie od objemu elementárnej bunky (Obr.4.12) nie je symetrická vzhľadom na os prechádzajúcu objemom V_0, čo je objem pri minimálnej energii. Smerom k menším objemom ako V_0 stúpa závislosť strmšie než smerom k objemoch väčším než V_0. Keby to tak nebolo, nebola by možná tepelná rozťažnosť látok. Dôsledkom tejto nesymetrie je posun minima pri harmonickom priblížení smerom k väčším objemom elementárnej bunky. Tento jav krásne vidieť na obrázku 4.12. Ak chceme túto chybu eliminovať, musíme parabolu prekladať len bodmi v úzkom okolí minima. Čím viac sa s použitými bodmi od tohto minima vzďaľujeme, narastá chyba vypočítaného minimálneho objemu a bulk modulu. Vhodným riešením by sa mohlo javiť zníženie počtu bodov, cez ktoré prekladáme parabolu. Uvediem príklad. Mám spočítaných povedzme dvadsať bodov a hodnota bulk modulu sa výrazne líši od experimentálnej. Asi sa nachádzam ďaleko od minima. Tak škrtnem štyri body sprava, štyri zľava a parabolu preložím len zostávajúcimi dvanástimi. Výsledok sa zlepší. Výborne, skúsim teda použiť iba tri body pre čo najväčšiu presnosť. S prekvapením zistím, že mi zrazu bulk modulus vyšiel záporný. Ako je to možné? Pri veľmi malom počte bodov, alebo ak vzorkujeme len vo veľmi úzkej oblasti minima, do hry vstupuje aj numerická chyba. Na jej eliminovanie je potrebný dostatočný počet bodov a vhodná šírka oblasti nimi ovzorkovanej. Tieto dva javy, nesymetria závislosti

E = f(V) a numerická chyba, pôsobia proti sebe. Pri výpočte bulk modulu je našou úlohou nájsť vhodný kompromis. Ak sa pri vzorkovaní bodmi vzďaľujeme od minima a chyba výpočtu plynule rastie, znamená to, že príčinou nepresnosti je nesymetria prekladanej krivky a potrebujeme sa sústrediť na užšiu oblasť. Ak sa nám pri zmene počtu bodov pri vzorkovaní s pevným krokom hodnota bulk modulu mení skokom, môže za to numerická chyba a my potrebujeme zvýšiť počet bodov, alebo aj rozšíriť oblasť, ktorú pokrývajú.

Hodnota bulk modulu, ktorú som vypočítala a jej porovnanie s experimentálnou hodnotou je uvedená v tabuľke 4.7.

Tab. 4.7 Vypočítané hodnoty bulk modulu a objemu bunky pri minimálnej energii pre α-železo.

Objem pri minimálnej energii	$V_0 = 2{,}362\ 10^{-29}\ m^{-3}$
Bulk modulus	B = 113,3 GPa
Experimentálna hodnota bulk modulu [1]	B_t = 168,36 GPa
Chyba	32,68%



Obr. 4.12 Závislosť energie od objemu elementárnej bunky a ňou preložená parabola.

Ako energiu ideálneho kryštálu pre určenie kohéznej energie som zobrala hodnotu z tabuľky 4.5 pri harmonickom priblížení. Nakoľko bola počítaná pre primitívnu bunku, už je vztiahnutá na jeden atóm a nemusím ju ničím deliť. Energiu voľného atómu som počítala pri trojnásobnom mriežkovom parametri. Výsledná kohézna energia a jej porovnanie s experimentálnou hodnotou je v tabuľke 4.8.

Tab. 4.8 Kohézna energia α-železa a jej porovnanie s experimentálnou hodnotou.

Energia ideálneho kryštálu	E_{id} = -24.9938 hartree
Energia osamotených atómov	E_v = -24.8164 hartree
Kohézna energia	E_c = -4.83 eV
Experimentálna hodnota kohéznej energie [30]	E_{ct} = -4.28 eV
Chyba	12.85%

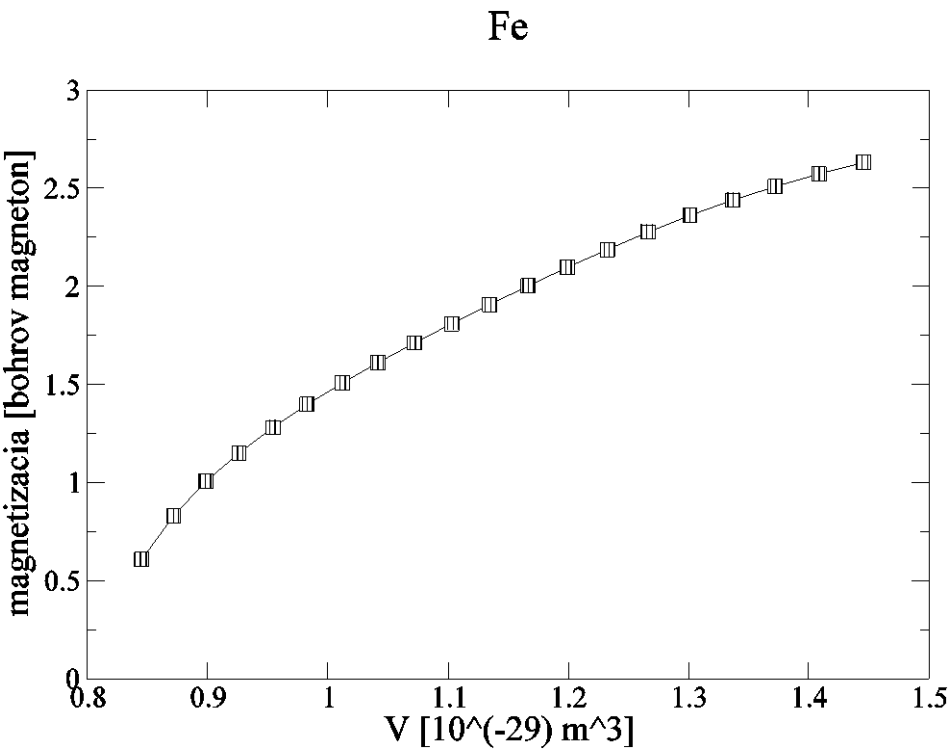
4.5.2 Závislosť magnetizácie od objemu pripadajúceho na jeden atóm a energetický rozdiel medzi α- a β-železom

Pre celkovú magnetizáciu platí, že rastie so vzrastajúcim objemom pripadajúcim na jeden atóm. Aby som overila tento fakt, vykreslila som túto závislosť do grafu (Obr. 4.13). Mriežkový parameter som menila ako v predchádzajúcich prípadoch od 4.85 po 5.80 bohr. Objem som získala jeho umocnením na tretiu a vydelením dvomi. Deliť som musela preto, lebo elementárna bunka BCC obsahuje dva atómy a umocnením mriežkového parametra na tretiu získam objem elementárnej bunky a nie primitívnej. Pre jednotlivé objemy som z výstupného súboru programu Abinit odčítala celkové magnetizácie. Tie sú počítané ako rozdiel celkového magnetického momentu elektrónov s kladným a záporným spinom.

```
Total spin up =  4.30376566E+00
Total spin down =  3.69623434E+00
Magnetisation (Bohr magneton)=  6.07531314E-01
```

Keďže železo má 8 valenčných elektrónov, súčet celkového magnetického momentu so spinom hore a dolu by sa mal rovnať 8 μ_B (Bohrov magnetón). Tento predpoklad vypočítané hodnoty spĺňajú. Magnetický moment kryštalického α-železa

pripadajúci na jeden atóm má hodnotu 2,2 μ_B a pri individuálnom atóme sú to 4 μ_B [31]. Vypočítaná hodnota magnetizácie 0,607 μ_B je veľmi nízka.



Obr. 4.13 Závislosť celkovej magnetizácie od objemu pripadajúceho na jeden atóm.

Priebeh grafu na obrázku 4.13 potvrdil, že magnetizácia narastá so vzrastajúcim objemom pripadajúcim na jeden atóm. Priebeh závislosti naznačuje, že od istej hodnoty objemu dôjde k nasýteniu. Táto situácia aj nastane, pretože atómy sa stanú voľnými. Hodnota nasýtenia by sa mala rovnať magnetizácii pre individuálny atóm železa, čo sú 4 μ_B. Vypočítaná závislosť smeruje k nižšej hodnote nasýtenia.

Príčinou takýchto nízkych hodnôt magnetizácií je najpravdepodobnejšie prehriatie elektrónového plynu. Ako som už spomínala v úvode kapitoly 4.5, na tento parameter si musíme pri výpočtoch magnetických stavov dávať veľký pozor. V tomto prípade som bola málo obozretná.

Železo sa bežne v prírode vyskytuje ako magnetické. Túto svoju vlastnosť stráca až pri 770°C. Z toho vyplýva, že magnetická forma BCC železa by mala mať nižšiu energiu ako tá nemagnetická. Keby to tak nebolo, nemalo by dôvod byť magnetické, lebo ako vieme, materiál sa snaží zaujať takú formu, aby minimalizoval svoju energiu. Urobila som dva výpočty. Jediný rozdiel medzi definíciou vstupných premenných bol

ten, že v prvom prípade som definovala parametre `spinat` a `nsppol` rovnako ako sú popísané v kapitole 4.5 a v druhom prípade som zadala iba premennú `spinat`, ktorej som pridelila hodnotu 1, čo zodpovedá nemagnetickému stavu. Výsledok potvrdil predpoklad, že energia α-železa je nižšia než u β-železa. Jednotlivé energie a ich rozdiel je uvedený v tabuľke 4.9.

Tab. 4.9 Energetický rozdiel medzi magnetickým α-železom a nemagnetickým β-železom.

α-železo	E_{mag} = -24.9938 hartree
β-železo	E_{nemag} = -24.9887 hartree
Energetický rozdiel	E_{mag} - E_{nemag} = -0.0051 hartree
	E_{mag} - E_{nemag} = -0.139eV

Zmene energie o jeden eV približne zodpovedá zmena teploty o 10 000 K. Po prepočítaní energetického rozdielu 0,139 eV dostaneme teplotu 1390 K, čo je 1117°C. Táto teplota je síce trochu vyššia ako horná hranica rozmedzia teplôt, kedy sa α-železo mení na β-železo, ale môžeme povedať, že sme schopní vypočítať hodnotu porovnateľnú s experimentom.

5 Záver

Cieľom práce bolo ukázať možnosť a spôsob výpočtu základných parametrov ideálnych kryštálov z prvých princípov so zameraním na kovy.

Využitím teórie hustotového funkcionálu sa mi podarilo úspešne vypočítať mriežkový parameter, kohéznu energiu a bulk modulus pre hliník a α-železo. Pri výpočte bulk modulu sa objavila dosť výrazná odchýlka od experimentálnej hodnoty. To ma prinútilo skúmať faktory ovplyvňujúce presnosť výpočtu tohto parametra. Ukázalo sa, že jedným je nesymetria závislosti energie od objemu elementárnej bunky a druhým numerická chyba. Z tohto dôvodu sa pri vzorkovaní nemôžeme pohybovať v úzkom okolí minima ani sa od neho príliš vzdialiť. Pre zlepšenie výsledku by bolo potrebné hľadať kompromis medzi týmito dvoma faktormi. Vylepšovaniu výsledku som sa už ďalej nevenovala, lebo hlavným cieľom práce bolo ukázať, že bulk modulus vieme vypočítať a ako ho vieme vypočítať, nie snaha dostať čo najideálnejší výsledok. V praxi pri výskume materiálov sa samozrejme treba veľmi dôkladne venovať optimalizácii všetkých parametrov, aby naše výsledky boli čo najpresnejšie. Pri hliníku som ukázala, že sme schopní do ideálneho kryštálu zakomponovať aj rozhranie materiálu s okolím. V mojom prípade som za okolie uvažovala vákuum. Takéto rozhranie môže energiu kryštálu v prípade hliníka navýšiť až o 1200mJ/m^2. Pri α-železe som vykreslením závislosti magnetizácie od objemu pripadajúceho na jeden atóm potvrdila, že magnetizácia s rastúcim objemom rastie. Energetický rozdiel medzi magnetickým α- a nemagnetickým β-železom mi vyšiel 0,139 eV. Tejto energii zodpovedá približne teplota 1117°C, čo je teplota nie príliš odlišná od hornej hranice experimentálneho rozmedzia teplôt premeny α-železa na β-železo. Pri využívaní metód vychádzajúcich z prvých princípov môžeme vypočítať aj pásmovú štruktúru daného kryštálu. V práci som vypočítala pásmovú štruktúru kremíka, ktorej správnosť som si overila porovnaním s inými výpočtami. Vykreslením konštantnej elektrónovej hustoty v elementárnej bunke kremíka a hliníka sa mi podarilo názorne ukázať príčinu rozdielnej vodivosti týchto dvoch materiálov.

Zhrnutím všetkých predchádzajúcich výsledkov môžeme povedať, že sme schopní počítať parametre tuhých látok z prvých princípov, pričom vypočítané hodnoty sú porovnateľné s experimentálnymi. Veľmi vhodnou metódou najmä pre periodické

štruktúry a kovy je teória hustotového funkcionálu. Nevyhnutnosťou je dôkladné štúdium problematiky kryštálovej a elektrónovej štruktúry tuhých látok.

6 Zoznam bibliografických odkazov

[1] Kittel Ch.: Úvod do fyziky pevných látek. 1. vyd. Praha: Academia, 1985.

[2] Šály V.: Prednášky z predmetu Technologické procesy. ZS 2009/2010.

[3] Stokes H. T.: Solid State Physics. Massachusetts: Allyn and Bacon, Inc., 1987.

[4] Barron A. R., Smith C.: Crystal structure. [online]. rev. 28. január 2010 [citované 25. marec 2010]. Dostupné na internete: <http://cnx.org/content/m16927/latest/>

[5] Když se řekne diamant.... [online]. [citované 25. marec 2010]. Dostupné na internete: <http://sumavak.bloguje.cz/data/diamant.pdf>

[6] Kalašová A., Toušková A.: Chémia a fyzikálna chémia pre elektrotechnikov. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1988.

[7] Girman V.: Väzby v tuhých látkach. [online] Materiálový inžinier. Peter Oslanec – Entos. rev. 14. august 2009 [citované 26. marec 2010]. Dostupné na internete: <http://www.materialing.whian.net/vazby> ISSN 1337-8953

[8] Zamlynny V.: The Ewald Construction. [online]. Thomas D.. rev. 18. Apríl 1997 [citované 25. marec 2010]. Dostupné na internete: <http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/recip/8ewald.htm>

[9] Schiltz M.: Diffraction of X-rays by crystals. [online]. [citované 25. marec 2010]. Dostupné na internete: <http://cristallo.epfl.ch/cours_bloc/Xray_scattering.pdf>

[10] Billinge S. J. L., Dinnebier R. E.: Powder Diffraction: Theory and Practice. [online]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008. [citované 25. marec 2010]. Dostupné na internete: <http://books.google.sk/books?id=wmQ_lFIMkFYC&pg=PA11&lpg=PA11&dq=EWALDS+CONSTRUCTION&source=bl&ots=P8k_EhyhcD&sig=Pt-ZXebGsDfrLQq_n4NXk1oztoE&hl=sk&ei=ExZ0S_6RNZSe_AbpydXHCg&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=9&ved=0CCwQ6AEwCA#v=onepage&q=&f=false>

[11] Brynda J.: Proteinový difraktometr – měření rotační metodou. [online]. Material Structure, 2002, vol. 1, no. 1. [citované 25. marec 2010]. Dostupné na internete: <http://www.xray.cz/ms/bul2002-1/brynda.pdf>

[12] Ballo P.: Difrakcia.ppt, osobná informácia.

[13] Ožvoldová M.: Fyzika II: Úvod do kvantovej fyziky. [online]. [citované 25. marec 2010]. Dostupné na internete:

<http://www.butkaj.com/fyzika2?lng=103&id_menu=574&id_sub=84&id_left=328>

[14] Markoš P.: Prednášky z predmetu Moderná fyzika. ZS 2009/2010.

[15] Ballo P.: Osobná informácia.

[16] Sherrill C. D.: An Introduction to Hartree-Fock Molecular Orbital Theory. School of Chemistry and Biochemistry. Georgia Instotute of Technology, 2002

[17] The Born-Oppenheimer Approximation. [online]. [citované 25. marec 2010]. Dostupné na internete: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/HBASE/molecule/bornop.html>

[18] Sherril C. D.: The Born-Oppenheimer Approximation. [online]. School of Chemistry and Biochemistry. Georgia Instotute of Technology, 2005 [citované 25. marec 2010]. Dostupné na internete: <http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/bo/bo.pdf>

[19] Kohn W., Sham L. J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, 1965, vol. 140

[20] Rushton P. P.: Towards a Non-Local Density Functional Description of Exchange and Correlation. [online]. University of Durham, November 2002. [citované 25. marec 2010] Dostupné na internete: <http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis_ppr/Thesis.html>

[21] Ballo P.: Prednášky z predmetu Počítačové modelovanie a simulácie. ZS 2009/1010

[22] Gaudoin R., Foulkes W. M. C., Rajagopal G.: Ab initio calculations of the cohesive energy and the bulk modulus of alumiium. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, vol. 14

[23] ABINIT: The tutorials. [online]. Beuken J. M., Pouilon Y., Gonze X. The ABINIT Group, 2004-2010. [citované 25. marec 2010]. Dostupné na internete: <http://www.abinit.org/documentation/helpfiles/for-v6.0/tutorial/welcome.html>

[24] Main ABINIT code, imput variables. [online]. Beuken J. M., Pouilon Y., Gonze X. The ABINIT Group, 2004-2010. [citované 25. marec 2010]. Dostupné na internete: <http://www.abinit.org/documentation/helpfiles/for-v5.8/imput_variables/keyhr.html>

[25] Kokalj A.: Comp. Mater. Sci., 2003, Vol. 28, p. 155. Kód dostupný na: <http://www.xcrysden.org/>

[26] Mishin Y., Farkas D., Mehl M. J., Papaconstantopoulos D. A.: Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and *ab initio* calculations. Physical Review B, 1999, vol. 59

[27] Chelikowsky J. R., Cohen M. L.: Electronic structure of silicon. Physical Review B, 1974, vol. 10

[28] Clark S.: Band Structures. [online]. rev. 31. október 1996 [citované 6. 5. 2010]. Dostupné na internete: <http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis/thesis/node39.html>

[29] Elert G.: The Physics Hypertextbook: Phases. [online].[citované 15. 4. 2010]. Dostupné na internete: <http://physics.info/phases>

[30] Burdette J. A.: Vacancies and Free Surfaces in Fe. [online]. [citované 16. 4. 2010]. Dostupné na internete: <http://www.jwave.vt.edu/crcd/archives/StProjs98/jburdett/Farkas2.htm>

[31] Prasad R.: Magnetic Materials. [online]. Applied Mechanics Department, IIT Delhi. [citované 6. 5. 2010]. Dostupné na internete: <web.iitd.ac.in/~rajes>magnetic%20materials%202.ppt>